



HAL
open science

Utilisation d'anions à fonction sulfate dans des électrolytes pour batterie au lithium. Etude des mécanismes de transport

Christophe Chauvin

► **To cite this version:**

Christophe Chauvin. Utilisation d'anions à fonction sulfate dans des électrolytes pour batterie au lithium. Etude des mécanismes de transport. Matériaux. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2005. Français. NNT: . tel-00009490

HAL Id: tel-00009490

<https://theses.hal.science/tel-00009490>

Submitted on 14 Jun 2005

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.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

T H E S E

pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'INPG

Spécialité : « Electrochimie »

préparée au Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des matériaux et des Interfaces
dans le cadre de l'**Ecole Doctorale** « *Matériaux et Génie des Procédés* »

présentée et soutenue publiquement

par

Christophe CHAUVIN

le 25 mai 2005

Titre :

Utilisation d'anions à fonction sulfate dans des électrolytes pour batterie au lithium.

Etude des mécanismes de transport.

Directeurs de thèse :

Fannie ALLOIN

Jean-Yves SANCHEZ

JURY

Dr. Patrick JUDEINSTEIN , Président

Dr. Daniel TATON , Rapporteur

Pr. Pierre TURQ , Rapporteur

Pr. Jean-Yves SANCHEZ , Directeur de thèse

Dr. Fannie ALLOIN , Co-encadrant

Dr. Wladimir GORECKI , Examineur

Dr. Marc DESCHAMPS , Examineur

Remerciements :

Je remercie Eric Vieil, directeur du laboratoire d'électrochimie des matériaux et des interfaces (LEPMI) de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Je remercie aussi l'entreprise Batscap qui a financé ma thèse.

Je suis reconnaissant à Pierre Turq du laboratoire « Liquides ioniques et interfaces chargées », professeur de l'université Pierre et Marie Curie Paris campus Jussieu et à Daniel Taton du laboratoire de chimie des polymères organiques, maître de conférence de l'ENSCP d'avoir examiné cette thèse en qualité de rapporteurs, ainsi qu'à Wladimir Gorecki, maître de conférence UJF du Laboratoire de spectrométrie physique et Marc Deschamps de Batscap qui ont participé au jury.

Patrick Judeinstein, directeur de recherche de l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury, je l'en remercie ainsi que pour toute sa contribution sur les études réalisées en RMN à gradient de champ pulsé, sa disponibilité et sa rigueur scientifique apportée à ce travail de thèse.

Je tiens également à remercier Isabelle Gautier-Luneau du LdC pour tout le travail qu'elle a réalisé sur la diffraction des rayons X ainsi que Carlos Perez del Valle du LEDSS pour sa gentillesse, sa disponibilité et ses nombreux efforts pour m'initier à la théorie de la densité fonctionnelle et aux calculs de mécanique quantique.

Je remercie mes directeurs de thèse Fannie Alloin et Jean-Yves Sanchez sans qui je n'aurai pas effectué cette thèse. Les nombreuses relectures, la dévotion et la disponibilité de tous les instants de Fannie ont permis de réaliser un travail complet et rigoureux. Les idées éclairantes et éclairées de Jean-Yves ont permis d'apporter un peu de « fun » dans ce travail et d'ouvrir de nouvelles voies dans les électrolytes polymères.

Denise Foscallo m'a aussi permis de réaliser ma thèse grâce à son aide précieuse mais surtout grâce à son courage pour m'avoir supporté pendant 4 années dans son bureau.

Je remercie également Anne Broto et Vanessa Briard pour leurs travaux de stage ainsi que France Chabert, Cristina Iojoiu et Virgine Roche pour leurs aides multiples.

Je n'oublie pas non plus les compagnons de galères et Docteurs Manuel Maréchal, Eric Peyrelade et Ludovic Lae pour leur amitié et tous les moments partagés ensemble dans « l'enfer de la thèse ».

Table des matières

Ch1-I / Les accumulateurs.....	- 25 -
Ch1-I-1 / Définitions	- 25 -
Ch1-I-2 / Caractéristiques d'un accumulateur	- 26 -
Ch1-I-2-a / Réactions et équations générales.....	- 26 -
Ch1-I-2-b / Tension théorique.....	- 27 -
Ch1-I-2-c / Enthalpie libre	- 27 -
Ch1-I-2-d / Capacité.....	- 27 -
Ch1-I-2-e / Energie théorique	- 27 -
Ch1-I-3 / Différents types d'accumulateur.....	- 28 -
Ch1-I-3-a / Accumulateur au plomb acide.....	- 28 -
Ch1-I-3-b / Accumulateur Nickel Cadmium.....	- 28 -
Ch1-I-3-c / Accumulateur Nickel métal hydrure	- 29 -
Ch1-I-3-d / Accumulateur au Lithium	- 30 -
Ch1-I-4 / Comparatif.....	- 30 -
Ch1-I-5 / Les solvants	- 31 -
Ch1-I-5-a / Définition de la solvation	- 31 -
Ch1-I-5-b / Nature et force des interactions soluté/solvant [Tre 93].....	- 31 -
Ch1-I-5-c / Approche de Gutmann.....	- 32 -
Ch1-I-5-d / Approche thermodynamique de dissolution d'un soluté dans un solvant	- 34 -
Ch1-I-5-e / Formation de paires d'ion dans les solvants de faible constante diélectrique..- 35 -	- 35 -
Ch1-I-6 / Déplacement de matière dans une phase [Dep 94]	- 36 -
Ch1-I-6-a / Mobilité électrochimique	- 36 -
Ch1-I-6-b / Diffusion chimique pure	- 37 -
Ch1-I-6-c / Migration électrique pure	- 38 -
Ch1-I-7 / Conductivité	- 38 -
Ch1-I-8 / Nombre de transport	- 39 -
Ch1-I-9 / Stabilité électrochimique, thermique et mécanique.....	- 39 -
Ch1-I-10 / Modèle de conduction dans les électrolytes	- 39 -
Ch1-I-10-a / Comportement de type Arrhénius	- 39 -
Ch1-I-10-b / Comportement de type volume libre.....	- 40 -
Ch1-II / Accumulateur Li-ion : électrolyte liquide et gel.....	- 42 -
Ch1-II-1 / Principe de fonctionnement.....	- 43 -
Ch1-II-1-a / Catégories d'accumulateur Li-ion.....	- 43 -
Ch1-II-1-b / Réaction électrochimique	- 43 -
Ch1-II-2 / Les solvants organiques utilisés	- 44 -
Ch1-II-3 / Sels de lithium utilisés	- 45 -
Ch1-II-4 / Conductivité des électrolytes liquides.....	- 46 -
Ch1-III / Accumulateur lithium polymère	- 47 -

Ch1-III-1 / Principe	- 47 -
Ch1-III-2 / Avantages/inconvénients et applications	- 48 -
Ch1-III-3 / Les solvants polymères	- 49 -
Ch1-III-3-a / Historique	- 49 -
Ch1-III-3-b / Mécanisme de conduction dans la phase cristalline	- 52 -
Ch1-III-3-c / Mécanisme de conduction dans la phase amorphe	- 52 -
Ch1-III-4 / Comparatif conductivité/nombre de transport	- 52 -
Ch1-III-5 / Les polyélectrolytes ou ionomères	- 54 -
Ch1-III-5-a / Définition	- 54 -
Ch1-III-5-b / Comparaison des conductivités de différents polyélectrolytes	- 55 -
Ch2-I / Conductivité de l'électrolyte liquide	- 60 -
Ch2-I-1 / Etude de l'électrolyte de référence	- 60 -
Ch2-I-2 / Modélisation	- 61 -
Ch2-II / Electrolyte polymère POE LiTFSI	- 64 -
Ch2-II-1 / Températures caractéristiques	- 64 -
Ch2-II-2 / Conductivité	- 65 -
Ch2-II-3 / Nombre de transport cationique	- 66 -
Ch2-II-3-a / En fonction de la concentration	- 67 -
Ch2-II-3-b / En fonction de la température	- 69 -
Ch2-II-4 / Coefficients de diffusion	- 71 -
Ch2-II-4-a / Coefficient de diffusion déterminé par RMN	- 71 -
Ch2-II-4-b / Variation des coefficients de diffusion en fonction de la température et modélisation VTF	- 72 -
Ch2-II-4-c / Evolution de l'intensité et de la largeur des raies en fonction de la température	- 74 -
Ch2-II-4-d / Coefficient de diffusion déterminé par spectroscopie d'impédance électrochimique	- 75 -
Ch2-II-5 / Propriétés mécaniques	- 76 -
Ch2-II-5-a / Importance des propriétés mécaniques des électrolytes polymères	- 76 -
Ch2-II-5-b / Propriétés mécaniques du POE	- 78 -
Ch2-II-5-c / Propriétés mécaniques de l'électrolyte polymère POE LiTFSI O/Li=30	- 79 -
Ch2-II-5-d / Bilan	- 80 -
Ch2-II-6 / Stabilité thermique	- 80 -
Ch2-II-6-a / Analyse thermo gravimétrique (ATG) du POE	- 80 -
Ch2-II-6-b / POE+LiTFSI	- 81 -
Ch2-II-7 / Stabilité électrochimique	- 82 -
Ch2-II-7-a / Milieu liquide	- 82 -
Ch2-II-7-b / Milieu solide	- 83 -
Ch2-II-7-c / Résistance associée au film de passivation	- 84 -
Ch2-III / Performance des électrolytes polymères dans des accumulateurs	- 86 -
Ch2-III-1 / Conductivité cationique	- 86 -

Ch2-III-2 / Cellule symétrique Li/électrolyte polymère/Li.....	- 87 -
Ch2-IV / Conclusions.....	- 89 -
Ch3-I / Synthèse.....	- 91 -
Ch3-I-1 / Les étapes de la synthèse.....	- 91 -
Ch3-I-1-a / Estérification.....	- 91 -
Ch3-I-1-b / Neutralisation de l'acide par un hydroxyde alcalin.....	- 93 -
Ch3-I-1-c / Purification du produit.....	- 93 -
Ch3-I-2 / Les sels synthétisés.....	- 94 -
Ch3-I-3 / Caractérisations.....	- 95 -
Ch3-I-3-a / Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du proton.....	- 95 -
Ch3-I-3-b / RMN du carbone ¹³ C.....	- 97 -
Ch3-I-3-c / Analyse élémentaire.....	- 98 -
Ch3-I-3-d / SEC (Chromatographie d'exclusion stérique).....	- 99 -
Ch3-I-3-e / Titration de l'eau.....	- 101 -
Ch3-I-4 / Bilan.....	- 101 -
Ch3-II / Propriétés physico-chimiques.....	- 102 -
Ch3-II-1 / Températures caractéristiques.....	- 102 -
Ch3-II-1-a / Transition vitreuse et cristallinité des POEMSLi et POEDSLi.....	- 102 -
Ch3-II-1-b / Transition vitreuse et cristallinité des IGSLi et BrijSLi.....	- 105 -
Ch3-II-2 / Stabilité thermique des POEMSLi.....	- 106 -
Ch3-II-2-a / Influence de l'atmosphère de dégradation.....	- 106 -
Ch3-II-2-b / Influence de la teneur en eau.....	- 107 -
Ch3-II-2-c / Influence du cation alcalin.....	- 108 -
Ch3-II-3 / Cinétique de dégradation du POEMSLi350.....	- 109 -
Ch3-II-3-a / Méthode de Kissinger [Kiss 57].....	- 109 -
Ch3-II-3-b / Méthode de Mac Callum [Mac 89].....	- 112 -
Ch3-II-4 / Bilan.....	- 114 -
Ch3-III / Transport ionique intrinsèque des sels d'oligoéther sulfate.....	- 115 -
Ch3-III-1 / Conductivité intrinsèque POEMSLi.....	- 116 -
Ch3-III-2 / Conductivité intrinsèque POEDSLi.....	- 117 -
Ch3-III-3 / Conductivité intrinsèque IGSLi et BrijSLi.....	- 118 -
Ch3-III-4 / Comparaison.....	- 119 -
Ch3-III-5 / Nombre de transport cationique intrinsèque des POEMS et POEDS.....	- 119 -
Ch3-III-6 / Coefficients de diffusion.....	- 120 -
Ch3-III-6-a / Rappels et données utiles.....	- 120 -
Ch3-III-6-b / Comparaison des POEMS.....	- 121 -
Ch3-III-6-c / Etude du POEMSLi350 en fonction de la température.....	- 124 -
Ch3-III-6-d / Intensité du signal.....	- 125 -
Ch3-III-6-e / Expérience HOESY.....	- 127 -
Ch3-III-7 / Bilan.....	- 129 -

Ch3-IV / Conductivités de l'électrolyte liquide	- 129 -
Ch3-IV-1 / Conductivités en milieu liquide des sels d'oligoéthers	- 130 -
Ch3-IV-1-a / Mesures expérimentales	- 130 -
Ch3-IV-1-b / Modélisation VTF	- 131 -
Ch3-IV-2 / Conductivités du POEMSLi350 à différentes concentrations	- 132 -
Ch3-IV-2-a / Modélisation VTF	- 133 -
Ch3-IV-3 / Variation de la composition du solvant	- 134 -
Ch3-IV-4 / Influence du cation alcalin	- 135 -
Ch3-IV-5 / Amélioration de la conductivité : ajout de complexants	- 137 -
Ch3-IV-5-a / Conductivité	- 137 -
Ch3-IV-5-b / Stabilité électrochimique de la spartéine	- 141 -
Ch3-IV-6 / Nombre de transport	- 141 -
Ch3-IV-7 / Bilan	- 143 -
Ch3-V / Conductivité en électrolyte polymère	- 143 -
Ch3-V-1 / Calcul de la concentration en sel	- 143 -
Ch3-V-2 / Etude des sels POEMS	- 144 -
Ch3-V-2-a / Conductivité POE+POEMSLi164	- 144 -
Ch3-V-2-b / Comparaison des sels POEMSLi	- 145 -
Ch3-V-3 / Conductivité des POEDSLi	- 146 -
Ch3-V-4 / Conductivité de IGSLi et BrijSLi	- 147 -
Ch3-V-5 / Nombre de transport	- 148 -
Ch3-V-5-a / Influence du motif oxyéthylène sur le nombre de transport	- 148 -
Ch3-V-5-b / Nombre de transport des sels d'oligoéther sulfate	- 149 -
Ch3-V-6 / Coefficient de diffusion	- 150 -
Ch3-V-6-a / Comparaison des POEMSLi	- 150 -
Ch3-V-6-b / Etude de l'électrolyte POE+POEMSLi350 O/Li=60 en fonction de la température	- 151 -
Ch3-V-6-c / Intensité du signal	- 152 -
Ch3-VI / Stabilité électrochimique	- 153 -
Ch3-VI-1-a / Milieu liquide	- 154 -
Ch3-VI-1-b / Milieu polymère	- 156 -
Ch3-VI-2 / Bilan	- 157 -
Ch3-VII / Electrolyte polymère mixte	- 157 -
Ch3-VII-1 / Pourquoi un mélange de sel ?	- 157 -
Ch3-VII-2 / Electrolytes polymères mixtes réalisés	- 158 -
Ch3-VII-3 / Températures caractéristiques	- 159 -
Ch3-VII-4 / Stabilité thermique	- 160 -
Ch3-VII-4-a / POE+POEMSLi350 O/Li=30	- 160 -
Ch3-VII-4-b / POE+LiTFSI+POEMSLi	- 161 -

Ch3-VII-5 / Propriétés mécaniques.....	- 162 -
Ch3-VII-6 / Conductivité des électrolytes polymères mixtes	- 163 -
Ch3-VII-6-a / Influence de l'ajout d'un sel POEMSLi dans un électrolyte POE LiTFSI ..	- 163 -
Ch3-VII-6-b / Influence de l'ajout d'un sel POEDSLi dans un électrolyte POE LiTFSI...	- 164 -
Ch3-VII-6-c / Influence de la concentration en sel d'oligoéther sulfate ajouté	- 165 -
Ch3-VII-6-d / Comparaison des électrolytes polymères mixtes pour une même concentration totale en sel	- 166 -
Ch3-VII-6-e / Evolution de la conductivité d'électrolytes polymères mixtes en fonction de la concentration en LiTFSI.....	- 168 -
Ch3-VII-7 / Nombre de transport cationique des électrolytes polymères mixtes	- 168 -
Ch3-VII-7-a / POE+LiTFSI+POEMSLi	- 169 -
Ch3-VII-7-b / POE+LiTFSI+POEDSLi	- 171 -
Ch3-VII-7-c / Comparaison des deux méthodes électrochimiques.....	- 171 -
Ch3-VII-7-d / Evolution du nombre de transport cationique en fonction de la température	- 172 -
Ch3-VII-7-e / Bilan	- 173 -
Ch3-VII-8 / Conductivité cationique des électrolytes polymères mixtes	- 173 -
Ch3-VII-9 / Coefficient de diffusion.....	- 176 -
Ch3-VII-9-a / Relation coefficient de diffusion et nombre de transport cationique : hypothèses et équations	- 176 -
Ch3-VII-9-b / Nombre de transport d'un électrolyte polymère mixte	- 178 -
Ch3-VII-9-c / Etude de l'électrolyte POE LiTFSI O/Li=90 POEMSLi350 O/Li=30 en fonction de la température.....	- 181 -
Ch3-VII-10 / Résistance associée au film de passivation	- 182 -
Ch3-VII-11 / Chronopotentiométrie.....	- 183 -
Ch3-VII-12 / Bilan	- 184 -
Ch3-VIII / Etude structurale par diffraction des rayons X (DRX).....	- 184 -
Ch3-IX / Modélisation, théorie de la densité fonctionnelle (DFT)	- 188 -
Ch3-IX-1 / Principe.....	- 188 -
Ch3-IX-2 / Géométries.....	- 188 -
Ch3-IX-2-a / Géométries du POEMSLi164.....	- 188 -
Ch3-IX-2-b / Géométrie en fonction de la longueur de la chaîne éther	- 191 -
Ch3-IX-3 / Comparaison DRX, RMN et calculs théoriques.....	- 192 -
Ch3-IX-4 / Comparaison HOMO et potentiel d'oxydation	- 195 -
Ch3-IX-5 / Répartition des charges sur le POEMSLi164	- 197 -
Ch3-IX-6 / Expérience HOESY et modélisation	- 198 -
Ch3-IX-7 / Bilan.....	- 199 -
Ch3-X / Conclusion.....	- 199 -
Ch4-I / Synthèse	- 201 -

Ch4-I-1 / Modification chimique	- 201 -
Ch4-I-1-a / Transformation des fonctions chlores	- 201 -
Ch4-I-1-b / Transformation des fonctions alcools	- 202 -
Ch4-I-2 / Caractérisations	- 205 -
Ch4-I-3 / Détermination des masses molaires par diffusion de la lumière	- 206 -
Ch4-II / Propriétés physico-chimiques.....	- 207 -
Ch4-II-1 / Températures caractéristiques des copolymères	- 207 -
Ch4-II-2 / Stabilité thermique	- 209 -
Ch4-II-2-a / Dégradation thermique du P(OE/ECI).....	- 209 -
Ch4-II-2-b / Dégradation thermique des polyélectrolytes.....	- 209 -
Ch4-II-3 / Réticulation	- 212 -
Ch4-II-3-a / Protocole	- 212 -
Ch4-II-3-b / Taux d'insoluble	- 213 -
Ch4-II-3-c / Propriétés mécaniques.....	- 214 -
Ch4-III / Caractérisations électrochimiques des polyélectrolytes : transport ionique et stabilité	
.....	- 216 -
Ch4-III-1 / Conductivité des polyélectrolytes.....	- 216 -
Ch4-III-1-a / Etude des polyélectrolytes seuls	- 216 -
Ch4-III-1-b / Influence de l'ajout de PEGDM500	- 217 -
Ch4-III-1-c / Influence de l'addition d'un complexant sur la conductivité	- 219 -
Ch4-III-1-d / Influence du cation alcalin.....	- 220 -
Ch4-III-2 / Influence des fonctions alcools et nitriles.....	- 221 -
Ch4-III-2-a / Greffage de fonction nitrile	- 221 -
Ch4-III-2-b / Conductivité	- 224 -
Ch4-III-3 / Conductivité des polyélectrolytes réticulés	- 226 -
Ch4-III-4 / Nombre de transport cationique des polyélectrolytes.....	- 228 -
Ch4-III-5 / Coefficient de diffusion	- 229 -
Ch4-III-6 / Stabilité électrochimique	- 229 -
Ch4-III-6-a / Voltampérométrie en milieu liquide.....	- 230 -
Ch4-III-6-b / Voltampérométrie en milieu solide	- 231 -
Ch4-III-6-c / Evolution de la résistance associée au film de passivation.....	- 232 -
Ch4-IV / Electrolytes polymères gels	- 232 -
Ch4-IV-1 / Copolymères réticulés gélifiés par EC/DMC (1/1)	- 233 -
Ch4-IV-2 / Copolymères réticulés gélifiés par EC/DMC (1/1) LiPF ₆ 0,6 mol/L	- 234 -
Ch4-V / Conductivité des polyélectrolytes dissous dans le POE ou le P(OE/CI).....	- 235 -
Ch4-V-1 / Conductivité.....	- 235 -
Ch4-V-2 / Evolution de la conductivité en fonction de la concentration.....	- 236 -
Ch4-V-3 / Nombre de transport	- 237 -
Ch4-V-4 / Coefficient de diffusion	- 237 -

Ch4-V-4-a / Evolution des coefficients de diffusion en fonction de la température.	- 237 -
Ch4-V-4-b / Evolution de l'intensité des signaux RMN.....	- 239 -
Ch4-V-5 / Propriétés mécaniques	- 240 -
Ch4-V-6 / Conductivité de l'électrolyte polymère POE PSLi O/Li=20	- 240 -
Ch4-VI / Electrolyte polymère mixte.....	- 241 -
Ch4-VI-1 / P(OE/SLi) (10)+LiTFSI	- 241 -
Ch4-VI-2 / Conductivité POE+LiTFSI+P(OE/SLi) (10).....	- 242 -
Ch4-VI-3 / Nombre de transport	- 243 -
Ch4-VI-4 / Coefficient de diffusion	- 244 -
Ch4-VI-5 / Conductivité cationique.....	- 245 -
Ch4-VII / Conclusions	- 246 -
Ch5-I / Caractérisations.....	247
Ch5-I-1 / Résonance Magnétique Nucléaire du proton.....	247
Ch5-I-2 / Diffraction de rayon x	248
Ch5-II / Analyses thermiques.....	248
Ch5-II-1 / Analyse Thermique Gravimétrique.....	248
Ch5-II-2 / Calorimétrie différentielle à balayage modulée	249
Ch5-II-3 / Analyses chromatographiques	250
Ch5-II-3-a / Chromatographie d'Exclusion Stérique.....	250
Ch5-II-3-b / Diffusion de la lumière	251
Ch5-II-4 / Analyse Mécanique Dynamique (DMA)	252
Ch5-III / Analyses électrochimiques.....	255
Ch5-III-1 / Spectroscopie d'Impédance Electrochimique	255
Ch5-III-1-a / Mesure de conductivité.....	255
Ch5-III-2 / Voltampérométrie cyclique.....	258
Ch5-III-3 / Mesure du nombre de transport	258
Ch5-III-3-a / Méthode 1	258
Ch5-III-3-b / Méthode 2.....	260
Ch5-III-4 / Titration de l'eau	262
Ch5-IV / Procédés et cellules expérimentales.....	263
Ch5-IV-1 / Mises en forme de film mince	263
Ch5-IV-2 / Cellules de type piles boutons à deux électrodes	264
Ch5-IV-3 / Cellule en verre à deux électrodes.....	265
Ch5-IV-4 / Cellules en verre à trois électrodes pour voltampérométrie	265
Ch5-V / Modélisation.....	- 266 -
Ch5-V-1 / Théorie de la densité fonctionnelle : DFT [Jen 99].....	- 266 -

Ch5-V-1-a / Principe	- 266 -
Ch5-V-1-b / Energie d'une molécule	- 267 -
Ch5-V-1-c / DFT	- 267 -
Ch5-V-1-d / Méthode DFT utilisée	- 268 -
Schéma 1 : Cycle de Born Haber de dissolution d'un soluté	- 34 -
Schéma 2 : Migration du cation par un mécanisme de volume libre [Sou 96]	- 41 -
Schéma 3 : Description d'un accumulateur Li-ion	- 43 -
Schéma 4 : Description d'un accumulateur Lithium polymère	- 48 -
Schéma 5 : Exemple de ionomères [net 1]	- 55 -
Schéma 6 : Schéma de la cellule de dosage coulométrique de type Karl Fisher	263
Schéma 7 : Schéma d'une cellule électrochimique de type pile bouton pour les mesures de conductivité	264
Schéma 8 : Schéma d'une cellule électrochimique symétrique de type pile bouton avec électrodes en lithium métal	264
Schéma 9 : Cellule électrochimique en verre à 3 électrodes pour électrolyte polymère	265
Schéma 10 : Cellule électrochimique en verre à 3 électrodes pour l'étude des électrolytes liquides	- 266 -
Figure 1 : Principe de fonctionnement d'un accumulateur	- 25 -
Figure 2 : Densité d'énergie des batteries [Osa 01]	- 31 -
Figure 3 : Influence des paramètres VTF sur la conductivité	- 42 -
Figure 4 : Variation de la conductivité en fonction de la concentration, électrolyte EC/DMC 1/1 LiPF ₆ à T=20°C [Lin 02]	- 46 -
Figure 5 : Isotherme de conductivité en fonction de la concentration en LiPF ₆ dans EC/DMC (1/1)	- 60 -
Figure 6 : Mesure de conductivité en fonction de la température pour différentes concentrations en LiPF ₆ dans EC/DMC (1/1) et modélisation VTF	- 62 -
Figure 7 : Evolution de la conductivité de l'électrolyte polymère POE+LiTFSI en fonction de la température pour différentes concentrations en sel	- 65 -
Figure 8 : Evolution du nombre de transport cationique en fonction de la concentration à 70°C	- 67 -

Figure 9 : Evolution du nombre de transport du cation lithium dans les électrolytes polymères POE LiTFSI O/Li=30 et POE LiTFSI O/Li=60 en fonction de la température, méthode de Bruce <i>et al</i> [Bru 87]	- 69 -
Figure 10 : Evolution du coefficient de diffusion du lithium et du fluor de l'électrolyte polymère POE+LiTFSI O/Li=60 en fonction de la température.....	- 72 -
Figure 11 : Largeur de raie et surface des signaux.....	- 74 -
Figure 12 : Evolution de la constante de temps associée au quart de lemniscate en fonction de l'épaisseur de l'électrolyte	- 76 -
Figure 13 : Décharge d'accumulateurs lithium polymère.....	- 77 -
Figure 14 : Propriétés mécaniques de l'électrolyte polymère POE LiTFSI O/Li=30.....	- 79 -
Figure 15 : Dégradation du POE, sous atmosphère d'hélium, vitesse de chauffe 5°C/min	- 80 -
Figure 16 : Influence de l'atmosphère sur la dégradation de l'électrolyte POE LiTFSI O/Li=30, vitesse de chauffe 5°C/min.....	- 81 -
Figure 17 : Oxydation de l'électrolyte liquide EC/DMC (1/1) LiTFSI 0,6 mol/L à 0,1 et 1 mV/s, T=30°C	- 82 -
Figure 18 : Oxydation de l'électrolyte polymère POE LiTFSI O/Li=30, à 0,1 mV/s, T=70°C..	83 -
Figure 19 : Réaction de dépôt/dissolution du lithium, électrolyte polymère POE LiTFSI O/Li=30, vitesse de balayage 0,1 mV/s, T=70°C.....	- 84 -
Figure 20 : Evolution de la résistance associée au film de passivation en fonction du temps à 70°C.....	- 85 -
Figure 21 : Conductivité et conductivité cationique des électrolytes POE LiTFSI en fonction de la concentration en sel	- 86 -
Figure 22 : Chronopotentiométrie des électrolytes polymères POE LiTFSI en fonction de la concentration en sel et pour différentes densités de courant imposées à T=70°C	- 88 -
Figure 23 : Estérification de la fonction alcool.....	- 91 -
Figure 24 : Montage de la synthèse de sulfatation.....	- 92 -
Figure 25 : Neutralisation de l'acide par l'hydroxyde de lithium.....	- 93 -
Figure 26 : Réactions de formation des impuretés.....	- 93 -
Figure 27 : Spectre RMN du proton de POEMSLi164	- 96 -
Figure 28 : Spectre RMN du carbone ¹³ C, de POEMSLi164.....	- 98 -
Figure 29 : Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de la concentration pour les ionomères POEMS et POEDS.....	- 104 -

Figure 30 : Dégradation du POEMSLi350 sous hélium et sous air, vitesse de chauffe de 5°C/min	- 106 -
Figure 31 : Dégradation du POEMSLi350 sous hélium et sous air, avec ou sans eau, vitesse de chauffe de 5°C/min.....	- 107 -
Figure 32 : Influence du cation alcalin Li, Na et Cs sur la stabilité thermique du POEMS350 sous hélium, vitesse de chauffe de 5°C/min.....	- 108 -
Figure 33 : Conversion massique du POEMSLi350 en fonction de la température pour différentes vitesses de chauffe.....	- 111 -
Figure 34 : Méthode de Kissinger appliquée aux données expérimentales pour différentes vitesses de chauffe.....	- 112 -
Figure 35 : Détermination de l'énergie d'activation	- 114 -
Figure 36 : Evolution de la conductivité intrinsèque des POEMSLi en fonction de la température.....	- 116 -
Figure 37 : Evolution de la conductivité intrinsèque des POEDSLi en fonction de la température.....	- 117 -
Figure 38 : Evolution de la conductivité intrinsèque de IGSLi et BrijSLi en fonction de la température.....	- 118 -
Figure 39 : Isotherme de conductivité à 70°C des sels d'oligoéther sulfates synthétisés...	- 119 -
Figure 40 : Comparaison des coefficients de diffusion en fonction de la concentration en sel..	- 121 -
Figure 41 : Evolution des coefficients de diffusion du proton et du lithium du POEMSLi350 en fonction de la température	- 124 -
Figure 42 : Largeur de raie du proton et du lithium pour le POEMSLi350.....	- 125 -
Figure 43 : Cartographie HOESY des sels POEMSLi à 70°C.....	- 127 -
Figure 44 : Conductivité en milieu liquide EC/DMC (1/1) de différents sels à la concentration 1 mol/L	- 130 -
Figure 45 : Evolution de la conductivité en fonction de la température des électrolytes POEMSLi350 dans EC/DMC (1/1) en fonction de la concentration en sel.....	- 132 -
Figure 46 : Evolution de la conductivité pour différentes proportions en solvant EC/DMC, à 40, 60 et 80°C pour une concentration en POEMSLi350 de 0,6 et 0,8 mol/L.....	- 134 -
Figure 47 : Variation de la conductivité à 80°C en fonction du cation alcalin du POEMS350 dans un mélange EC/DMC (1/1).....	- 136 -
Figure 48 : Influence de l'incorporation de complexants sur la conductivité.....	- 138 -
Figure 49 : Influence des complexants sur la conductivité du POEMSLi350	- 139 -

Figure 50 : Isotherme de conductivité, concentration en POEMSLi350 et en spartéine identique.....	- 140 -
Figure 51 : Evolution de la conductivité de l'électrolyte polymère POE+POEMSLi164 pour différentes concentrations en sel	- 144 -
Figure 52 : Comparaison de la conductivité en fonction de la température pour POEMSLi120, POEMSLi164, POEMSLi350, POEMSLi750 et POEMSLi1900 dans le POE à différente concentration	- 145 -
Figure 53 : Evolution de la conductivité en fonction de la température pour POEDSLi400, POEDSLi1000 et POEDSLi2000 dans le POE à O/Li=30	- 146 -
Figure 54 : Evolution de la conductivité en fonction de la température pour l'IGSLi et le BrijSLi dans le POE en fonction de la concentration.....	- 147 -
Figure 55 : Evolution du coefficient de diffusion du proton et du lithium de l'électrolyte POE+POEMSLi350 O/Li=60 en fonction de la température	- 151 -
Figure 56 : Signaux obtenus en RMN du proton et du lithium pour le POEMSLi350.....	- 152 -
Figure 57 : Evolution du potentiel d'oxydation des POEMSLi en fonction du nombre de motif oxyéthylène, $v=1\text{mV/s}$	- 154 -
Figure 58 : Etude par voltampérométrie de la réaction d'oxydo-réduction du lithium pour les sels POEMSLi dans EC/DMC (1/1), $v=0,1\text{ mV/s}$	- 154 -
Figure 59 : Etude voltampérométrique d'électrolytes polymères POE POEMSLi, $v=0,1\text{ mV/s}$ -	156 -
Figure 60 : Propriétés mécaniques de deux électrolytes polymères mixtes en fonction de la température.....	- 162 -
Figure 61 : Evolution des conductivités des électrolytes polymères mixtes POE LiTFSI POEMSLi550 en fonction de la température et pour plusieurs concentrations en sel-	163
-	
Figure 62 : Evolution des conductivités des électrolytes polymères mixtes POE LiTFSI POEDSLi400 en fonction de la température et pour différentes concentrations en sel.....	- 164 -
Figure 63 : Evolution de la conductivité à 70°C en fonction de la concentration en sel POEMSLi164 ajouté à un électrolyte POE+LiTFSI.....	- 165 -
Figure 64 : Comparaison des conductivités d'électrolytes polymères mixtes en fonction de la température pour une même concentration totale de O/Li=20.....	- 166 -
Figure 65 : Comparaison des conductivités d'électrolytes polymères mixtes en fonction de la température pour une même concentration totale de O/Li=30.....	- 167 -

Figure 66 : Evolution de la conductivité d'électrolytes polymères mixtes en fonction de la proportion massique en LiTFSI.....	- 168 -
Figure 67 : Nombre de transport cationique des électrolytes polymères POE+LiTFSI+POEMSLi	- 169 -
Figure 68 : Evolution du nombre de transport cationique en fonction de la concentration en sel d'oligoéther sulfate ajouté.....	- 170 -
Figure 69 : Nombre de transport cationique des électrolytes polymères POE+LiTFSI+POEDSLi.....	- 171 -
Figure 70 : Evolution du nombre de transport cationique en fonction de la température. -	172 -
Figure 71 : Evolution de la conductivité cationique en fonction du %massique de LiTFSI- -	175
Figure 72 : Evolution du nombre de transport cationique de l'électrolyte polymère mixte POE LiTFSI O/Li=60 POEMSLi164 O/Li=60 en fonction de la dissociation des sels à 346 K.- 179 -	
Figure 73 : Evolution du coefficient de diffusion du proton, du fluor et du lithium de l'électrolyte POE LiTFSI O/Li=90 POEMSLi350 O/Li=30 en fonction de la température	- 181 -
Figure 74 : Evolution de la résistance associée au film de passivation de l'électrolyte polymère POE LiTFSI O/Li=90 POEMSLi164 O/Li=30 à 70°C.....	- 182 -
Figure 75 : Structure cristalline du sel POEMSLi164. Image de gauche : empilement cristallin des POEMSLi164 dans le plan ab, Image de droite : un ionomère montrant la numérotation des atomes.....	- 185 -
Figure 76 : Numérotation des atomes du triglyme de Martin-Litas [Mar 02].....	- 187 -
Figure 77 : Structures possibles du POEMSLi164.....	- 189 -
Figure 78 : Géométrie optimisée de trois molécules de POEMSLi164	- 190 -
Figure 79 : Une des géométries possibles des POEMSLi.....	- 191 -
Figure 80 : Géométrie du POEMSLi164. Image de gauche : DRX, Image de droite : DFT- -	192
Figure 81 : Valeurs des HOMO, LUMO et dureté des anions oligoéthers sulfates en fonction du nombre d'unité oxyéthylène.....	- 195 -
Figure 82 : Polymère initial : poly(oxyéthylène-co-épychlohydrine), P(OE/ECI)	- 201 -
Figure 83 : Transformation des fonctions chlores en fonctions alcools.....	- 202 -
Figure 84 : Copolymère poly(oxyéthylène-co-glycidol), P(OE/OH).....	- 202 -
Figure 85 : Sulfatation des fonctions alcools	- 203 -

Figure 86 : Réaction de lithiation.....	- 204 -
Figure 87 : Copolymère final P(OE/SLi) (10) O/Li=10.....	- 204 -
Figure 88 : Dégradation thermique du poly(oxyéthylène-co-épychlohydrine) P(OE/ECI), vitesse de chauffe $v=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sous hélium.....	- 209 -
Figure 89 : Dégradation thermique des polyélectrolytes, vitesse de chauffe $v=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sous hélium.....	- 210 -
Figure 90 : Formation de liens uréthanes.....	- 212 -
Figure 91 : Taux d'insoluble des copolymères réticulés.....	- 213 -
Figure 92 : Propriétés mécaniques des polyélectrolytes P(OE/SLi) (12) et P(OE/SLi) (12)- réticulé.....	- 214 -
Figure 93 : Propriétés mécaniques à 100°C des polyélectrolytes réticulés.....	- 215 -
Figure 94 : Variation de la conductivité des polyélectrolytes en fonction de la température.....	- 216 -
Figure 95 : Evolution de la conductivité du polyélectrolyte P(OE/SLi) (10) en fonction du complexant ajouté et de la température.....	- 219 -
Figure 96 : Influence du cation alcalin sur la conductivité des P(OE/SM) (10).....	- 220 -
Figure 97 : Première étape de la transformation chimique des fonctions alcools en fonctions nitriles.....	- 222 -
Figure 98 : Deuxième étape de la transformation chimique des fonctions alcools en fonctions nitriles.....	- 222 -
Figure 99 : Polyélectrolyte à fonction sulfate et nitrile, P(OE/SLi/CN).....	- 223 -
Figure 100 : Influence des fonctions alcools et nitriles du polyélectrolyte sur la conductivité en fonction de la température.....	- 224 -
Figure 101 : Conductivité du POEMSLi164 dans différents solvants.....	- 225 -
Figure 102 : Evolution de la conductivité des polyélectrolytes réticulés en fonction de la température.....	- 226 -
Figure 103 : Evolution du nombre de transport cationique du polyélectrolyte P(OE/SLi) (10).-	- 228 -
Figure 104 : Oxydation du polyélectrolyte P(OE/SLi) (10) en milieu liquide.....	- 230 -
Figure 105 : Voltampérométrie du polyélectrolyte P(OE/SLi) (10) en milieu solide $v=0,1$ mV/s à 70°C	- 231 -
Figure 106 : Evolution de la résistance associée au film de passivation du polyélectrolyte P(OE/SLi) (20)-réticulé en fonction du temps.....	- 232 -

Figure 107 : Variation de la conductivité des copolymères gélifiés en fonction de la température.....	- 233 -
Figure 108 : Variation de la conductivité des copolymères gélifiés en fonction de la température.....	- 234 -
Figure 109 : Comparaison des conductivité du polyélectrolyte P(OE/SLi) (10) ou LiTFSI dissous dans le POE ou le P(OE/ECl) en fonction de la température	- 235 -
Figure 110 : Evolution de la conductivité en fonction de la concentration en P(OE/SLi) (10) dans le POE	- 236 -
Figure 111 : Evolution des coefficients de diffusion du proton et du lithium dans l'électrolyte POE P(OE/SLi) (10) O/Li=30.....	- 237 -
Figure 112 : Evolution des signaux RMN en fonction de la température.....	- 239 -
Figure 113 : Evolution de la conductivité de l'électrolyte polymère POE PSLi O/Li=20 en fonction de la température.....	- 240 -
Figure 114 : Evolution de la conductivité de l'électrolyte P(OE/SLi) (10)+LiTFSI en fonction de la température	- 241 -
Figure 115 : Evolution de la conductivité des électrolytes polymères mixtes en fonctions de la température, de la concentration en polyélectrolyte et de la concentration en LiTFSI-	242
-	
Figure 116 : Evolution du nombre de transport cationique en fonction de la température-	243 -
Figure 117 : Evolution des coefficients de diffusion du lithium et du fluor dans l'électrolyte polymère mixte POE LiTFSI O/Li=90 P(OE/SLi) (10) O/Li=30	- 244 -
Figure 118 : Evolution de la conductivité cationique en fonction de la proportion en sel à 70°C.....	- 245 -
Figure 119 : Thermogramme type d'un polymère semi-cristallin obtenu par DSCm	249
Figure 120 : Variation du $\log(E')$ et $\tan(\delta)$ en fonction de la température	253
Figure 121 : Circuit électrique équivalent d'une cellule de conductivité	257
Figure 122 : Exemples de diagrammes associés aux mesures de conductivité d'un système idéal. Représentation dans le plan de Nyquist.....	257
Figure 123 : Résultats d'une expérience sur l'électrolyte POE POEMSLi164 O/Li=30 LiTFSI O/Li=30 pour la méthode 1. Le paramétrage en fréquence est donné sur le graphe.....	260
Figure 124 : Diagramme de Nyquist et circuit électrique équivalent associé	261
Figure 125 : Spectre expérimental obtenu avec l'électrolyte POE POEMSLi164 O/Li=30 LiTFSI O/Li=30 pour la méthode 2. Le paramétrage en fréquence est donné sur le graphe.....	262

Conclusions et perspectives	- 271 -
Figure 126 : Evolution du T_1 et T_2^* en fonction de la température pour POE P(OE/SLi) (10) O/Li=30	- 283 -
Figure 127 : Evolution des T_1 et T_2^* du lithium en fonction de la température POE LiTFSI O/Li=90 P(OE/SLi) (10) O/Li=30	- 284 -
Tableau 1 : Comparaison des caractéristiques de différents accumulateurs	- 31 -
Tableau 2 : Nombres donneur et accepteur de solvants	- 33 -
Tableau 3 : Caractéristiques des solvants organiques, [Scr 93]	- 44 -
Tableau 4 : Conductivités de différents électrolytes liquides (concentration en sel : 1 mol/L) ..	47 -
Tableau 5 : Comparaison des conductivités de différents électrolytes polymères ECI=épichlorhydrine, AGE=allyl glycidyl éther, PO=oxyde de propylène, OE=oxyde d'éthylène, PE=polyéthylène	- 53 -
Tableau 6 : Comparaison des nombres de transport cationique d'électrolyte polymère	- 54 -
Tableau 7 : Conductivité de polyélectrolytes	- 56 -
Tableau 8 : Equations paramétriques des courbes de conductivité des électrolytes LiPF ₆ dans EC/DMC (1/1)	- 62 -
Tableau 9 : Propriétés thermiques de matériaux polymères, n.d.: non déterminé	- 64 -
Tableau 10 : Conductivité, nombre de transport et dissociation calculés à partir des données RMN pour l'électrolyte POE LiTFSI O/Li=60	- 71 -
Tableau 11 : Modélisation VTF	- 72 -
Tableau 12 : Grandeurs caractéristiques des accumulateurs	- 77 -
Tableau 13 : Formules générales des sels synthétisés	- 94 -
Tableau 14 : Déplacements chimiques et rapports des aires des pics des spectres du proton des POEMSLi	- 96 -
Tableau 15 : Déplacements chimiques et rapports des aires des pics des spectres du proton des POEDSLi	- 97 -
Tableau 16 : Analyse élémentaire de POEDSLi400 et IGSLi (%=%massique)	- 98 -
Tableau 17 : Caractérisations des masses molaires des sels synthétisés	- 99 -
Tableau 18 : Teneur en eau de différents constituants	- 101 -
Tableau 19 : Températures caractéristiques des POEMSLi et POEDSLi	- 102 -
Tableau 20 : Températures caractéristiques des IGSLi et BrijSLi	- 105 -

Tableau 21 : Pertes de masse théoriques et expérimentales des POEMS350	- 109 -
Tableau 22 : Valeurs de T_{max} déterminées graphiquement au point d'inflexion par la méthode des tangentes	- 112 -
Tableau 23 : Perte de poids du POEMSLi350 pour des expériences isothermes	- 113 -
Tableau 24 : Nombre de transport cationique intrinsèque des POEMS et POEDS	- 120 -
Tableau 25 : Concentration calculée des ionomères	- 121 -
Tableau 26 : Comparaison des nombres de transport, des taux de dissociation pour différents sels d'oligoéther sulfate de lithium	- 122 -
Tableau 27 : Conductivité et concentration réelle des POEMSLi	- 123 -
Tableau 28 : Modélisation VTF des coefficients de diffusion	- 124 -
Tableau 29 : Conductivité, nombre de transport et dissociation du POEMSLi350	- 125 -
Tableau 30 : Comparaison des modélisations VTF des différents électrolytes	- 131 -
Tableau 31 : Comparaison des paramètres VTF en fonction de la concentration.....	- 133 -
Tableau 32 : Voltampérométrie cyclique d'électrolyte liquide contenant la spartéine, $v=0,1$ mV/s. Electrode de référence Li/Li ⁺	- 141 -
Tableau 33 : Calcul de la concentration O/Li des électrolytes polymères	- 143 -
Tableau 34 : Nombres de transport cationique de sels d'oligoéther sulfate de lithium dans le POE (Déterminés par la technique de Bruce <i>et al</i>)	- 149 -
Tableau 35 : Comparaison des données RMN des différents électrolytes polymères	- 150 -
Tableau 36 : Conductivités et concentrations réelles des POEMSLi.....	- 150 -
Tableau 37 : Nombre de transport, conductivité et dissociation de l'électrolyte POE POEMSLi350 O/Li=60	- 152 -
Tableau 38 : Avantages et inconvénients des sels de lithium étudiés.....	- 157 -
Tableau 39 : Températures caractéristiques d'électrolytes polymères mixtes.....	- 159 -
Tableau 40 : Perte de masse et sa dérivée pour l'électrolyte POE POEMSLi350 O/Li=30 en fonction de la température, vitesse de 5°C/min sous hélium	- 160 -
Tableau 41 : Perte de masse et sa dérivée de l'électrolyte POE LiTFSI O/Li=30 POEMSLi350 O/Li=30 en fonction de la température, vitesse de 5°C/min sous hélium.....	- 161 -
Tableau 42 : Comparaison des nombres de transport cationique obtenus par deux techniques électrochimiques.....	- 171 -
Tableau 43 : Evolution de la conductivité cationique des électrolytes polymères mixtes en fonction de la concentration totale en sel et de la concentration intrinsèque en LiTFSI	- 174 -

Tableau 44 : Electrolytes polymères mixtes présentant les meilleures conductivités cationiques.....	- 176 -
Tableau 45 : Comparaison des données RMN	- 178 -
Tableau 46 : Coefficients de diffusion de l'électrolyte POE LiTFSI O/Li=90 POEMSLi350 O/Li=30.....	- 181 -
Tableau 47 : Chronopotentiométrie de l'électrolyte mixte POE LiTFSI O/Li=90 POEMSLi164 O/Li=30 O/Li total=23 (T= 70°C).....	- 183 -
Tableau 48 : Distances entre atomes du POEMSLi164, O2' carte de symétrie $\frac{1}{2}+x \ 3/2-y +z...$	186 -
Tableau 49 : Angles entre atomes du POEMSLi164	- 186 -
Tableau 50 : Comparaison de la géométrie de la chaîne éther entre le sel POEMSLi et l'électrolyte POE LiAsF ₆ O/Li=3.....	- 187 -
Tableau 51 : Distances inter atomiques et variation par rapport aux distances expérimentales (mesure DRX) ($\Delta\%$), notation des atomes de la figure 80.....	- 193 -
Tableau 52 : Angles inter atomiques et variation par rapport aux angles expérimentaux (mesure DRX) ($\Delta\%$).....	- 193 -
Tableau 53 : Comparaison des déplacements obtenus expérimentalement par RMN du carbone et du proton avec la structure modélisée, notation des atomes de la figure 80	- 194 -
Tableau 54 : Répartition des charges sur les atomes du POEMSLi164.....	- 197 -
Tableau 55 : Répartition des protons pour différentes tailles de l'anion.	- 198 -
Tableau 56 : Réactifs utilisés lors de la synthèse des polyélectrolytes	- 205 -
Tableau 57 : Polyélectrolytes synthétisés.....	- 205 -
Tableau 58 : Résultats d'analyse élémentaire des copolymères, n.m.=non mesuré.....	- 206 -
Tableau 59 : Masses molaires des copolymères.....	- 207 -
Tableau 60 : Températures caractéristiques des copolymères	- 207 -
Tableau 61 : Perte de masse théorique et expérimentale des polyélectrolytes.....	- 211 -
Tableau 62 : Conductivité à 70°C des polyélectrolytes	- 216 -
Tableau 63 : Evolution des conductivités des polyélectrolytes plastifiés par le PEGDM500	218 -
Tableau 64 : Analyse élémentaire du P(OE/SLi/CN)	- 223 -
Tableau 65 : Conductivité, nombre de transport et dissociation calculés à partir des données RMN pour l'électrolyte POE P(OE/SLi) (10) O/Li=30.....	- 238 -
Tableau 66 : Caractéristiques des POEMS synthétisés.....	- 274 -

Tableau 67 : Caractéristiques des POEDSLi synthétisés.....	- 274 -
Tableau 68 : Compositions et concentrations en sels des électrolytes polymères mixtes. -	279 -
Tableau 69 : Temps de relaxation T_1 des sels d'oligoéther sulfate de lithium.....	- 282 -
Tableau 70 : Temps de relaxation T_1 des électrolytes polymères	- 283 -

A l'heure actuelle, les demandes en énergie ne cessent de croître. Le coût et la raréfaction du pétrole, la peur du nucléaire, le souci de la protection de l'environnement ont favorisé l'émergence de technologies « propres » telles que les piles à combustible et les batteries au lithium dans le but de développer à la fois les véhicules électriques (hybrides ou non) et l'électronique portable.

Les batteries lithium ion sont déjà très présentes sur le marché de l'électronique portable. Les batteries lithium polymère utilisant des électrolytes polymères secs (sans ajout de solvant organique) sont destinées à la traction électrique et aux systèmes stationnaires. Elles sont encore au stade de prototype. Le coût élevé, l'autonomie ainsi que le temps de recharge des batteries pénalisent le développement industriel : l'électrolyte est l'un des composants les plus onéreux.

Les deux types de batterie font actuellement l'objet de nombreux travaux de recherche tant sur l'élaboration et la caractérisation de nouveaux matériaux que sur la compréhension des mécanismes physico-chimiques mis en jeu.

Mon travail de thèse s'inscrit dans la continuité des études initiées par X. Ollivrin [Oll 99], une partie de son travail de thèse a été consacrée à la synthèse de sels d'oligoéther sulfate de lithium.

Les travaux, objet de ce mémoire, réalisés au laboratoire d'électrochimie et de physico-chimie des matériaux et des interfaces (LEPMI) en collaboration avec la société Batscap, sont centrés sur la synthèse et la caractérisation des sels, d'ionomères et de polyélectrolytes à fonction sulfate de lithium. Ces composés ont été évalués à l'état pur, en solution liquide et polymère.

Le manuscrit s'organise en 5 chapitres. Le chapitre 1, bibliographique, situe le contexte de l'étude et définit les grandeurs principales des électrolytes et accumulateurs. Le chapitre 2 présente les propriétés et les caractérisations des électrolytes tant liquides que polymères qui serviront de référence.

Le chapitre 3 regroupe toutes les caractérisations physico-chimiques et électrochimiques des complexes utilisant les sels à base d'oligoéther sulfate. Une partie importante est consacrée à la détermination des nombres de transport par voie électrochimique et par RMN à gradient de champ pulsé. La caractérisation électrochimique de complexes mixtes associant deux sels, un

oligoéther sulfate de lithium et le LiTFSI a été entreprise et comparée aux électrolytes de référence étudiés au chapitre 2.

Le chapitre 4 s'attache à la synthèse et à la caractérisation d'un polyélectrolyte à anions sulfate. L'influence de la composition du polyélectrolyte en fonction polaire et/ou solvatante a été évaluée. Le chapitre 5 décrit les techniques expérimentales qui ont été utilisées au cours de ce travail.

Ch1 Bibliographie

Les principaux types d'accumulateur existant sur le marché ainsi que les grandeurs qui les caractérisent et les propriétés des électrolytes sont présentés. Les accumulateurs lithium ion et lithium polymère sont décrits plus en détails.

Ch1-I / Les accumulateurs

Ch1-I-1 / Définitions

Un accumulateur est constitué de trois éléments : un pôle positif, un pôle négatif et un électrolyte. L'énergie chimique contenue dans ces matériaux est transformée en énergie électrique par le biais d'une réaction électrochimique d'oxydo-réduction. Contrairement aux piles, dans le cas d'un accumulateur cette réaction est réversible.

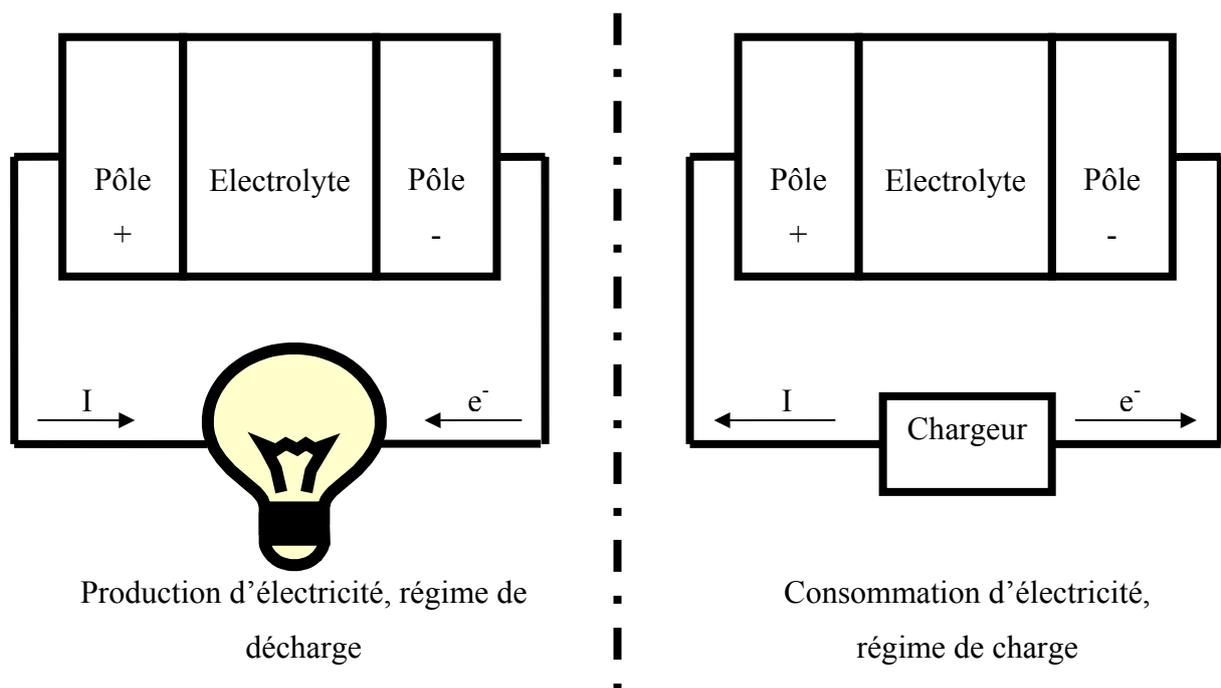


Figure 1 : Principe de fonctionnement d'un accumulateur

Lorsque l'accumulateur produit de l'électricité et fonctionne en régime de décharge, le pôle négatif est l'électrode où a lieu une réaction d'oxydation, il est appelé anode : réducteur → oxydant + e⁻. Le pôle positif est l'électrode où a lieu une réaction de réduction, il est appelé

cathode : oxydant' + e⁻ → réducteur'. Lorsque l'accumulateur fonctionne en régime de charge, le pôle négatif devient une cathode et le pôle positif devient une anode.

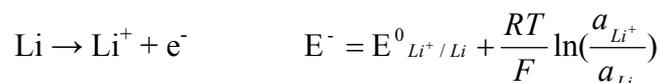
L'électrolyte est le matériau solide ou liquide qui permet aux espèces de se déplacer d'une électrode à l'autre sous forme d'ions afin d'effectuer les réactions d'oxydation ou de réduction au niveau des électrodes.

Ch1-I-2 / Caractéristiques d'un accumulateur

Ch1-I-2-a / Réactions et équations générales

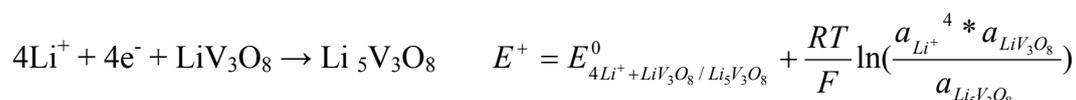
Un accumulateur peut être caractérisé par les grandeurs : énergie libre, tension théorique à ses bornes, capacité théorique (massique ou volumique). Dans le cas d'un accumulateur au lithium composé d'une électrode négative en lithium métal (Li), d'une électrode positive en oxyde de vanadium (LiV₃O₈) et d'un électrolyte, les réactions électrochimiques décrivant son fonctionnement sont les suivantes :

Réaction d'oxydation se déroulant à l'électrode négative durant la décharge :



$E^0_{\text{Li}^+/\text{Li}} = -3.1$ V/ESH, potentiel standard du couple oxydo-réducteur Li⁺/Li par rapport à l'électrode standard à hydrogène, T la température en K, R=8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹ la constante des gaz parfaits, F=96500 C.mol⁻¹ le nombre de faraday et a_i l'activité de l'espèce i

Réaction de réduction se déroulant à l'électrode positive durant la décharge :



Pour une espèce solide seule dans sa phase, son activité est égale à l'unité: a_{Li⁺} = a_{LiV₃O₈} = a_{Li₅V₃O₈} = 1

Equation bilan:



A partir de ces réactions, les grandeurs caractéristiques de l'accumulateur peuvent être déterminées.

Ch1-I-2-b / Tension théorique

La tension théorique de la batterie (E^0) est la différence entre le potentiel de l'électrode positive et le potentiel de l'électrode négative.

Ch1-I-2-c / Enthalpie libre

La variation d'enthalpie libre est liée à la tension de la cellule à l'équilibre par la relation :

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

avec n le nombre d'électrons impliqués dans la réaction. Lors de la décharge de l'accumulateur, l'enthalpie libre du système diminue.

Ch1-I-2-d / Capacité

La capacité théorique (Q_{th}) d'une cellule électrochimique est déterminée par la quantité de matériau actif présent aux électrodes. Elle exprime la quantité totale d'électricité impliquée dans la réaction électrochimique pour une mole de matière active, elle est exprimée en coulombs (C) ou en ampère heures (Ah).

$$Q_{th} = nF \text{ (} Q_{th} \text{ en C)} \text{ ou } Q_{th} = \frac{nF}{3600} \text{ (} Q_{th} \text{ en Ah)}$$

Pour pouvoir comparer différentes cellules électrochimiques, on calcule les capacités spécifiques massique ou volumique qui sont le rapport de la capacité théorique, respectivement sur la masse de matière active ou sur son volume, et s'expriment en Ah/g ou en Ah/cm³.

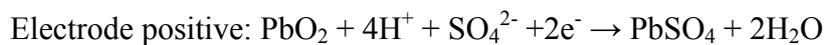
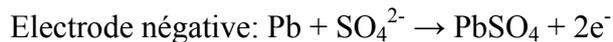
Ch1-I-2-e / Energie théorique

L'énergie théorique ($\epsilon_{théorique}$) est le produit de la tension de l'accumulateur par sa capacité massique. L'énergie théorique maximale est obtenue en prenant la tension nominale E^0 de l'accumulateur. L'énergie théorique pratique dépend du régime de décharge de l'accumulateur car sa tension varie en fonction de la capacité déchargée.

Ch1-I-3 / Différents types d'accumulateur

Ch1-I-3-a / Accumulateur au plomb acide

Un accumulateur au plomb acide est constitué d'une électrode positive en dioxyde de plomb (PbO₂) et d'une électrode négative en plomb. L'électrolyte est une solution aqueuse d'acide sulfurique (H₂SO₄). Les réactions aux électrodes se déroulant lors de la décharge de l'accumulateur sont les suivantes.



Les accumulateurs au plomb acide sont très répandus et d'un coût relativement modeste. Ils ont de bonnes performances à moyenne et haute températures, un bon rendement électrique (environ 70%), la tension de circuit ouvert la plus élevée pour les accumulateurs à électrolyte aqueux (2.1V) et ils ne nécessitent pas de maintenance particulière. Les différents éléments de l'accumulateur peuvent être recyclés.

En contrepartie, ils ont généralement une faible durée de vie (entre 50 et 500 cycles charge/décharge). Ils ont une faible énergie spécifique massique et ne peuvent être utilisés pour fabriquer de petits accumulateurs. Lors de surcharges, l'eau est électrolysée et forme du dioxygène et du dihydrogène ce qui peut conduire à un risque d'explosion. Des composés dangereux pour la santé peuvent se former à partir d'éléments constitutifs (arsenic, antimoine) des grilles collectrices de courant des électrodes.

Ch1-I-3-b / Accumulateur Nickel Cadmium

Les accumulateurs Nickel Cadmium sont formés d'une électrode positive à base d'hydroxyde de Nickel, du graphite pouvant être ajouté pour améliorer la conductivité électronique ainsi que des composés à base de Cobalt ou Baryum pour augmenter la durée de vie et la capacité ; d'une électrode négative à base de Cadmium auquel on rajoute des composés de fer ou nickel pour stabiliser le Cadmium et prévenir une croissance cristalline. L'électrolyte est une solution aqueuse concentrée d'hydroxyde de potassium. Les réactions aux électrodes se déroulant lors de la décharge sont les suivantes.

Electrode négative: $\text{Cd} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$

Electrode positive: $\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$

Equation bilan: $2\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cd} \rightarrow 2\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Cd}(\text{OH})_2$

Les accumulateurs Nickel Cadmium possèdent une durée de vie élevée, ne nécessitent que très peu de maintenance, ils ont un très faible taux d'autodécharge et peuvent donc être utilisés après une longue période de stockage.

Cependant, ces accumulateurs présentent un coût plus élevé que les accumulateurs au plomb, une faible énergie massique et le Cadmium est un élément très nocif pour la santé et l'environnement. Toutefois, le recyclage de grosses batteries est bien maîtrisé et ne semble pas générer de pollutions particulières.

Ch1-I-3-c / Accumulateur Nickel métal hydrure

L'électrode positive et l'électrolyte sont les mêmes que pour les accumulateurs Nickel Cadmium. Le matériau actif de l'électrode négative, dans son état chargé, est de l'hydrogène sous forme d'un hydrure métallique (MH). L'alliage métallique (par exemple du nickel de lanthane LaNi_5) est capable de réaliser une réaction réversible d'absorption et de désorption de l'hydrogène.

Electrode négative: $\text{MH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{M} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$

Equation bilan: $\text{MH} + \text{NiOOH} \rightarrow \text{M} + \text{Ni}(\text{OH})_2$

Les accumulateurs Nickel Métal hydrure NiMH ont des capacités supérieures aux accumulateurs Nickel Cadmium. Ils ne nécessitent pas de maintenance, peuvent être rechargés rapidement et ont une grande durée de vie.

En contrepartie, les matériaux de l'électrode négative ont un coût élevé, les performances pour des décharges rapides sont moins bonnes que pour l'accumulateur Nickel Cadmium. Enfin les accumulateurs NiMH ont un taux d'autodécharge élevé surtout au-dessus de la température ambiante.

Ch1-I-3-d / Accumulateur au Lithium

Les accumulateurs fonctionnant au lithium peuvent être divisés en deux catégories :

- Accumulateurs Lithium-ion : ils utilisent un composé d'insertion du lithium comme électrode négative et l'électrolyte est un liquide ou un polymère gélifié.
- Accumulateurs Lithium polymère : l'électrolyte est un polymère sans solvant organique.

Les accumulateurs au lithium ont en général de fortes densités d'énergie massique et volumique, une tension nominale élevée et une faible autodécharge. Ils ne nécessitent pas de maintenance.

Cependant, les accumulateurs au lithium ont en général de faibles performances à basse température.

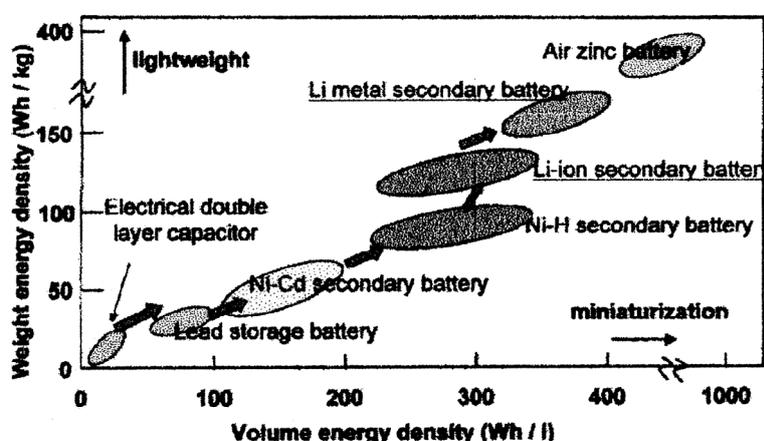
Ch1-I-4 / Comparatif

Type d'accumulateur Pôle -/Pôle +	Tension théorique (pratique) (V)	Capacité massique théorique (pratique) (Ah/kg)	Capacité volumique théorique (pratique) (Ah/dm ³)	Energie massique théorique (pratique) (Wh/kg)	Energie volumique théorique (pratique) (Wh/dm ³)	Nombre de cycles
Plomb acide Pb/PbO₂	2.1 (2.0)	120 (18)	240 (58)	252 (35)	454 (70)	50-500
Nickel Cadmium Cd/NiOOH	1.35 (1.2)	181 (29)	517 (83)	244 (35)	695 (100)	> 500
Nickel métal hydrure MH/NiOOH	1.35 (1.2)	178 (63)	570 (200)	240 (75)	768 (240)	≈500
Lithium ion Li_xC₆/Li_(1-x)CoO₂	4.1 (4.1)	100 (37)	270 (98)	410 (150)	1013 (400)	> 500
Lithium dioxyde de manganèse Li/MnO₂	3.5 (3.0)	286 (40)	894 (88)	1001 (120)	3131 (265)	50-200

Lithium oxyde	3.5	142	400	496	1396	≈200
de vanadium	(2.8)	(122)	(342)	(342)	(963)	
Li/V₂O₅						

Tableau 1 : Comparaison des caractéristiques de différents accumulateurs

Les accumulateurs au Plomb et Nickel Cadmium ont une énergie massique pratique faible. Les accumulateurs au lithium sont les plus avantageux (tableau 1 et figure 2), ils ont en plus une tension nominale supérieure. Les sels de lithium utilisés dans ces accumulateurs sont souvent perfluorés ce qui implique un coût plus élevé et des problèmes environnementaux, tant pour la production des sels que pour leur recyclage.

Figure 2 : Densité d'énergie des batteries [Osa 01]

Ch1-I-5 / Les solvants

Ch1-I-5-a / Définition de la solvation

La dissolution d'un édifice cristallin nécessite la création de liaisons entre les molécules de solvant et le cristal. La solvation correspond aux interactions énergétiques qui s'exercent entre le soluté et l'ensemble des molécules de solvant qui l'environnent [Tre 93].

Ch1-I-5-b / Nature et force des interactions soluté/solvant [Tre 93]

Les molécules de solvant sont assimilables à un dipôle. Le soluté est soit une molécule dipolaire soit une espèce ionique. Les interactions entre solvant et soluté sont des interactions électrostatiques, dipôle-dipôle ou ion-dipôle. L'énergie de solvation dépend de la force de ces interactions qui sont beaucoup plus prononcées dans le cas des solutés ioniques. Les

interactions des ions sont plus fortes avec les molécules de solvant S qui sont à leur contact et forment une coquille de solvation primaire constituée d'un nombre défini de molécules S. Plus l'ion est petit et sa charge élevée, plus l'énergie d'interaction est grande. Des interactions s'exercent aussi avec des molécules S éloignées (solvation secondaire) de force proportionnelle à l'inverse du carré de la distance soluté-solvant.

Pour un ion donné, la solvation par interaction électrostatique est d'autant plus énergétique que le moment dipolaire μ du solvant est plus élevé. Les solvants dipolaires (l'eau, les nitriles, les amides, les composés nitrés,...) solvatent les ions le plus fortement.

Born a proposé une approche macroscopique de l'énergie de nature électrostatique intervenant dans la solvation d'un ion sphérique de charge z et de rayon r . Le solvant est assimilé à un milieu continu de constante diélectrique ϵ par rapport au vide de permittivité diélectrique ϵ_0 . Le travail électrostatique pour transférer une sphère de charge z du vide à un milieu de constante diélectrique ϵ est :

$$W_{Born} = -\frac{q^2 z^2}{8\pi\epsilon_0} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right)$$

q étant la charge élémentaire du proton.

L'énergie mise en jeu par interaction électrostatique de l'ion avec le solvant est d'autant plus grande que la constante diélectrique du solvant est élevée.

Le modèle de Born ne correspond pas à la réalité physique des ions en solution de faible rayon, inférieur à 0,1/0,2 nm impliquant qu'un champ électrique intense règne dans son voisinage. La constante diélectrique microscopique autour de l'ion est modifiée.

Ch1-I-5-c / Approche de Gutmann

Des interactions spécifiques liées à la nature chimique du solvant et du soluté entrent aussi en compte, comme par exemple les liaisons hydrogènes qui se forment entre les molécules de solvants protiques et les solutés donneurs de doublets électroniques.

Des interactions de type accepteur-donneur de doublet électronique (acide-base de Lewis) sont mises en jeu. Elles correspondent à la formation de liaisons de coordination entre les

molécules de solvant donneur et soluté accepteur (cation métallique) ou molécule de solvant accepteur et soluté donneur (anion).

Un « bon » solvant doit donc avoir un nombre donneur et accepteur élevé pour solubiliser à la fois le cation et l'anion.

Nombre donneur ND d'après Gutmann [Gut 68] Réaction de la molécule de donneur D avec l'accepteur SbCl_5 dans le dichloro-1,2éthane (référence) $\text{D} + \text{SbCl}_5 \rightarrow (\text{D} \rightarrow \text{SbCl}_5) + \Delta\text{H}^0$ $\text{ND} = -\Delta\text{H}^0$ (Kcal/mol)				Nombre accepteur AN d'après Gutmann [Gut 75] Réaction de la molécule A avec le donneur de référence Et_3PO dans l'hexane (référence) $\text{A} + \text{Et}_3\text{PO} \rightarrow (\text{Et}_3\text{PO} \rightarrow \text{A})$ $\text{AN} = 1000\delta/\delta^0$ δ : déplacement chimique en RMN du ^{31}P δ^0 : déplacement chimique en RMN du ^{31}P pour $\text{A} = \text{SbCl}_5$			
Solvant donneur	ND	μ	ϵ	Solvant accepteur	AN	μ	ϵ
Dichloro-1,2éthane	0	6,2	10,3	n-hexane	0	0	1,9
n-hexane	0	0	1,9	Ether	3,9	4,3	4,3
Tétrachlorure de carbone	0	0	2,2	Tétrahydrofurane	8,0	5,8	7,6
Benzène	0,1	0	2,3	Benzène	8,2	0	2,3
Nitrométhane	2,7	11,9	35,9	Tétrachlorure de carbone	8,6	0	2,2
Nitrobenzène	4,4	13,4	34,8	Diméthoxyéthane	10,2	5,7	7,2
Anhydride acétique	10,5	5,6	6,2	Hexaméthylphosphotriamide	10,6	18,5	29,6
Acétonitrile	14,1	11,5	37,5	Dioxanne	10,8	1,2	2,2
Tétraméthylènesulfone	14,8	16,0	43,1	Acétone	12,5	9,5	20,7
Dioxanne	14,8	1,5	2,2	Pyridine	14,2	7,9	12,4
Acétone	17,0	9,5	20,7	Nitrobenzène	14,8	13,4	34,8
Ether	19,2	4,3	4,3	Dichloro-1,2éthane	6,2	6,2	10,3
Tétrahydrofurane	20,0	5,8	7,6	Acétonitrile	18,3	11,5	37,5
Phosphate tributylque	23,7			Nitrométhane	19,3	11,9	35,9
Diméthoxyéthane	24,0	5,7	7,2	Formamide	39,8	11,2	110
Pyridine	33,1	7,9	12,4	Acide acétique	52,9	5,6	6,2
Ammoniaque	59,0	4,8	22,4	Acide trifluoroacétique	105,3	7,4	8,3
Solvant ayant DN>15 et AN>15							
Carbonate de propylène	15,1	16,7	65,1	Carbonate de propylène	18,3	16,7	65,1
Eau	18,0	6,1	78,4	Eau	54,8	6,1	78,4
Méthanol	19,0	5,7	32,7	Méthanol	41,3	5,7	32,7
N,N-diméthylformamide	26,6	12,9	37,0	N,N-diméthylformamide	16,0	12,9	37,0
Diméthylsulfoxyde	29,8	13,0	46,7	Diméthylsulfoxyde	19,3	13,0	46,7
Ethanol	31,5	5,8	24,5	Ethanol	37,1	5,8	24,5

Tableau 2 : Nombres donneur et accepteur de solvants

Ch1-I-5-d / Approche thermodynamique de dissolution d'un soluté dans un solvant

Lors de la mise en solution d'une substance, plusieurs cas de figure peuvent se présenter :

- La substance est composée de molécules qui se dissolvent par solvation individuelle
- La substance est un composé ionophore : constituée d'espèces ioniques (comme NaCl) qui après dissolution sont solvatées individuellement.
- La substance est constituée de molécules ionogènes, susceptibles de se dissocier sous l'action du solvant en formant des espèces ioniques
- La substance dissoute réagit chimiquement avec des molécules de solvant (solvolyse)

Dans le cas d'un composé ionophore, apportant par dissolution deux ions solvatés A^{z+} et B^{z-} , la solubilité dans le solvant S est caractérisée par le produit des activités des deux ions en solution saturée (produit de solubilité K_s). La solubilité est conditionnée par la somme des enthalpies libres molaires de solvation des deux ions.

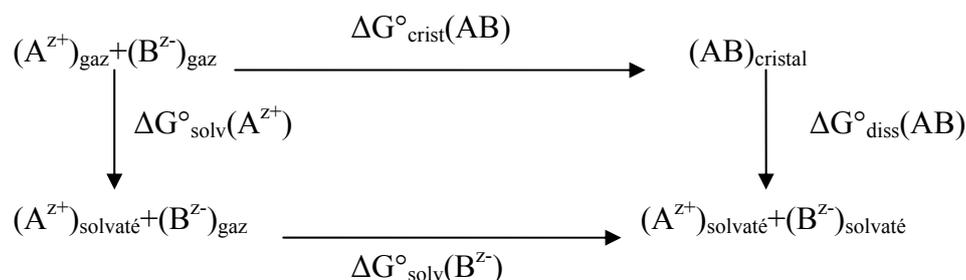


Schéma 1 : Cycle de Born Haber de dissolution d'un soluté

L'enthalpie libre molaire de dissolution d'un sel cristallin est donnée par :

$$\Delta G^{\circ}_{\text{diss}}(AB) = 2,3RT \ln K_s = \Delta G^{\circ}_{\text{solv}}(A^{z+}) + \Delta G^{\circ}_{\text{solv}}(B^{z-}) - \Delta G^{\circ}_{\text{crist}}(AB)$$

$\Delta G^{\circ}_{\text{crist}}(AB)$ représente l'énergie réticulaire du cristal. Pour un sel, la solubilité est élevée si la somme des énergies de solvation des ions est supérieure (en valeur absolue) à l'énergie

réticulaire du cristal, c'est-à-dire $pK_s < 0$. Par exemple, le chlorure d'argent AgCl est très peu soluble dans l'eau à cause de son énergie réticulaire très élevée, ce sel devient soluble dans des solvants aminés (de pouvoir donneur supérieur à l'eau), l'énergie de solvation du cation est ainsi plus importante.

Ch1-I-5-e / Formation de paires d'ion dans les solvants de faible constante diélectrique

Les solvants peu dissociants ne permettent pas de dissoudre complètement le composé ionisé (ionophore) ou ionisable (ionogène) : une partie des ions introduits reste associée sous forme d'agrégats dont les plus simples sont les paires d'ions électriquement neutres. Le phénomène est relié à la faible valeur de la constante diélectrique du solvant. La concentration en ions libres diminue ainsi que la force ionique à cause de la formation d'agrégats. Seuls les ions libres sont responsables de la conduction ionique en solution [**Pop 75**].

Bjerrum a montré que la faible constante diélectrique du solvant entraîne la formation d'agrégats par le biais d'interactions électrostatiques. Deux ions de charges contraires sont soumis dans un milieu de constante diélectrique ϵ à deux sollicitations qui s'opposent :

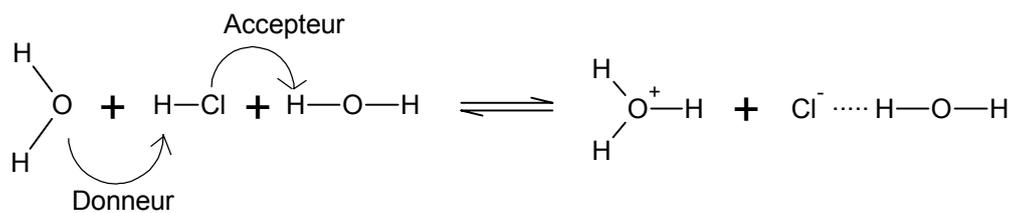
- L'attraction coulombienne ($F = \frac{z^+ z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r}$)
- L'agitation thermique ($E=kT$)

Lorsque l'énergie d'attraction coulombienne est égale à l'énergie d'activation thermique, Bjerrum a défini une distance critique d_c telle que :

$$d_c = \frac{z^2 q^2}{2kT \epsilon \epsilon_0}$$

Une valeur de d_c supérieure à la distance minimale d'approche (somme des rayons des ions solvatés) signifie que l'agitation thermique est plus importante que l'attraction coulombienne : les ions sont considérés comme libres. La fraction des ions se trouvant à une distance d inférieure à d_c est sous l'effet d'une attraction électrostatique plus forte que l'agitation thermique et constitue les ions associés.

Les solvants ayant une forte constante diélectrique réduisent les attractions électrostatiques entre des ions de charges opposées. Ces solvants sont appelés des solvants dissociants. L'aptitude d'un solvant à transformer une liaison covalente d'un ionogène en liaison ionique n'est pas seulement déterminée par la constante diélectrique mais surtout par son pouvoir donneur-accepteur [Kim 00]. Un solvant dissociant n'est pas nécessairement un solvant ionisant. Le pouvoir ionisant d'un solvant dépend de son aptitude à fonctionner comme un donneur/accepteur de paire d'électrons.



Ch1-I-6 / Déplacement de matière dans une phase [Dep 94]

Les forces appliquées sont celles correspondant aux gradients des potentiels électrochimiques des espèces constitutifs du système. La température, la pression et autres paramètres sont constants.

Ch1-I-6-a / Mobilité électrochimique

Dans le cas simple où les gradients sont suffisamment faibles pour que soit applicable l'équation reliant flux et force électrique, la densité du flux de déplacement est donnée par la relation suivante :

$$\vec{J}_{i/r} = -\sum_k L_{ik} g^r \text{ad} \tilde{\mu}_k$$

$\vec{J}_{i/r}$ est la densité du flux de déplacement de l'espèce i par rapport à une référence r en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, L_{ik} sont les coefficients d'entraînement mutuel entre le flux de l'espèce i et les flux des autres espèces constitutives du système, $\tilde{\mu}_k$ est le potentiel électrochimique molaire de l'espèce k en J/mol .

$$\tilde{\mu}_k = \mu_k + z_k F \varphi$$

avec μ_k en J/mol, φ le champ électrique en V et z_k le nombre de charges, en valeur algébrique, portées par l'espèce k.

Dans le cas où le flux de l'espèce mobile par rapport à un solvant s est indépendant des flux des autres espèces ($L_{ik}=0$ sauf pour k=s), il peut s'exprimer par la relation suivante :

$$\vec{J}_{i/s} = -C_i \tilde{u}_i^0 \text{grad} \tilde{\mu}_i$$

avec C_i la concentration de l'espèce i en mol.m⁻³ et \tilde{u}_i^0 la mobilité électrochimique de l'espèce i en m².V⁻¹.s⁻¹ qui correspond à la vitesse limite atteinte par l'espèce i sous l'effet d'une force appliquée unitaire. Sous l'effet d'un champ électrique \vec{E} appliqué entre les électrodes, un ion de charge z_i subit la force $\vec{f}_e = z_i e \vec{E}$ et la force de frottement, due à la viscosité de la solution donnée par la loi de Stokes $\vec{f}_v = 6\pi\eta r_i \vec{V}_i$. Après une période transitoire, la vitesse de l'ion atteint une valeur limite qui correspond à l'équilibre des forces appliquées. La mobilité électrochimique est exprimée alors par $\tilde{u}_i^0 = \frac{z_i e}{6\pi\eta r_i}$.

Ch1-I-6-b / Diffusion chimique pure

La force qui s'exerce sur l'espèce mobile i est due uniquement à un gradient de potentiel chimique de l'espèce i, c'est-à-dire $\text{grad} \varphi = 0$. Cette condition peut être réalisée pour des ions dissous en faible concentration dans un solvant contenant un sel support (un sel dont la concentration est très élevée et qui ne participe pas aux réactions d'électrode), le transport de l'espèce i est dû uniquement à la diffusion.

Dans le cas particulier d'une diffusion sans interaction entre les espèces mobiles, la densité de flux peut s'exprimer par la première loi de Fick :

$$\vec{J}_{i/s} = -D_i^0 \text{grad} C_i \text{ et avec } D_i^0 = \tilde{u}_i^0 RT$$

D_i^0 est le coefficient sans interaction de i dans la phase s en m².s⁻¹.

Ch1-I-6-c / Migration électrique pure

L'espèce i est soumise uniquement à l'action d'un champ électrique :

$$g\vec{r}ad\tilde{\mu}_i = z_i F g\vec{r}ad\varphi$$

La densité de courant transportée par l'espèce i à travers le solvant s dépend de son flux :

$$\vec{i}_{i/s} = z_i F \vec{J}_{i/s}$$

Dans le cas de la migration sans interaction, l'expression de la densité de courant devient :

$$\vec{i}_{i/s} = -C_i \tilde{u}_i^0 z_i^2 F^2 g\vec{r}ad\varphi$$

La conductivité particulière de l'espèce i (sans interaction) est définie par :

$$\sigma_i^0 = C_i \tilde{u}_i^0 z_i^2 F^2$$

La conductivité et le coefficient de diffusion de l'espèce i sont reliés par la relation de Nernst-Einstein lorsque les mécanismes de déplacement par diffusion et migration sont identiques :

$$\sigma_i^0 = \frac{z_i^2 F^2}{RT} C_i D_i^0$$

Ch1-I-7 / Conductivité

Dans le cas de la migration simultanée de plusieurs espèces, la densité de courant totale est égale à la somme des densités de courant particulière, et donc, la conductivité totale (σ en $S.cm^{-1}$) est définie par [Dep 94]:

$$\sigma = \sum_i \sigma_i$$

La conductivité d'un électrolyte doit être assez importante pour minimiser la résistance interne de l'électrolyte et ainsi limiter la chute de tension de la cellule.

Ch1-I-8 / Nombre de transport

Le nombre de transport d'une espèce chargée mobile mesure la contribution de cette espèce au transport du courant dans la phase [Dep 94]. Il est défini par la relation :

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma}$$

Le nombre de transport du cation lithium dans un électrolyte pour accumulateur doit être le plus proche possible de 1 pour limiter la formation de gradients de concentration.

Ch1-I-9 / Stabilité électrochimique, thermique et mécanique

L'électrolyte (solvant et sel de lithium) doit être stable chimiquement pour éviter une réaction directe avec les matériaux d'électrode. Il doit être stable thermiquement dans le temps à la température d'utilisation. Il doit posséder une tenue mécanique suffisante pour éviter un fluage de l'électrolyte et un court circuit des électrodes.

Ch1-I-10 / Modèle de conduction dans les électrolytes

Ch1-I-10-a / Comportement de type Arrhénius

Pour une température de mesure inférieure à la température de fusion des électrolytes polymères, ou en dessous de la température de transition vitreuse pour les verres, la conductivité suit une loi d'Arrhénius :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Avec σ la conductivité en $S.cm^{-1}$, σ_0 le facteur pré-exponentiel en $S.cm^{-1}$, E_a l'énergie d'activation en $J.mol^{-1}$, R la constante des gaz parfaits $R=8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$ et T la température en K.

La variation de la conductivité des électrolytes en fonction de la température est en général représentée par $\log(\sigma)=f(1000/T)$. Il s'agit d'une droite dans le cas des électrolytes polymères pour $T < T_{\text{fusion}}$ ou $T < T_g$. Ces variations linéaires concernent des domaines de température où l'accumulateur à électrolyte polymère est inutilisable.

Ch1-I-10-b / Comportement de type volume libre

Les électrolytes liquides [Sme 80], gels [Cho 97], les sels fondus [Ang 64], les verres [Kaw 86] et polymères (phase amorphe au dessus de la température de transition vitreuse) ont une variation de la conductivité en fonction de la température qui suit la loi de Vogel, Tamman et Fulcher (VTF) [Vog 21], [Tam 26] et [Ful 25] :

$$\sigma = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{E_a}{R(T-T_0)}\right)$$

Avec A le facteur pré exponentiel proportionnel au nombre de porteurs en $S.cm^{-1}.K^{1/2}$, E_a la pseudo énergie d'activation en $J.mol^{-1}$, T_0 la température idéale de transition vitreuse en K, cette température est proche de T_g-50 . Cette loi était initialement proposée pour décrire la dépendance en température de la viscosité de silicates fondus et a ensuite été étendue à tous les déplacements atomiques dont la conductivité ionique.

Cette loi a été redémontrée par Souquet *et al* qui ont déterminé les différents paramètres [Sou 96] :

$$A = \frac{ne^2l}{6} \left(\frac{8}{\pi mk_b} \right)^{1/2}$$

avec $e=1,6 \cdot 10^{-19}$ eV, n la concentration ionique en atome/cm³, l le déplacement de l'espèce ionique en cm, k_b la constante de Boltzman et m la masse de l'ion

$$E_a = \frac{RV_f^*}{\alpha V_0}$$

avec R la constante des gaz parfait, V_f^* le volume libre local nécessaire au déplacement de l'espèce ionique, V_0 le volume critique de l'espèce ionique qui se déplace autour de sa position d'équilibre pour $T=T_0$, α coefficient d'expansion thermique du volume libre.

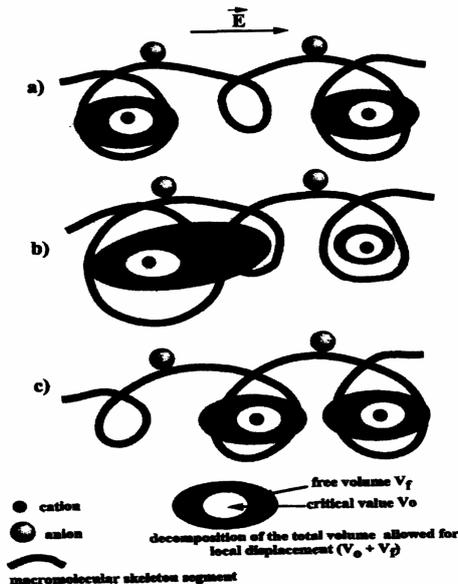


Schéma 2 : Migration du cation par un mécanisme de volume libre [Sou 96]

Le déplacement local d'un cation solvaté se fait en plusieurs étapes comme le décrit le schéma 2, un transfert local de volume libre permet un déplacement du cation jusqu'à un site de solvation voisin sans échange d'énergie (b), le cation se déplace et le volume libre est redistribué (c).

De même le coefficient de diffusion varie en fonction de la température : $D = A\sqrt{T} \exp\left(-\frac{E_a}{R(T - T_0)}\right)$, les paramètres gardant la même signification.

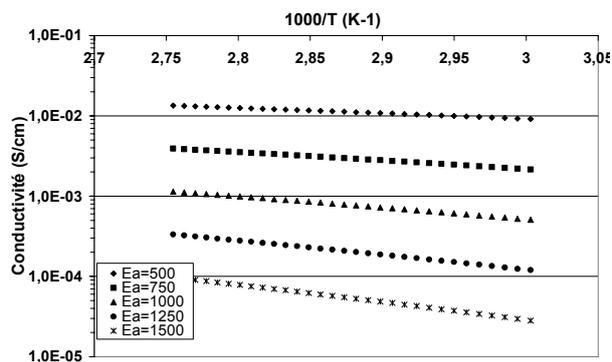


Figure 3a : Influence des valeurs de la pseudo énergie d'activation E_a , $T_0=160\text{K}$, $A=3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}\text{K}^{1/2}$

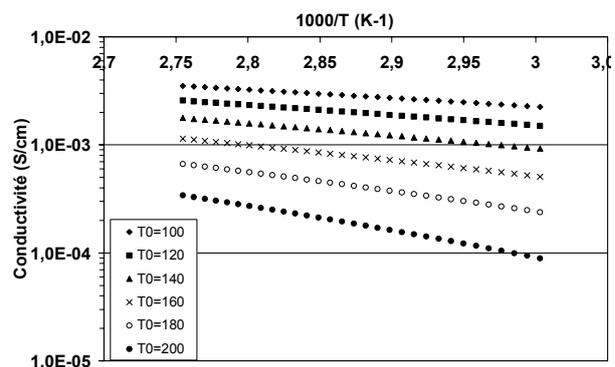


Figure 3b : Influence des valeurs de la température idéale de transition vitreuse, $E_a=1000 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, $A=3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}\text{K}^{1/2}$

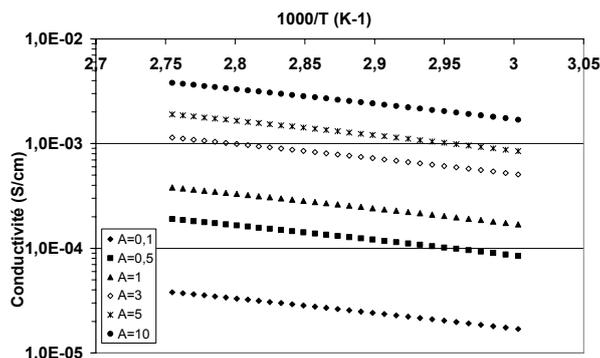


Figure 3c : Influence du facteur pré exponentiel, $E_a=1000 \text{ J.mol}^{-1}$, $T_0=160\text{K}$

Figure 3 : Influence des paramètres VTF sur la conductivité

La figure 3 montre l'influence des trois paramètres de la loi VTF qui gouvernent la conductivité. Les variations de conductivité sont plus sensibles à la température idéale de transition vitreuse et à la pseudo énergie d'activation qu'au facteur pré exponentiel.

Pour avoir des valeurs de conductivité les plus élevées possible, il faut :

- Une pseudo énergie d'activation la plus basse possible
- Une température idéale de transition vitreuse la plus basse possible et donc une température de transition vitreuse de l'électrolyte la plus basse possible
- Un facteur pré exponentiel le plus élevé possible, c'est-à-dire une concentration en ions libres élevée donc une bonne dissociation du sel dans l'électrolyte

Ch1-II / Accumulateur Li-ion : électrolyte liquide et gel

Le besoin en accumulateurs de plus grande densité d'énergie croît de plus en plus. L'accumulateur Li-ion est commercial depuis 1992, il intéresse à la fois les consommateurs et les chercheurs.

Ch1-II-1 / Principe de fonctionnementCh1-II-1-a / Catégories d'accumulateur Li-ion

Les accumulateurs lithium-ion peuvent se diviser en deux catégories :

- Electrolyte liquide : l'électrolyte est un mélange de solvants organiques et d'un sel de lithium. Un séparateur microporeux doit être ajouté pour éviter un court circuit entre les électrodes.
- Electrolyte polymère gel : l'électrolyte est un polymère gonflé par un mélange de solvants et d'un sel de lithium. Le polymère assure la fonction de séparateur.

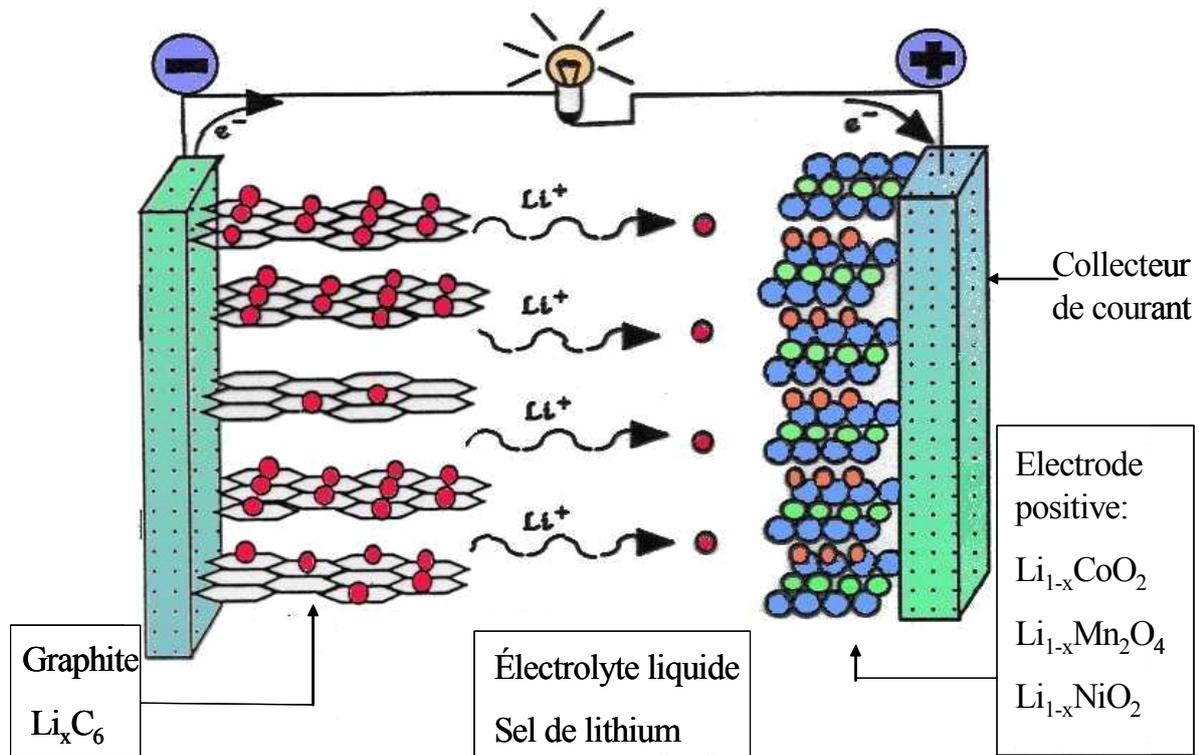
Ch1-II-1-b / Réaction électrochimique

Schéma 3 : Description d'un accumulateur Li-ion

L'électrode négative couramment utilisée est le graphite. Il permet une intercalation réversible du lithium. L'électrode positive des accumulateurs lithium ion est constituée d'un oxyde de métal de transition. Les réactions aux électrodes se déroulant lors de la décharge de l'accumulateur sont les suivantes.

Electrode négative: $\text{Li}_x\text{C}_6 \rightarrow x\text{Li}^+ + xe^- + \text{C}_6$

Electrode positive: $x\text{Li}^+ + xe^- + \text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2 \rightarrow \text{LiCoO}_2$

Equation bilan: $\text{Li}_x\text{C}_6 + \text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2 \rightarrow \text{LiCoO}_2 + \text{C}_6$

Ch1-II-2 / Les solvants organiques utilisés

Le solvant utilisé comme électrolyte liquide dans un accumulateur lithium-ion, doit avoir une forte constante diélectrique ϵ pour dissocier les paires d'ion du sel de lithium et ainsi augmenter le nombre de porteurs de charge réalisant la conduction ionique dans l'électrolyte. La viscosité du solvant doit être la plus faible possible pour optimiser la mobilité des ions. Il doit aussi avoir une large fenêtre de stabilité électrochimique. A l'exception de l'acétonitrile, les solvants à forte constante diélectrique ont aussi une viscosité élevée, c'est pourquoi un mélange de solvants est en général utilisé : l'un présentant une forte constante diélectrique et l'autre ayant une faible viscosité. Le point éclair (flash point) doit être le plus élevé possible, pour des raisons de sécurité.

Les solvants organiques aprotiques comme le dioxolane (DN), le carbonate de propylène (PC), la γ -butyrolactone (γ -BL), le 1,2 diméthoxyéthane (DME), le carbonate d'éthylène (EC), le diméthyl carbonate (DMC), le diéthyl carbonate (DEC), le diéthoxyéthane (DEE) sont les solvants les plus utilisés.

Nom	γ -BL	DME	PC	EC	DMC	DEC	DEE	DN
Formule chimique								
T (°C) ébullition	202-204	85	240	248	91	126	121	78
T (°C) fusion	-43	-58	-49	40	4.6	-43	-74	-95
Densité (g/cm³)	1,13	0,866	1,198	1,322	1,071	0,98	0,842	1,06
Viscosité à 25°C (cP)	1,75	0,455	2,5	1,86 à 40°C	0,59	0,75	0,65	0,58
Constante diélectrique à 25°C	39	7,2	64,4	89,6 à 40°C	3,12	2,82	5,1	6,79

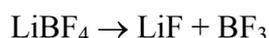
Tableau 3 : Caractéristiques des solvants organiques, [Scr 93]

Ch1-II-3 / Sels de lithium utilisés

Les sels de lithium utilisés dans les électrolytes liquides doivent présenter les qualités suivantes : forte conductivité ionique dans une large gamme de température, stabilité dans le solvant, stabilité thermique, stabilité chimique et électrochimique vis-à-vis des matériaux en contact, faible masse molaire, non-toxicité, absence de dangerosité et faible coût.

Différents sels de lithium peuvent être utilisés dans les électrolytes liquides et gels :

- L'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6) : il présente des conductivités très élevées. Il est thermiquement instable. Le sel peut se décomposer en acide fluorhydrique (HF) en présence d'eau [Aur 96], [Mar 01]. Toutefois il est parfaitement adapté à l'accumulateur lithium-ion.
- L'hexafluoroarsenate de lithium (LiAsF_6) : il présente lui aussi de très bonne conductivité mais il est toxique.
- Le triflate de lithium (LiCF_3SO_3) : il est non toxique et a une excellente stabilité thermique, mais les conductivités sont en général plus faibles et il corrode les collecteurs de courant en aluminium [Kra 97].
- Le trifluorométhyl sulfonyl imidure de lithium (LiTFSI , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) : il présente de très bonnes conductivités, légèrement inférieures à celles de LiPF_6 , et il est non toxique, il a un coût très élevé et corrode les collecteurs de courants en aluminium [Kra 97].
- Le tétrafluoroborate de lithium (LiBF_4) : il a un coût modéré mais est moins conducteur et est difficile à purifier. Comme tous les anions obtenus par une liaison de mode datif, il peut comme LiPF_6 et LiAsF_6 se dismuter selon :



- Le perchlorate de lithium (LiClO_4) : il s'agit d'un sel aux propriétés remarquables qui est peu coûteux, présente une bonne stabilité mais est potentiellement explosif.

De plus, les sels à base de fluor ont un coût de synthèse élevé et sont dangereux pour l'environnement. LiPF_6 est le sel de lithium le plus utilisé dans les accumulateurs lithium-ion.

Ch1-II-4 / Conductivité des électrolytes liquides

La conductivité varie en fonction de la concentration en sel. L'optimum est obtenu en général pour une concentration voisine de 1 mol/L.

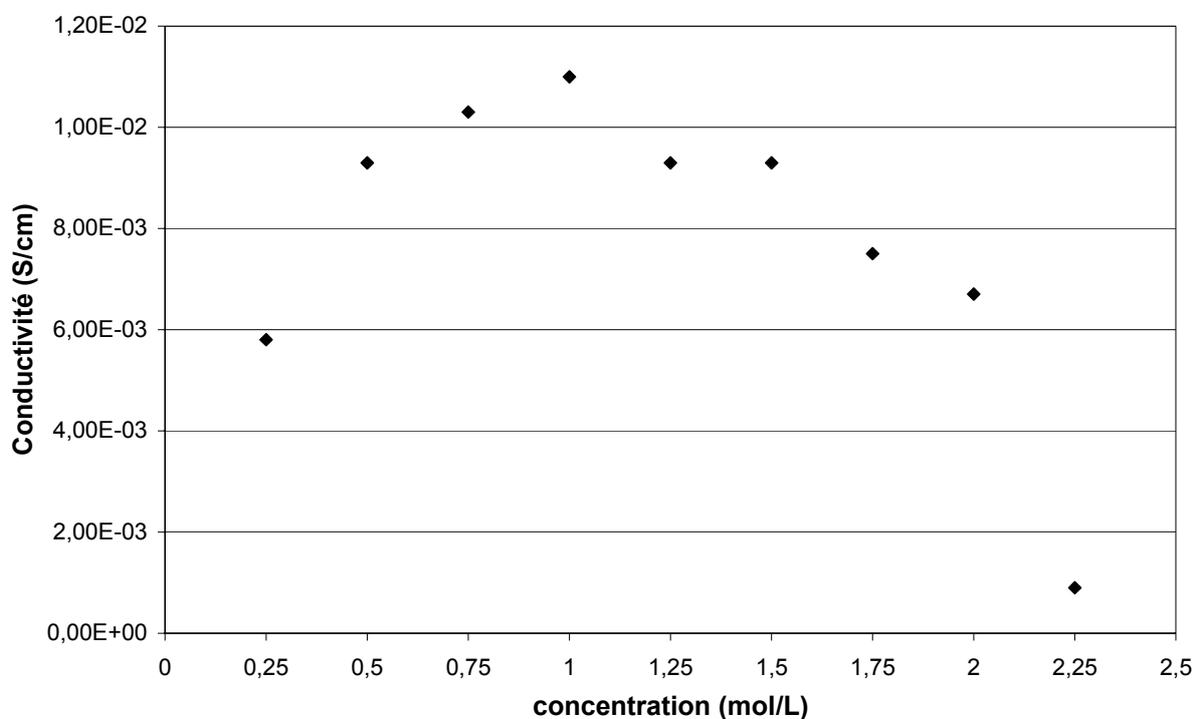


Figure 4 : Variation de la conductivité en fonction de la concentration, électrolyte EC/DMC 1/1 LiPF₆ à T=20°C [Lin 02]

La conductivité dépend du nombre de porteurs de charges : elle augmente lorsque la concentration en sel augmente. Cependant, elle dépend aussi de la mobilité des ions : lorsque la concentration en sel augmente, la viscosité de l'électrolyte augmente, la mobilité diminue et donc la conductivité diminue. Une concentration voisine de 1 mol/L en sel présente le meilleur compromis entre la concentration en porteurs de charges et la viscosité.

Solvant (proportion volumique)	Sel de lithium	Conductivité à 20°C (mS/cm)	Référence
DEC	LiPF ₆	1.9	[Lin 02]
DEC	LiAsF ₆	5	[Scr 93]
PC	LiPF ₆	5.2	[Lin 02]
PC	LiAsF ₆	5.3	[Scr 93]
DMC	LiPF ₆	6.5	[Lin 02]
DMC	LiAsF ₆	11	[Scr 93]
EC	LiPF ₆	6.9	[Lin 02]

EC	LiAsF ₆	7.0	[Scr 93]
EC/PC (1/1)	LiPF ₆	6.6	[Dud 91]
EC/DMC (1/1)	LiPF ₆	11	[Lin 02]
EC/DMC (1/2)	LiPF ₆	10.0	[Guy 93]
EC/DMC (1/2)	LiBF ₄	4.9	[Lin 02]
EC/DMC (1/2)	LiClO ₄	8.4	[Lin 02]
EC/DME (1/2)	LiPF ₆	18.1	[Lin 02]
PC/DEC (1/1)	LiPF ₆	6.0	[Jow 03]
PC/DEC (1/1)	LiBF ₄	2.0	[Jow 03]
EC/DEC (1/1)	LiPF ₆	7.0	[Lin 02]
EC/DEC (1/2)	LiPF ₆	7.0	[Lin 02]
EC/DEC (1/2)	LiBF ₄	3.2	[Lin 02]
EC/DEC (1/2)	LiClO ₄	5.2	[Lin 02]
EC/PC/DMC (1/1/3)	LiPF ₆	10.6	[Lin 02]
EC/DMC/DEC (1/1/1)	LiPF ₆	10	[Sal 98]

Tableau 4 : Conductivités de différents électrolytes liquides (concentration en sel : 1 mol/L)

Dans un solvant donné, le sel LiPF₆ est un des sels qui présente les meilleures conductivités. Les conductivités des électrolytes sont améliorées lorsqu'un mélange de solvants est utilisé, pour obtenir un bon compromis entre viscosité et constante diélectrique.

Ch1-III / Accumulateur lithium polymère

Ch1-III-1 / Principe

En marge du développement des accumulateurs Li-ion, des efforts sont faits pour développer des accumulateurs avec une électrode négative en lithium métal. Les principaux problèmes à résoudre sont les coûts et des conductivités trop faibles à basse température.

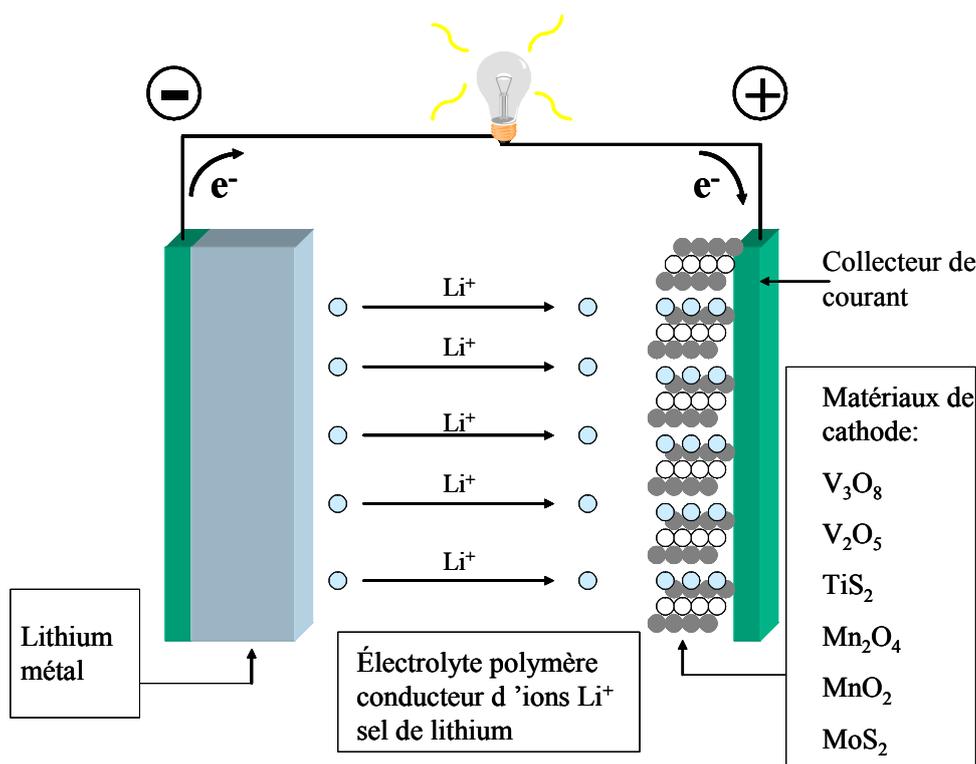


Schéma 4 : Description d'un accumulateur Lithium polymère

Lorsque le polymère dissout directement le sel de lithium sans ajout supplémentaire de solvants, l'électrolyte est appelé électrolyte polymère sec. Dans ce cas l'électrode négative utilisée peut être du lithium métal. L'électrode positive est aussi un matériau d'insertion du lithium composé d'un oxyde d'un métal de transition. Les réactions aux électrodes se déroulant lors de la décharge de l'accumulateur sont les suivantes.

Electrode négative: $4\text{Li} \rightarrow 4\text{Li}^+ + 4\text{e}^-$

Electrode positive: $4\text{Li}^+ + 4\text{e}^- + \text{LiV}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{Li}_5\text{V}_3\text{O}_8$

Equation bilan: $4\text{Li} + \text{LiV}_3\text{O}_8 \rightarrow \text{Li}_5\text{V}_3\text{O}_8$

Ch1-III-2 / Avantages/inconvénients et applications

L'utilisation d'une électrode négative en lithium métal est très attractive car il possède une forte capacité massique 3,86 Ah/g. Cette électrode ne peut pas être utilisée, durablement, pour les systèmes utilisant des solvants car on observe la formation de dendrites qui entraînent à terme des courts-circuits. Néanmoins certains systèmes primaires à négative de lithium fonctionnent parfaitement : la société israélienne TADIRAN avait démontré la sécurité de

batteries au lithium métal et à électrolyte liquide, mais présentant une énergie spécifique de 120 Wh/kg. L'utilisation d'un électrolyte polymère peut limiter la formation de ces dendrites. L'absence de liquide dans l'électrolyte élimine les risques de fuite et d'inflammabilité. Le système est plus sûr qu'un accumulateur Li-ion. La mise en forme de films minces est aussi facilitée. L'utilisation d'un électrolyte polymère permet une diminution de l'épaisseur et du poids de l'accumulateur et donc une plus grande densité d'énergie volumique et massique. Cependant, les conductivités des électrolytes polymères sont plus faibles que celles des électrolytes polymères gels et des ensembles électrolytes liquides + séparateur, surtout à basse température.

Ch1-III-3 / Les solvants polymères

Ch1-III-3-a / Historique

Les polymères ont été rapidement adoptés par les électrochimistes en tant que moyen de transport ionique plastique et flexible. Wright [**Wri 75**] mesure une conductivité ionique de 10^{-7} S/cm dans un complexe POE (Polyoxyéthylène)/NaSCN à température ambiante. Armand propose l'utilisation des polymères comme électrolytes solides pour des accumulateurs au lithium en 1978 [**Arm 78**]. Actuellement, les chercheurs travaillent sur la synthèse de nouveaux sels de lithium et de polymères pour améliorer les performances des électrolytes polymères.

Les meilleures conductivités atteintes sont de l'ordre de 10^{-3} S/cm au dessus de la température de fusion dans des polymères à base de POE. Il existe trois voies pour augmenter la conductivité d'un polymère :

- Augmenter la flexibilité de la chaîne (température de transition vitreuse basse).
- supprimer la cristallisation des chaînes du polymère pour augmenter leur mobilité.
- augmenter le nombre de porteurs de charges.

La cristallisation peut-être supprimée de différentes manières :

- par réticulation : l'élaboration de réseaux tridimensionnels permet d'obtenir des polymères faiblement cristallins présentant des propriétés mécaniques intéressantes. Ainsi des copolymères statistiques poly[(oxyéthylène)-stat-(allyl glycidyl éther)]

permettent d'obtenir de très bonnes performances en conductivité dès la température ambiante [All 95]. L'optimum de conductivité est obtenu pour O/Li=14 avec 1.10^{-4} S/cm à 32°C. Du fait de la flexibilité de la chaîne polysiloxane, la réticulation de polysiloxane ayant des motifs pendants poly(oxyéthylène) permet d'obtenir des conductivités élevées avec $1.3.10^{-4}$ S/cm à 25°C [Zha 03], [Zha 04]. Les propriétés mécaniques de ces réseaux restent cependant faibles. Des copolymères oxyde d'éthylène, oxyde de propylène possédant des fonctions réticulables acryloyles ont été étudiés [Nis 99]. Des réseaux totalement amorphes peuvent ainsi être obtenus.

- par copolymérisation : Killis *et al* ont mesuré une conductivité de $5 \cdot 10^{-5}$ S/cm à 25°C pour un copolymère à bloc POE/PPO réticulé [Kill 84].
- par formation de polymères en peignes : Dans ces copolymères, deux grandes familles peuvent se distinguer : les copolymères à squelette flexible, et les copolymères à squelette rigide. Hall *et al* ont greffé des chaînes POE à un polysiloxane et ont mesuré une conductivité de $2 \cdot 10^{-4}$ S/cm à 25°C [Hal 86]. Depuis de nombreux travaux se sont intéressés aux polysiloxanes ayant des fonctions pendants poly(oxyéthylène) en tant qu'électrolyte [Sis 02], [Zho 93], [Hoo 02]. La structure polyphosphazène a également été largement utilisée comme chaîne principale intégrant des motifs pendants poly(oxyéthylène) [All 94], [All 96] [All 98]. L'utilisation d'un squelette souple permet d'augmenter la mobilité de la chaîne polymère, les motifs OE apportant leur pouvoir de solvation. Un squelette polymère rigide, quant à lui, permet d'obtenir des polymères présentant de bonnes propriétés mécaniques. Des copolymères peignes présentant une structure rigide polyimide et des séquences pendants poly(oxyéthylène) ont été étudiés par Meador *et al* [Mea 03]. Dans le même ordre d'idée des copolymères à squelette polystyrène et motifs pendants poly(oxyéthylène) ont été étudiés [Wan 03]. Ces matériaux présentent une micro-séparation de phase qui permet d'assurer les propriétés mécaniques des électrolytes. De bonnes conductivités à température ambiante sont obtenues même si celles-ci restent légèrement inférieures à celle d'un complexe équivalent de POE à haute température.
- par mélange de polymères : Le mélange de deux polymères étant aisé de nombreux travaux ont porté sur ces matériaux. Il faut cependant faire très attention au problème de séparation de phase, car peu de polymères sont compatibles. Des réseaux

poly(oxyéthylène-co-oxypropylène) ont ainsi été mélangés à du POE de haute masse molaire [WEN 04]. L'incorporation du réseau permet de diminuer la cristallinité du POE de haute masse. Une légère augmentation de conductivité, due à l'incorporation du réseau, est observée en dessous de 50°C L'incorporation de motifs oxypropylène, moins solvatants, entraîne cependant une diminution des conductivités à haute température. L'incorporation d'un réseau apporte un plus en terme de tenue mécanique à haute température, une bonne stabilité dimensionnelle étant obtenue à 80°C. Des mélanges POE de haute masse molaire et Polyfluorure de vinylidène, PVdF, ont été caractérisés. Ce mélange permet d'avoir des propriétés mécaniques améliorées par addition de PVdF ; le PVdF permet également de réduire la cristallinité de la partie POE [Zha 05]. Des mélanges POE, résine phénolique ont été élaborés [Kuo 01], [Chu 04]. Le mélange semble compatible et cela du fait des interactions par liaisons hydrogène entre les fonctions hydroxyle et les fonctions éthers du POE. Les meilleures conductivités sont obtenues pour 10% de résine phénolique. L'utilisation de mélange de polymère permet d'avoir des fonctionnalités supplémentaires comme des fonctions permettant de réduire la mobilité des anions [Tao 05]. Un mélange d'un POE et un polymère boroxine permet ainsi d'augmenter la mobilité cationique.

- par ajout de composés inorganiques ou de plastifiants. De nombreux travaux « reportent » une amélioration notable des conductivités lors de l'addition de charges. Les meilleures performances sont obtenues avec l'utilisation d'Al₂O₃ [Mar 00], [Wie 98], [Jay 02], [Mar 00b] et de TiO₂ [Bes 01], [Cro 99], [Chu 01], les performances avec SiO₂ étant moindres [Cap 99], [Swi 01]. Une nette amélioration des propriétés mécaniques, augmentation d'un facteur 100 du module de conservation, peut être obtenue en utilisant des charges de cellulose [Azi 04]. L'addition de plastifiants permet d'augmenter la conductivité en réduisant la viscosité du milieu [Cha 04b], [Ede 05]. Cette ajout s'accompagne souvent d'une perte de propriétés mécaniques.

Le nombre de porteurs de charge peut-être augmenté :

- par l'utilisation de sel hautement dissociable : le sel de lithium doit avoir une faible énergie réticulaire, un anion volumineux ; Geiculescu *et al* ont mesuré une conductivité de $4 \cdot 10^{-3}$ S/cm à 90°C pour un complexe POE/LiTFSI O/Li=10 [Gei 02].

- par augmentation de la concentration en sel : Angell *et al* et Watanabe *et al* ont développé le concept de « polymer-in-salt », des conductivités de $1 \cdot 10^{-3}$ S/cm sont atteintes à 25°C [Ang 93], [Wat 93] mais au détriment de la tenue mécanique.

Ch1-III-3-b / Mécanisme de conduction dans la phase cristalline

Le déplacement du cation se fait à l'intérieur d'une enveloppe hélicoïdale constituée par la chaîne macromoléculaire du polymère. Il s'agit d'une conformation d'énergie minimale dans laquelle les doublets libres des atomes d'oxygène sont à l'intérieur du tunnel. Le déplacement du cation s'effectuant par un processus progressif de solvation désolvation par les atomes d'oxygène. Ce processus est thermiquement activé et correspond à un modèle d'Arrhénius (Ch 1 I-1-10-a).

Ch1-III-3-c / Mécanisme de conduction dans la phase amorphe

Il n'y a pas d'ordre à longue distance. La configuration autour du cation change à chaque instant tout en formant une coquille de solvation autour de lui. La conduction se fait par un processus d'association dissociation dû aux mouvements locaux de plusieurs segments de la chaîne polymère. Ce n'est pas un transport activé mais assisté.

Armand *et al* ont transposé le modèle Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) pour rendre compte de l'évolution de la conductivité, en phase amorphe, de complexes POE/ sels alcalins [Arm 78]. De nombreux chercheurs ont depuis proposé des modélisations de la conduction ionique en milieu polymère solvantant [Che 82], [Rat 89], [Wat 87], [Ang 83], [Tor 88], [Cam 89], [Tom 86], [Bru 89], [Xie 93].

Ch1-III-4 / Comparatif conductivité/nombre de transport

Sel de lithium	Polymère	O/Li	σ (S/cm) à 90°C	Référence
Sans sel	POE Mw=6 10^3	Sans sel	$8,1 \cdot 10^{-7}$	[Jai 02]
LiClO ₄	POE	O/Li=40	$4,0 \cdot 10^{-4}$	[Rob 86]
LiTFSI	POE Mw=4 10^6	O/Li=10	$4,0 \cdot 10^{-3}$	[Gei 02]
LiTFSI	POE Mw=4 10^6	O/Li=30	$1,0 \cdot 10^{-3}$	[Gei 02]
LiCF ₃ SO ₃	POE Mw=5 10^6	O/Li=9	$4,0 \cdot 10^{-4}$	[Dis 03]
CF ₃ SO ₂ N(Li)SO ₂ (CF ₂) ₄ SO ₂ (Li)NSO ₂ CF ₃	POE Mw=4 10^6	O/Li=30	$7,0 \cdot 10^{-4}$	[Gei 02]
[Li(SO ₂ NSO ₂ OC ₆ H ₄ C(CF ₃) ₂ C ₆ H ₄ O)] _n	POE Mw=9 10^6	O/Li=20	$2,4 \cdot 10^{-4}$	[Nie 02]
LiN(SO ₂ CF ₂ CF ₃) ₂	POE Mw=4 10^5	O/Li=16	$2,0 \cdot 10^{-3}$	[Kim 03]
LiAl(O(CH ₂ CH ₂ O) _{7,2} CH ₃) ₂ (N(SO ₂ CF ₃) ₂) ₂	POE	O/Li=20	$1,3 \cdot 10^{-3}$	[Fuj 03]

LiClO₄	copolymère OE/ECl	O/Li=6	1,5 10 ⁻⁴	[Sil 97]
LiClO₄	terpolymère	O/Li=9	1,5 10 ⁻⁴	[Sil 97]
LiClO₄	POE avec des chaînes trioxyéthylène	O/Li=20	1,0 10 ⁻³	[Ike 00]
LiTFSI	P(OE-AGE)	O/Li=12	1,5 10 ⁻³	[All 95]
LiTFSI	POE greffé sur borate	O/Li=10	1,0 10 ⁻³	[Aih 03]
LiTFSI	Triblock PE/POE/PE	O/Li=20	5,0 10 ⁻⁴	[Jan 02]
LiTFSI	Polyéthers agrégés	O/Li=20	8,5 10 ⁻⁴	[Jan 01]
LiTFSI	Réseau P(OE/PO)	O/Li=25	8,0 10 ⁻⁴	[Wat 01]
LiTFSI	POE +poly[bis(triéthylène glycol)benzoate] 20/80	O/Li=30	1,0 10 ⁻³	[Wen 00]
LiAsF₆	POE/PPO	O/Li=16	3,2 10 ⁻⁴	[And 95]

Tableau 5 : Comparaison des conductivités de différents électrolytes polymères
 ECl=épichlorhydrine, AGE=allyl glycidyl éther, PO=oxyde de propylène, OE=oxyde d'éthylène, PE=polyéthylène

Dans le POE, les meilleures conductivités ont été obtenues avec LiTFSI. D'autres sels fluorés présentent des conductivités élevées. Les différentes matrices polymères à base d'oxyéthylène ont des conductivités similaires. Notons toutefois que les meilleures conductivités pour des polymères totalement réticulés ont été obtenues avec des copolymères OE-AGE, préparés par voie anionique [All 95].

Un des intérêts d'un copolymère tel que le poly(oxyéthylène-co-épichlorhydrine) de type statistique est de casser l'ordre à longue distance et, ce faisant, de diminuer le taux de cristallinité et la température de fusion de l'électrolyte.

Sel de lithium	Type de matrice polymère	Concentration	Nombre de transport cationique	Référence
LiTFSI	Polyéther réticulé	O/Li=10	0,05	[Aih 01]
LiTFSI	Polyéther réticulé	O/Li=20	0,11	[Aih 01]
LiTFSI	Polyéther réticulé	O/Li=30	0,12	[Aih 01]
LiTFSI	Réseau P(OE/PO)	O/Li=25	0,18	[Wat 01]
LiTFSI	Electrolyte polymère gel	5 wt%	0,08 à 30°C	[Kro 99]
LiTFSI	POE méthacrylate + PEG borate ester	O/Li=24	0,11 à 60°C	[Kat 04]
LiTFSI	POE	O/Li=8	0,09 à 80°C	[Wen 00]
LiTFSI	POE greffé sur borate	O/Li=10	0,15	[Aih 03]

LiClO ₄	POE réticulé	O/Li=14	0,2 à 80°C	[All 97]
LiClO ₄	POE méthacrylate + PEG borate ester	O/Li=24	0,24 à 60°C	[Kat 04]
LiCF ₃ SO ₃	POE réticulé	O/Li=18	0,4 à 80°C	[All 97]
LiCF ₃ SO ₃	POE méthacrylate + PEG borate ester	O/Li=24	0,34 à 60°C	[Kat 04]

Tableau 6 : Comparaison des nombres de transport cationique d'électrolyte polymère

Il existe plusieurs techniques pour déterminer le nombre de transport cationique dans un électrolyte : mesure des coefficients de diffusion par RMN à gradient de champ pulsé [Gor 86], utilisation de traceur [Cha 83], mesure d'impédance [Soe 82], méthode de Tubandt [Lev 83], pile de concentration [Fer 98], expérience de polarisation [Wat 88]. Le nombre de transport cationique dépend de la technique utilisée [Fri 93] : le nombre de transport cationique de l'électrolyte liquide PC LiClO₄ 1 mol/L avec de la silice dispersée est de 0,15, 0,17, 0,25 et 0,30 suivant les techniques utilisées. Toutes ces méthodes ne sont pas facilement transposables à l'étude d'électrolytes polymères solides. La technique de mesure du nombre de transport cationique la plus répandue pour les électrolytes polymères solides est celle de Bruce *et al* [Bru 87] (Ch5-III-3-a).

Le LiTFSI est l'un des sels de lithium ayant le nombre de transport cationique le plus faible dans une matrice polymère à cause de la grande mobilité de son anion. Cela peut paraître surprenant en raison de son caractère volumineux, mais pourrait s'expliquer par sa grande flexibilité [Arn 96].

Ch1-III-5 / Les polyélectrolytes ou ionomères

Ch1-III-5-a / Définition

Un polyélectrolyte est un homopolymère porteur de fonctions ioniques. Il existe des polyélectrolytes anioniques, la chaîne portant des anions, cationiques, la chaîne portant des cations et ampholytes, anions et cations étant liés par liaisons covalentes aux chaînes polymères. Un ionomère est un polyélectrolyte particulier. C'est un copolymère qui contient des motifs constitutifs non ioniques, et des motifs ioniques. Les groupes ioniques représentent environ 15% du polymère, c'est par exemple le cas du poly(éthylène-co-acide méthacrylique). Ce polymère est un sel de sodium ou de zinc (qui fournit les ions de copolymères dérivés de l'acide méthacrylique et de l'éthylène).

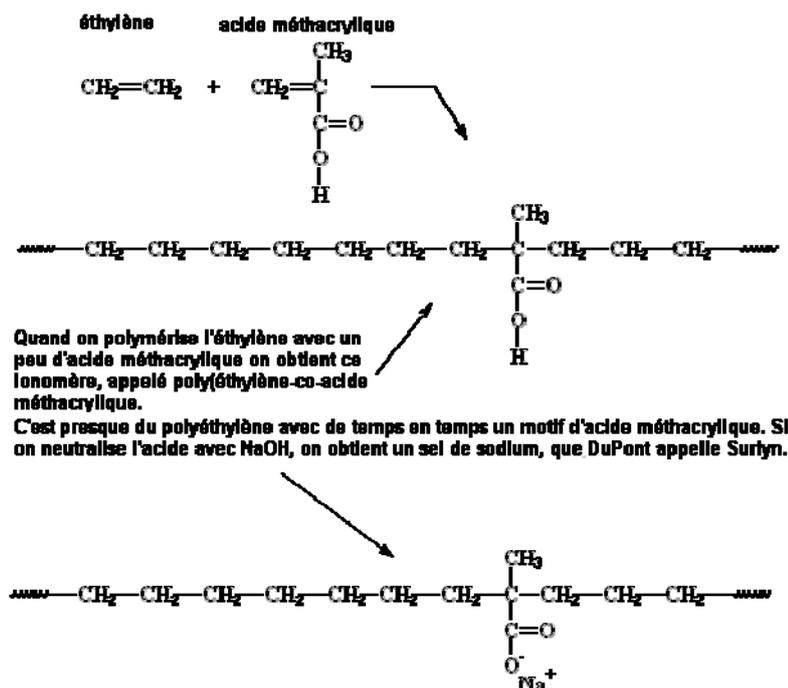


Schéma 5 : Exemple de ionomères [net 1]

Ch1-III-5-b / Comparaison des conductivités de différents polyélectrolytes

Polymère	Anion greffé	Concentration	Conductivité à 60°C	Référence
Polyoxyéthylène polyuréthane sulfoné	$\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---SO}_3^- \text{Na}^+$	O/Na=20	$1,0 \cdot 10^{-5}$	[Xu 95]
Poly(sodium 2-[méthacrylyl oligo(oxyéthylène)] éthylsulfonate)	$\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---SO}_3^- \text{Na}^+$	O/Na=14	$5,0 \cdot 10^{-5}$	[Xu 95]
Poly(oxyéthylène méthoxy acrylate-co-lithium 1,1,2-trifluorobutanesulfonate acrylate)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CHF} \\ \\ \text{CF}_2 \\ \\ \text{SO}_3^- \text{Li}^+ \end{array}$	O/Li=15	$6,0 \cdot 10^{-5}$	[Cow 99]

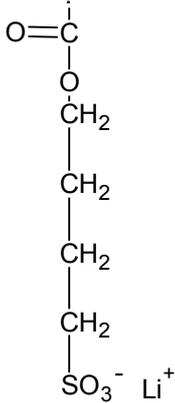
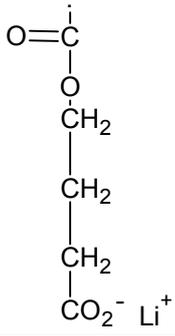
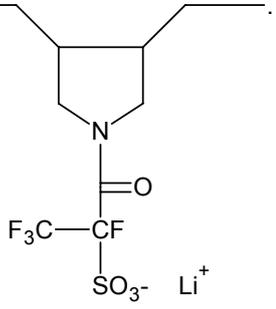
Poly(oxyéthylène méthoxy acrylate-co-lithium 1-butanesulfonate acrylate)		O/Li=15	1,0 10 ⁻⁵	[Cow 99]
Poly(oxyéthylène méthoxy acrylate-co-lithium butyric acrylate)		O/Li=15	1,0 10 ⁻⁸	[Cow 99]
Poly(amide 12-graft-oxyde d'éthylène)	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^- \text{Li}^+$	O/Li=18	6,0 10 ⁻⁶	
Polyéther perfluoré		O/Li=16	4,0 10 ⁻⁵	[Ben 95]

Tableau 7 : Conductivité de polyélectrolytes

Les polyélectrolytes présentant les meilleures conductivités ont des anions greffés à squelette perfluoré. En effet les fluors exercent un effet électro-attracteur qui diminue la basicité de l'anion et favorise sa stabilité en milieu aprotique. Ils sont en revanche coûteux et présentent un risque pour l'environnement. Sylla [Syl 92] avait montré que même dans les électrolytes unipolaires cationiques, la contribution de la conduction par saut est négligeable. Les conductivités des polyélectrolytes sont beaucoup plus faibles que celles d'un sel dissous dans un polymère : du fait de l'anion fixé sur le squelette du polymère, la contribution anionique à la conductivité est perdue. Il semble toutefois que la chute de conductivité excède la perte de la contribution anionique, mais il n'y a pas vraiment d'étude fondamentale sur ces types

d'électrolyte polymère. La synthèse de polyélectrolytes ou ionomères à chaîne solvatante et anion perfluorosulfonée est difficile. Les voies de synthèse pour greffer des anions fortement délocalisés sur un polymère sont compliquées, la variété des polyélectrolytes est donc limitée par les voies de synthèse.

Ch2 : Etude des électrolytes liquide et solide de référence

Un sel de lithium peut-être utilisé soit en électrolyte liquide ou électrolyte gélifié (pile au lithium et accumulateur lithium-ion) soit en électrolyte polymère (accumulateur lithium-polymère) selon ses propriétés électrochimiques. Par exemple, il doit avoir une stabilité électrochimique en réduction plus importante pour une utilisation en électrolyte polymère qui fonctionne avec une négative de lithium métal. Pour l'application accumulateur lithium-ion, une stabilité plus importante du sel est demandée en oxydation car le potentiel de l'électrode utilisée est plus élevé.

Le meilleur sel actuel, pour une utilisation en électrolyte liquide d'accumulateur lithium-ion est LiPF_6 . Il présente les meilleures performances vis à vis d'une électrode négative en graphite mais il possède également des désavantages. Ainsi il peut se dégrader pour former de l'acide fluorhydrique HF, son coût est relativement élevé, il peut poser des problèmes environnementaux lors de sa synthèse et de son recyclage à cause de la présence de fluor, il est instable vis-à-vis du lithium métal et ne peut donc pas être utilisé dans les électrolytes solides.

En milieu solide, le meilleur candidat est le LiTFSI qui a, d'une part, une très bonne stabilité thermique et électrochimique et, d'autre part, une bonne conductivité. Mais, il a un nombre de transport cationique faible et il corrode les collecteurs de courant en aluminium et ne peut donc pas être utilisé en milieu liquide. De ce fait, les marchés actuels lui sont fermés ce qui contribue à le rendre coûteux. Le solvant polymère le plus communément utilisé dans les électrolytes solides est le POE ou un polyéther contenant une forte proportion de motifs oxyéthylène : les doublets non liant des oxygènes sont déterminants dans la solvation des cations lithium et donc pour la dissolution des sels ; ils interviennent dans le mécanisme de conduction ionique.

Pour les électrolytes liquides ou gélifiés, le solvant utilisé est souvent un mélange équimolaire de carbonate d'éthylène et de diméthyl carbonate : EC/DMC (1/1). Ce mélange associe un solvant à forte constante diélectrique et de viscosité élevée, l'EC et un solvant à faible constante diélectrique et de faible viscosité, le DMC. Le mélange EC/DMC

permet d'obtenir un bon compromis entre ces deux paramètres antagonistes pour la conductivité.

Pour les électrolytes polymères, le polymère le plus utilisé est le POE de haute masse molaire moyenne en nombre, l'optimum de conductivité étant atteint pour des concentrations en LiTFSI voisines de O/Li=10. Toutefois, les fabricants de batteries opteraient généralement pour des concentrations en sel plus faibles, voisines de O/Li=30, qui présentent un bon compromis coût/performances.

Notre étude sur les électrolytes liquides portant sur une large plage de concentration en sel, celle sur les électrolytes solides utilisant un POE de masse molaire moyenne en nombre 300 000 g/mol et de faibles concentrations en sel (O/Li=120), nous avons préféré mener une étude sur des électrolytes de référence plutôt que d'utiliser les valeurs existantes dans la littérature, qui auraient été mal adaptées.

Ch2-I / Conductivité de l'électrolyte liquide

L'électrolyte de référence utilisé est le LiPF_6 dans un mélange équimolaire EC/DMC (1/1).

Ch2-I-1 / Etude de l'électrolyte de référence

La conductivité en fonction de la concentration en sel a été étudiée pour différentes températures.

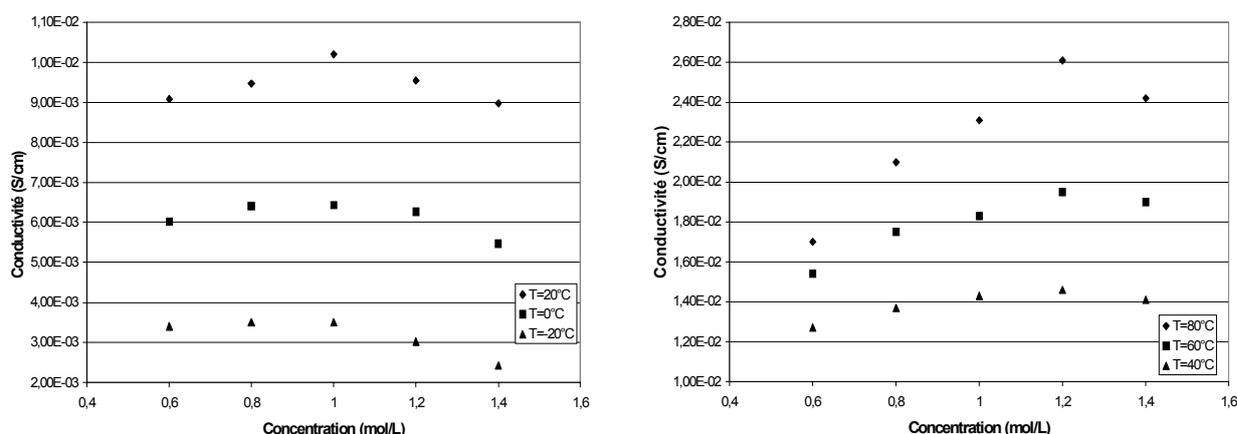


Figure 5 : Isotherme de conductivité en fonction de la concentration en LiPF_6 dans EC/DMC (1/1)

Les valeurs de conductivité mesurées à 20°C sont identiques à celles données par Linden *et al* [Lin 02] et Martinent [Mar 01]. L'optimum de conductivité de l'électrolyte liquide LiPF₆ dans EC/DMC (1/1) se décale vers les plus fortes concentrations lorsque la température augmente. Les optima de conductivité sont atteints pour une concentration de 0,8 mol/L à T=-20°C, avec $3,5 \cdot 10^{-3}$ S/cm, pour une concentration de 1 mol/L à T=20°C, avec $1,0 \cdot 10^{-2}$ S/cm et pour une concentration de 1,2 mol/L à T=80°C, avec $2,6 \cdot 10^{-2}$ S/cm.

La conductivité dépend du nombre de porteurs de charge et de la viscosité de l'électrolyte. Lorsque la concentration en LiPF₆ augmente, la conductivité doit augmenter du fait d'une augmentation du nombre de porteurs de charge. Cependant, la viscosité de l'électrolyte augmente et donc la mobilité des espèces diminue. Une augmentation de la concentration en sel dans un électrolyte provoque donc deux effets antagonistes, c'est pourquoi un optimum est observé. De plus, l'état de dissociation n'est pas constant avec la concentration en sel, une augmentation de la concentration entraînant, dans la gamme de concentration étudiée, une diminution de la dissociation, ce qui a un effet négatif sur la conductivité. Cet optimum se décale vers des concentrations en sel plus élevées lorsque la température augmente car l'effet augmentation de viscosité de l'électrolyte avec la concentration en sel a moins d'incidence à haute température.

Ch2-I-2 / Modélisation

Une modélisation VTF des mesures de conductivité des électrolytes LiPF₆ dans EC/DMC (1/1) pour différentes concentrations en sel a été effectuée en fonction de la température.

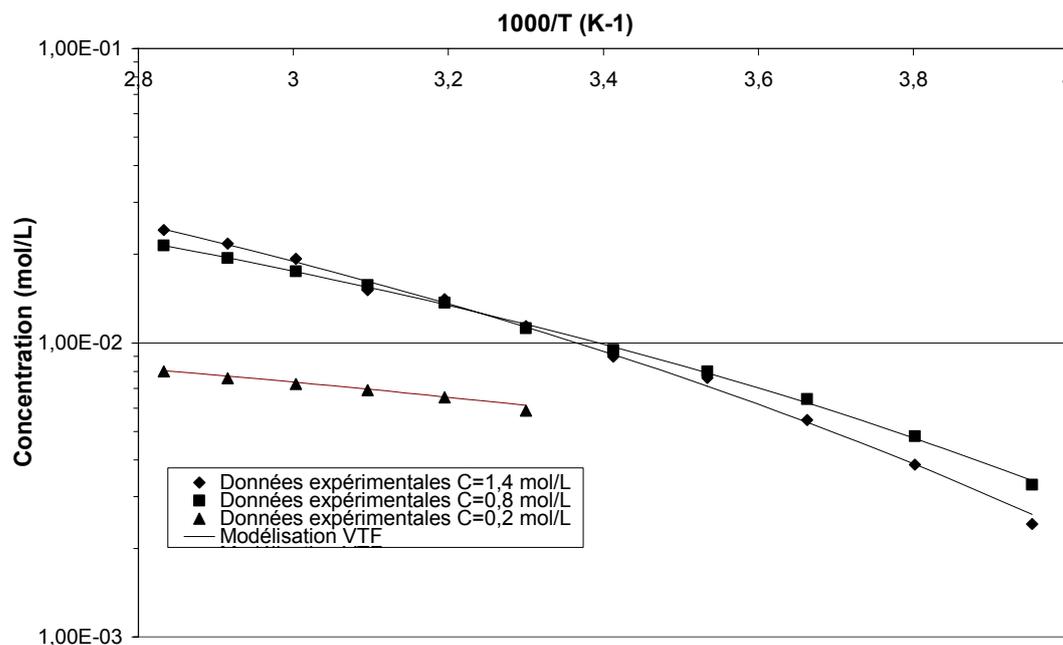


Figure 6 : Mesure de conductivité en fonction de la température pour différentes concentrations en LiPF₆ dans EC/DMC (1/1) et modélisation VTF

La figure 6 présente les points expérimentaux et les courbes modélisées.

Electrolyte	Equation VTF $\sigma = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{E_a}{R(T - T_0)}\right)$
LiPF ₆ 0,2 mol/L EC/DMC (1/1)	$\sigma = \frac{0,4}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{1542}{R(T - 105)}\right)$
LiPF ₆ 0,4 mol/L EC/DMC (1/1)	$\sigma = \frac{0,8}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{1720}{R(T - 184)}\right)$
LiPF ₆ 0,6 mol/L EC/DMC (1/1)	$\sigma = \frac{1,1}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{1738}{R(T - 186)}\right)$
LiPF ₆ 0,8 mol/L EC/DMC (1/1)	$\sigma = \frac{3,8}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{3957}{R(T - 141)}\right)$
LiPF ₆ 1 mol/L EC/DMC (1/1)	$\sigma = \frac{3,6}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{3625}{R(T - 149)}\right)$
LiPF ₆ 1,2 mol/L EC/DMC (1/1)	$\sigma = \frac{5,3}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{4082}{R(T - 150)}\right)$
LiPF ₆ 1,4 mol/L EC/DMC (1/1)	$\sigma = \frac{7,7}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{5121}{R(T - 135)}\right)$

Tableau 8 : Equations paramétriques des courbes de conductivité des électrolytes LiPF₆ dans EC/DMC (1/1)

Globalement, la valeur du facteur pré-exponentiel de la modélisation VTF des courbes de conductivité augmente lorsque la concentration en sel augmente, le paramètre A est proportionnel au nombre d'atomes qui se déplacent.

La valeur de la pseudo énergie d'activation augmente avec la concentration en sel. Pour une concentration de 0,2 mol/L, la valeur de la pseudo énergie est de 1542 J/mol (0,016 eV); pour une concentration de 1,4 mol/L, la valeur de la pseudo énergie d'activation est de 5121 J/mol (0,053 eV). V_f^* le volume libre local nécessaire au déplacement de l'espèce ionique augmente lorsque la concentration augmente : il faut un plus grand volume libre pour permettre le déplacement d'un plus grand nombre d'espèces ioniques. Ces valeurs sont cohérentes avec celles trouvées par Belières et al [Bel 03] qui ont déterminé une valeur de pseudo énergie d'activation de 0,058 eV pour un électrolyte liquide EC/PC (1/1) LiTFSI 1 mol/L et par celles trouvées par Martinet [Mar 01] qui a déterminé un facteur pré exponentiel de 0,17 S/cm, une température idéale de transition vitreuse (T_0) de 157 K et une pseudo énergie d'activation de 3230 J/mol pour un électrolyte liquide EC/DMC (1/1) LiPF₆ 1 mol/L mais en utilisant la loi

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{E_a}{R(T - T_0)}\right).$$

Stallworth et al ont déterminé une température idéale de transition vitreuse de 160 K pour un électrolyte EC/PC (1/1) LiPF₆ 1 mol/L [Sta 99]. Les températures idéales de transition vitreuse déterminées sont du même ordre de grandeur mais elles ne suivent pas d'évolution significative avec la concentration en sel.

Il est très difficile d'effectuer une modélisation VTF sur des courbes de conductivité car la variation de conductivité est très faible et presque linéaire sur la gamme de température étudiée. Plusieurs triplets de paramètres sont possibles pour effectuer l'ajustement paramétrique des courbes de conductivité. Il faudrait que le système de mesure expérimentale permette d'effectuer des expériences à des températures plus basses pour pouvoir déterminer les paramètres, notamment la température idéale de transition vitreuse, avec plus de précision.

Ch2-II / Electrolyte polymère POE LiTFSICh2-II-1 / Températures caractéristiques

Polymère	Tg (°C)	Tg (°C)	T _f (°C)	ΔH_f (J/g de matériau)	ΔH_f (J/g de POE)
	1 ^{er} passage	Trempe			
POE	n.d.	n.d.	66	128	128
POE LiTFSI O/Li=20	n.d.	-54	59	103	136
POE LiTFSI O/Li=30	-30	-56	64	112	136
POE LiTFSI O/Li=40	-34	-58	64	127	141
POE LiTFSI O/Li=60	n.d.	n.d.	66	133	148

Tableau 9 : Propriétés thermiques de matériaux polymères, n.d.: non déterminé

La température de transition vitreuse est une sonde de mobilité ou de « microviscosité » indispensable pour interpréter les phénomènes de conduction et elle est souvent reliée à T_0 ($T_0 \approx T_g - 50$). Toutefois, ceci s'applique à la zone de température où l'électrolyte est complètement amorphe. Les températures de transition vitreuse des matériaux à base de POE sont très difficiles à déterminer, du fait de la forte proportion de phase cristalline. Lorsque le matériau n'est pas trempé, la phase amorphe est contrainte par la phase cristalline, ce qui augmente artificiellement la température de transition vitreuse. Par une trempe (voir Ch5 techniques expérimentales), il est possible d'obtenir des matériaux 100% amorphes, dans ce cas, les températures de transition vitreuse déterminées sont plus basses. La température de transition vitreuse des électrolytes POE LiTFSI augmente de -58°C à -54°C lorsque la concentration en sel augmente de O/Li=40 à O/Li=20. Pour le POE et le complexe POE LiTFSI O/Li=60, la cinétique de recristallisation est très rapide, une structure amorphe n'a pas pu être obtenue. Samir et al [Sam 04] ont déterminé une température de transition vitreuse de -61°C , une température de fusion de 67°C et une enthalpie de fusion de 125 J/g pour le POE de masse molaire moyenne $5\,000\,000 \text{ g/mol}$, qui sont cohérentes avec nos valeurs.

La température de fusion des électrolytes POE LiTFSI diminue très faiblement de 66°C à 59°C lorsque la concentration en sel augmente de O/Li=60 à O/Li=20. Cette faible diminution est liée aux faibles concentrations en sel utilisées. La température de fusion du POE pur est identique à celle des électrolytes faiblement concentrés.

L'enthalpie de fusion du POE est de 128 J/g de POE, celle d'un POE 100% cristallin est de 205 J/g [Vid 69] et celle des électrolytes passe de 148 J/g de POE à 136 J/g de POE lorsque la

concentration augmente de O/Li=60 à O/Li=20. L'introduction de sel LiTFSI diminue la cristallinité du POE par rapport à un POE 100% cristallin mais les enthalpies de fusion ne peuvent pas être directement comparées, les complexes POE-sel n'ayant pas forcément la même enthalpie que le POE seul. Entre la température de transition vitreuse et la température de fusion du matériau, les propriétés mécaniques sont moins bonnes pour l'électrolyte POE LiTFSI O/Li=30 que pour le POE : ceci est cohérent avec une diminution de la cristallinité due à l'incorporation de sel.

Ch2-II-2 / Conductivité

Les conductivités ioniques des complexes POE LiTFSI ont été étudiées en fonction de la concentration en sel et de la température. Les mesures ont été effectuées de 90°C à 20°C, tous les dix degrés avec un temps de stabilisation d'une heure. Un maintien à 90°C avant toute mesure permet d'obtenir un léger fluage du polymère et par la suite une épaisseur stable de l'électrolyte pendant la durée totale de l'expérience.

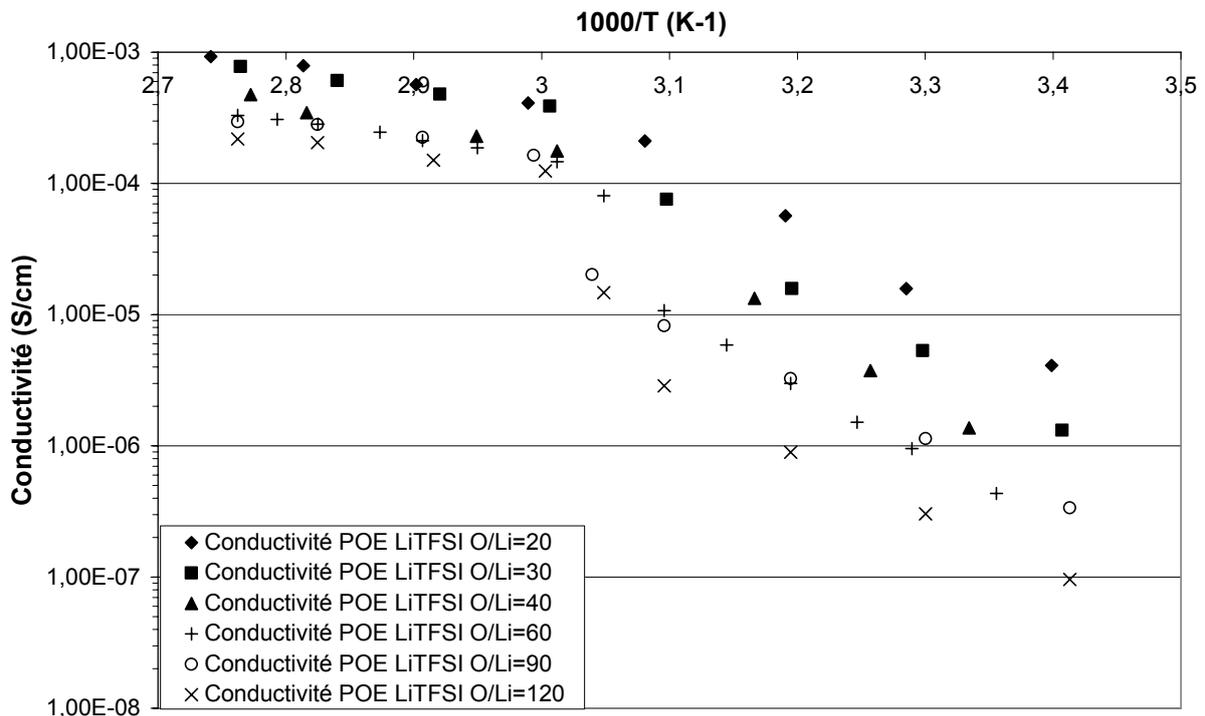


Figure 7 : Evolution de la conductivité de l'électrolyte polymère POE+LiTFSI en fonction de la température pour différentes concentrations en sel

Quelle que soit la concentration en sel, les courbes ont toutes la même allure typique des électrolytes semi-cristallins. Pour $T < 60^\circ\text{C}$, (qui correspond à la température de fusion de l'électrolyte) la conductivité suit un comportement de type Arrhénius, les conductivités sont faibles et l'énergie d'activation est relativement importante. Au dessus de cette température, les parties cristallines de l'électrolyte fondent et il devient complètement amorphe, les conductivités sont plus élevées mais évoluent beaucoup plus lentement avec la température. Le comportement semble être de type VTF mais n'a pas été modélisé en raison du trop faible nombre de points.

La cinétique de recristallisation des électrolytes peut parfois être lente. Ainsi les mesures de conductivité effectuées à température décroissante sont surévaluées en dessous de la température de fusion car l'électrolyte est « hors équilibre », des zones amorphes sont en train de recristalliser. Seule une détermination de la conductivité à température croissante permet de déterminer la conductivité réelle des électrolytes semi-cristallins et permet de trancher sur l'existence d'éventuelles « brèches » de cristallinité. Toutefois, le matériau n'est utilisable comme électrolyte qu'au dessus de sa température de fusion.

Pour des valeurs de O/Li comprises entre 120 et 20, les électrolytes les plus concentrés en sel sont les plus conducteurs. Les meilleures conductivités sont mesurées pour l'électrolyte polymère POE LiTFSI O/Li=20 qui est de $9,2 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ à 90°C et $5,7 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ à 70°C . Celles du POE LiTFSI O/Li=30 est de $7,8 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ à 90°C et $4,8 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ à 70°C .

Ch2-II-3 / Nombre de transport cationique

Deux méthodes électrochimiques ont été utilisées pour déterminer le nombre de transport cationique dans les électrolytes polymères : [Soe 82] et [Bru 87], le principe de ces deux techniques est expliqué dans le Ch5 : techniques expérimentales (Ch5-III-3).

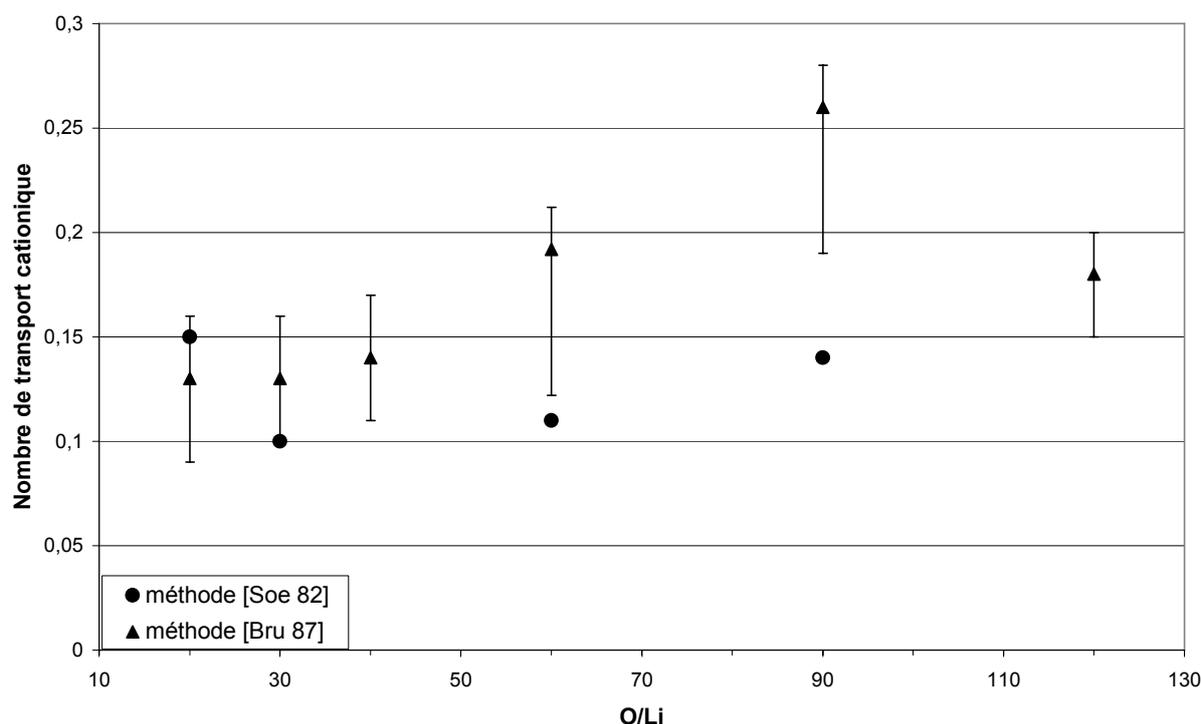
Ch2-II-3-a / En fonction de la concentration

Figure 8 : Evolution du nombre de transport cationique en fonction de la concentration à 70°C

Les nombres de transport cationique sont faibles. Le cation lithium interagissant fortement avec les fonctions éther (fort Donor Number) de la chaîne polymère, sa mobilité s'en trouve fortement réduite, alors que l'anion n'interagit que très peu avec les fonctions éther (faible Accepteur Number).

Le nombre de transport cationique semble augmenter quand la proportion en sel LiTFSI diminue. Pour les concentrations les plus élevées ($O/Li < 60$) le nombre de transport cationique est faible ($< 0,15$). Les deux techniques présentent un bon accord pour $O/Li = 20$ et 30 mais l'écart est plus important pour $O/Li = 60$ et 90 . Elles reposent toutes deux sur des hypothèses (solution idéale, infiniment diluée) qui ne sont pas forcément vérifiées pour des électrolytes polymères, mais ces méthodes seront utilisées pour comparer les différents électrolytes polymères de notre étude.

La méthode de Bruce [Bru 87] n'est valable que pour une dissociation totale du sel de lithium dans le solvant et ne tient pas compte des agrégats chargés. Plusieurs mesures ont été effectuées sur le même électrolyte. Pour l'électrolyte polymère POE LiTFSI $O/Li = 20$, il y a

peu de dispersion des résultats du nombre de transport cationique (barres d'erreur sur la figure 8). Par contre, pour l'électrolyte POE LiTFSI O/Li=60, les résultats sont plus dispersés.

La méthode de Soerensen [Soe 82], utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique, implique un profil de concentration linéaire à l'intérieur de l'électrolyte pour que la pente de l'impédance de Warburg soit de 1. Pour cela il faut réduire l'épaisseur de l'électrolyte et éviter les dérives temporelles lors de la mesure d'impédance ce qui reste difficile à mettre en œuvre : les phénomènes de diffusion ne sont observables en impédance que pour de très basses fréquences (temps longs), l'électrolyte doit être stable au niveau mécanique et électrochimique pendant toute la durée de la mesure.

La valeur du nombre de transport cationique pour POE LiTFSI O/Li=20 est proche de 0,15 pour les deux méthodes. Cette valeur est inférieure à celle obtenue par Résonance Magnétique Nucléaire du solide à gradient de champ pulsé [Gor 95] qui est égale à 0,26 pour un électrolyte POE LiTFSI O/Li=20. La technique RMN et les techniques électrochimiques sont des techniques qui mesurent un déplacement moyen (DM) macroscopique ($> \mu\text{m}$) des espèces mobiles. En effet, le déplacement moyen d'une particule diffusant avec un coefficient D pendant un temps t peut être évalué par la relation :

$$DM = 2\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

L'utilisation de cette relation permet de déterminer une distance de 1 μm pour les mesures RMN ($t=0,1$ s et $D=1 \cdot 10^{-7}$ cm^2/s) et de 210 μm ($t=3600$ s et $D=1 \cdot 10^{-7}$ cm^2/s) pour les mesures électrochimiques.

Il faut cependant noter les différences entre la technique RMN et les techniques électrochimiques. Le coefficient de diffusion déterminé par RMN est relatif à toutes les espèces, chargées ou non. Par contre pour les mesures électrochimiques seules la mobilité des espèces chargées est prise en compte. Du fait de la faible constante diélectrique des électrolytes polymères ($\epsilon_r=5$ pour le POE), le sel de lithium peut se trouver sous forme d'ions séparés par le solvant, de paires d'ions, d'agrégats chargés ou non. Les mesures effectuées par les diverses techniques prennent en compte des moyennes ne tenant pas en compte avec la même importance les différentes espèces. Ces différences peuvent expliquer l'écart entre les valeurs de nombres de transport. Pour l'électrolyte POE LiTFSI O/Li=60, le nombre de

transport cationique calculé à partir des coefficients de diffusion mesurés par RMN est de 0,22 alors que des valeurs de 0,19 et 0,11 sont mesurées par la technique de Bruce et la technique de Soerensen, respectivement. Pour cet électrolyte faiblement concentré, l'écart est moins important ce qui est peut être du à une meilleure dissociation du sel.

La méthode de Soerensen étant plus contraignante et plus difficile à mettre en œuvre expérimentalement, la méthode de Bruce a été utilisée préférentiellement pour déterminer le nombre de transport cationique d'électrolyte polymère.

Par une autre méthode électrochimique, Georen et al [Geo 01] ont déterminé un nombre de transport cationique variant en fonction de la concentration en sel de 0,06 à 1 mol/L ($\approx O/Li=20$) à 0,25 pour 0,1 mol/L ($\approx O/Li=200$) pour un sel de LiTFSI dissous dans un copolymère poly(oxyéthylène-co-oxyde de propylène), valeurs cohérentes avec celles que nous avons obtenues.

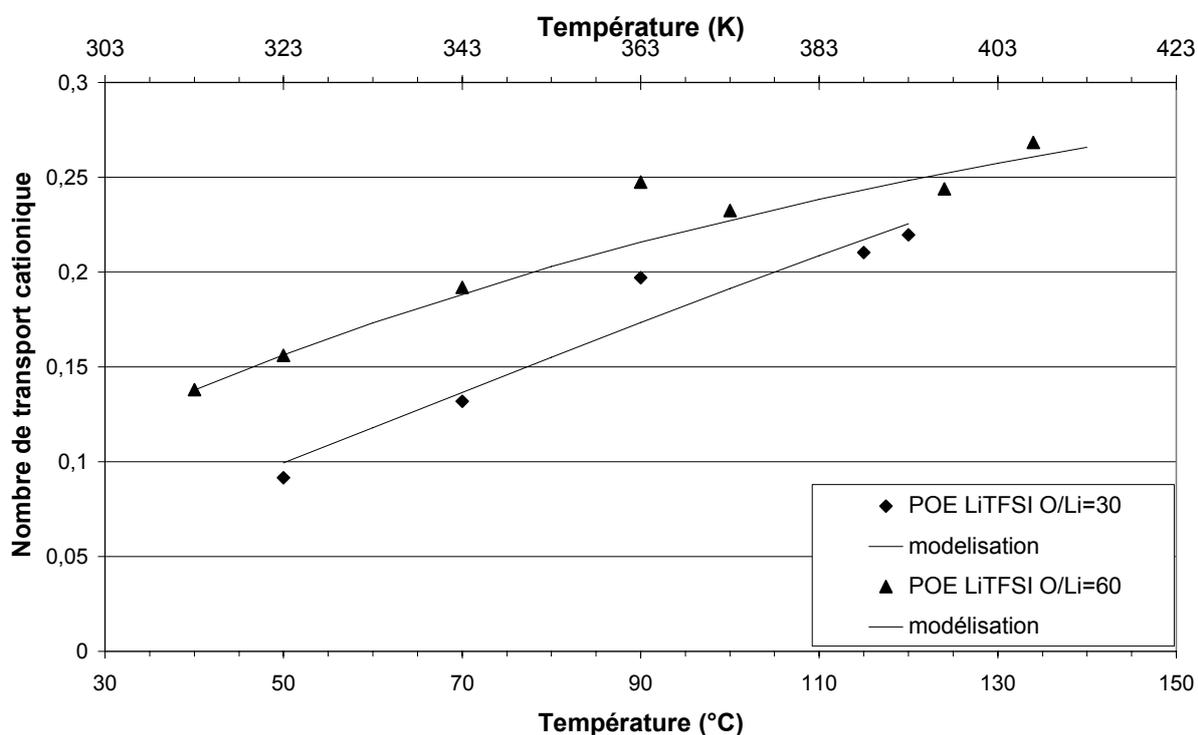
Ch2-II-3-b / En fonction de la température

Figure 9 : Evolution du nombre de transport du cation lithium dans les électrolytes polymères POE LiTFSI O/Li=30 et POE LiTFSI O/Li=60 en fonction de la température, méthode de Bruce et al [Bru 87]

Le nombre de transport cationique augmente en fonction de la température. L'anion TFSI a une mobilité très élevée dès les basses températures, plus importante que celle du cation lithium. Une élévation de température augmente la mobilité des ions, cette augmentation est plus notable dans le cas du cation lithium que de l'anion TFSI, sans doute du fait du lien étroit entre mobilité du cation lithium et de la chaîne polymère, de ce fait une augmentation du nombre de transport cationique est observée.

Si on considère que l'évolution des coefficients de diffusion des espèces anioniques et cationiques suivent une loi de type VTF pour une température supérieure à la température de fusion de l'électrolyte, alors les expressions VTF pour les coefficients de diffusion du cation et de l'anion sont données par :

$$D_{Li^+} = A_{Li^+} \sqrt{T} \exp\left(-\frac{E_{aLi^+}}{R(T-T_0)}\right) \text{ et } D_{TFSI^-} = A_{TFSI^-} \sqrt{T} \exp\left(-\frac{E_{aTFSI^-}}{R(T-T_0)}\right)$$

La température idéale de transition vitreuse devrait être identique, l'anion et le cation étant dans le même électrolyte.

Le nombre de transport cationique peut être donné par :

$$t_{Li^+} = \frac{D_{Li^+}}{D_{Li^+} + D_{TFSI^-}}$$

Ce qui conduit à l'expression suivante du nombre de transport cationique en fonction de la température en remplaçant les coefficients de diffusion par leur expression VTF :

$$t_{Li^+} = \frac{1}{1 + \frac{A_{TFSI^-}}{A_{Li^+}} \exp\left(\frac{E_{aLi^+} - E_{aTFSI^-}}{R(T-T_0)}\right)}$$

La courbe déterminée par modélisation représente l'évolution du nombre de transport cationique en fonction de la température. Les différents paramètres du modèle ont été déterminés pour l'électrolyte POE LiTFSI O/Li=30 avec $\frac{A_{TFSI^-}}{A_{Li^+}}=0,43$ $E_{aLi^+} - E_{aTFSI^-}=3800$

J/mol et $T_0=173$ K. Le paramètre T_0 est proche de la relation empirique $T_0=T_g-50$. Pour l'électrolyte POE LiTFSI O/Li=60, les valeurs des paramètres sont : $\frac{A_{TFSI^-}}{A_{Li^+}}=1,2$

$E_{aLi^+} - E_{aTFSI^-} = 1400$ J/mol et $T_0 = 211$ K. Ces valeurs seront comparées dans le paragraphe suivant aux données obtenues par RMN.

Ch2-II-4 / Coefficients de diffusion

Ch2-II-4-a / Coefficient de diffusion déterminé par RMN

T (°C)	D ¹⁹ F (cm ² /s)	D ⁷ Li (cm ² /s)	t _{Li+} (RMN)	t _{Li+} (électrochimie)	σ _{Nernst} (S/cm)	σ _{Exp} (S/cm)	Dissociation (%)
42	3,0 10 ⁻⁹	1,0 10 ⁻⁹	0,25		5,9 10 ⁻⁶	3,0 10 ⁻⁶	50,1
48	4,2 10 ⁻⁹	4,0 10 ⁻⁹	0,49		1,2 10 ⁻⁵	1,1 10 ⁻⁵	91,7
52	5,1 10 ⁻⁹	4,0 10 ⁻⁹	0,44		1,32 10 ⁻⁵		
56	8,4 10 ⁻⁹						
60	2,6 10 ⁻⁸						
63	1,02 10 ⁻⁷	3,3 10 ⁻⁸	0,24		1,9 10 ⁻⁴		
67	1,5 10 ⁻⁷	4,3 10 ⁻⁸	0,22		2,7 10 ⁻⁴	1,9 10 ⁻⁴	70,4
73	1,9 10 ⁻⁷	5,6 10 ⁻⁸	0,23	0,11/0,19	3,3 10 ⁻⁴	2,1 10 ⁻⁴	63,6
79	2,3 10 ⁻⁷	7,8 10 ⁻⁸	0,25		4,1 10 ⁻⁴	2,8 10 ⁻⁴	68,3
92	2,9 10 ⁻⁷	1,1 10 ⁻⁷	0,28		5,2 10 ⁻⁴	3,3 10 ⁻⁴	63,5
109	4,5 10 ⁻⁷	1,7 10 ⁻⁷	0,27		7,6 10 ⁻⁴		
127	6,5 10 ⁻⁷	2,3 10 ⁻⁷	0,26		1,0 10 ⁻³		
144	9,9 10 ⁻⁷	3,2 10 ⁻⁷	0,24		1,5 10 ⁻³		

Tableau 10 : Conductivité, nombre de transport et dissociation calculés à partir des données RMN pour l'électrolyte POE LiTFSI O/Li=60

Les mesures des coefficients de diffusion en dessous de la température de fusion de l'électrolyte sont délicates et imprécises, les gradients de champ du spectromètre RMN étant trop faibles (50G/cm) pour permettre une mesure précise pour des entités dont la mobilité est si faible. Les valeurs déterminées sont données à titre indicatif. Toutefois, elles montrent une forte diminution du coefficient de diffusion avec la cristallisation, ce qui va dans le sens des théories généralement acceptées : la mobilité des ions a lieu dans la phase amorphe. Dans le cas de la RMN du fluor, une distribution des coefficients de diffusion est observée. Les anions ne semblent pas diffuser avec un coefficient de diffusion unique : ce qui est peut être dû à un modèle de diffusion complexe ou à un matériau hétérogène.

La dissociation du sel LiTFSI (rapport entre la conductivité expérimentale et la conductivité déterminée à partir de la relation de Nernst et des coefficients de diffusion mesurés) est d'environ 65%, la température ne semblant pas avoir d'influence.

Ch2-II-4-b / Variation des coefficients de diffusion en fonction de la température et modélisation VTF

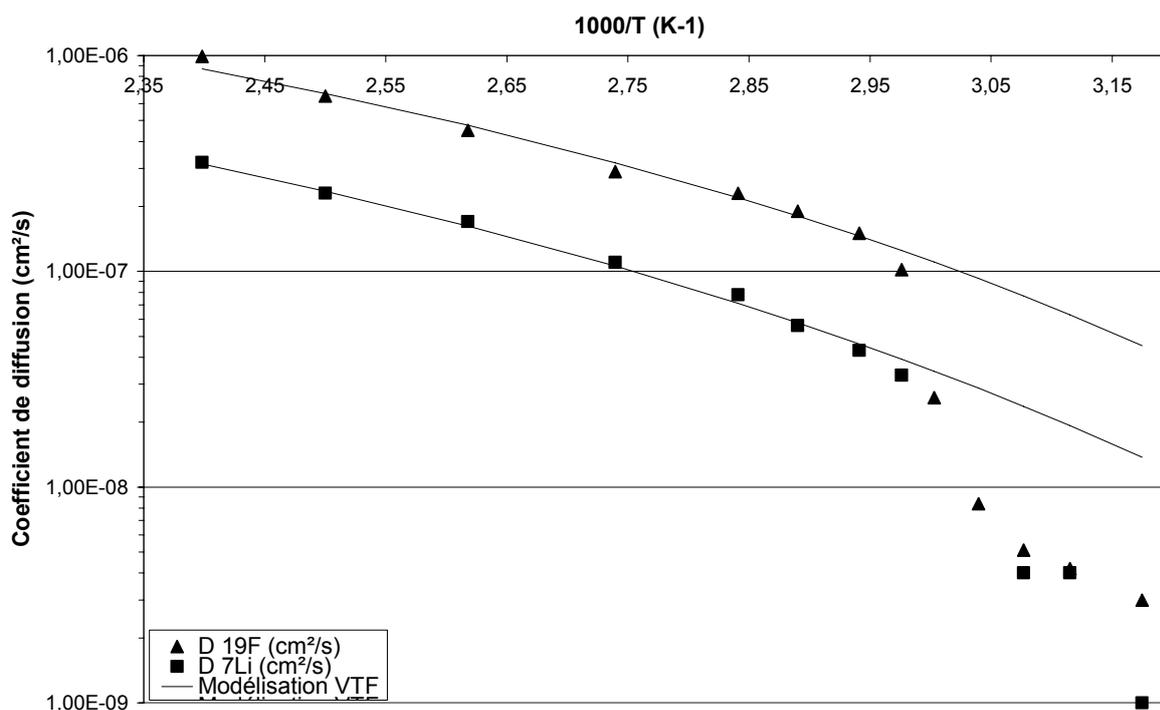


Figure 10 : Evolution du coefficient de diffusion du lithium et du fluor de l'électrolyte polymère POE+LiTFSI O/Li=60 en fonction de la température

Les coefficients de diffusion du lithium et du fluor augmentent lorsque la température augmente (figure 10). Au dessus de la température de fusion, l'évolution des coefficients de diffusion avec la température suit une loi VTF.

Paramètres VTF $D = A\sqrt{T} \exp\left(-\frac{E_a}{R(T - T_0)}\right)$	¹⁹ F	⁷ Li
A	1,2 10 ⁻⁶	7,8 10 ⁻⁷
E _a (J/mol)	6400	8100
T ₀ (K)	187	167

Tableau 11 : Modélisation VTF

Le facteur pré-exponentiel A est légèrement différent pour l'anion et le cation, le terme pré-exponentiel est défini par : **[Sou 96]**

$$A = \frac{ne^2l}{6} \left(\frac{8}{\pi mk_b} \right)^{1/2}$$

avec $e=1,6 \cdot 10^{-19}$ eV, n la concentration ionique en atome/cm³, l le déplacement de l'espèce ionique en cm, k_b la constante de Boltzman et m la masse de l'ion.

Cette expression, outre la concentration, fait intervenir la masse et le déplacement de l'ion. Bien que l'anion perfluoré soit beaucoup plus lourd que le cation lithium (facteur ≈ 40), il se déplace plus vite, ces différents éléments expliquent sans doute les différences observées sur le terme A.

La pseudo énergie d'activation est plus importante pour le cation lithium que pour l'anion TFSI, une élévation de la température sera donc plus bénéfique à la mobilité du cation qu'à celle de l'anion. La température idéale de transition vitreuse est du même ordre de grandeur pour les deux ions (187 K et 167K), elle est cohérente avec la loi empirique $T_0=T_g-50$ (la température de transition vitreuse de cet électrolyte déterminé expérimentalement après une trempe du matériau est de 217K).

La différence de pseudo énergie d'activation des coefficients de diffusion de l'anion et du cation déterminée par voie électrochimique (Ch2 II-3-b) est très proche de celle déterminée par modélisation VTF de l'évolution des coefficients de diffusion déterminés par RMN : une différence de 1700 J/mol a été déterminée par modélisation des données RMN pour un électrolyte POE LiTFSI O/Li=60 contre $E_{aLi^+} - E_{aTFSI^-} = 1400$ J/mol déterminés par voie électrochimique.

Les paramètres déterminés par modélisation de l'évolution du nombre de transport mesuré par une technique électrochimique sont en accord avec ceux trouvés par modélisation de l'évolution des coefficients de diffusion déterminés par RMN.

Ch2-II-4-c / Evolution de l'intensité et de la largeur des raies en fonction de la température

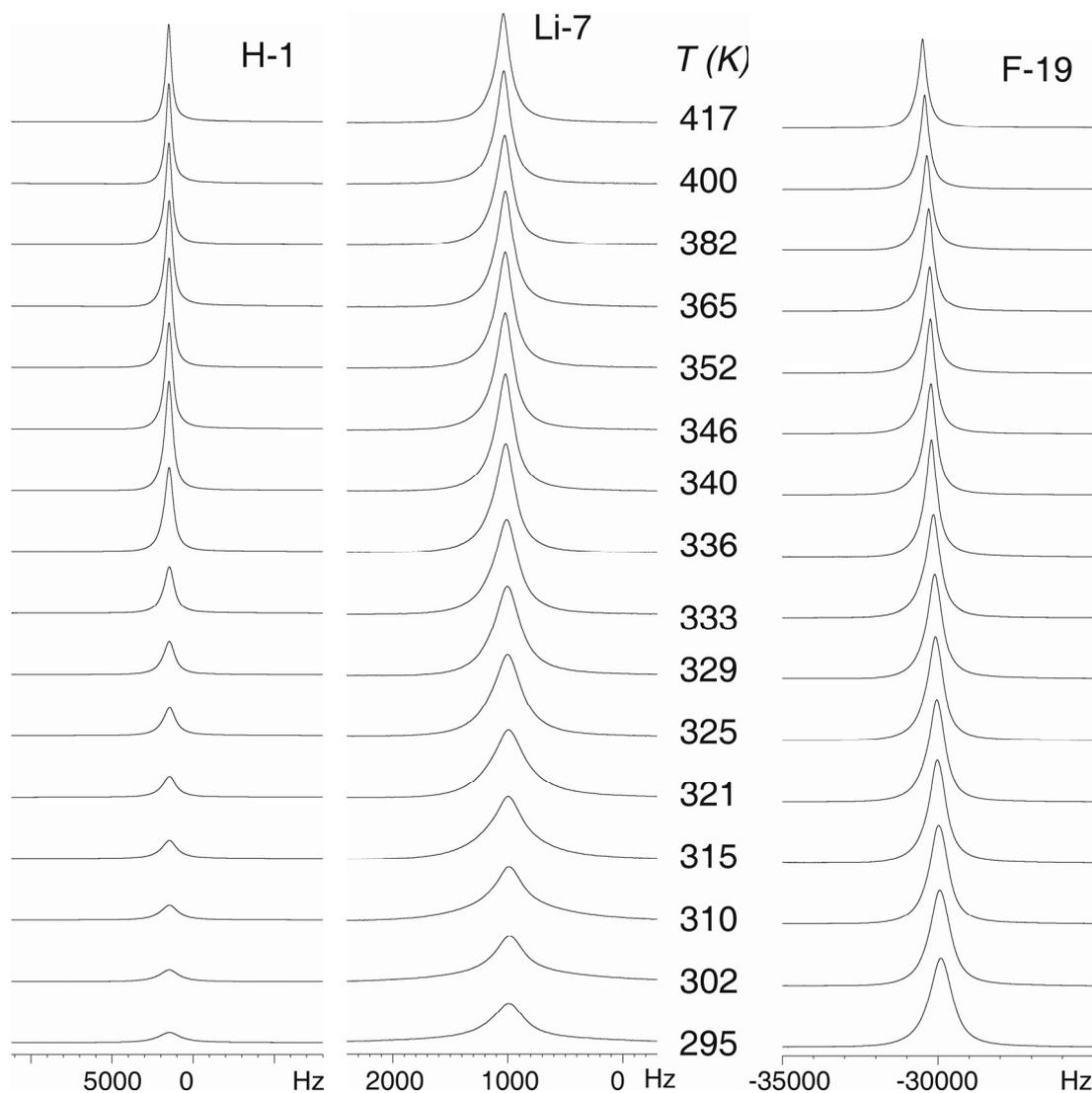


Figure 11 : Largeur de raie et surface des signaux

Seules les espèces ayant une dynamique suffisamment élevée sont visibles en RMN : dynamique segmentaire pour le polymère, mouvements de rotation ou diffusion du cation lithium et mouvements de rotation ou diffusion des trifluorométhyles (CF_3) pour l'anion. Pour la matrice polymère (RMN du proton) la surface du signal augmente fortement entre 330K et 340K, ce qui correspond à la fusion de l'électrolyte. Au-delà de cette température la surface du signal décroît (les pics s'affinent) : plus la température augmente, plus la différence de populations entre les états d'énergie différents diminue donc plus le signal RMN résultant est faible selon la loi de Curie. Lorsqu'un matériau est soumis à la contrainte d'un champ magnétique H , sa réponse de polarisation M est linéaire : $M = \chi H$, χ est la susceptibilité magnétique du matériau. L'agitation thermique et l'action de polarisation d'un champ sont

antagonistes : une augmentation de la température s'accompagne d'un affaiblissement de la polarisation. Ce comportement s'explique par une variation de la susceptibilité selon la loi de Curie : $\chi=C/T$, C est la constante de Curie.

Pour le cation lithium, il y a également une augmentation de la surface du signal jusqu'à 320K environ puis décroissance au-delà. A basse température, le signal est très large et semble se décomposer en deux signaux car le lithium est quadripolaire : le spectre correspond à 3 transitions entre les 4 niveaux d'énergie correspondant aux différentes valeurs de spin $-3/2$, $-1/2$, $1/2$ et $3/2$. A haute température, ces niveaux sont dégénérés car le lithium est très mobile ce qui donne un signal fin. A basse température, les mouvements sont réduits, les transitions quadripolaires donnent un signal large [Sou 01]. La même évolution est observé pour du triflate de lithium dissous, à O/Li=8 dans du poly(propylène glycol) de masse molaire 4000 g/mol [Chu 91].

Dans le cas de l'anion, la surface du signal décroît de 295K à 417K. Cette décroissance est plus marquée une fois la température de fusion de l'électrolyte atteinte. Les propriétés en RMN du fluor sont liées à la dynamique des groupes trifluorométhyles qui peuvent être considérés comme des rotors qui tournent plus vite à plus haute température.

La largeur de raie intègre à la fois le temps de relaxation (la mobilité) et le désordre structural. Elle diminue lorsque la température augmente pour tous les noyaux observés. Les variations de largeur de raie peuvent provenir à la fois de la dynamique des protons, lithiums et fluors mais aussi d'une hétérogénéité structurale.

Ch2-II-4-d / Coefficient de diffusion déterminé par spectroscopie d'impédance électrochimique

Le coefficient de diffusion du sel LiTFSI peut être déterminé par spectroscopie d'impédance électrochimique. Des cellules symétriques Lithium/électrolyte polymère/Lithium sont montées avec différentes épaisseurs d'électrolyte polymère. L'impédance de diffusion convection est associée au transport de matière par diffusion et convection dans une phase volumique. Le spectre d'impédance à la forme d'un quart de lemniscate dans le plan de Nyquist [Dia 96]. La partie imaginaire passe par une valeur minimale pour :

$$\tau_d = 2,54 \frac{e^2}{4D} \quad \text{[Bou 03]}$$

τ_d , la constante de temps du quart de lemniscate, D le coefficient de diffusion du sel en cm^2/s , e l'épaisseur de l'électrolyte polymère (la cellule est symétrique, les deux électrodes sont non bloquantes, l'épaisseur de la couche de diffusion est prise égale à $e/2$)

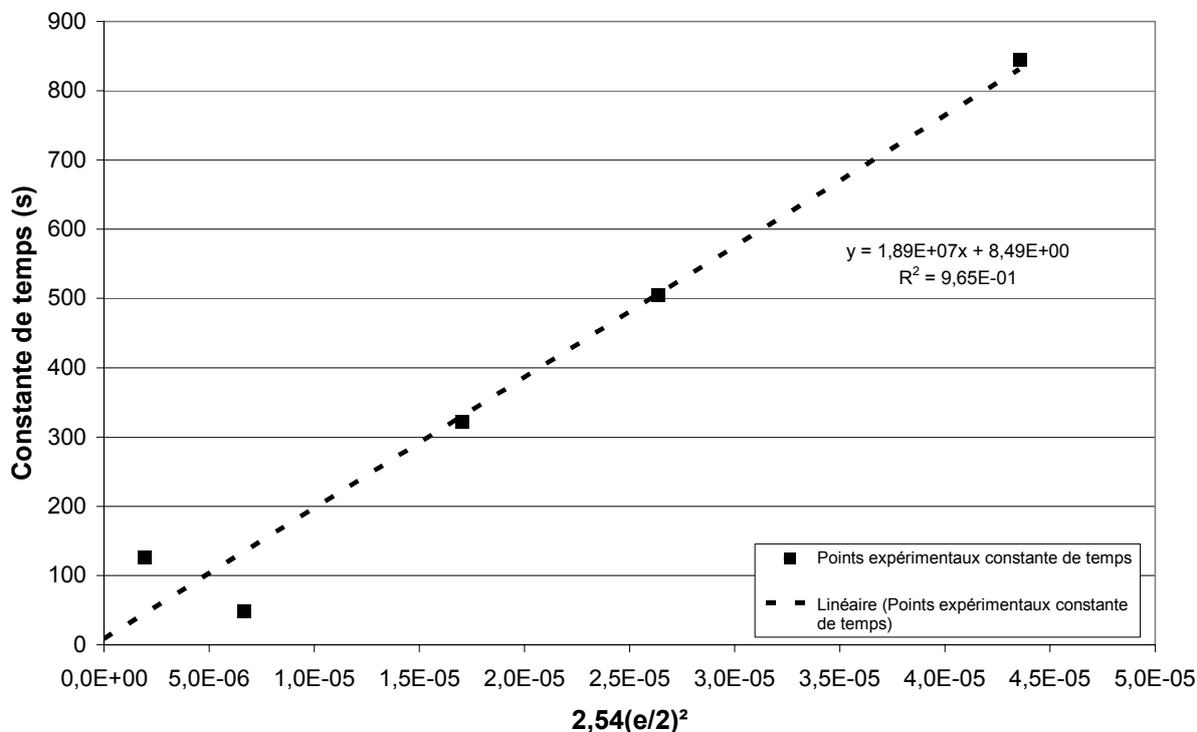


Figure 12 : Evolution de la constante de temps associée au quart de lemniscate en fonction de l'épaisseur de l'électrolyte

Le coefficient de diffusion du sel, défini par $D = \frac{D_{cation} D_{anion}}{D_{cation} + D_{anion}}$ [Cha 90]) et déterminé à

partir de nos données de RMN pour l'électrolyte POE+LiTFSI O/Li=60 à 70°C, est de $4,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. Celui déterminé par la pente de la droite $\tau_d=f(2,54(e/2)^2)$ est de $5,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. Il y a un très bon accord entre les deux valeurs déterminées par deux techniques différentes. Cet accord est en relation avec la bonne dissociation du sel LiTFSI dans le POE.

Ch2-II-5 / Propriétés mécaniques

Ch2-II-5-a / Importance des propriétés mécaniques des électrolytes polymères

Un accumulateur a été réalisé avec une électrode négative en lithium, une électrode positive à base de LiV_3O_8 (matériaux composite : LiV_3O_8 54%, noir d'acétylène 14%, électrolyte polymère (POE LiTFSI O/Li=60) 32%) et d'un électrolyte polymère POE+LiTFSI O/Li=60.

La figure 13 présente l'évolution de la différence de potentiel de l'accumulateur en fonction du temps pour un régime de décharge théorique $C/10$ à courant constant et trois électrolytes d'épaisseurs différentes. Les mesures sont effectuées à 70°C .

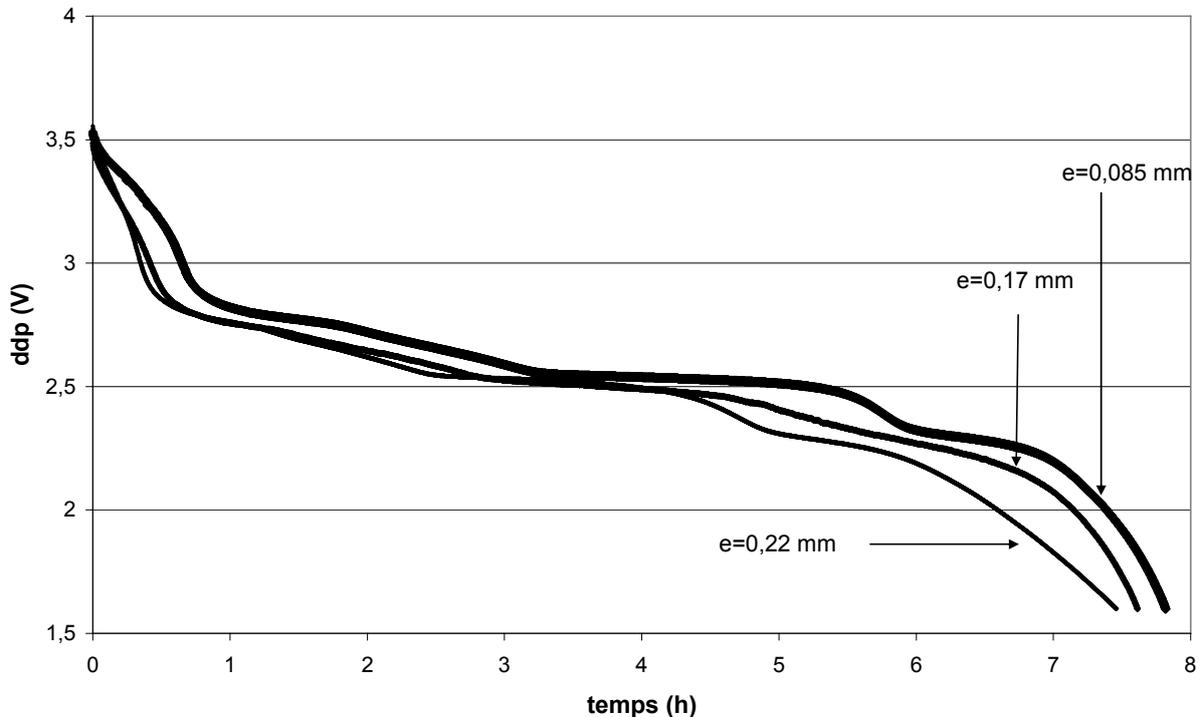


Figure 13 : Décharge d'accumulateurs lithium polymère

Seul le premier cycle de décharge des accumulateurs a été effectué. Le matériau LiV_3O_8 peut insérer le lithium jusqu'à une composition de $\text{Li}_5\text{V}_3\text{O}_8$ [Guy 00]. La courbe de décharge possède plusieurs plateaux, associés à la présence de systèmes biphasiques, pour différentes quantités de lithium inséré.

Type d'électrolyte	POE LiTFSI O/Li=60		
Epaisseur (μm)	220	170	85
Capacité massique théorique (mAh/g)	372	372	372
Capacité massique déchargée (mAh/g)	278	283	291
Tension moyenne de la batterie (V)	2,44	2,49	2,55

Tableau 12 : Grandeurs caractéristiques des accumulateurs

L'épaisseur de l'électrolyte a une influence sur les performances finales de l'accumulateur. Pour un électrolyte plus épais, la capacité massique pratique obtenue lors de la décharge est plus faible ainsi que la tension moyenne de l'accumulateur. Cette baisse de tension peut être due à la chute ohmique qui est plus importante pour un électrolyte plus épais. De plus, la

condition d'arrêt de la décharge étant fixée par une tension minimale de 1,6V, l'augmentation de chute ohmique influence le temps de décharge par décalage de la tension ; la capacité massique est donc moins importante pour un électrolyte épais. L'électrolyte doit donc avoir de bonnes propriétés mécaniques pour diminuer au maximum son épaisseur pour diminuer la chute ohmique du matériau et améliorer ses propriétés d'électrolyte, mais il doit garder sa fonction de séparateur d'électrode.

Ch2-II-5-b / Propriétés mécaniques du POE

Au dessous de la température de transition vitreuse, le module de conservation du POE est de l'ordre de 5 GPa. La détermination du module à basse température est difficile car elle dépend fortement des dimensions géométriques de l'échantillon. Les valeurs à basse température sont donc normalisées pour nos différents échantillons à 5GPa (valeur moyenne obtenue pour nos différents essais), valeurs en accord avec celle retenue par Samir *et al* [Sam 04]. Lorsque la température dépasse -30°C , le module de conservation chute de 5000 MPa à 2000 MPa, cette transition T_{α} est associée à la température de transition vitreuse. L'amplitude de cette chute est faible du fait de la forte cristallinité du POE. La chute de module est obtenue pour une température notablement supérieure à la température de transition vitreuse ($T_g = -60^{\circ}\text{C}$), et cela pour deux raisons (i) la forte cristallinité du POE, les phases amorphes sont contraintes par les phases cristallines et (ii) le couplage mécanique entre la chute de module et la relaxation associée à la transition vitreuse. Une fois la température de fusion du POE atteinte (62°C) le module diminue fortement.

Ch2-II-5-c / Propriétés mécaniques de l'électrolyte polymère POE LiTFSI
O/Li=30

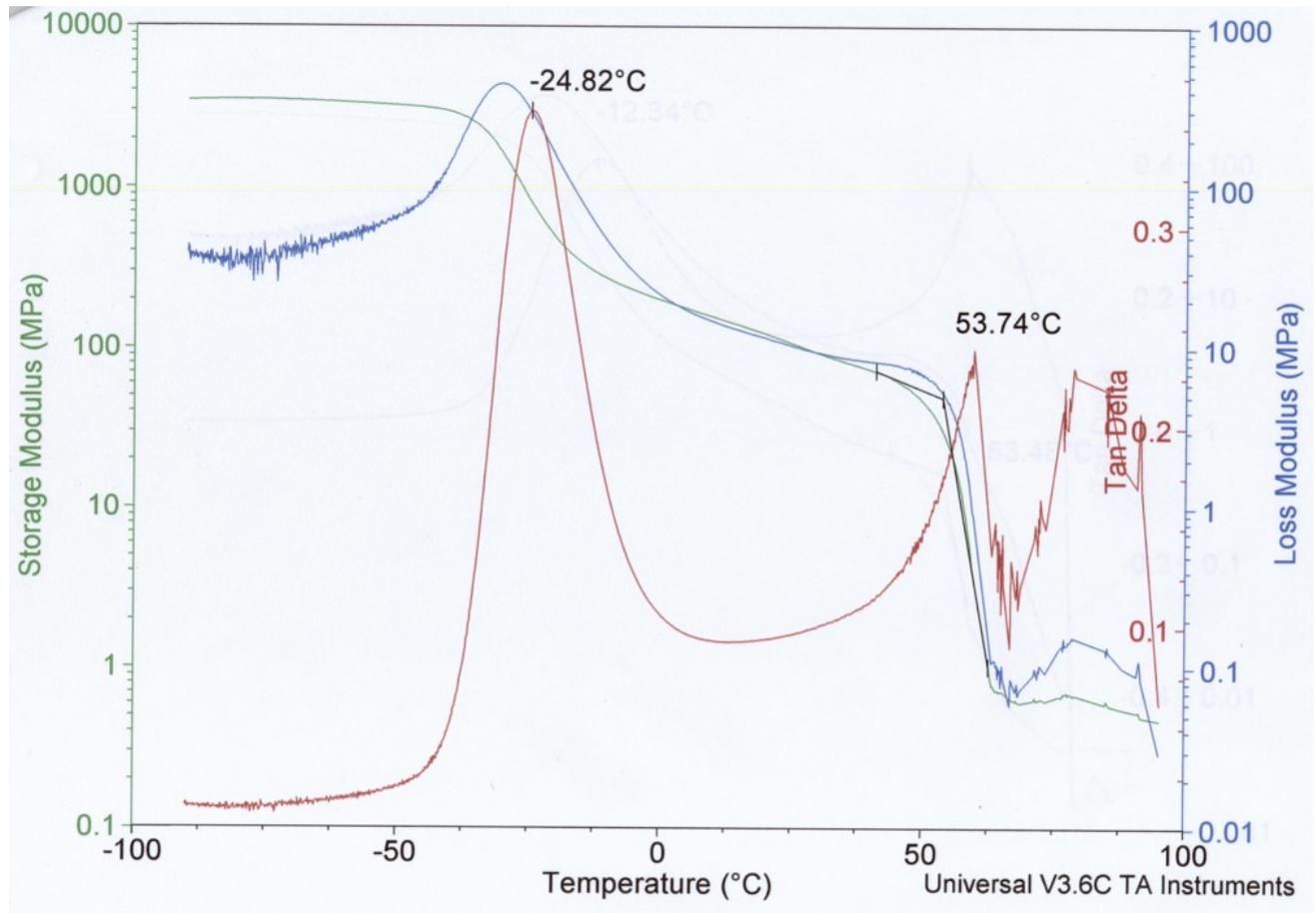


Figure 14 : Propriétés mécaniques de l'électrolyte polymère POE LiTFSI
O/Li=30

L'allure du comportement mécanique de l'électrolyte polymère POE LiTFSI O/Li=30 est sensiblement le même que pour le polymère seul. Son module de conservation, est cependant plus faible, au dessus de la température de transition vitreuse et cela du fait de la plus faible cristallinité du complexe POE/sel.

Le maximum de la $\tan(\delta)$ permet de déterminer la valeur T_{α} associée au phénomène de relaxation inélastique de la transition verre/élastomère. T_{α} est directement liée à la température de transition vitreuse de l'électrolyte et à la chute du module de conservation (effet de couplage mécanique). Cet effet de couplage explique la différence entre la valeur de $T_{\alpha}=-25^{\circ}\text{C}$ et la valeur $T_g=-30^{\circ}\text{C}$. De plus, la valeur de la température de transition vitreuse dépend de la vitesse de chauffe utilisée lors de l'expérience en DSCm.

Ch2-II-5-d / Bilan

En dessous de leur température de transition vitreuse, le polymère et l'électrolyte polymère ont le même comportement. Entre leur température de transition vitreuse et leur température de fusion, les propriétés mécaniques dépendent du taux de cristallinité du matériau, d'où une moindre valeur de module pour l'électrolyte polymère. Au dessus de leur température de fusion, les propriétés mécaniques des matériaux diminuent fortement et sont difficilement mesurables. L'électrolyte polymère POE LiTFSI O/Li=30 semble présenter un plateau à 0,5MPa au dessus de sa température de fusion, plateau qui pourrait être associé aux interactions cation lithium/chaîne polymère qui formeraient des « pseudo » nœuds de réticulation. Un plateau beaucoup plus net est obtenu pour de plus fortes concentrations en sel [Sam 05].

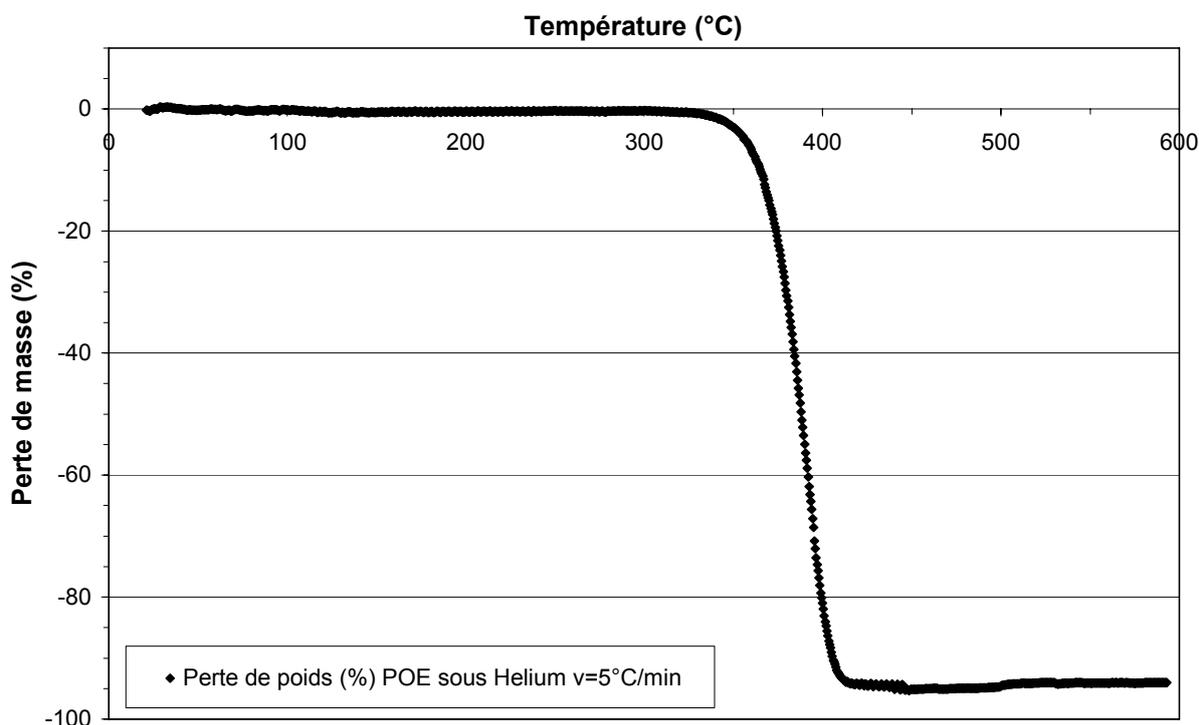
Ch2-II-6 / Stabilité thermiqueCh2-II-6-a / Analyse thermo gravimétrique (ATG) du POE

Figure 15 : Dégradation du POE, sous atmosphère d'hélium, vitesse de chauffe 5°C/min

La perte de masse associée à la dégradation thermique du POE sous hélium commence à 325°C (345°C [Van 97]), une perte de masse de 95% est obtenue 450°C. Le POE de masse molaire moyenne 300000 g/mol se décompose principalement en produits volatils. La réaction thermique de dégradation du POE présente une énergie d'activation de 193 kJ/mol [Van 97].

Ch2-II-6-b / POE+LiTFSI

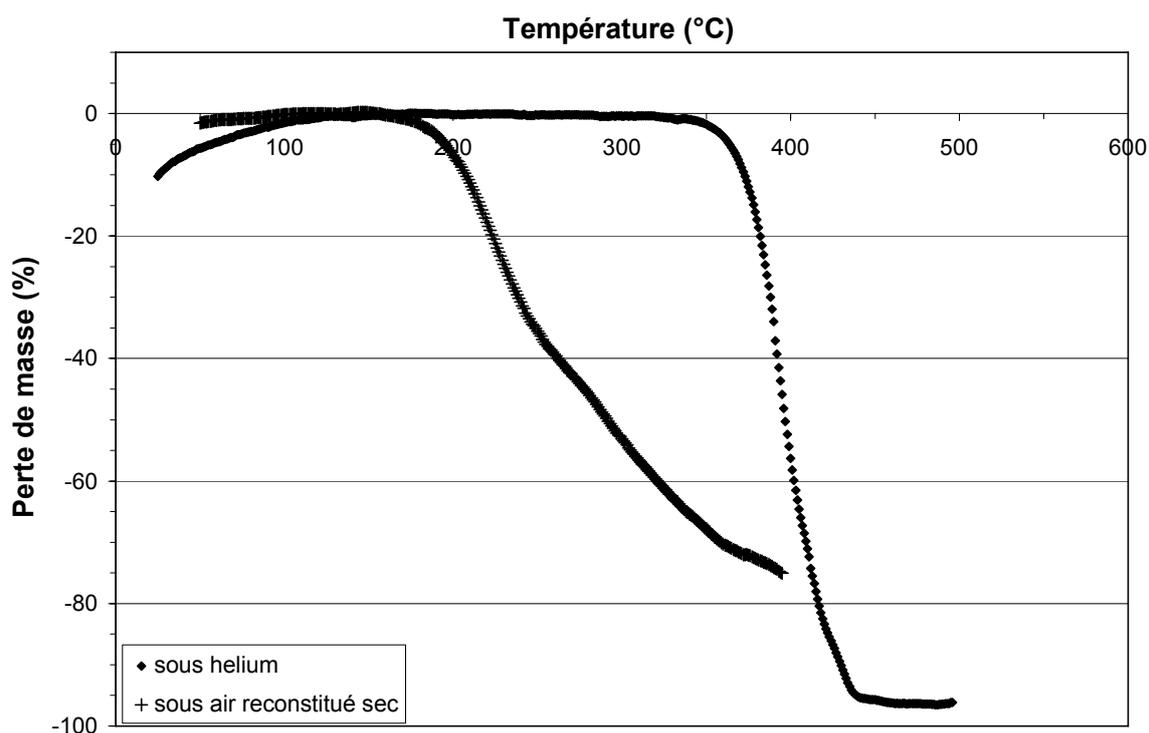


Figure 16 : Influence de l'atmosphère sur la dégradation de l'électrolyte POE LiTFSI O/Li=30, vitesse de chauffe 5°C/min

La perte de masse liée à la dégradation de l'électrolyte polymère POE LiTFSI O/Li=30, sous atmosphère d'hélium, commence à 330°C et conduit à 96% de perte de masse à 450°C. La tenue thermique du matériau est semblable à celle du POE sans sel.

Sous air reconstitué, la perte de masse pour l'électrolyte polymère POE LiTFSI O/Li=30 commence à 155°C. L'air intervient dans le mécanisme de dégradation de l'électrolyte. La dégradation thermique du POE a été étudiée [Yan 96] et un mécanisme complexe a été proposé dans lequel l'oxygène intervient (dégradation oxydante).

Ch2-II-7 / Stabilité électrochimique

La stabilité électrochimique des sels de lithium est très difficile à déterminer précisément. Elle dépend beaucoup des conditions opératoires, par exemple la vitesse de balayage et la nature des électrodes utilisées. Elle dépend aussi de la quantité d'eau présente dans l'électrolyte. Les voltampérométries sont effectuées en boîte à gants à température ambiante pour les électrolytes liquides ($T \approx 30^\circ\text{C}$) et dans un four buchi pour les électrolytes solides ($T = 70^\circ\text{C}$).

Ch2-II-7-a / Milieu liquide

Les voltampérométries sont effectuées en boîte à gants, l'électrode de travail est constituée d'un cylindre en acier inoxydable de diamètre 5 mm enchâssé dans un tube en verre, l'électrode de référence et la contre électrode sont en lithium métal. L'électrolyte liquide est préalablement séché sur du tamis moléculaire puis filtré à $1 \mu\text{m}$. L'électrolyte liquide EC/DMC (1/1) LiTFSI 0,6 mol/L a seulement été étudié en oxydation pour servir de référence. Le LiTFSI est stable en oxydation ; lors de l'étude d'un autre sel si le mur d'oxydation apparaît plus tôt en potentiel alors il s'agira uniquement de l'oxydation du sel et non de celle du solvant.

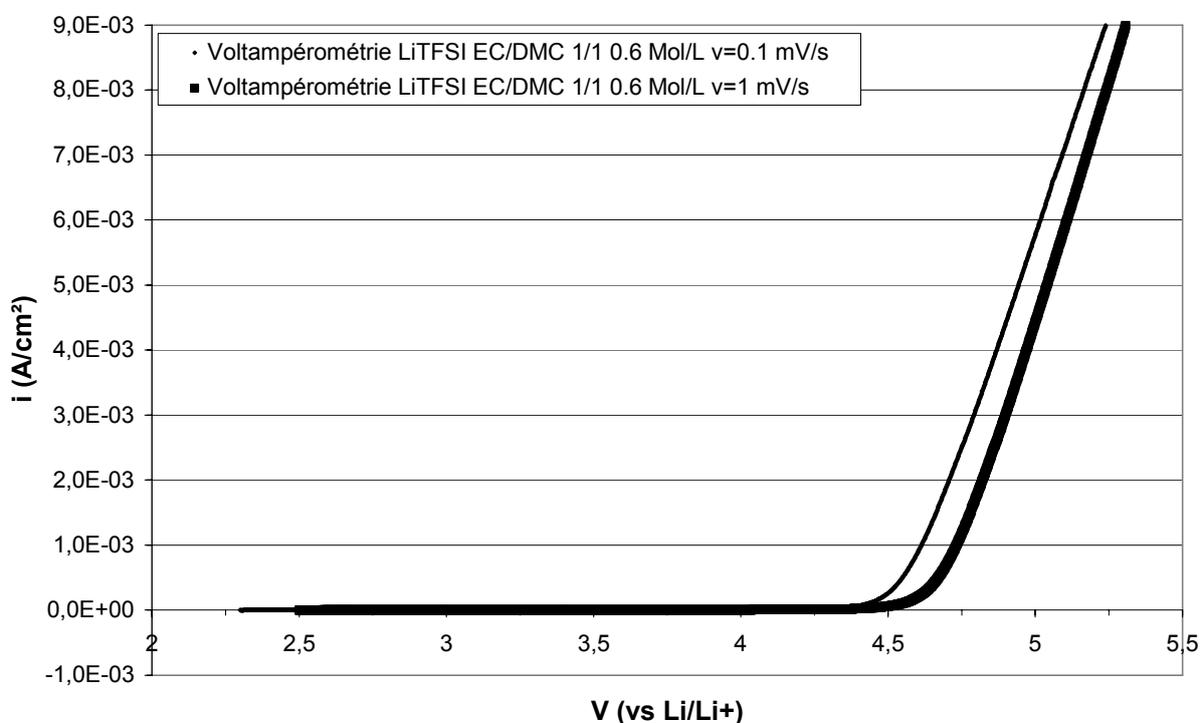


Figure 17 : Oxydation de l'électrolyte liquide EC/DMC (1/1) LiTFSI 0,6 mol/L à 0,1 et 1 mV/s, T=30°C

Le balayage en tension commence en oxydation. Le potentiel d'oxydation de l'électrolyte liquide EC/DMC (1/1) LiTFSI 0,6 mol/L est déterminé en prenant l'intersection de la tangente au « mur d'oxydation » avec l'axe des abscisses. Ce potentiel est de 4,5 V vs Li/Li⁺, pour une vitesse de balayage de 0,1 mV/s, et de 4,6 V vs Li/Li⁺, pour une vitesse de balayage de 1 mV/s. Kita *et al* ont déterminé un potentiel d'oxydation du LiTFSI à 5,2 V vs Li/Li⁺ en prenant la valeur du potentiel à une densité de courant de 0,5 mA/cm² et un potentiel d'oxydation de 4,8 V vs Li/Li⁺ pour le triflate de lithium pour une vitesse de balayage de 50 mV/s et une concentration de 0,1 mol/L dans le PC [Kit 00].

Ch2-II-7-b / Milieu solide

Les électrolytes polymères étudiés ont été préalablement séchés sous vide à 100°C pendant plusieurs jours.

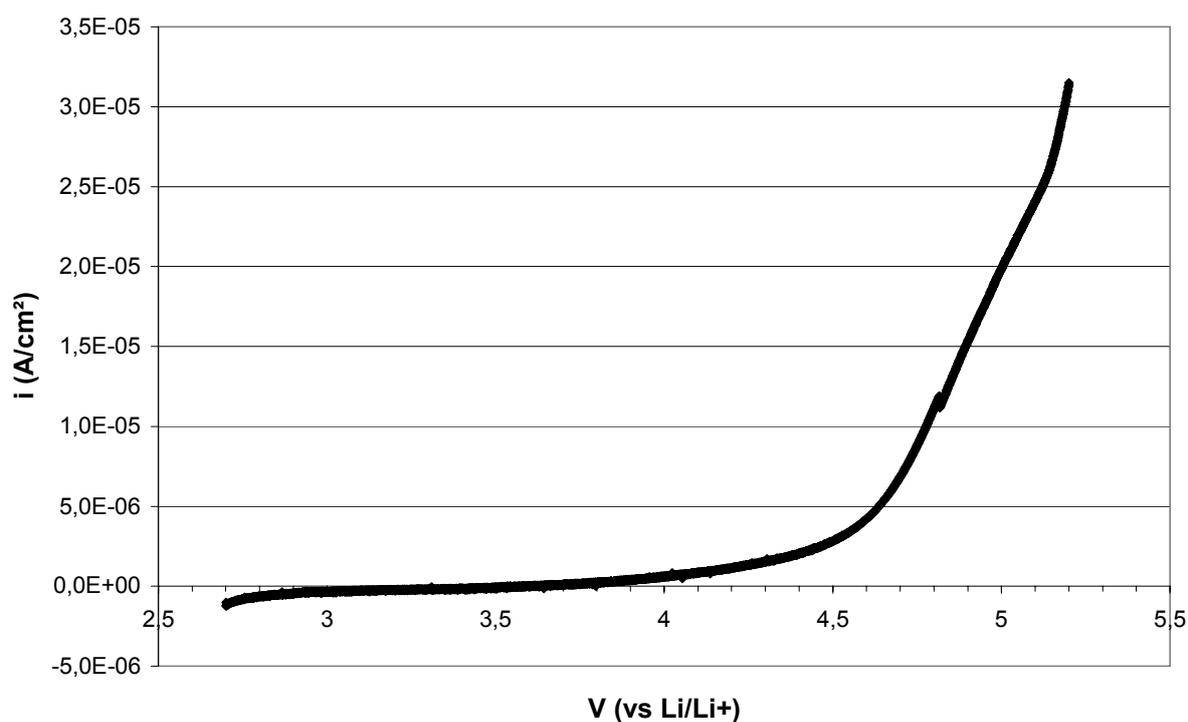


Figure 18 : Oxydation de l'électrolyte polymère POE LiTFSI O/Li=30, à 0,1 mV/s, T=70°C

Le balayage en potentiel commence en oxydation. Le potentiel d'oxydation de l'électrolyte polymère POE LiTFSI O/Li=30 est de 4,4 V vs Li/Li⁺, pour une vitesse de balayage de 0,1 mV/s. Une vitesse de balayage plus lente et une température plus élevée qu'en milieu liquide sont en général utilisées lors de voltampérométrie en milieu polymère car les conductivités

des électrolytes sont plus faibles. Le POE est connu pour présenter une faible stabilité en oxydation, le mur d'oxydation observé est donc imputable au solvant et non à TFSI.

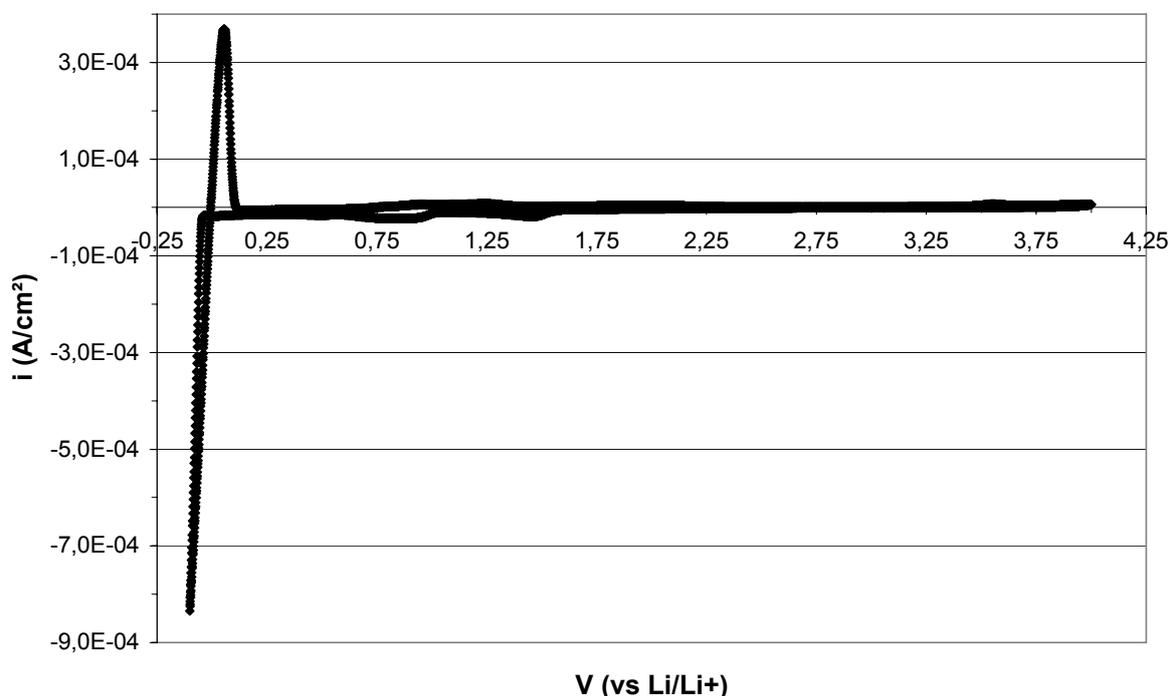


Figure 19 : Réaction de dépôt/dissolution du lithium, électrolyte polymère POE
LiTFSI O/Li=30, vitesse de balayage 0,1 mV/s, T=70°C

Pour cette étude, le balayage en tension commence en réduction. La réaction de réduction du lithium sur l'acier inoxydable commence à -0,04 V vs Li/Li⁺ jusqu'à -0,1 V vs Li/Li⁺ (le balayage aller est arrêté), la quantité de lithium métal déposé correspond à 632 mAs/cm². La ré-oxydation du lithium commence à 0 V vs Li/Li⁺ et se termine vers 0,14 V vs Li/Li⁺, la quantité de lithium dissous correspond à 228 mAs/cm². Le rendement de cette réaction de dépôt/redissolution du lithium est de 36%. La présence d'eau est mise en évidence par la présence de deux pics en réduction à 0,8 et 1,4 V vs Li/Li⁺. Le lithium déposé sur l'électrode de travail en acier inoxydable peut, entre autres, réagir avec l'eau ce qui peut expliquer ce faible rendement qui dépend aussi fortement de la vitesse de balayage. Le lithium métal déposé peut aussi réagir avec l'électrolyte pour former, entre autres, un film de passivation.

Ch2-II-7-c / Résistance associée au film de passivation

Le lithium étant le composé le plus réducteur, les composés de l'électrolyte se réduisent donc à son contact. La formation d'un film de passivation stable dans le temps est essentielle pour

limiter la consommation de l'électrolyte et permettre le bon fonctionnement de l'accumulateur. L'évolution de la résistance associée au film de passivation sur le lithium en fonction du temps est suivie, par spectroscopie d'impédance électrochimique, sur des cellules symétriques Li/électrolyte polymère/Li.

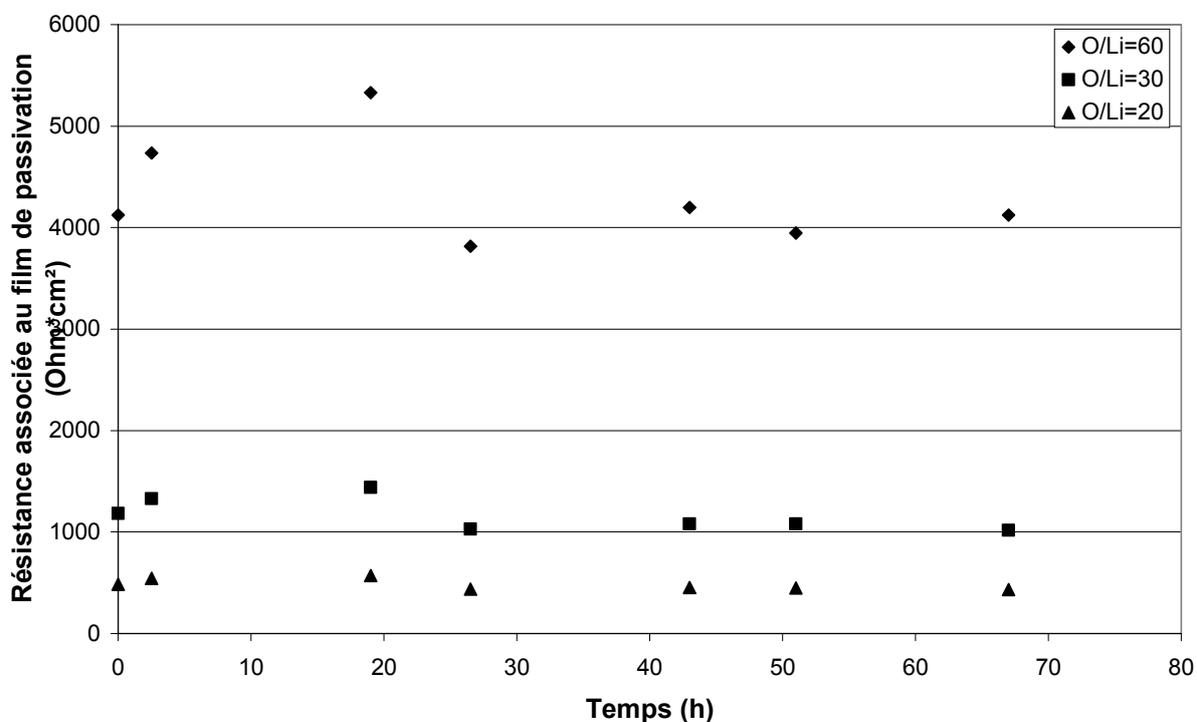


Figure 20 : Evolution de la résistance associée au film de passivation en fonction du temps à 70°C

La résistance liée au film de passivation est constante en fonction du temps : le film de passivation est stable, il n'y a pas de dégradation de l'électrolyte pendant la durée de l'expérience. D'après Aurbach *et al* le film de passivation initialement formé à la surface du lithium peut réagir avec les impuretés présentes dans l'électrolyte et entraîner une augmentation importante de la résistance du film de passivation au cours du temps liée à une croissance et/ou à une modification du film [Aur 95].

Ch2-III / Performance des électrolytes polymères dans des accumulateurs

Ch2-III-1 / Conductivité cationique

Deux propriétés importantes caractérisent les électrolytes polymères pour accumulateur lithium : la conductivité ionique (σ) et le nombre de transport du cation lithium (t_{Li^+}). La conductivité cationique σ_{Li^+} est le produit de la conductivité ionique fois le nombre de transport cationique ($\sigma_{Li^+} = \sigma * t_{Li^+}$). La seule espèce électroactive qui participe aux réactions électrochimiques dans un accumulateur au lithium est le cation lithium. La conductivité cationique est reliée à la vitesse à laquelle se déplace le cation dans l'électrolyte polymère sous un champ électrique. Les performances de l'accumulateur seront théoriquement plus élevées si la valeur de la conductivité cationique est plus élevée. D'autre part, la forte mobilité anionique conditionne l'importance des gradients de concentration en sel qui apparaissent, lors du fonctionnement en accumulateur, dans l'électrolyte polymère.

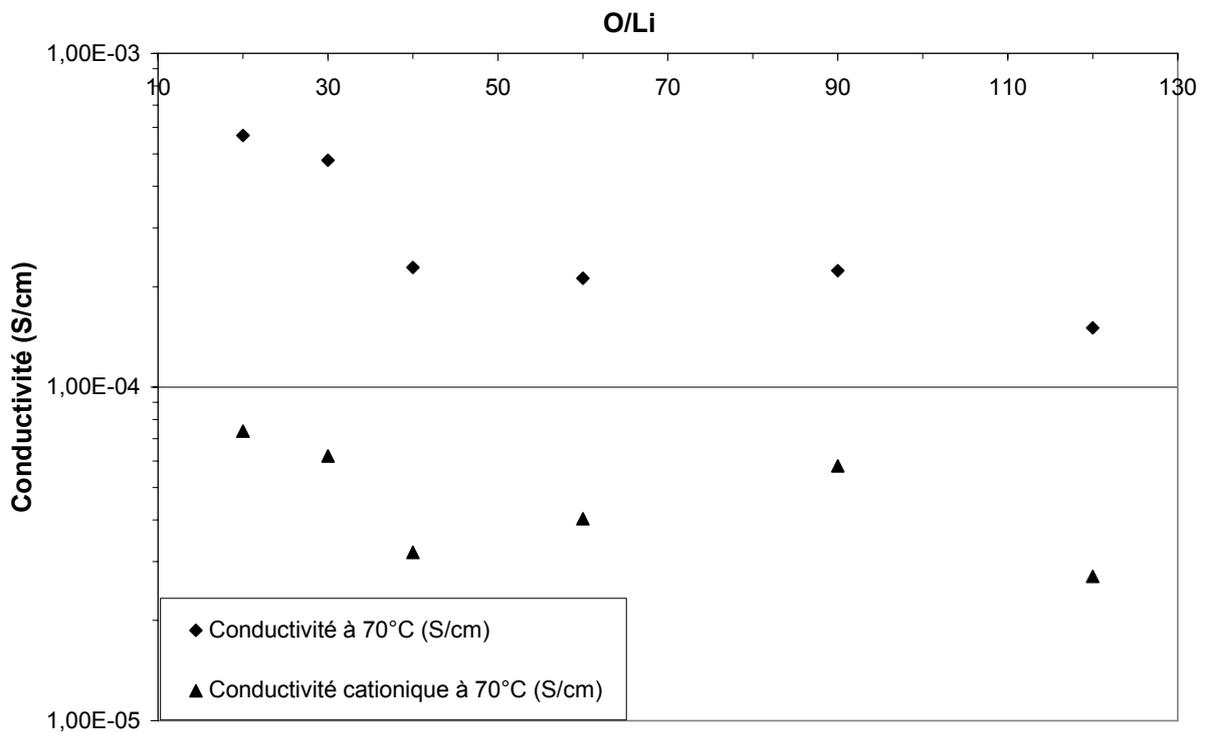


Figure 21 : Conductivité et conductivité cationique des électrolytes POE LiTFSI en fonction de la concentration en sel

Les conductivités cationiques sont entre 5 et 10 fois plus faibles que les conductivités totales du fait du faible nombre de transport cationique de LiTFSI dans le POE.

L'électrolyte POE LiTFSI O/Li=20 ($t_{Li^+}=0,13$ $\sigma_{70^\circ C}=5,7 \cdot 10^{-4}$ S/cm) présente la conductivité cationique à 70°C la plus élevée : $7,4 \cdot 10^{-5}$ S/cm. L'électrolyte POE LiTFSI O/Li=90 ($t_{Li^+}=0,26$ $\sigma_{70^\circ C}=2,2 \cdot 10^{-4}$ S/cm) présente lui aussi une très bonne conductivité cationique à 70°C de $5,8 \cdot 10^{-5}$ S/cm ; cet électrolyte serait *a priori* un aussi bon candidat que le précédent. Cependant, un électrolyte aussi dilué ($\approx 0,3$ mol/L) ne peut pas être utilisé car la concentration en porteurs de charge entre aussi en compte, en particulier lors de l'apparition de gradients de concentration en sel.

Ch2-III-2 / Cellule symétrique Li/électrolyte polymère/Li

Des électrolytes polymères POE LiTFSI à différentes concentrations en sel ont été étudiés en cellule symétrique Li/électrolyte polymère/Li. Différentes densités de courant ont été appliquées à la cellule.

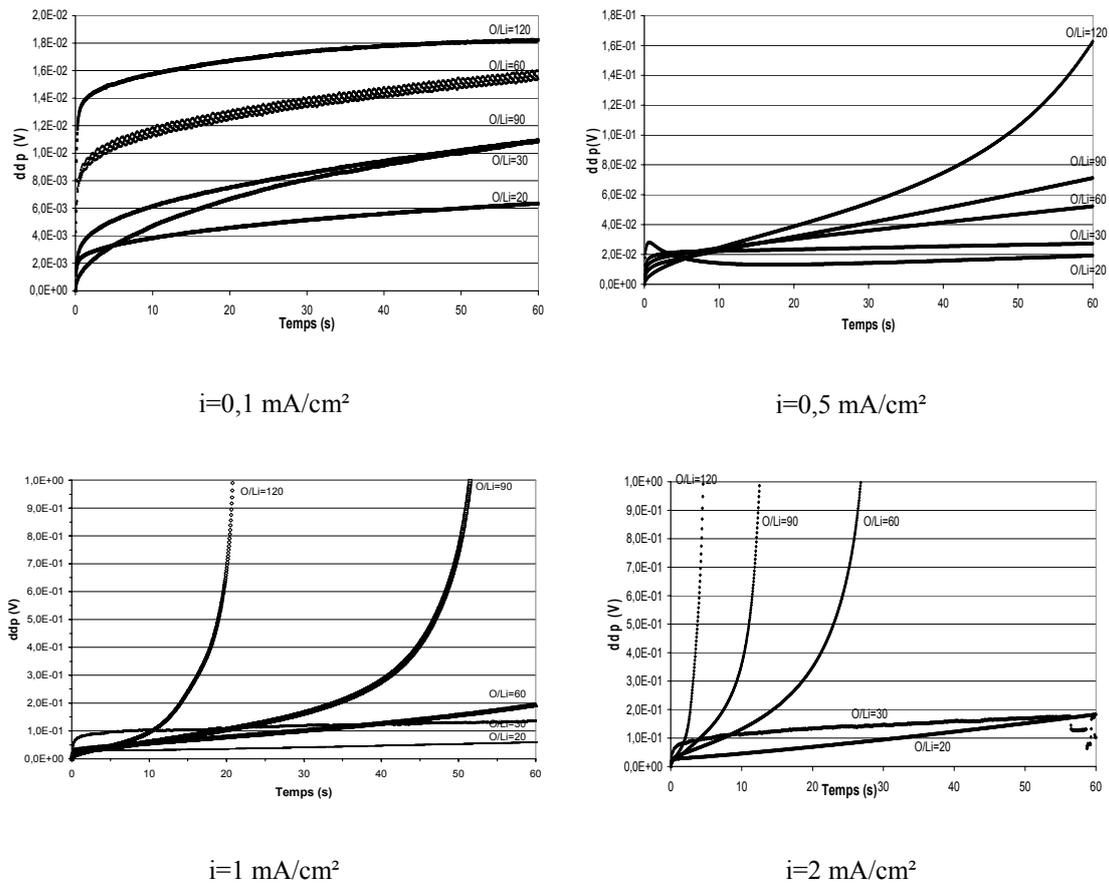


Figure 22 : Chronopotentiométrie des électrolytes polymères POE LiTFSI en fonction de la concentration en sel et pour différentes densités de courant imposées à $T=70^{\circ}\text{C}$

La grandeur mesurée en fonction du temps est la différence de potentiel entre les électrodes de lithium de la cellule symétrique. Les variations de tension caractérisent les réactions électrochimiques aux interfaces. Quant le courant est imposé à la cellule électrochimique, la concentration en espèce oxydante Li^+ au voisinage de la surface de la cathode diminue. En conséquence, Li^+ diffuse du cœur de l'électrolyte à l'interface de la cathode ce qui provoque un gradient de concentration qui croît entre l'interface et le cœur de l'électrolyte. Quand à la surface de l'électrode la concentration en oxydant devient nulle, la réaction de réduction du Li^+ ne peut plus s'effectuer, une brusque variation du potentiel est alors observée, associée à une autre réaction de réduction. Cette brusque augmentation de potentiel est observée pour des faibles concentrations en sel $\text{O/Li}=120$ à partir d'une densité de courant de $0,5 \text{ mA/cm}^2$, $\text{O/Li}=90$ à partir de 1 mA/cm^2 et $\text{O/Li}=60$ à partir de 2 mA/cm^2 . Bien qu'ayant de bonnes conductivités cationiques, le nombre de porteurs de charge est trop faible pour éviter

l'appauvrissement en cation lithium à l'interface. Cet appauvrissement est d'autant plus rapide que la concentration en sel est faible.

Dans le cas d'une réaction électrochimique limitée par le transport de matière par diffusion, pour une diffusion semi-infinie, il existe un temps τ , temps de transition, pour lequel la concentration en Li^+ , à l'interface s'annule. Ce temps τ est défini par l'équation de Sand:

$$\frac{i\tau^{1/2}}{C_0} = \frac{\pi^{1/2}nFD_0^{1/2}}{2}$$

Avec, C_0 la concentration initiale en cation lithium à l'interface en mol/cm^3 , n le nombre d'électron échangé, $F=96500$ C/mol, i la densité de courant en A/cm^2 et D_0 le coefficient de diffusion du cation lithium en cm^2/s .

Pour l'électrolyte POE LiTFSI O/Li=60, le coefficient de diffusion du cation lithium calculé à partir de la loi de Sand est de $9 \cdot 10^{-8}$ cm^2/s . Le temps de transition est difficile à déterminer ce qui rend la détermination du coefficient de diffusion du cation lithium imprécise. La valeur déterminée est cependant voisine de celle issue des mesures RMN, $5,6 \cdot 10^{-8}$ cm^2/s . Ceci est cohérent avec une bonne dissociation du sel LiTFSI. En effet, comme la loi de Sand fait intervenir la concentration en sel, nous avons utilisé pour le calcul du coefficient de diffusion du lithium la concentration initiale en sel, sans tenir compte d'une réduction de concentration due à une dissociation imparfaite.

Ch2-IV / Conclusions

Les résultats obtenus sur les électrolytes de référence étudiés sont conformes à ceux obtenus par d'autres chercheurs sur des électrolytes similaires. Ceci valide les protocoles de synthèse, de mise en forme, de test et les cellules expérimentales utilisées. Grâce à ses bonnes performances, le sel LiPF_6 dissous dans un mélange de solvants organiques est déjà utilisé dans la plupart des batteries lithium-ion. Le sel LiTFSI dissout dans une matrice polyéther est le meilleur candidat comme électrolyte polymère pour batterie lithium polymère cependant son faible nombre de transport, son coût élevé pénalisent le développement des batteries lithium-polymère.

Ch3 : Synthèse et caractérisation d'une famille de sels de lithium à base d'oligoéther sulfate. Réalisation d'électrolytes polymères mixtes

Les sels utilisés pour des batteries au lithium sont des sels de lithium d'acides forts (HClO_4) ou de superacides (HBF_4 , HPF_6 , HAsF_6). Le sulfate de lithium peut lui aussi être considéré comme un sel d'acide fort. Cependant sa faible dissolution dans les solvants polymères comme le POE liée à sa forte énergie réticulaire le rend très peu conducteur ($\approx 10^{-7}$ S/cm à 80°C). L'anion sulfate a alors été greffé, via une estérification, sur une courte chaîne oligoéther pour former un anion organique volumineux et soluble dans un grand nombre de solvants [OLL 99]. Les motifs éthers de l'anion peuvent solvater le cation lithium, ce qui fait de ces oligomères des conducteurs ioniques intrinsèques.

Ce chapitre 3 présente le protocole de synthèse, les propriétés physico-chimiques de plusieurs types de sels à base d'oligoéther sulfate. Ces sels ont été étudiés dans des électrolytes liquides et polymères.

Ch3-I / Synthèse

Ch3-I-1 / Les étapes de la synthèse

La synthèse des sels d'oligoéther sulfate s'effectue en deux étapes. Une première étape d'estérification de la fonction alcool et une deuxième étape de lithiation. Le protocole expérimental est légèrement différent de ceux trouvés dans la littérature [Zhe 93].

Ch3-I-1-a / Estérification

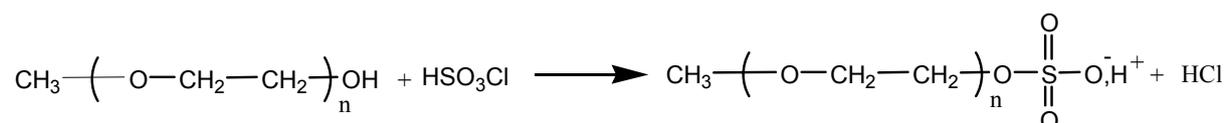


Figure 23 : Estérification de la fonction alcool

L'estérification de la fonction alcool se fait par addition lente de l'acide chlorosulfonique. L'acide est ajouté en excès de 5% par rapport aux fonctions alcool pour s'assurer d'une réaction totale. Les propriétés physico-chimiques du produit et du réactif sont trop similaires pour permettre leur séparation. Le solvant de cette réaction doit être insensible aux acides, anhydre et aprotique pour éviter une consommation de l'acide chlorosulfonique dans des réactions secondaires. Le solvant utilisé est le dichlorométhane préalablement séché sur tamis moléculaire et entreposé en boîte à gants.

Plusieurs sels ont été préparés suivant le même procédé. 10 grammes d'oligomère, préalablement séchés sous vide pendant 48 heures à 80°C, sont dissous dans 200 cm³ de dichlorométhane dans un ballon tricol. La quantité nécessaire d'acide chlorosulfonique est diluée dans 50 cm³ de dichlorométhane dans une ampoule à brome. Ces mélanges sont effectués en boîte à gants. L'ampoule à brome et le ballon sont scellés avant d'être sortis de la boîte à gants.

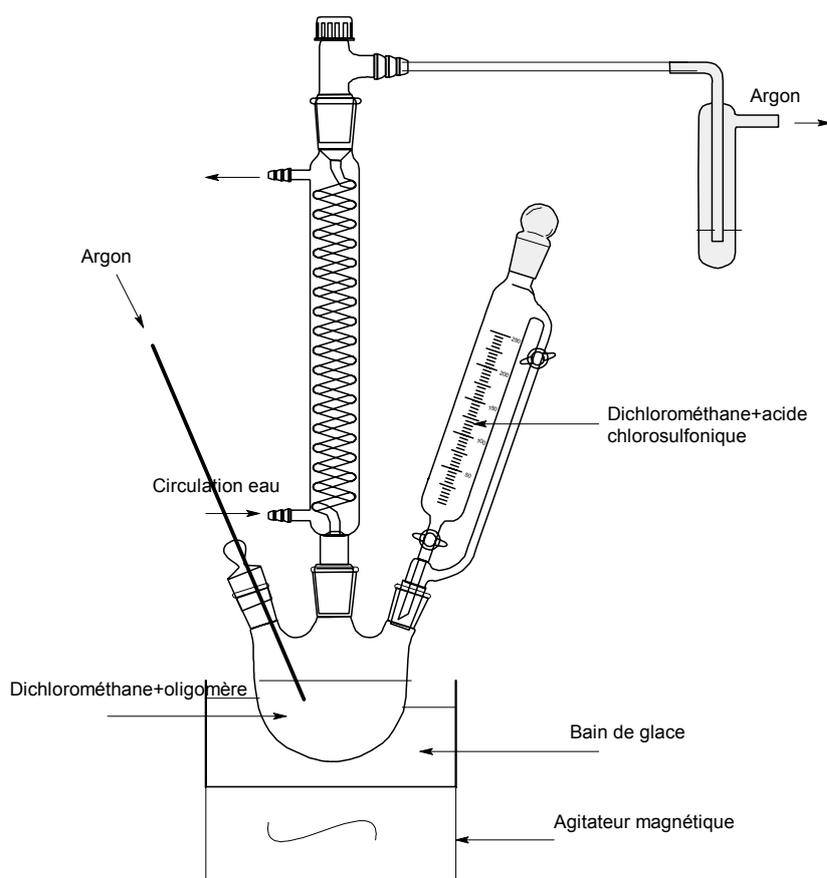


Figure 24 : Montage de la synthèse de sulfatation

L'acide chlorosulfonique est dilué dans le dichlorométhane puis est ajouté goutte à goutte au mélange réactionnel. Le ballon est placé dans un bain de glace pour éviter un emballement thermique de la réaction, celle-ci étant exothermique. La réaction a lieu sous balayage d'argon pour garder le milieu anhydre et faciliter l'élimination de l'acide chlorhydrique formé qui pourrait dégrader les chaînes oxyéthylènes des oligomères. Après la fin de l'addition, le milieu réactionnel est laissé sous balayage d'argon pendant 1 heure. Le dichlorométhane est ensuite éliminé à l'évaporateur rotatif.

Ch3-I-1-b / Neutralisation de l'acide par un hydroxyde alcalin

Le résidu est repris dans l'eau distillée. La solution ainsi obtenue est neutralisée par une solution d'hydroxyde de lithium à 1 mol/L (d'hydroxyde de sodium, de potassium ou de césium, pour réaliser les sels de sodium, de potassium ou de césium).

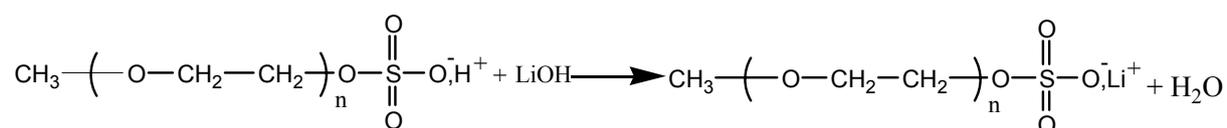


Figure 25 : Neutralisation de l'acide par l'hydroxyde de lithium

La neutralisation est suivie au pH-mètre, l'addition de la solution alcaline est arrêtée lorsque le pH atteint 7. L'eau est ensuite éliminée sous vide à l'évaporateur rotatif.

Ch3-I-1-c / Purification du produit

Une fois l'eau évaporée, il reste des impuretés inorganiques dans le sel de lithium : LiCl, LiOH, Li₂SO₄.

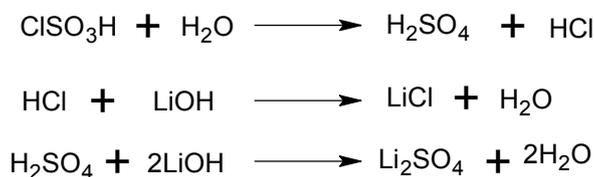


Figure 26 : Réactions de formation des impuretés

L'acide chlorhydrique est formé au cours de la réaction entre l'acide chlorosulfonique et le polyéther mais aussi par dégradation dans l'eau de l'excès d'acide chlorosulfonique. Le

chlorure de lithium se forme par réaction entre l'hydroxyde de lithium et l'acide chlorhydrique. La dégradation dans l'eau de l'acide chlorosulfonique produit également de l'acide sulfurique, qui en présence d'hydroxyde de lithium, forme du sulfate de lithium. L'hydroxyde de lithium est présent dans le sel car il est ajouté en excès lors de la phase de lithiation.

Pour éliminer ces différents composés, le sel d'oligoéther sulfate de lithium est dissous dans l'acétonitrile. Les différentes impuretés présentes dans le sel ne sont pas solubles dans ce solvant et précipitent. La solution est centrifugée puis filtrée. L'acétonitrile est ensuite éliminé sous vide à l'évaporateur rotatif. L'acétonitrile et l'eau forment un azéotrope de composition 83,7% en acétonitrile et 16,3% en eau dont la température d'ébullition est de 76,5°C [CRC 80]. Cet azéotrope permet d'éliminer efficacement l'eau du sel synthétisé. Le sel obtenu est ensuite séché sous vide dans une cellule büchi à 80°C pendant 12h pour être ensuite entreposé en boîte à gants.

Ch3-I-2 / Les sels synthétisés

Quatre familles de sels d'oligoéther sulfate ont été synthétisées suivant le même protocole (tableau 13). Tous les oligomères de départ ont une fonction alcool sur laquelle est effectuée l'estérification et des fonctions oxyéthylènes qui permettent une solvatisation du groupement ionique sulfate de lithium. Les différents composés synthétisés sont donnés en annexe 1.

$\text{H}_3\text{C}-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}^- \text{Li}^+$ <p style="text-align: center;">POEMSLi</p>	$\text{Li}^+ \text{O}^- - \text{S}(=\text{O})_2 - \text{O}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}^- \text{Li}^+$ <p style="text-align: center;">POEDSLi</p>
$\text{H}_{19}\text{C}_9-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}^- \text{Li}^+$ <p style="text-align: center;">IGSLi (n=12)</p>	$\text{H}_{37}\text{C}_{18}-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}^- \text{Li}^+$ <p style="text-align: center;">BrijSLi (n=10)</p>

Tableau 13 : Formules générales des sels synthétisés

Ch3-I-3 / Caractérisations

Les sels d'oligoéther sulfate ont fait l'objet d'une partie de la thèse de X.Ollivrin [OLL 99]. Certaines des informations présentées dans cette partie caractérisation et dans la partie conduction ionique (Ch3-III) sont redondantes par rapport aux études antérieures de X. Ollivrin. Mais nous avons voulu réunir ces informations dans un même document car elles sont indispensables pour nos études ultérieures sur les mélanges de sels. De plus, ces études ont été menées sur les sels synthétisés lors de mes travaux de thèse.

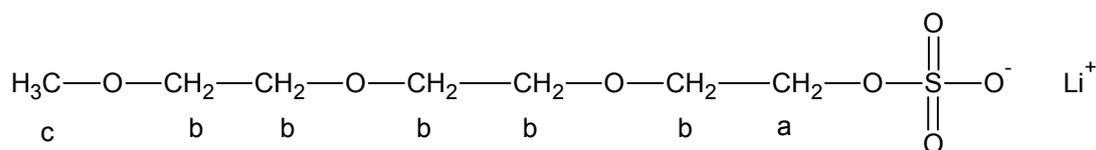
Diverses techniques expérimentales ont été utilisées pour caractériser les sels d'oligoéther sulfate synthétisés. Elles ont servi à :

- Montrer que la fonction ionique sulfate de lithium est greffée
- Montrer que la réaction est totale
- Déterminer la masse molaire des sels obtenus

Ch3-I-3-a / Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du proton

Les spectres en RMN du proton des différents sel POEMS (poly(oxyéthylène) monométhyl éther monosulfate de lithium) ont tous la même allure.

La figure 27 représente le spectre RMN du proton (^1H) du sel POEMSLi164.



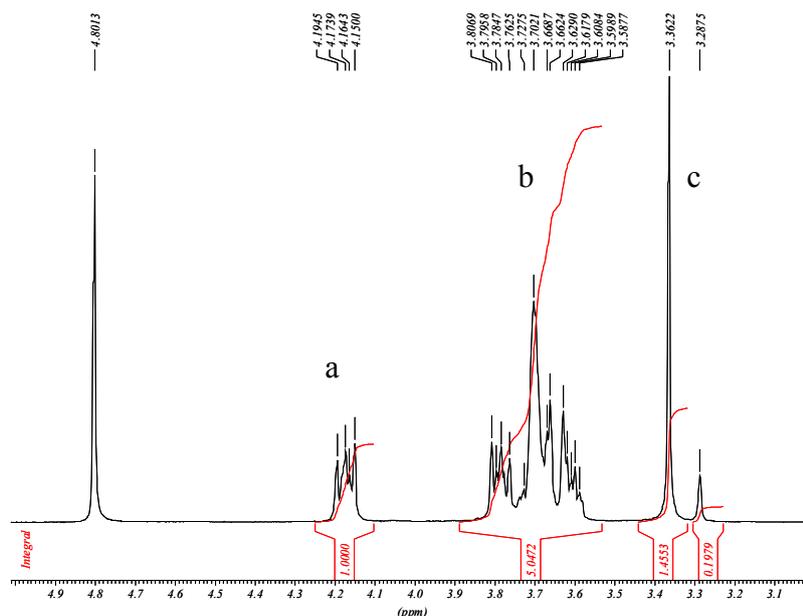


Figure 27 : Spectre RMN du proton de POEMSLi164

L'estérification de la fonction alcool de l' α hydroxy, ω monométhyl éther oligo(oxyéthylène) se traduit par l'apparition d'un triplet à 4,3 ppm sous la forme acide et à 4,2 ppm sous la forme lithiée qui correspond aux deux protons (^1Ha) situé sur le carbone en α de la fonction sulfate. Le déplacement du pic de 4,3 ppm à 4,2 ppm signifie que la lithiation est totale. Le pic à 3,3 ppm correspond aux trois protons (^1Hc) du groupe méthyl. La RMN du proton étant quantitative, le rapport des aires de ces deux signaux (Aire ^1Ha / Aire ^1Hc) doit être de 2/3 si la réaction est totale. Les autres protons (^1Hb), relatifs aux motifs oxyéthylènes, apparaissent dans un large massif aux alentours de 3,6 ppm.

Sels	δ ^1Ha (ppm)	δ ^1Hb (ppm)	δ ^1Hc (ppm)	Aire ^1Ha / Aire ^1Hc	Rapport théorique	Aire ^1Ha / Aire ^1Hb	Rapport théorique
POEMSLi164	4,15/4,20	3,59/3,81	3,36	0,68	0,66	0,20	0,20
POEMSLi350	4,24	3,53/3,71	3,39	0,65	0,66	0,062	0,074
POEMSLi550	4,19	3,52/3,67	3,33	0,64	0,66	0,041	0,044
POEMSLi750	4,19/4,23	3,51/3,69	3,34	0,61	0,66	0,032	0,032
POEMSLi1900	4,20	3,61/3,67	3,34	0,87	0,66	0,13	0,012

Tableau 14 : Déplacements chimiques et rapports des aires des pics des spectres du proton des POEMSLi

Les résultats présentés sur le Tableau 14 indiquent que les réactions réalisées sont totales. Les écarts notables entre les rapports des aires théoriques et expérimentales relevés pour le

POEMSLi1900 sont à associer à la masse molaire importante de l'oligomère de départ (faible concentration des bouts de chaîne) et à la précision limitée de la RMN.

Les spectres RMN des POEDSLi (poly(oxyéthylène) disulfate de lithium) sont similaires aux spectres du POEMSLi. Seul le pic à 3,3 ppm disparaît car les POEDSLi n'ont pas de groupes méthyls terminaux.

Sels	δ ¹ Ha (ppm)	δ ¹ Hb (ppm)	Aire ¹ Ha/ Aire ¹ Hb	Rapport théorique
POEDSH600	4,34	3,68/3,79	0,051	0,082
POEDSLi600	4,21	3,67	0,085	0,082
POEDSLi1000	4,18	3,63	0,047	0,047
POEDSLi2000	4,23	3,61/3,75	0,022	0,023

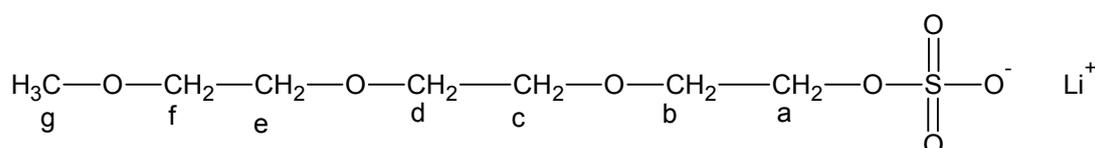
Tableau 15 : Déplacements chimiques et rapports des aires des pics des spectres du proton des POEDSLi

L'IGSLi (obtenu à partir d'Igéal-co-720, voir annexe 1) présente un spectre RMN du proton plus complexe à cause du groupe phényl et de la chaîne alcane. L'étude RMN montre, là encore, que la réaction de sulfatation est totale. La sulfatation de la fonction alcool fait toujours apparaître un triplet à 4,2 ppm sous sa forme lithiée. Les autres protons des fonctions oxyéthylènes apparaissent vers 3,6 ppm. Le rapport des aires de ces deux pics est de 0,043 au lieu de 0,045 (valeur théorique), d'où un relatif bon accord. A 6,8 ppm et 7,2 ppm apparaissent deux multiplets correspondant aux protons du groupement phényl. A 4,1 ppm apparaît un multiplet correspondant aux deux protons du CH₂ en β de la fonction phényl. Les protons du groupe méthyle terminal apparaissent dans un large massif à 1,5 ppm. Les protons des éthyls apparaissent au niveau de deux massifs à 0,7 ppm et 1,2 ppm.

La même conclusion émane de l'étude RMN du proton du BrijSLi (obtenue à partir du Brij76, voir annexe 1).

Ch3-I-3-b / RMN du carbone ¹³C

La figure 28 représente le spectre de RMN du carbone (¹³C) du sel POEMSLi164.



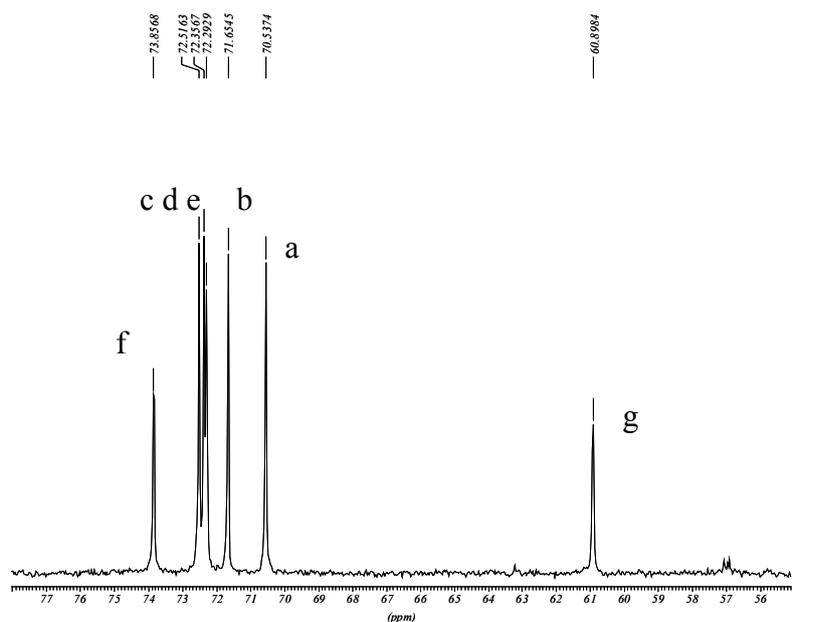


Figure 28 : Spectre RMN du carbone ^{13}C , de POEMSLi164

Le pic à 61 ppm est attribué au C_g , le pic à 73,9 ppm correspond au C_f . Les déplacements chimiques à 72,3 72,4 et 72,5 ppm peuvent être attribués respectivement aux C_c , C_d et C_e . Le pic à 71,7 ppm correspond au C_b et le pic à 70,5 ppm au C_a . La RMN du carbone n'est pas quantitative, l'aire des pics n'est donc pas exploitable. Cependant une réaction de sulfatation non totale entraînerait l'apparition de deux pics correspondants aux C_a et C_b voisins d'une fonction alcool, qui auraient de ce fait un déplacement différent des C_a et C_b voisins d'une fonction sulfate.

Ch3-I-3-c / Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire permet de doser chaque atome présent dans un matériau. Elle a été pratiquée au service central d'analyse du CNRS à Vernaison sur deux sels : POEDSLi400 et IGSLi.

Sels	%C	%C théorique	%H	%H théorique	%O	%O théorique	%S	%S théorique	%Li	%Li théorique
POEDSLi400	34	37	7	6	46	44	10	11	2	2
IGSLi	54	56	8	9	32	31	4	4	0,9	0,8

Tableau 16 : Analyse élémentaire de POEDSLi400 et IGSLi (%=%massique)

Les résultats obtenus par analyse élémentaire sont en accord avec les données théoriques, même si certains écarts sont à noter sur le carbone et l'hydrogène par exemple. Cela est sans doute lié au caractère oligomère des produits de départ avec des masses molaires moyennes et non exactes. D'autre part, les échantillons, hygroscopiques par nature, ne sont pas manipulés dans des conditions strictement anhydres.

Ch3-I-3-d / SEC (Chromatographie d'exclusion stérique)

Les POEMSLi120, POEDSLi200, POEDSLi400 et POEDSLi600 ne sont pas solubles dans le THF et n'ont donc pas pu être analysés en SEC. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant.

Ionomère	M théorique (g/mol)	\overline{M}_w (équivalent POE)	\overline{M}_n (équivalent POE)	Indice de polymolécularité	ΔM théorique	ΔM_{exp}
PEGM	164	130	110	1,2		
POEMSLi164	250	280	250	1,1	86	150
PEGM	350	360	350	1,03		
POEMSLi350	436	410	370	1,1	86	50
PEGM	550	530	440	1,2		
POEMSLi550	636	530	460	1,15	86	0
PEGM	750	640	570	1,1		
POEMSLi750	836	680	550	1,2	86	40
PEGM	1900	2220	1560	1,4		
POEMSLi1900	1986	1710	1160	1,5	86	-510
POEMSLi1900 séché à 130°C pendant 72h	1986	2270	1520	1,5	86	50
POEMSLi1900 séché à 130°C pendant 120h	1986	2310	1810	1,3	86	90
PEG	1000	970	750	1,3		
POEDSLi1000	1172	1000	760	1,3	172	30
PEG	2000	1830	1590	1,15		
POEDSLi2000	2172	1170	890	1,3	172	-660
Igéal	749	710	640	1,1		
IGSLi	834	620	540	1,14	86	-90

Tableau 17 : Caractérisations des masses molaires des sels synthétisés

ΔM théorique est la différence entre la masse molaire théorique du POEMSLi ou POEDSLi synthétisé avec la masse molaire théorique du PEGM de départ. ΔM_{exp} est la différence entre

la masse molaire moyenne en masse mesurée par SEC du POEMSLi ou POEDSLi synthétisé avec celle mesurée par SEC du PEGM de départ. Le ΔM théorique doit être égal à 86 dans le cas des sels monosulfatés et à 172 dans le cas des sels disulfatés.

La SEC est une technique de séparation des macromolécules reposant sur l'exclusion stérique. Elle permet de vérifier, entre autres, que la sulfatation des oligomères de départ n'a pas entraîné de coupures de chaînes du polymère. Pour la plupart des échantillons une augmentation de la masse molaire est observée. De plus un seul pic est observé, plus ou moins large suivant la polymolécularité de l'oligomère obtenu, ce qui confirme que l'acide chlorosulfonique n'a pas réagi avec les liaisons C-O des groupes oxyéthylènes pour réaliser des coupures de chaînes.

Pour connaître les masses molaires caractéristiques des matériaux polymères, un étalonnage des colonnes est nécessaire. Dans notre cas des polymères étalons d' α,ω dihydroxy oligo(oxyéthylène) ont été utilisés. Les masses molaires des polymères sont alors déterminées en utilisant la courbe d'étalonnage obtenue à partir des étalons POE. Le faible nombre de polymères étalons (les POE de plus haute masse molaire ne sont pas solubles dans le THF) ne permet pas de déterminer avec précision les masses molaires de nos polymères et on observe donc une dispersion des résultats quant à l'augmentation de masse. De plus, plusieurs difficultés liées à l'analyse existent, et cela surtout du fait d'une concentration en bout de chaîne importante. Les PEGM et les PEG possèdent des fonctions alcools. Ils peuvent donc former des agrégats par le biais de liaisons hydrogènes. Leur masse molaire obtenue en SEC serait alors surestimée ce qui pourrait expliquer le fait que le POEDSLi2000 ait une masse molaire inférieure au PEG 2000, de même pour IGSLi et son oligomère de départ l'igépal. Les sels synthétisés possèdent des fonctions ioniques qui peuvent avoir des affinités avec les constituants de la colonne ce qui retarderait la sortie des ionomères. Une étude en utilisant un sel support soluble dans le THF serait à envisager pour valider cette hypothèse.

Une étude de l'influence de la teneur en eau du sel POEMSLi1900 sur la détermination de sa masse molaire montre une augmentation de cette dernière lorsque l'eau est éliminée. Les autres sels ont seulement été séchés à 80°C sous vide pendant 12 heures, ce qui pourrait expliquer la faible augmentation de masse molaire de certains échantillons. Les quantités d'eau ont été mesurées par un appareil de titration Karl-Fischer, les résultats sont présentés au paragraphe suivant.

Ch3-I-3-e / Titration de l'eau

Il est important de connaître la teneur en eau des sels car elle peut influencer les résultats des différentes caractérisations effectuées (stabilité électrochimique et thermique, conductivité,...). La teneur en eau des sels a été déterminée par titration Karl Fischer.

Produit	Teneur en eau (ppm)
Acétonitrile	35
Acétonitrile + tamis moléculaire	15
POEMSLi1900 séché pendant 12h sous vide à 80°C	936
POEMSLi1900 séché pendant 72h sous vide à 130°C	117

Tableau 18 : Teneur en eau de différents constituants

L'acétonitrile provient de chez Accros qui garantit une teneur en eau inférieure à 50 ppm. Ce solvant séché sur tamis moléculaire est ensuite utilisé pour réaliser les électrolytes polymères sous forme de film par coulage.

Un chauffage sous vide à température élevée (130°C) pendant 72 heures permet d'éliminer efficacement l'eau. Cependant cette procédure n'est pas applicable à tous les sels compte tenu de leur stabilité thermique.

Les sels de lithium sont hygroscopiques. Dans le cas des ester-sulfates de lithium, la fonction ionique greffée renforce l'hydrophilie de l'oligoéther d'où de grandes difficultés de déshydratation.

Ch3-I-4 / Bilan

L'estérification d'une fonction alcool d'un oligomère est quantitative pour tous les produits de départ étudiés. Un sel pur est obtenu par le biais de filtrations successives : les ions lithium présents dans le matériau proviennent uniquement de la fonction sulfate greffée.

Cependant l'eau n'a pu être éliminée totalement compte tenu du caractère très hydrophile des sels : par exemple le sel cristallin POEMSLi164 se solubilise quasi instantanément au contact de l'humidité de l'air. Des efforts importants au niveau du séchage sont donc nécessaires.

Ch3-II / Propriétés physico-chimiques

Ch3-II-1 / Températures caractéristiques

L'incorporation de la fonction ionique modifie à la fois la température de transition vitreuse (T_g) et la température de fusion (T_f) des oligomères de départ.

Ch3-II-1-a / Transition vitreuse et cristallinité des POEMSLi et POEDSLi

Les températures de fusion des POEMSLi et POEDSLi ainsi que celles des PEGM et PEG de départ sont présentées dans le tableau suivant.

Matériau	O/Li	T_g (°C)	T_g (°C) (trempe)	T_f (°C)	ΔH_{fusion} (J/g)
PEGM164		-73			amorphe
POEMSLi164	3		-31	57	62
PEGM350		-64		-7	54
POEMSLi350	7,2	-47	-48		amorphe
PEGM550		-62		10	62
POEMSLi550	11,8		-59	33	100
PEGM750		-60		22	118
POEMSLi750	16,3		-59	40	117
PEGM1900				55	125
POEMSLi1900	42,5		-61	56	165
PEG200					amorphe
POEDSLi200	1,6	-26	-24	27	1
PEG400		-63		1	83
POEDSLi400	3,9		-26	25	44
PEG600		-62		14	82
POEDSLi600	6,1		-41	25	21
PEG1000		-60		39	106
POEDSLi1000	10,7		-58	42	85
PEG2000		-58		51	173
POEDSLi2000	22,1		-53	50	119
POE (M=300000 g/mol)				66	128

Tableau 19 : Températures caractéristiques des POEMSLi et POEDSLi

Le greffage de la fonction sulfate sur les oligomères provoque une augmentation de la température de fusion sauf dans le cas du POEMSLi350 qui devient amorphe. Cette augmentation est d'autant plus importante que la température de fusion de l'oligomère de départ est basse. Par exemple, la température de fusion du PEG400 est de -6°C et celle de son sel sulfaté POEDSLi400 est de 25°C , $\Delta T_f=31^\circ\text{C}$, cette différence de température de fusion chute à 3°C pour le couple PEG1000/POEDSLi1000. L'incorporation de la fonction sulfate a

logiquement un effet plus notable sur les plus courtes chaînes de polymères. L'augmentation de la température de fusion est plus notable pour les sels disulfatés, la mobilité des bouts de chaînes diminuant plus fortement. Le PEG200 liquide à température ambiante devient cristallin à cette même température suite à l'incorporation de la fonction sulfate.

Tous les PEGM et PEG de départ possèdent une température de transition vitreuse proche de -60°C, les données du tableau 19 sont celles de la littérature [Enc] et [Ald 04]. Le greffage de la fonction sulfate provoque une augmentation de la température de transition vitreuse. Ce phénomène est à associer aux observations réalisées pour des électrolytes polymères contenant des sels de lithium dissous. Pour ces derniers, on note une augmentation des températures de transition vitreuse avec l'incorporation de sel du fait des interactions entre les doublets non liants des oxygènes et l'ion lithium. Les PEGM et PEG présentent des températures de transition vitreuse qui diminuent lorsque la masse molaire moyenne de l'oligomère diminue. Les oligoéthers sulfates présentent l'évolution inverse. La température de transition vitreuse diminue lorsque la masse du sel de lithium augmente. Dans le cas de ces ionomères, l'influence de la concentration en fonctions ioniques est le facteur prédominant. Les sels de lithium de masse molaire plus importante sont aussi ceux qui ont une concentration intrinsèque O/Li la plus faible.

Pour des réseaux polyéthers contenant différents sels alcalins une loi de comportement de la température de transition vitreuse en fonction de la concentration en sel a été établie [Che 88] :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{1}{T_{g0}} - a \frac{Li}{O}$$

Avec T_g la température de transition vitreuse du matériau polyéther sulfaté, Li/O la concentration en cation lithium dans le matériau, T_{g0} la température de transition vitreuse du matériau à concentration ionique nulle, a une constante, notée incrément de température.

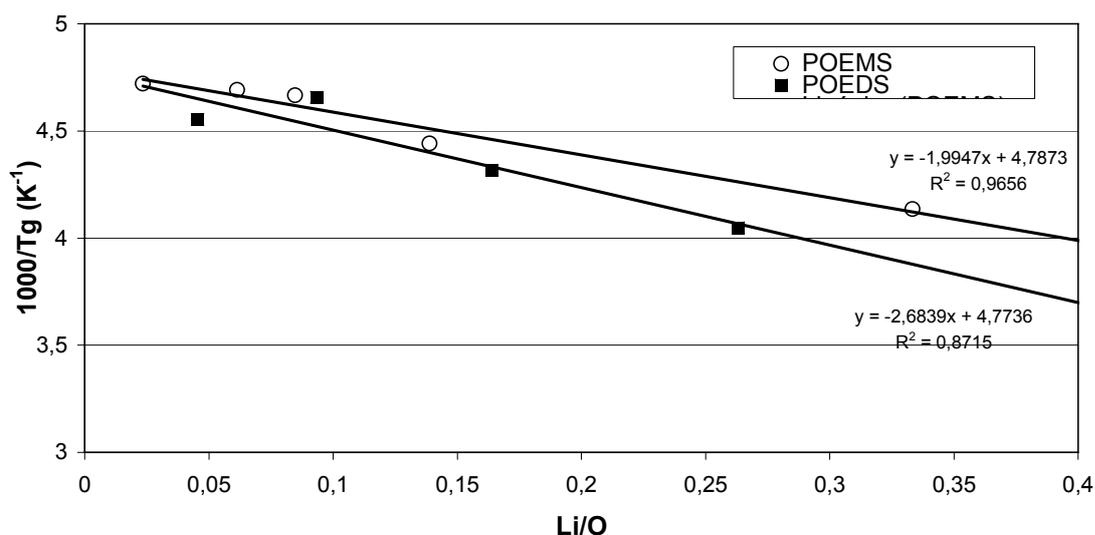


Figure 29 : Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de la concentration pour les ionomères POEMS et POEDS

La pente, a , pour les POEMSLi est de $1,9 \cdot 10^{-3}$ et on obtient une valeur de T_{g0} de -64°C . Pour les POEDS, une pente plus importante de $2,7 \cdot 10^{-3}$ avec un T_{g0} de -63°C est observée. Dans le cas de nos ionomères, une concentration en fonction ionique nulle correspond à un ionomère ayant un nombre infini de motif oxyéthylène, c'est-à-dire à un POE de haute masse molaire et non pas au PEGM ou PEG de départ. Les deux T_{g0} obtenus sont égaux et proches de la température de transition vitreuse d'un POE de haute masse molaire -58°C .

La pente, a , plus faible dans le cas des POEMS que des POEDS correspond à la présence d'une extrémité non ionique (méthyle) pour les POEMS qui favorise les mouvements segmentaires de l'ionomère.

Les valeurs des pentes obtenues sont en accord avec celles de X. Ollivrin [OLL 99].

Des sels de polyéthers mono et di sulfonates ont été synthétisés par Ito [Ito 97]. La même évolution de la pente, a , est observée. Les valeurs de T_{g0} sont identiques ($\approx -60^{\circ}\text{C}$). Les valeurs de température de transition vitreuse des sulfonates sont en général supérieures à celles des sulfates pour une même concentration. La fonction sulfonate entraîne une rigidification plus importante des chaînes.

Ch3-II-1-b / Transition vitreuse et cristallinité des IGSLi et BrijSLi

	T _g (°C)	T _f (°C)
Igépal	-64,9	9,3
Igépal sulfaté forme acide	-51,7	Amorphe
IGSLi	-32,6	Amorphe
Brij76	-13,5	37,4
Brij sulfaté forme acide	-47,6	38,5
BrijSLi	-29,7	43,7

Tableau 20 : Températures caractéristiques des IGSLi et BrijSLi

L'ionomère à base d'igépal est amorphe une fois la fonction ionique incorporée. Celle-ci a le même effet que pour les POEMSLi et POEDSLi : elle augmente la température de transition vitreuse. La forme acide du sulfate a une température de transition vitreuse plus basse que la forme lithiée pour les deux sels, IGSLi et BrijSLi. Ceci peut être dû à une moins bonne dissociation ou une moins bonne solvation du proton par l'oligomère : les interactions ioniques seraient alors moins importantes pour la forme acide que pour la forme lithiée.

Dans le cas du Brij76, le produit de départ présente une température de transition vitreuse plus élevée qui peut être due à des interactions entre les chaînes, notamment la formation de micelles dues à la présence d'une partie hydrophile (partie oligooxyéthylène) et d'une partie hydrophobe (partie alcane).

La fixation de la fonction sulfate sur le Brij76 produit le même effet sur la température de fusion que celui observé sur les oligoéthers modifiés en POEMSLi et POEDSLi, à savoir une augmentation de la température de fusion.

Les températures de transition vitreuse sont plus élevées dans le cas de IGSLi et BrijSLi que pour les POEMSLi et POEDSLi. Ceci est peut être une conséquence directe de la présence d'un bloc alcane et/ou d'un cycle aromatique, car le T_g de l'igépal est voisin de celui des oligooxyéthylènes. Par contre, cette augmentation pourrait être liée à une organisation « micellaire » favorisant la solvation intermoléculaire du cation lithium. Dans le cas du Brij, la forte cristallinité du bloc alcane, beaucoup plus longue que dans l'Igépal, contraint probablement la phase amorphe et entraîne l'augmentation de T_g.

Ch3-II-2 / Stabilité thermique des POEMSLi

L'étude de la stabilité thermique a été faite par analyse thermique gravimétrique (ATG). La perte de masse (i.e. la dégradation) de l'échantillon est suivie en fonction de la température ou du temps.

La température de fusion du lithium est de 180°C [Ald 04]. Un polymère utilisé comme électrolyte dans un accumulateur au lithium n'a pas besoin d'avoir une stabilité thermique supérieure à 180°C. Il doit être stable thermiquement pendant toute la durée de vie de l'accumulateur à sa température d'utilisation. Si la dégradation thermique du polymère intervient vers 170°C par exemple, celui-ci pourrait jouer le rôle de fusible, si la dégradation s'accompagne d'une augmentation importante de la résistance interne ou si la réaction est endothermique, et permettrait ainsi d'éviter la fusion du lithium métal.

La stabilité thermique du POEMSLi350 a été plus particulièrement étudiée.

Ch3-II-2-a / Influence de l'atmosphère de dégradation

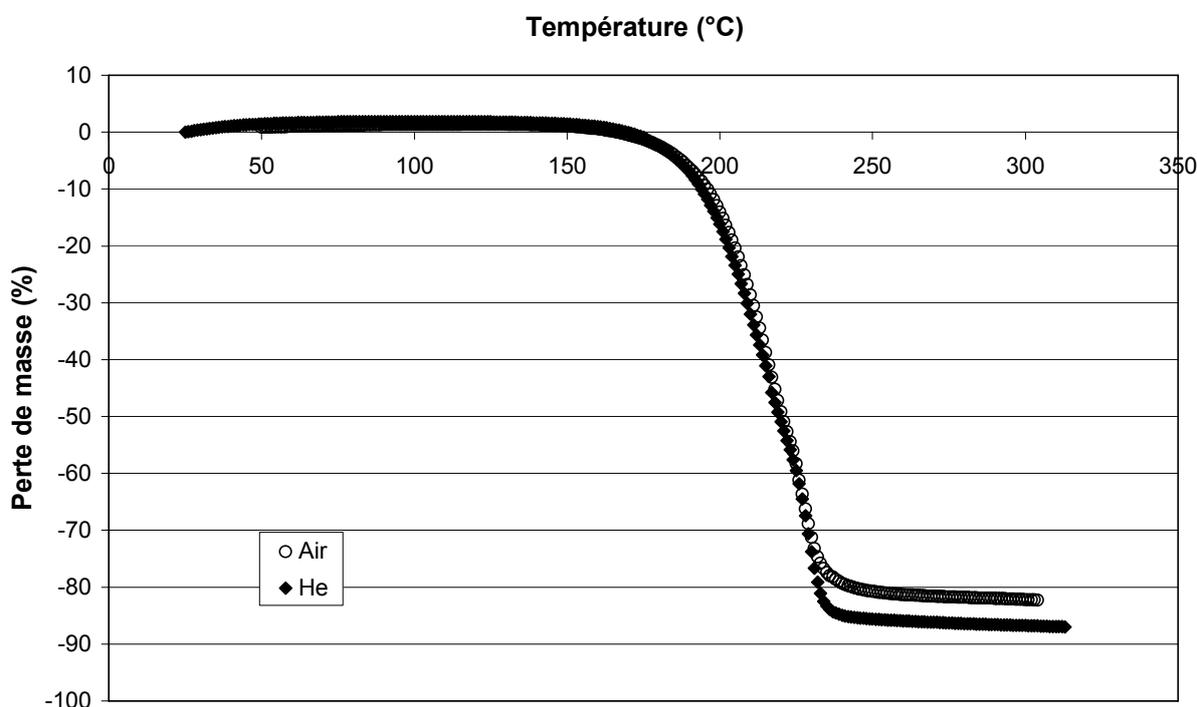


Figure 30 : Dégradation du POEMSLi350 sous hélium et sous air, vitesse de chauffe de 5°C/min

La dégradation thermique, associée à une perte de masse, du POEMSLi350 commence à 160°C, que ce soit sous air ou sous hélium. Jusqu'à 250°C, elle conduit à une perte de masse de 81% sous air et 86% sous hélium. A la vue de ces similitudes, on peut penser que le mécanisme de dégradation est le même sous hélium et sous air. Un électrolyte POE+LiTFSI commence à se dégrader thermiquement à 155°C sous air et à 320°C sous hélium. Contrairement à la dégradation du POE, le mécanisme de dégradation thermique du POEMSLi350 ne dépend pas de l'atmosphère : la dégradation a sans doute lieu au niveau de la fonction sulfate.

Ch3-II-2-b / Influence de la teneur en eau

L'expérience a été réalisée sur le même sel auquel on a ajouté une quantité connue d'eau, 100ppm.

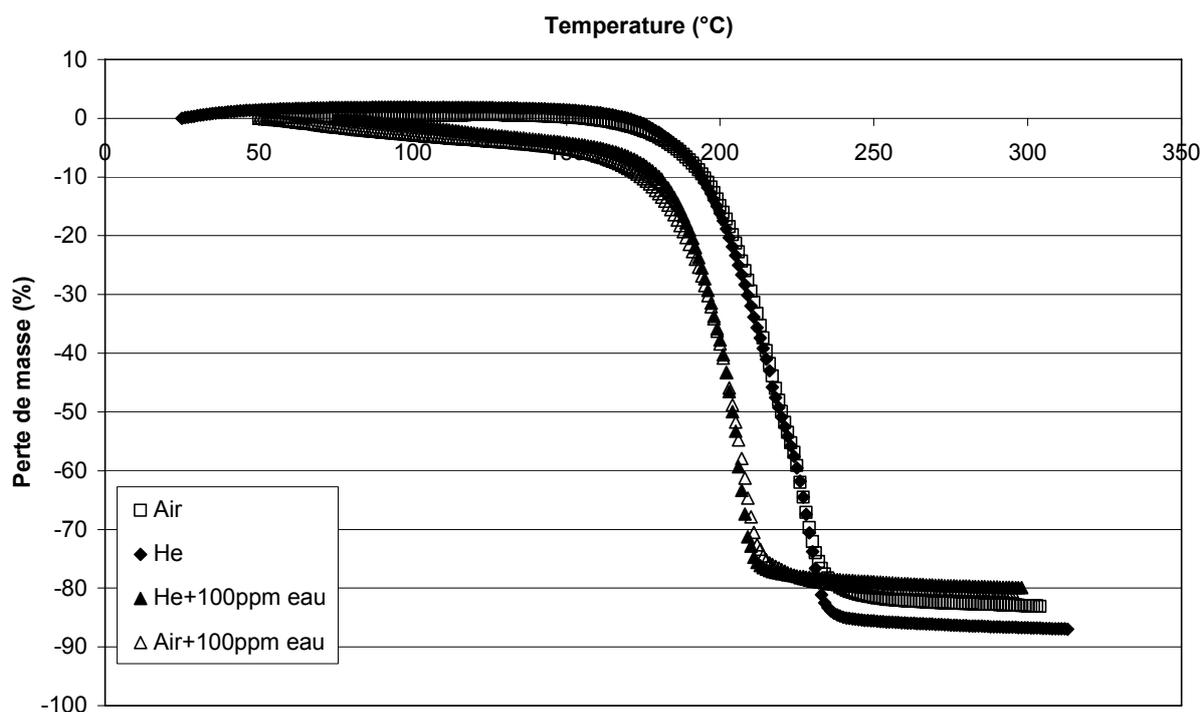


Figure 31 : Dégradation du POEMSLi350 sous hélium et sous air, avec ou sans eau, vitesse de chauffe de 5°C/min

L'ajout de 100 ppm d'eau diminue d'une dizaine de degrés la stabilité thermique de l'échantillon testé. Une fois encore le mécanisme de dégradation semble être le même sous hélium et sous air. L'eau est un assez bon nucléophile pour favoriser la dégradation de l'ester

sulfate. Burlingham *et al* propose un mécanisme d'hydrolyse d'un sulfate ester en présence d'eau [Bur 03]. Dans notre cas, cela conduirait à la formation de l'acide HSO_4Li qui pourrait faciliter la dégradation des chaînes oxyéthylènes surtout à température élevée. Par la suite, les essais ont été effectués sous atmosphère inerte d'hélium.

La stabilité thermique du POEMSLi1900 a également été étudiée. Ce sel est stable jusqu'à 240°C . Costa *et al* proposent un mécanisme de dégradation du POE contenant un sel qui dépend de la nature du cation [Cos 92] : dans ce mécanisme, le cation intervient lors de la scission de deux liaisons oxyéthylènes. Le POEMSLi1900 a une concentration O/Li=42,5 beaucoup plus faible que le POEMSLi350 O/Li=7,2 ce qui pourrait expliquer sa meilleure stabilité thermique. Cependant, le POEMSLi164 est stable thermiquement, dans les mêmes conditions opératoires, jusqu'à 180°C , alors que sa concentration, O/Li=3, est plus élevée. Des teneurs en eau fluctuantes d'un échantillon à l'autre pourraient sans doute expliquer cette différence.

Ch3-II-2-c / Influence du cation alcalin

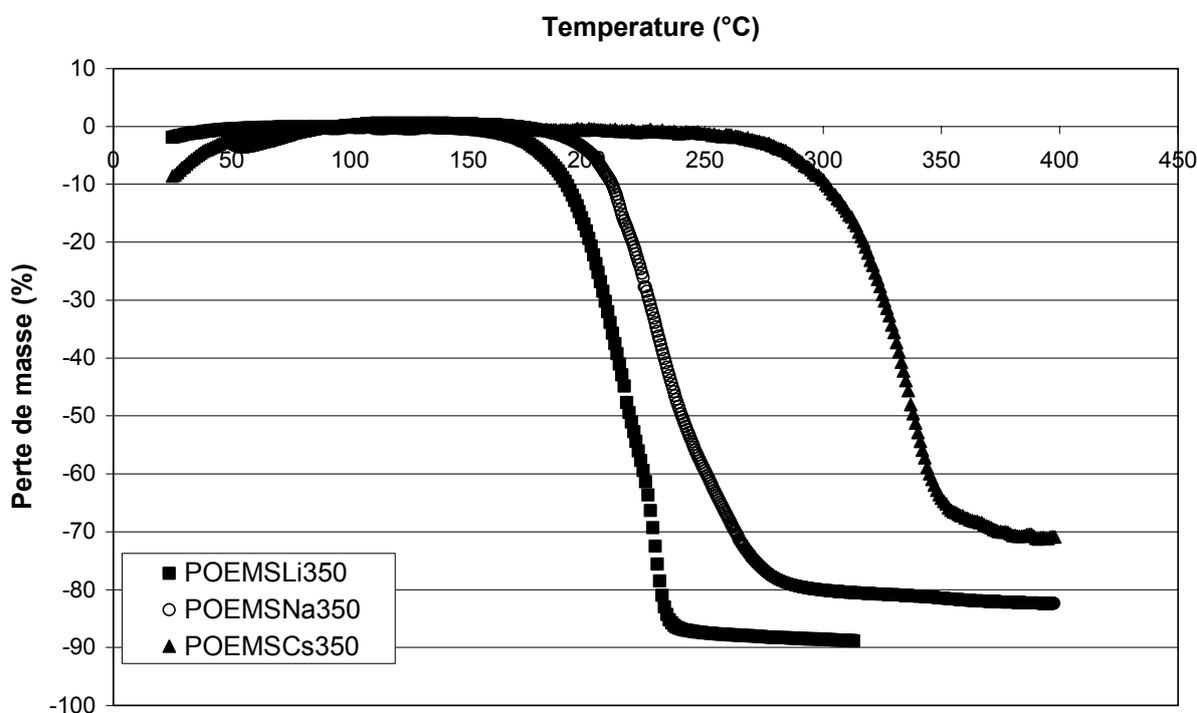
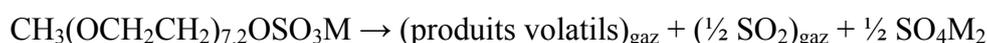


Figure 32 : Influence du cation alcalin Li, Na et Cs sur la stabilité thermique du POEMS350 sous hélium, vitesse de chauffe de $5^\circ\text{C}/\text{min}$

La dégradation thermique (perte de masse) du POEMSLi350 commence à 160°C et conduit à une perte de poids de 86%. Celles du POEMNa350 et du POEMSCs350 commencent à 175°C et 240°C et conduisent à des pertes de poids de 81% et 71% respectivement.

Les ionomères ont donc une plus grande stabilité thermique lorsque le cation alcalin est de taille plus grande. De plus, le pourcentage de perte de masse est moins important pour le POEMSCs350 que pour le POEMNa350 et le POEMSLi350. Les produits volatils sont dus aux chaînes oxyéthylènes des ionomères. Les cations alcalins se trouvent dans le sous produit de la dégradation non volatil et donc le cation le plus lourd entraîne un pourcentage de perte de masse plus faible.

Si l'on suppose que la réaction globale de dégradation est la suivante :



Le seul produit non volatil qui reste est le sulfate du cation alcalin.

Ionomère	Masse totale	Masse $\frac{1}{2}\text{SO}_4\text{M}_2$	Perte de masse théorique selon le mécanisme ci-dessus (%)	Perte de masse expérimentale (%)
POEMSLi350	436	55	87	86
POEMNa350	452	71	84	81
POEMSCs350	562	181	68	71

Tableau 21 : Pertes de masse théoriques et expérimentales des POEMS350

Le bon accord entre les pertes de masse théoriques et expérimentales peut laisser penser que le mécanisme proposé est cohérent.

Ch3-II-3 / Cinétique de dégradation du POEMSLi350

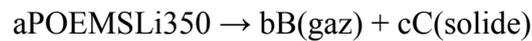
Différentes méthodes sont utilisées pour remonter à la cinétique de dégradation des polymères. Nous avons utilisé deux de ces méthodes pour évaluer l'énergie d'activation liées à la dégradation de nos oligomères.

Ch3-II-3-a / Méthode de Kissinger [Kiss 57]

Les paramètres cinétiques de la dégradation d'un matériau peuvent être déterminés en ATG en faisant varier la vitesse de chauffage. La méthode de Kissinger [Kiss 57] a été utilisée pour déterminer l'énergie d'activation de la réaction de dégradation thermique du POEMSLi350.

Cette méthode ne nécessite pas une connaissance précise du mécanisme réactionnel pour permettre la détermination des paramètres cinétiques [Wan 04].

Le POEMSLi350 à l'état liquide se décompose thermiquement en une phase gazeuse B (CO₂, CO, SO₂,...) et une phase solide (C, Li₂SO₄,...) selon l'équation :



La vitesse de dégradation du POEMSLi350 est donnée par :

$$-\frac{d[\text{POEMSLi350}]}{dt} = A(1 - [\text{POEMSLi350}])^n e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Avec [POEMSLi350] : conversion massique en POEMSLi350 qui peut être exprimée par

$$[\text{POEMSLi350}] = \frac{[\text{POEMSLi350}]_0 - [\text{POEMSLi350}]_t}{[\text{POEMSLi350}]_0 - [\text{POEMSLi350}]_f} \quad \text{avec } [\text{POEMSLi350}]_0 \text{ la masse}$$

initiale de l'échantillon, [POEMSLi350]_t la masse de l'échantillon à l'instant t et [POEMSLi350]_f la masse finale de l'échantillon.

n: ordre de la réaction, A: facteur pré exponentiel, E_a: énergie d'activation, R: constante des gaz parfaits

T est la température, exprimée en Kelvin, elle dépend du temps et de la vitesse de chauffe selon l'équation suivante

$$T = \beta t + T_{\text{initiale}}$$

Les réactions de ce type peuvent être la combinaison de plusieurs mécanismes. Dans la plupart des cas n est constant durant la réaction de dégradation [Kiss 57].

Lorsque l'échantillon est soumis à une augmentation de la température, sa variation de concentration durant le temps ($\frac{d[\text{POEMSLi350}]}{dt}$) atteint une valeur maximum puis retourne vers 0 quand tout le réactant a été décomposé. Lorsque cette valeur maximale, pour T=T_{max}, est atteinte on a :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{d[POEMSLi350]}{dt} \right) = 0 \text{ soit } \frac{d}{dt} \left(A(1 - [POEMSLi350])^n e^{-\frac{Ea}{RT_{\max}}} \right) = 0$$

$$\text{Ce qui conduit à : } \ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{Ea}\right) + \ln[n(1 - [POEMSLi350]_{\max})^{n-1}] - \frac{Ea}{RT_{\max}}$$

L'énergie d'activation peut être déterminée grâce à la pente de la courbe $\ln\left(\frac{\beta}{T_{\max}^2}\right)$ en fonction de $1000/T_{\max}$.

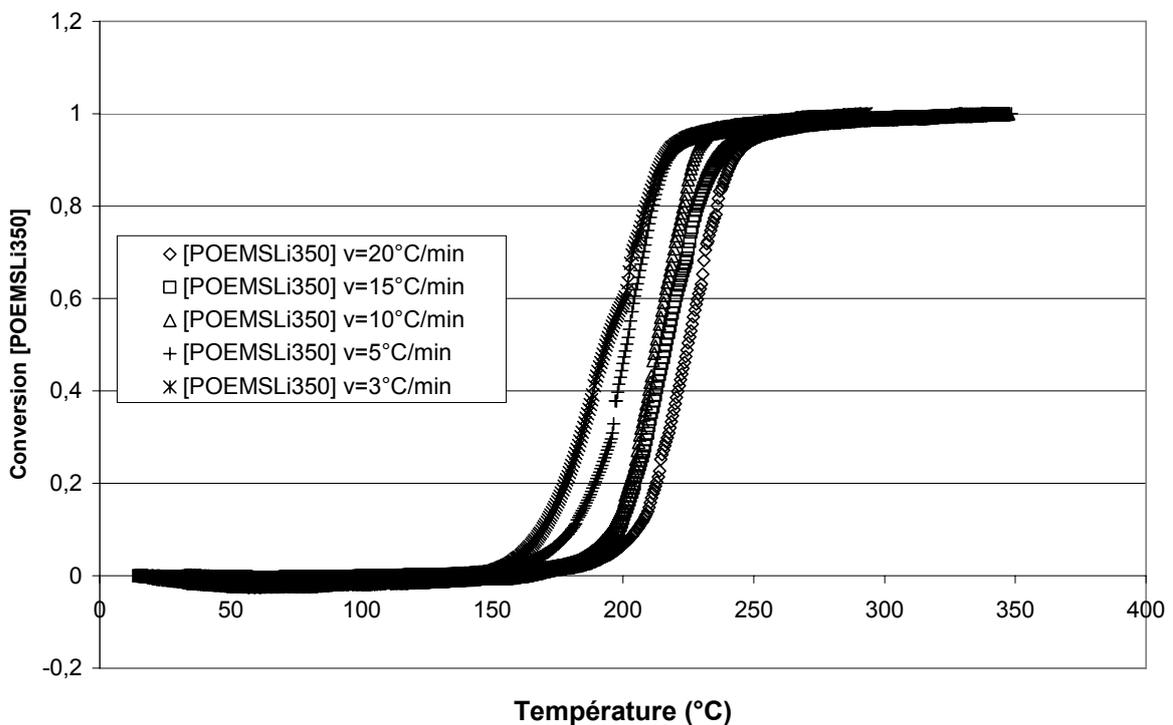


Figure 33 : Conversion massique du POEMSLi350 en fonction de la température pour différentes vitesses de chauffe.

D'après ces courbes déterminées à partir des données d'ATG, la décomposition thermique du POEMSLi350 se fait en une seule étape car on observe un seul point d'inflexion.

Vitesse de chauffe (°C/min)	T _{max} (°C)
1	177,5
2	185,5
3	193
5	202
10	213
15	216,5
20	223,5

Tableau 22 : Valeurs de T_{max} déterminées graphiquement au point d'inflexion par la méthode des tangentes

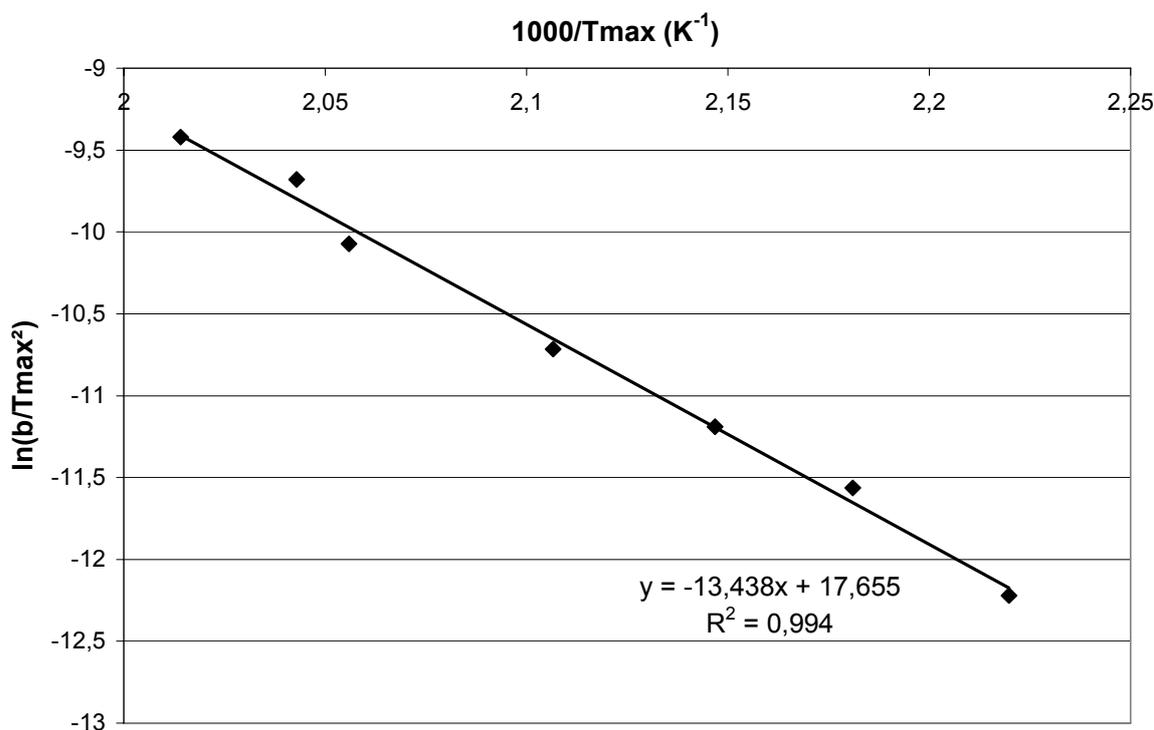


Figure 34 : Méthode de Kissinger appliquée aux données expérimentales pour différentes vitesses de chauffe

Par cette méthode, l'énergie d'activation de dégradation thermique du POEMSLi350 est de 112 kJ/mol.

Ch3-II-3-b / Méthode de Mac Callum [Mac 89]

Cette méthode de détermination de l'énergie d'activation de dégradation est basée sur des expériences isothermes où la perte de masse de l'échantillon est suivie en fonction du temps, l'équation suivante est obtenue:

$$\ln(t)=a+b*1/T$$

Avec t temps au bout duquel un pourcentage donné de perte de masse P est atteint

$a=\ln(F(1-P))$, F(1-P) est une fonction de la perte de masse

$b=E_a/R$, E_a étant l'énergie d'activation, T la température en Kelvin

Les énergies d'activation sont obtenues en utilisant les pentes des courbes $\ln(t)$ en fonction de $1/T$ pour des faibles pertes de masse : dans notre cas de 8,6% 13,5% et 23,3% définies d'après [Doy 61].

Température (°C)	Perte de masse	Temps t (s)
142,3	8,6	1605
142,3	13,5	2250
142,3	23,3	3480
151,9	8,6	1095
151,9	13,5	1365
151,9	23,3	1905
161,4	8,6	400
161,4	13,5	800
161,4	23,3	1200

Tableau 23 : Perte de poids du POEMSLi350 pour des expériences isothermes

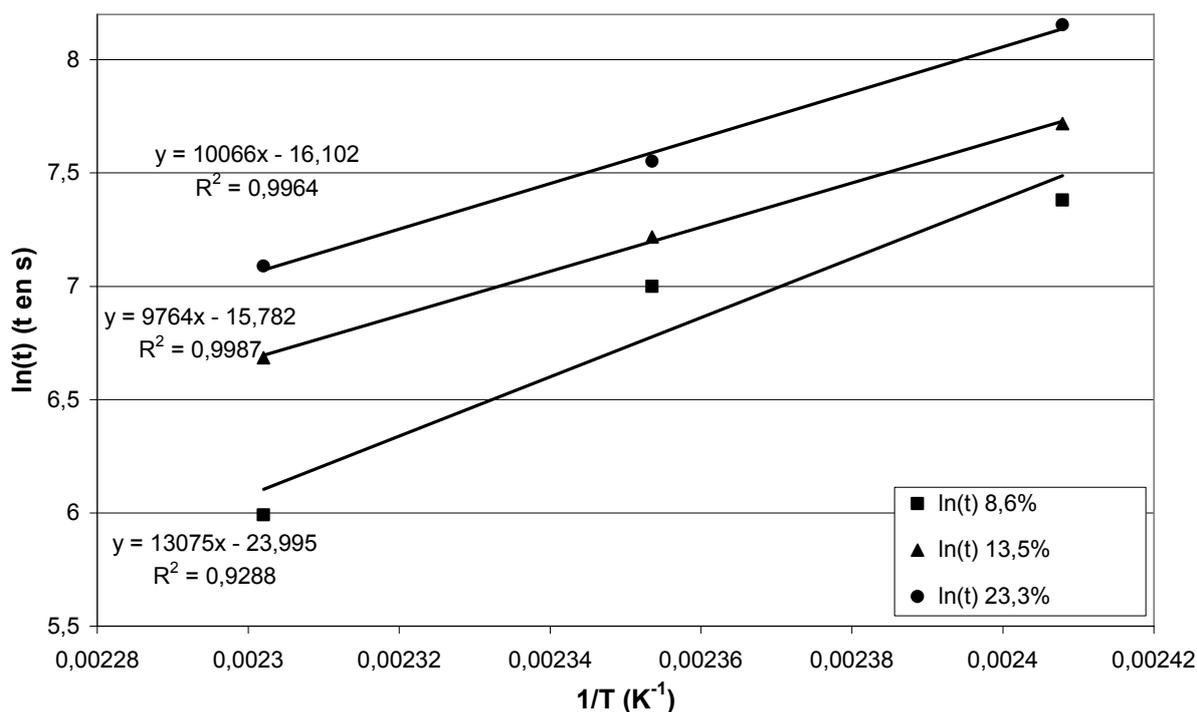


Figure 35 : Détermination de l'énergie d'activation

La pente devrait être la même pour les trois droites quelque soit le pourcentage de perte de masse choisi: la régression linéaire est imprécise seulement trois isothermes ayant été effectuées. L'énergie moyenne d'activation de la dégradation thermique du POEMSLi est de 91 kJ/mol.

Les deux modèles utilisés donnent un bon accord sur la valeur de l'énergie d'activation de la dégradation thermique.

Ch3-II-4 / Bilan

Les oligoéthers sulfates de lithium synthétisés ont des températures de transition vitreuse basses et certains d'entre eux pourraient bénéficier de l'appellation de liquide ionique. Cette propriété est intéressante car elle joue un rôle essentiel dans la conduction ionique de ces matériaux. De basses températures de transition vitreuse favorisent la mobilité segmentaire des chaînes polymères et donc, en l'absence de solvant liquide, la mobilité des ions.

La stabilité thermique du POEMSLi350 et à priori celle de la famille de sel POEMSLi sont suffisantes pour une application comme électrolyte polymère pour accumulateur au lithium.

La réaction de dégradation thermique du POEMSLi350 a une énergie d'activation de l'ordre de 100 kJ/mol plus faible que celle du POE -193 kJ/mol-, ou celle du poly(oxypropylène) (PPO) -147 kJ/mol- [Van 97]. Le POEMSLi350 se dégrade donc plus facilement que le POE, sans doute du fait de son caractère ionique et de la fonction ester-sulfate. Toutefois, cette instabilité se manifestant à haute température ne devrait pas être gênante pour l'application batterie lithium polymère.

Les stabilités thermiques des POEDSLi, IGSLi et BrijSLi n'ont pas été étudiées mais elles devraient être relativement voisines de celle des POEMSLi.

Ch3-III / Transport ionique intrinsèque des sels d'oligoéther sulfate

Contrairement au sulfate de lithium Li_2SO_4 , les sels synthétisés à base d'oligoéther possèdent des groupes oxyéthylènes solvatants. La fonction sulfate de lithium greffée est une fonction ionique, les sels de lithium n'étant que partiellement dissociés dans ces milieux à faible constante diélectrique. Ce sont des ionomères, ils peuvent être considérés comme des liquides ioniques ou des sels fondus. En tant que sels de lithium, ils peuvent être utilisés dans un solvant organique liquide ou dans un solvant polymère mais, en tant qu'ionomère auto-solvatant, leurs propriétés de conduction ionique peuvent être étudiées sans ajout de solvant. Le qualificatif intrinsèque est utilisé pour les propriétés (conductivité, nombre de transport) des ionomères de sulfate de lithium en absence de solvant.

Ch3-III-1 / Conductivité intrinsèque POEMSLi

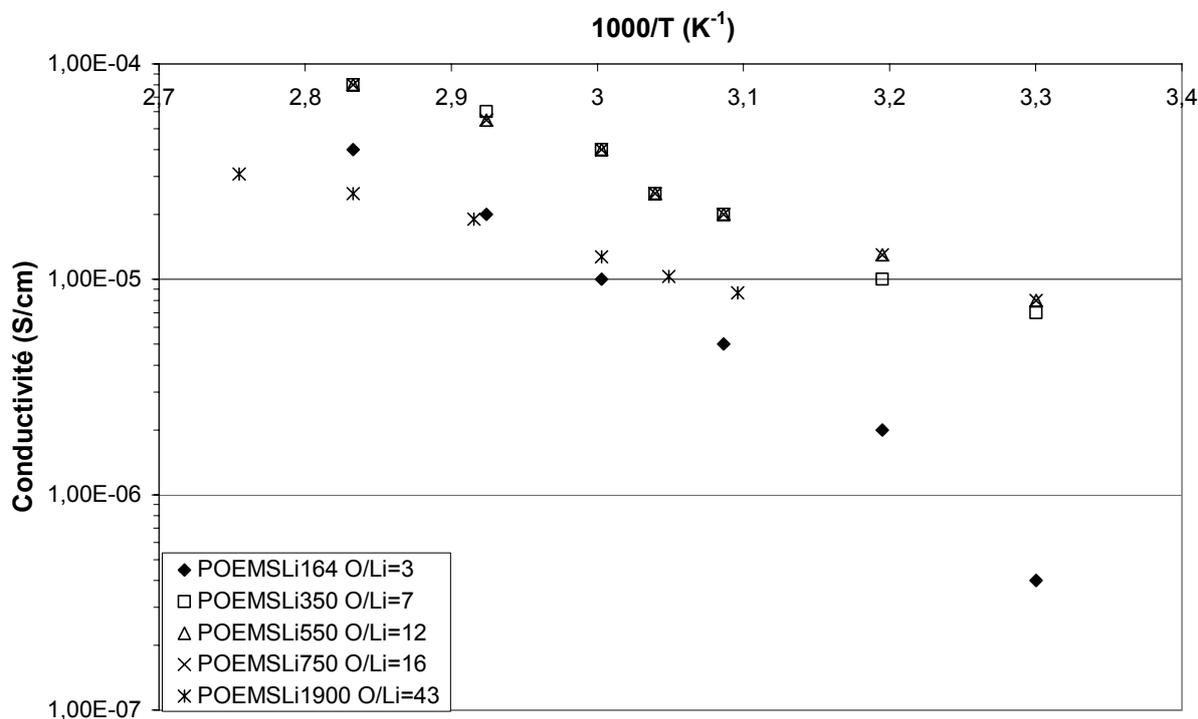


Figure 36 : Evolution de la conductivité intrinsèque des POEMSLi en fonction de la température

La meilleure conductivité est atteinte pour le POEMSLi350 à 70°C avec $6 \cdot 10^{-5}$ S/cm. Les conductivités sont proches de 10^{-5} S/cm à 30°C pour tous les sels. Le POEMSLi164 et le POEMSLi1900 sont les moins conducteurs pour des raisons antagonistes, respectivement, une concentration ionique trop élevée ou trop faible.

Ch3-III-2 / Conductivité intrinsèque POEDSLi

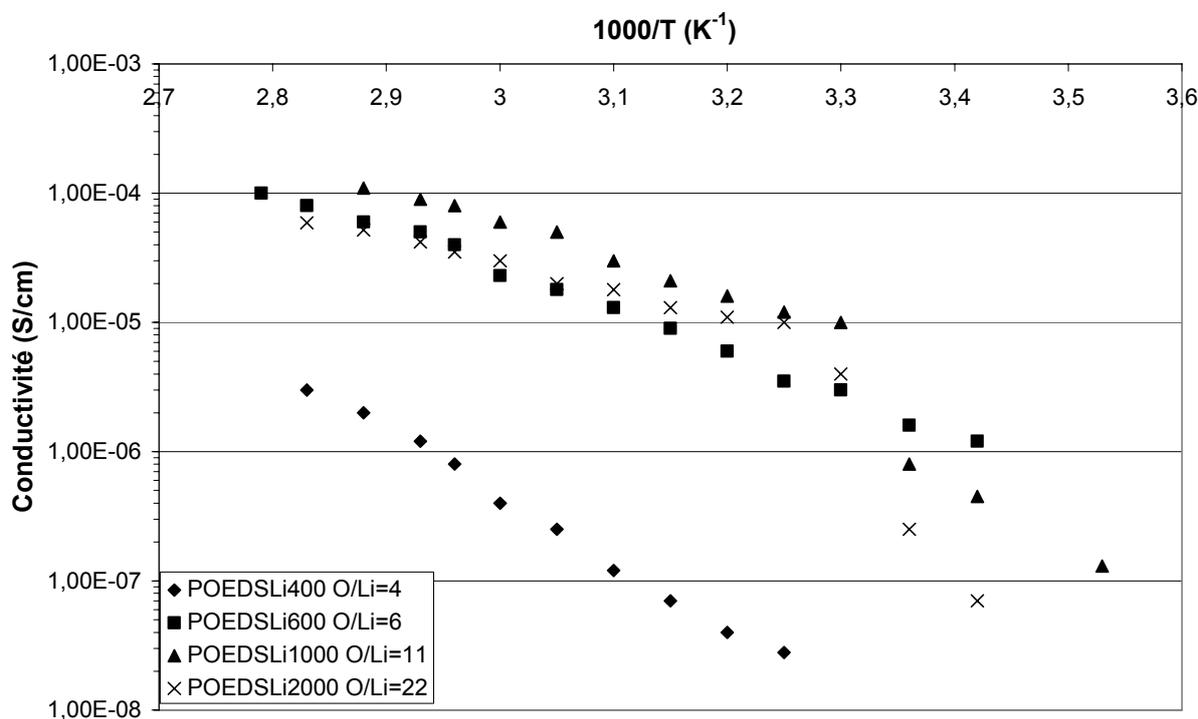


Figure 37 : Evolution de la conductivité intrinsèque des POEDSLi en fonction de la température

La meilleure conductivité est atteinte pour le POEDSLi1000 à 70°C avec $8 \cdot 10^{-5}$ S/cm et $2 \cdot 10^{-5}$ S/cm à 30°C. Le POEDSLi1000 et le POEDSLi2000 sont semi cristallins ce qui conduit à une chute des valeurs de la conductivité à basse température. Le POEDSLi400 présente de faibles valeurs de conductivité, inférieures à 10^{-5} S/cm sur la gamme de température 30-80°C. Elles sont liées d'une part à une forte concentration en cation lithium impliquant une valeur de température de transition vitreuse élevée de -26°C qui affecte la mobilité des ions et, d'autre part, sans doute, à un manque d'unité solvatante oxyéthylène entraînant une mauvaise dissociation du sel.

Ch3-III-3 / Conductivité intrinsèque IGSLi et BrijSLi

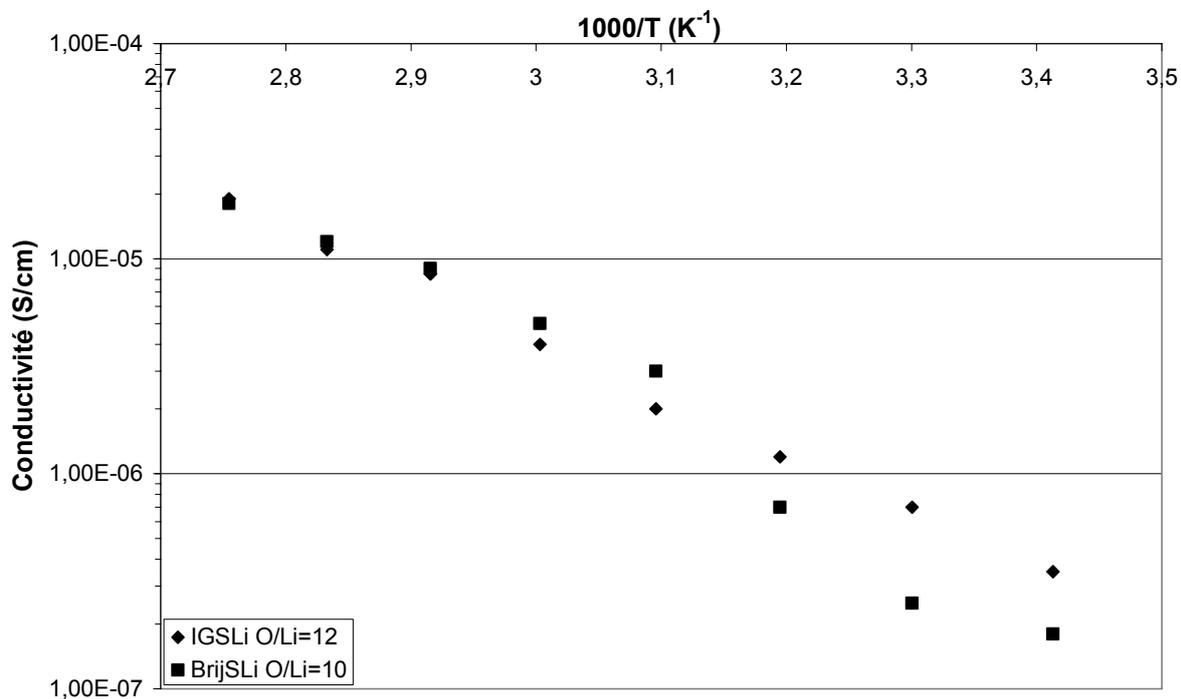


Figure 38 : Evolution de la conductivité intrinsèque de IGSLi et BrijSLi en fonction de la température

L'IGSLi et le BrijSLi ont des conductivités similaires à haute température: $9 \cdot 10^{-6}$ S/cm à 70°C. Cependant, ces valeurs sont plus faibles qu'avec les sels POEMS et POEDS.

Ch3-III-4 / Comparaison

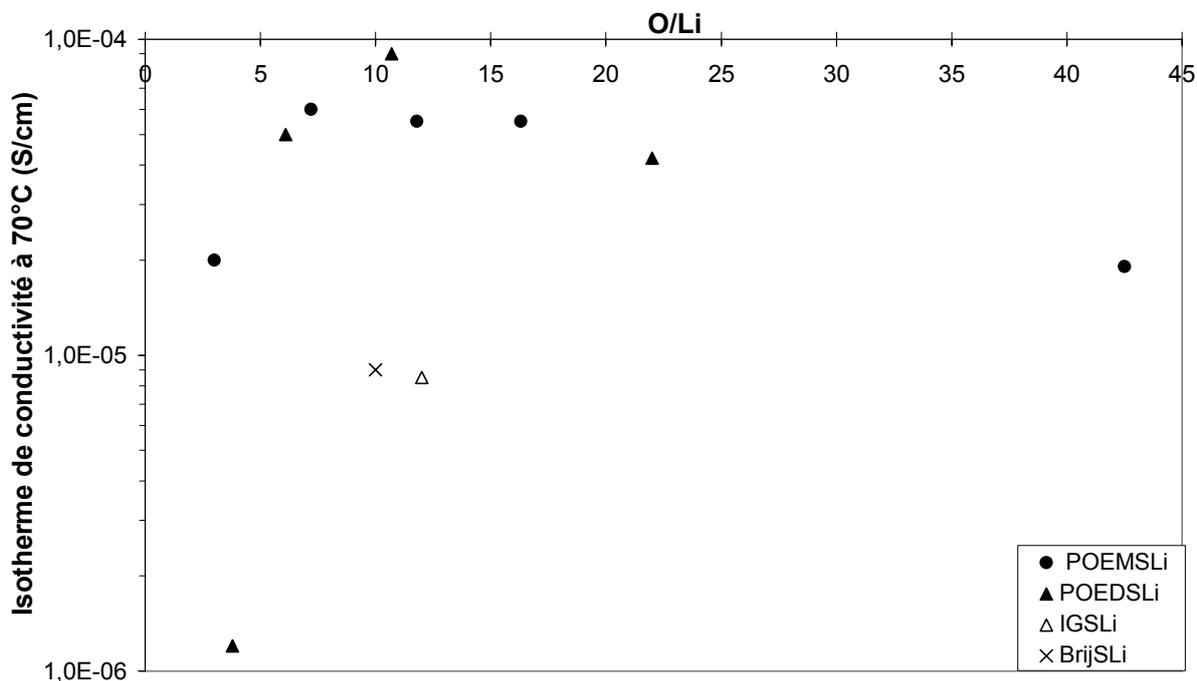


Figure 39 : Isotherme de conductivité à 70°C des sels d'oligoéther sulfate synthétisés

Pour des fortes concentrations en sel, la conductivité diminue à cause d'une augmentation de la température de transition vitreuse des sels. Pour une concentration proche de O/Li=10, le maximum de conductivité est atteint pour les sels POEMS et POEDS.

Le BrijSLi et l'IGSLi ont des températures de transition vitreuse plus élevées, la présence d'une chaîne alcane peut réduire la dissociation du sel et provoquer la formation de micelles ce qui peut expliquer les conductivités intrinsèques plus basses obtenues.

Ch3-III-5 / Nombre de transport cationique intrinsèque des POEMS et POEDS

Le nombre de transport cationique intrinsèque des ionomères monosulfate et disulfate de lithium a été déterminé par la méthode de Bruce *et al* [Bru 87]. Les mesures ont été effectuées par Ollivrin [Oll 99].

	POEMSLi			POEDSLi		
Sels	350	550	750	400	600	1000
O/Li	7,2	11,8	16,3	3,9	6,1	10,7
t_{Li+} (à 70°C)	0,95	0,89	0,85	0,53	0,72	0,89

Tableau 24 : Nombre de transport cationique intrinsèque des POEMS et POEDS

L'anion sulfate étant fixé à la chaîne polyéther, sa mobilité est réduite. Le nombre de transport cationique des POEMSLi augmente avec la concentration en sulfate de lithium et il est proche de l'unité. La diminution de la mobilité de l'anion est peut être due à des interactions intermoléculaires entre le cation lithium et les oxygènes des anions oligoéthers, qui seraient plus importantes lorsque la longueur de la chaîne diminue.

Un nombre de transport cationique égal à 1 est attendu pour les disulfates POEDSLi. Dans le cas d'une concentration plus faible (POEDSLi1000) une valeur de 0,89 est atteinte. Pour les concentrations plus importantes en sel, le nombre de transport cationique est plus faible mais reste supérieur à 0,5, la chaîne oxyéthylène étant sans doute trop courte pour immobiliser efficacement l'anion.

Ch3-III-6 / Coefficients de diffusion

Les coefficients de diffusion ont pu être déterminés par RMN à gradient de champ pulsé. La RMN du proton ¹H a été utilisée pour l'anion et la RMN du lithium ⁷Li pour le cation. Différents ionomères ont été étudiés : POEMSLi164, POEMSLi350, POEMSLi750 et POEMSLi1900.

Ch3-III-6-a / Rappels et données utiles

Le nombre de transport cationique peut-être calculé par le rapport du coefficient de diffusion du cation sur la somme des coefficients de diffusion des ions en supposant que la relation de Nernst-Einstein est vérifiée: solution idéale infiniment diluée.

La masse volumique des POEMSLi est calculée en utilisant la formule suivante :

$$\rho_{POEMSLi} = \frac{M_{PEG}}{M_{PEG} + M_{HSO_4Li}} * \rho_{PEG} + \frac{M_{HSO_4Li}}{M_{PEG} + M_{HSO_4Li}} * \rho_{HSO_4Li}$$

Avec M_{PEG} et ρ_{PEG} respectivement la masse molaire et la masse volumique du polyéthylène glycol utilisé pour la synthèse du POEMSLi, $M_{\text{HSO}_4\text{Li}}$ la masse molaire de HSO_4Li et $\rho_{\text{HSO}_4\text{Li}}$ sa masse volumique ($2,12 \text{ g/cm}^3$).

	Masse volumique (g/cm^3)	Concentration (mol/cm^3)
POEMSLi164	1,45	$5,80 \cdot 10^{-3}$
POEMSLi350	1,33	$3,05 \cdot 10^{-3}$
POEMSLi750	1,21	$1,45 \cdot 10^{-3}$
POEMSLi1900	1,15	$5,78 \cdot 10^{-4}$

Tableau 25 : Concentration calculée des ionomères

Ces valeurs de concentration seront utilisées pour calculer la conductivité avec la formule de Nernst-Einstein.

Ch3-III-6-b / Comparaison des POEMS

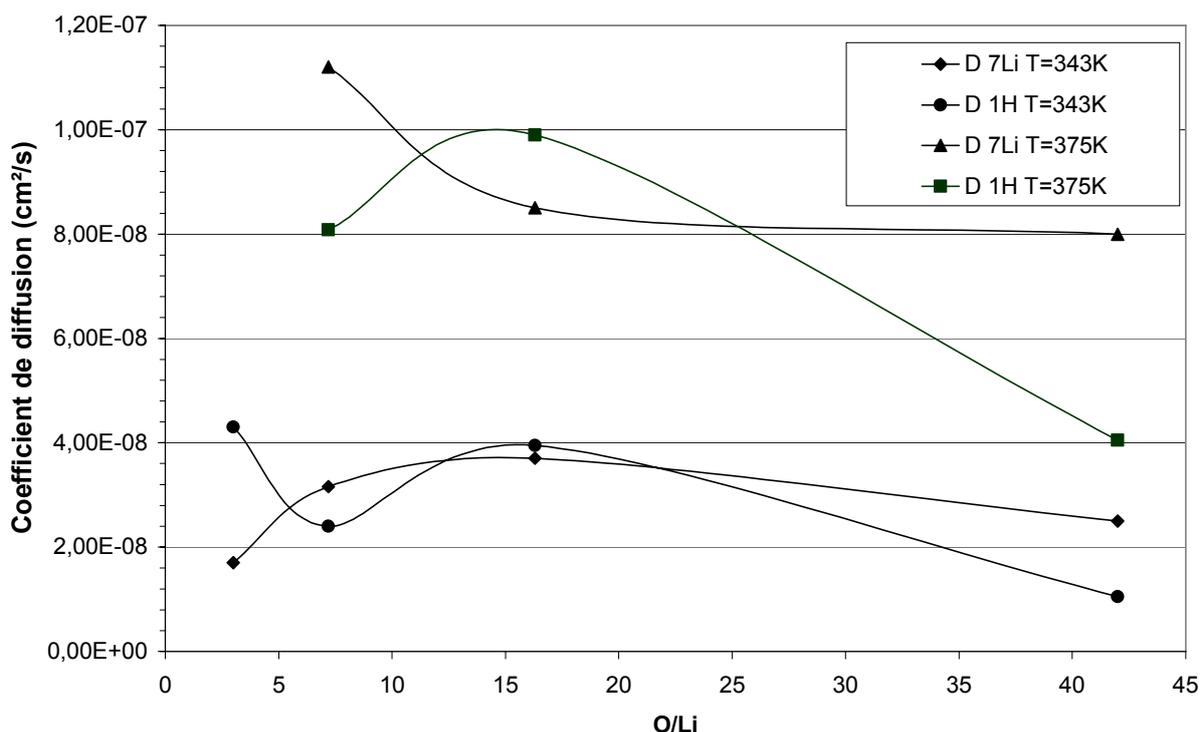


Figure 40 : Comparaison des coefficients de diffusion en fonction de la concentration en sel

Pour tous les échantillons, les valeurs des coefficients de diffusion du proton et du lithium sont du même ordre de grandeur. Le coefficient de diffusion de l'anion est considéré comme étant égal à celui du proton. En effet l'anion étant attaché à la chaîne polymère, il diffuse à la

même vitesse, la RMN analysant des distances de diffusion de l'ordre du micromètre. Les coefficients de diffusion du proton du POEMSLi350 et du POEMSLi1900 sont inférieurs aux coefficients de diffusion du lithium. Le phénomène inverse est observé pour le POEMSLi164 et POEMSLi750. Une augmentation de la température augmente les valeurs des coefficients de diffusion : la viscosité du milieu est diminuée et donc la mobilité des ions est facilitée.

	POEMSLi164 O/Li=3	POEMSLi350 O/Li=7	POEMSLi750 O/Li=16	POEMSLi1900 O/Li=43
D¹H à 343 K (cm²/s)	4,3 10 ⁻⁸	2,40 10 ⁻⁸	3,95 10 ⁻⁸	1,05 10 ⁻⁸
D⁷Li à 343 K (cm²/s)	1,7 10 ⁻⁸	3,1 10 ⁻⁸	3,7 10 ⁻⁸	2,5 10 ⁻⁸
t_{Li+} (RMN) à 343K	0,28	0,57	0,48	0,70
t_{Li+} à 343K [OII 99]		0,95	0,85	
σ_{Nernst} à 343 K (S/cm)	1,1 10 ⁻³	4,9 10 ⁻⁴	3,6 10 ⁻⁴	6,7 10 ⁻⁵
σ_{Exp} à 343 K (S/cm)	2,5 10 ⁻⁵	7,0 10 ⁻⁵	5,5 10 ⁻⁵	1,9 10 ⁻⁵
Dissociation (%)	2,2	12	15	28
D¹H à 375 K (cm²/s)		8,1 10 ⁻⁸	9,9 10 ⁻⁸	4,05 10 ⁻⁸
D⁷Li à 375 K (cm²/s)		1,1 10 ⁻⁷	8,5 10 ⁻⁸	8,0 10 ⁻⁸
t_{Li+} à 375 K		0,58	0,46	0,66

Tableau 26 : Comparaison des nombres de transport, des taux de dissociation pour différents sels d'oligoéther sulfate de lithium

A part pour le POEMSLi164, les nombres de transport cationique obtenus sont proches ou supérieurs à 0,5. Le POEMSLi1900 présente le meilleur nombre de transport cationique et la plus faible valeur du coefficient de diffusion du proton. Il possède la chaîne oxyéthylène la plus longue (43 unités) : la viscosité plus élevée a un effet sur la mobilité des deux ions, cet effet est plus sensible sur l'anion de l'oligomère.

Une élévation de température a peu d'influence sur le nombre de transport cationique.

La dissociation des sels POEMSLi augmente lorsque le nombre d'unités oxyéthylènes augmente. Un plus grand nombre de motifs éthers permet une meilleure solvataion du cation lithium et favorise la dissociation du sel.

Les nombres de transport cationique déterminés par le rapport des coefficients de diffusion sont nettement inférieurs à ceux obtenus par la méthode électrochimique. Le coefficient de diffusion déterminé par RMN est relatif à toutes les espèces chargées ou non. Par contre pour les mesures électrochimiques seules la mobilité des espèces chargées est prise en compte. Les coefficients mesurés par les diverses techniques sont donc des moyennes ne prenant pas en compte avec la même importance les différentes espèces. Les échelles de temps des mesures,

bien que différentes, ne devraient pas avoir une influence notable sur les valeurs mesurées au vu des grandes distances analysées par les deux techniques.

La dissociation des sels est très faible inférieure à 30%, alors que l'on obtient une dissociation supérieure à 60% pour LiTFSI dans le POE de haute masse molaire. Les ionomères n'ont que leurs propres unités oxyéthylènes pour solvater le cation, aucun solvant liquide ou solide n'est ajouté. De ce fait la dissociation des ions n'est pas favorisée. De plus la dissociation est très liée à la nature de l'anion. Bien que l'anion sulfate présente une très faible basicité favorable à une bonne dissociation, celle-ci est peut être plus faible que celle obtenue avec LiTFSI par exemple. Une dissociation faible est cohérente avec un nombre de transport cationique, déterminé par RMN, voisin de 0,5 les espèces majoritaires étant des paires d'ion ou des agrégats. Ceci est observé expérimentalement pour le POEMS350 et POEMS750. Le nombre de transport cationique plus élevé pour le POEMS1900 peut sans doute être associé à une meilleure dissociation de ce sel (28%), le nombre d'ions libres étant plus important on se rapproche de la valeur déterminée par électrochimie. Par contre, la valeur de t_{Li^+} obtenue pour le POEMSLi164 est surprenante. A la vue de sa très faible dissociation (2,2%), le nombre de transport cationique devrait être de 0,5 (au lieu de 0,3), l'anion et le cation étant en contact et se déplaçant ensemble.

Sels	O/Li	Dissociation à 70°C (%)	O/Li réel dissocié	Conductivité expérimentale à 70°C (S/cm)
POEMSLi164	3	2,2	136	$2,5 \cdot 10^{-5}$
POEMSLi350	7	12	57	$7,0 \cdot 10^{-5}$
POEMSLi750	16	15	105	$5,5 \cdot 10^{-5}$
POEMSLi1900	43	28	151	$1,9 \cdot 10^{-5}$

Tableau 27 : Conductivité et concentration réelle des POEMSLi

O/Li réel dissocié est le rapport du nombre d'oxygènes solvatants du sel POEMSLi sur le nombre de cations lithium, c'est-à-dire le nombre de groupe lithium « fois » la dissociation. Les meilleures conductivités expérimentales obtenues correspondent au sel POEMSLi ayant le nombre de sulfates de lithium réellement dissocié le plus important.

Ch3-III-6-c / Etude du POEMSLi350 en fonction de la température

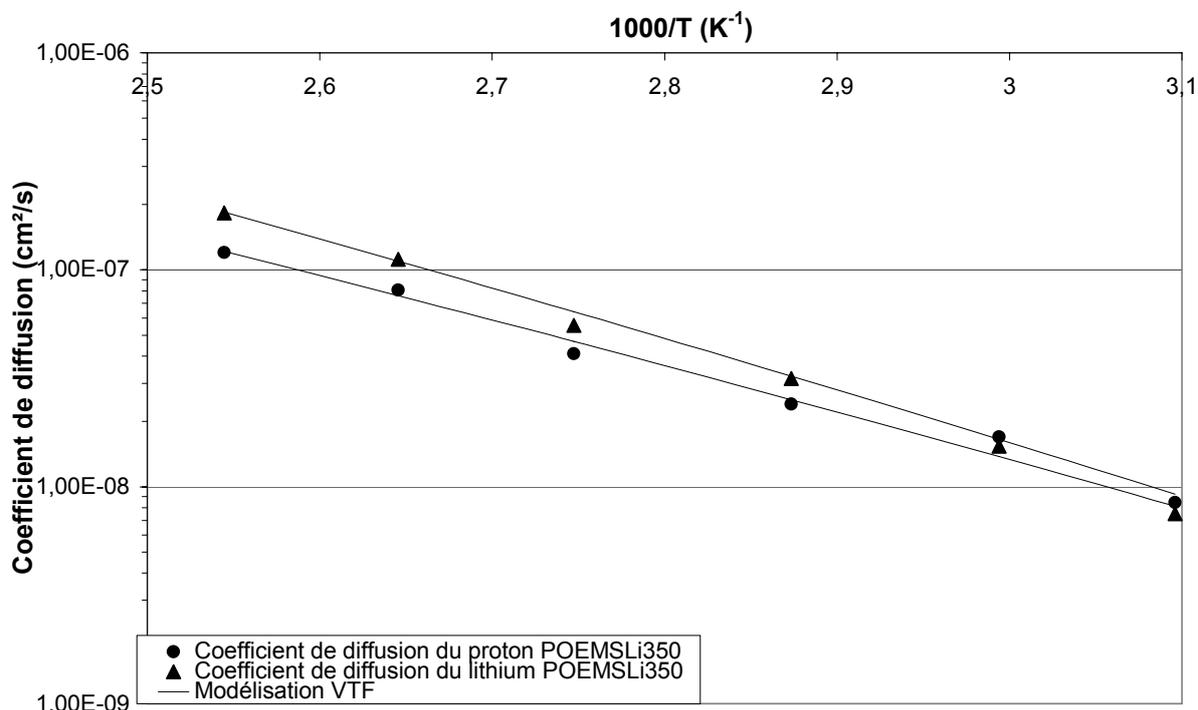


Figure 41 : Evolution des coefficients de diffusion du proton et du lithium du POEMSLi350 en fonction de la température

Paramètres VTF $D = A\sqrt{T} \exp\left(-\frac{E_a}{R(T - T_0)}\right)$	¹ H	⁷ Li
A	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
E_a (J/mol)	22000	24000
T_0 (K)	89	91

Tableau 28 : Modélisation VTF des coefficients de diffusion

Une approximation paramétrique VTF a été effectuée sur l'évolution des coefficients de diffusion en fonction de la température pour l'électrolyte POE LiTFSI O/Li=60 (Ch2-II-4-b). Le facteur pré exponentiel déterminé est, pour le POEMSLi, plus important pour le lithium que pour le proton. La masse molaire beaucoup plus importante de l'anion et son coefficient de diffusion plus faible peuvent sans doute expliquer un terme pré-exponentiel légèrement plus faible que pour le proton. Les pseudo énergies d'activation sont quasi identiques pour le cation lithium et pour l'anion POEMS, ceci est sans doute à relier au caractère peu dissocié du sel. La température idéale de transition vitreuse est identique pour l'anion et le cation mais

elle est très éloignée de $T_g-50=173K$. Ceci est peut être lié à la technique qui impose de travailler à une température assez haute pour obtenir suffisamment de signal.

T (°C)	D^{1H} (cm ² /s)	D^{7Li} (cm ² /s)	t_{Li+} (RMN)	t_{Li+} (électrochimie)	σ_{Nernst} (S/cm)	σ_{Exp} (S/cm)	Dissociation (%)
50	$8,4 \cdot 10^{-9}$	$7,5 \cdot 10^{-9}$	0,47		$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	13
61	$1,7 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	0,48		$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$	13
75	$2,4 \cdot 10^{-8}$	$3,1 \cdot 10^{-8}$	0,57	0,95	$5 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$	12
91	$4,1 \cdot 10^{-8}$	$5,5 \cdot 10^{-8}$	0,58		$8 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	12
105	$8,1 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	0,58				
120	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	0,60				

Tableau 29 : Conductivité, nombre de transport et dissociation du POEMSLi350

Une élévation de la température n'a pas d'effet sur la dissociation du POEMSLi350, mais elle permet d'augmenter légèrement le nombre de transport cationique.

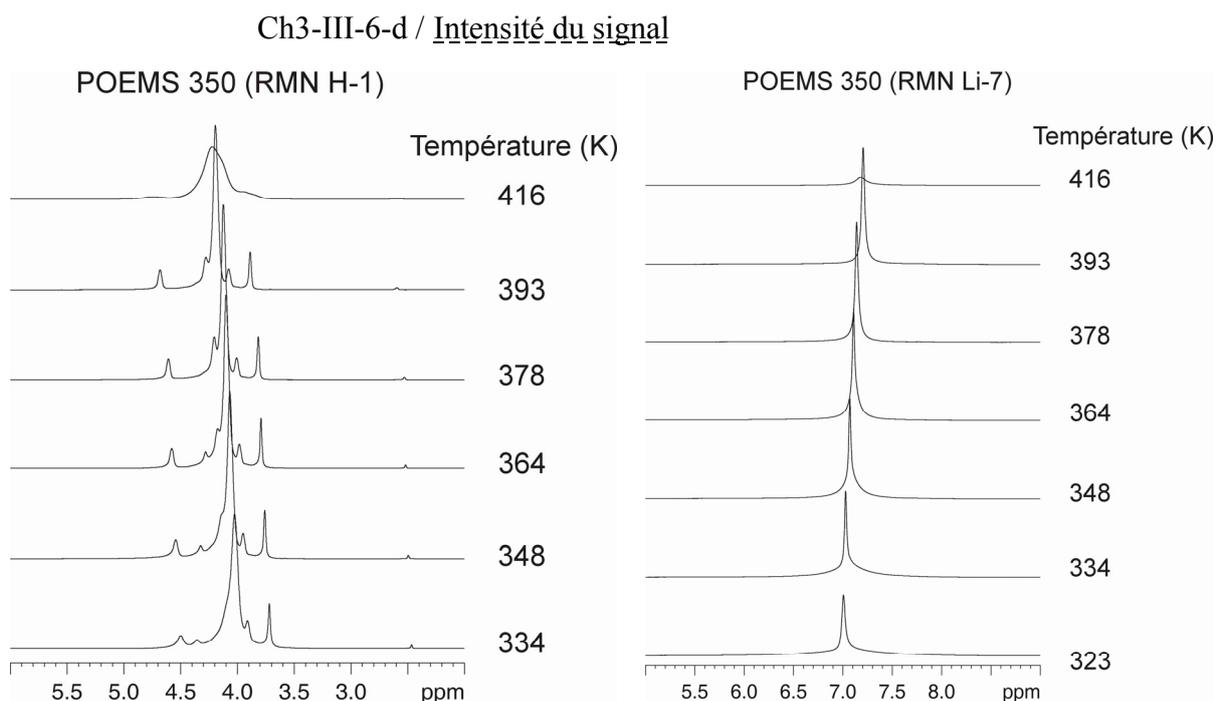


Figure 42 : Largeur de raie du proton et du lithium pour le POEMSLi350

Comme dans le cas d'un électrolyte POE LiTFSI O/Li=60 (Ch2-II-4-c), l'intensité du signal du proton diminue lorsque la température augmente. Pour le lithium, l'intensité du signal augmente légèrement jusqu'à 340K et diminue ensuite. A 416K le matériau est dégradé. La température de dégradation observée en RMN est plus faible que celle déterminée en ATG (433K), ce qui peut être associé à une première étape de dégradation thermique de l'oligoéther

sulfate sans émission de produits volatils ou à une cinétique différente : en ATG la vitesse de chauffe est de 10°C/min alors qu'en RMN l'échantillon est maintenu plusieurs heures en isotherme.

Ch3-III-6-e / Expérience HOESY

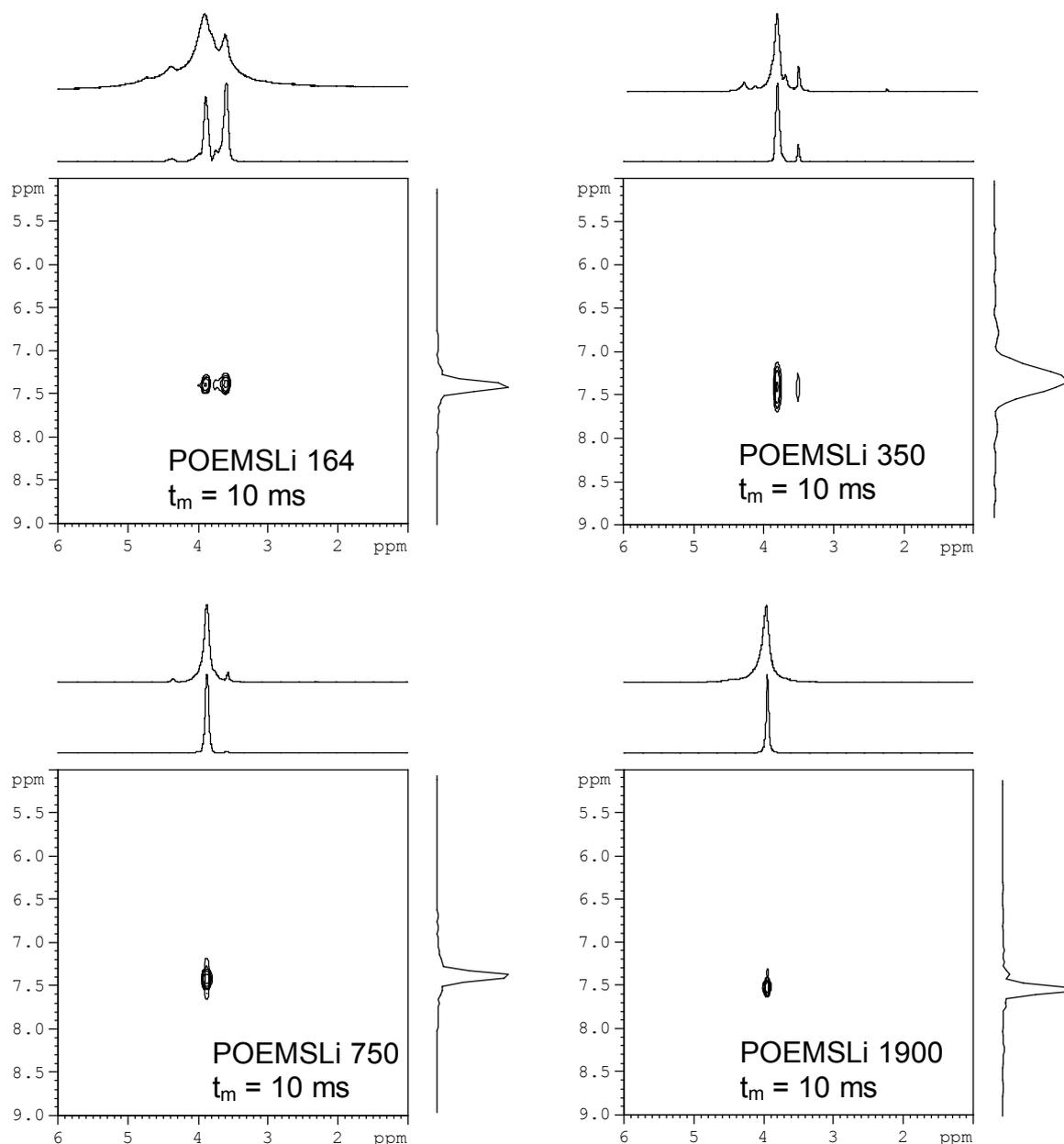


Figure 43 : Cartographie HOESY des sels POEMSLi à 70°C

L'expérience HOESY mesure l'effet Overhauser hétéronucléaire ; elle permet de mesurer l'interaction entre deux noyaux voisins via l'analyse de la relaxation dipolaire ce qui permet de sonder la proximité de deux entités.

Des chercheurs ont utilisé une cartographie HOESY pour étudier les interactions entre un ion et un ligand. Binotti *et al* montre que l'anion BF_4^- interagit spécifiquement avec les protons d'un cycle aromatique de pyridine [Bin 04]. Schade et Boche [Sch 98a], [Sch 98b] ont étudié

l' α -phénylthiobenzyle de lithium en solution dans le THF en présence de ligands. Avec des complexants polyamines ou de type glyme, le cation lithium est en interaction à la fois avec le THF, le ligand et l' α -phénylthiobenzyle. Les interactions des complexants polyamines avec le lithium sont plus importantes que les interactions entre les complexants de type glyme et le lithium, ce qui suggère que les glymes solvatent moins le cation lithium que les polyamines. Un complexant éther couronne, 12-crown-4, en solution dans le THF avec l' α -phénylthiobenzyle de lithium conduit seulement à des interactions entre le lithium et l'éther couronne ou le THF: le cation lithium est alors dissocié complètement de son anion α -phénylthiobenzyle.

La cartographie HOESY nous permet de suivre les interactions entre protons et lithium du POEMSLi. Il est peu vraisemblable qu'il y ait une interaction significative entre le cation lithium et des protons, portant une très légère charge partielle δ^+ interagiraient plutôt avec les anions. Par contre le déplacement des protons, via l'expérience HOESY, s'apparente en quelque sorte à une sonde de l'interaction entre les différents types d'oxygènes et les cations lithium.

Dans notre cas, la cartographie HOESY ne nous permet pas de connaître quantitativement le degré de dissociation des ionomères POEMSLi. La cartographie HOESY du POEMSLi164 et du POEMSLi350 montre deux pics de corrélation, un à $\delta_H=3,6$ ppm, l'autre à $\delta_H=3,9$ ppm. Le premier déplacement correspond aux protons du groupe méthyl du POEMSLi, le deuxième déplacement correspond aux protons des groupes oxyéthylènes, les deux protons situés sur le carbone en α de la fonction sulfate apparaissent à 4,4 ppm. Les différences de déplacement chimique avec les données RMN du paragraphe Ch2-I-3-a sont dues à un étalonnage différent de la sonde. Ici, il n'y a pas de chloroforme deutéré comme référence. Les deux pics montrent que le cation lithium est en interaction à la fois avec les protons des groupes oxyéthylènes ou éthoxy et les protons du groupe méthyl du POEMSLi. Pour le POEMSLi350, l'intensité du signal lié au proton du groupe méthyl est plus faible: les interactions lithium proton du méthyl sont plus faibles pour le POEMSLi350 que pour le POEMSLi164, cela est sans doute lié à la masse molaire plus importante du POEMSLi350.

La cartographie HOESY du POEMSLi750 et du POEMSLi1900 montre un seul pic à $\delta_H=3,9$ ppm. Il y a uniquement des interactions entre le lithium et les protons des groupes

oxyéthylènes. Les interactions entre le lithium et les protons du méthyl ont disparu. Le nombre de fonctions méthyl devient très faible pour ces deux oligomères.

L'oxygène de la fonction -S-O-C- ne participe pas, à priori, à la solvataion du lithium. Cependant, l'expérience HOESY ne permet pas de déterminer avec quelle chaîne polymère le lithium est en interaction: la chaîne portant le groupe sulfate dont il est issu ou une autre chaîne voisine.

Ch3-III-7 / Bilan

Les sels à base d'oligoéther sulfate de lithium ont une faible conductivité intrinsèque sans doute liée à une faible dissociation du sel. Cependant ces sels présentent un nombre de transport cationique intrinsèque élevé. Ils sont trop visqueux pour être utilisés sans ajout de solvant comme électrolyte liquide et pas assez visqueux (propriétés mécaniques nulles au dessus de leur température de fusion) pour être utilisés comme électrolyte polymère. Ils peuvent être utilisés comme sel de lithium dans des électrolytes liquides ou solides : leur propriétés dans des solvants liquides et solides ont été évaluées.

Ch3-IV / Conductivités de l'électrolyte liquide

Les ionomères de sulfate de lithium ont été étudiés en milieu liquide EC/DMC 1/1. Leurs performances en tant que sel de lithium pour électrolyte liquide ont été évaluées et comparées à celles du sel LiPF₆.

Ch3-IV-1 / Conductivités en milieu liquide des sels d'oligoéthers

Ch3-IV-1-a / Mesures expérimentales

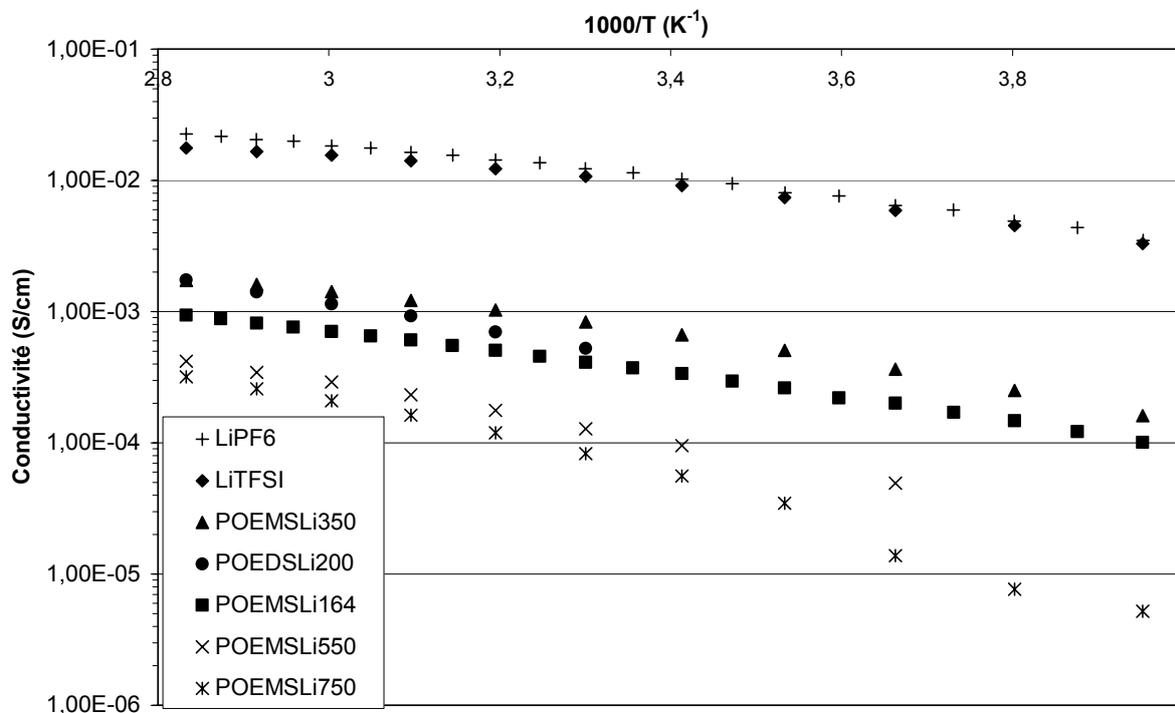


Figure 44 : Conductivité en milieu liquide EC/DMC (1/1) de différents sels à la concentration 1 mol/L

LiTFSI et LiPF₆ présentent des conductivités voisines et élevées qui dépassent 10⁻² S/cm à température ambiante. Les deux sels présentent de meilleures conductivités que les sels à base d'oligoéther sulfate de lithium. Le POEMSLi350 présente les meilleures conductivités parmi les sels d'oligoéther sulfate de lithium. Sa conductivité est de 6,7 10⁻⁴ S/cm à 20°C et de 1,7 10⁻³ S/cm à 80°C. Les conductivités sont 14 fois moins importantes que celles obtenues avec LiPF₆.

Dans la série des POEMSLi, la conductivité diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne oxyéthylène du sel. Cette diminution de conductivité est sans doute liée à l'augmentation de la viscosité due (i) à l'augmentation de la masse molaire du sel et (ii) à une plus grande quantité de sel nécessaire pour atteindre une concentration de 1 mol/L.

Le POEMSLi164 devrait donc avoir une conductivité supérieure au POEMSLi350. Or sa conductivité est plus faible, ce qui est peut être due à une moins bonne dissociation du sel.

Parmi les sels disulfatés, seul le POEDSLi200 a été étudié. Il présente des conductivités similaires au POEMSLi350 à haute température.

Le meilleur compromis entre viscosité et dissociation du sel est obtenu pour le POEMSLi350 qui présente les meilleures conductivités des sels d'oligoéther sulfate de lithium. Ce sel a donc été étudié plus particulièrement.

Ch3-IV-1-b / Modélisation VTF

Electrolyte	Equation VTF $\sigma = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{E_a}{R(T - T_0)}\right)$
POEMSLi164 1 mol/L EC/DMC (1/1)	$\sigma = \frac{0,4}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{5853}{R(T - 126)}\right)$
POEMSLi350 1 mol/L EC/DMC (1/1)	$\sigma = \frac{0,6}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{5221}{R(T - 134)}\right)$
POEMSLi750 1 mol/L EC/DMC (1/1)	$\sigma = \frac{0,2}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{5029}{R(T - 178)}\right)$
LiPF ₆ 1 mol/L EC/DMC (1/1)	$\sigma = \frac{3,6}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{3625}{R(T - 149)}\right)$

Tableau 30 : Comparaison des modélisations VTF des différents électrolytes

Pour une même concentration, la température idéale de transition vitreuse augmente lorsque la masse du sel POEMSLi augmente. Lorsque la masse molaire du sel d'oligoéther sulfate augmente, sa proportion dans l'électrolyte liquide augmente : l'électrolyte contient moins de solvant.

Le terme pré exponentiel est proportionnel à la concentration en espèces ioniques, les valeurs faibles obtenues pour les POEMSLi par rapport à LiPF₆ peuvent être associées à une faible dissociation des sels d'oligoéther sulfate de lithium.

Les énergies d'activation des différents POEMSLi sont voisines mais nettement supérieures à celles obtenues avec l'électrolyte LiPF₆ EC/DMC, ceci peut être associé à la masse de l'anion POEMS⁻ beaucoup plus importante.

Ch3-IV-2 / Conductivités du POEMSLi350 à différentes concentrations

La conductivité du POEMSLi350 en fonction de la température et pour différentes concentrations a été étudiée.

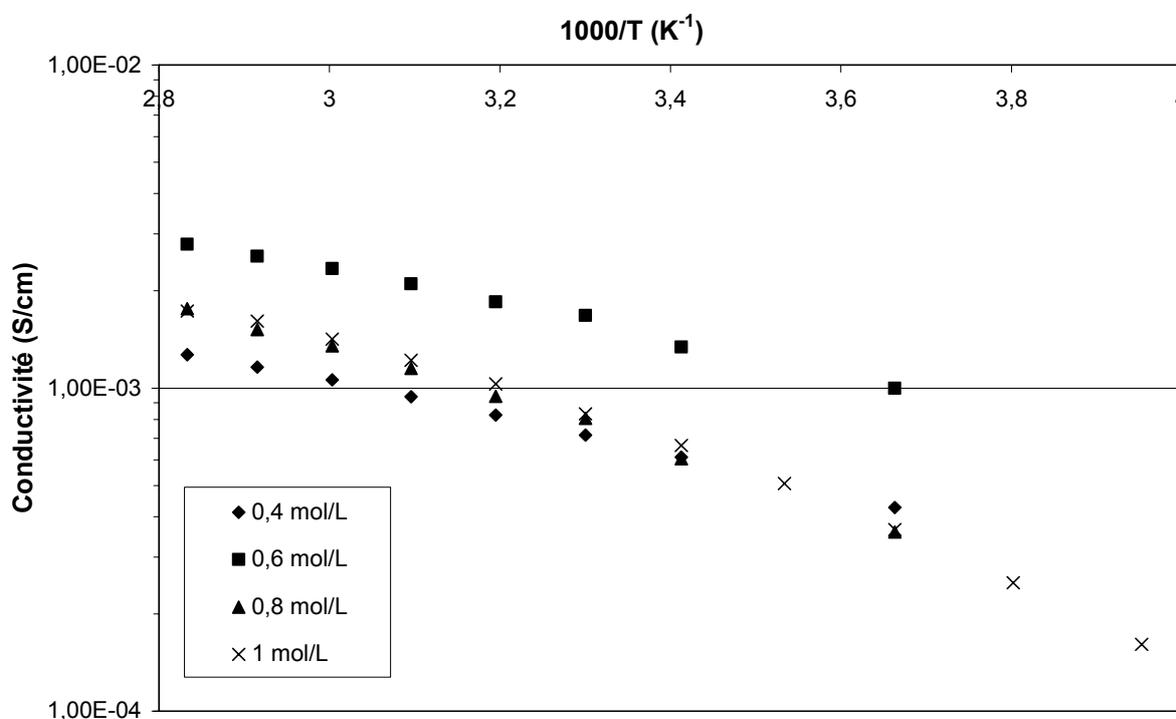


Figure 45 : Evolution de la conductivité en fonction de la température des électrolytes POEMSLi350 dans EC/DMC (1/1) en fonction de la concentration en sel

L'électrolyte POEMSLi350 EC/DMC (1/1) à 0,6 mol/L présente la conductivité la plus élevée dans la gamme de température de -20°C à 80°C. Sa conductivité est de $1,3 \cdot 10^{-3}$ S/cm à 20°C et de $2,8 \cdot 10^{-3}$ S/cm à 80°C. La conductivité du POEMSLi350 à 0,6 mol/L est 8 fois moins élevée que celle de LiPF₆ à 1 mol/L et 7 fois moins que celle de LiPF₆ à 0,6 mol/L.

L'optimum de conductivité est décalé vers une concentration plus faible que pour LiPF₆. Ceci peut être du soit à une augmentation trop importante de la viscosité, lorsque la concentration en POEMSLi350 dépasse 0,6 mol/L et/ou à une mauvaise dissociation du sel pour les fortes concentrations.

Ch3-IV-2-a / Modélisation VTF

Electrolyte	Equation VTF $\sigma = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{E_a}{R(T-T_0)}\right)$
POEMSLi350 0,4 mol/L EC/DMC (1/1)	$\sigma = \frac{0,3}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{4778}{R(T-116)}\right)$
POEMSLi350 0,6 mol/L EC/DMC (1/1)	$\sigma = \frac{0,5}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{4389}{R(T-119)}\right)$
POEMSLi350 0,8 mol/L EC/DMC (1/1)	$\sigma = \frac{0,55}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{5005}{R(T-141)}\right)$
POEMSLi350 1 mol/L EC/DMC (1/1)	$\sigma = \frac{0,6}{\sqrt{T}} \exp\left(-\frac{5221}{R(T-134)}\right)$

Tableau 31 : Comparaison des paramètres VTF en fonction de la concentration

La température idéale de transition vitreuse semble augmenter lorsque la concentration en sel POEMSLi350 augmente : la proportion de solvant diminue.

Le facteur pré exponentiel augmente lorsque la concentration en sel augmente. Il est proportionnel au nombre d'espèces qui se déplacent.

La pseudo énergie d'activation semble passer par un minimum pour une concentration en sel POEMSLi350 de 0,6 mol/L. A cette concentration, la conductivité est la plus élevée.

Pour une même concentration, le sel POEMSLi350 a un facteur pré exponentiel plus faible que LiPF_6 (Ch2-I-2) et une pseudo énergie d'activation plus élevée ce qui conduit à des valeurs de conductivité plus faibles (Ch1-I-10-b).

Ch3-IV-3 / Variation de la composition du solvant

La modification de la proportion entre l'EC (éthylène carbonate) et le DMC (diméthyl carbonate) permet de moduler la viscosité et la constante diélectrique du milieu.

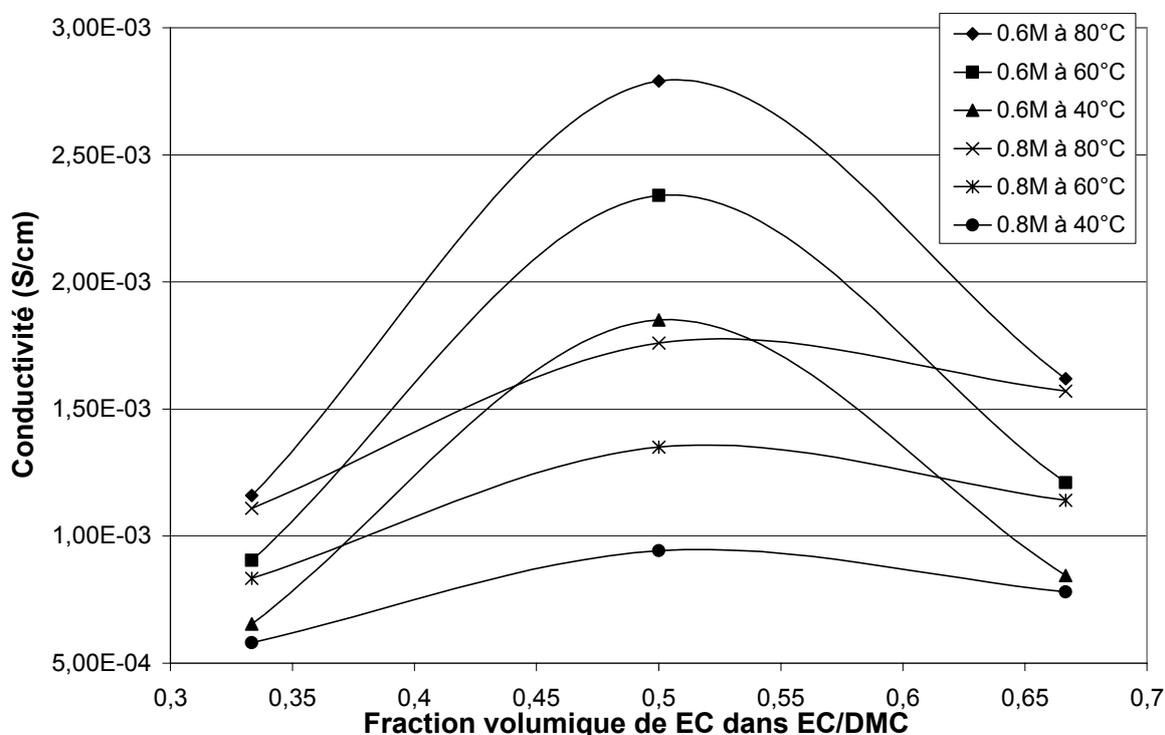


Figure 46 : Evolution de la conductivité pour différentes proportions en solvant EC/DMC, à 40, 60 et 80°C pour une concentration en POEMSLi350 de 0,6 et 0,8 mol/L

Le mélange de solvant EC/DMC (1/1 en volume, $\langle \epsilon \rangle = 31$) permet d'atteindre de meilleures conductivités par rapport aux mélanges de solvants EC/DMC (2/1) ($\langle \epsilon \rangle = 45$) et EC/DMC (1/2) ($\langle \epsilon \rangle = 16$). Les valeurs de constante diélectrique des mélanges de solvant sont celles mesurées par Naejus *et al* [Nae 97].

Quel que soit le mélange de solvants, un électrolyte de concentration en POEMSLi350 de 0,6 mol/L est plus conducteur que son homologue de concentration 0,8 mol/L. Dans le cas d'un électrolyte POEMSLi350 à 0,6 mol/L dans EC/DMC, une augmentation de la quantité d'EC dans le mélange de solvants provoque une diminution de la conductivité d'environ un facteur 2 par rapport à un mélange (1/1). Cette diminution de la conductivité est liée à l'augmentation de la viscosité de l'électrolyte. Une augmentation de la quantité de DMC dans le mélange de

solvants provoque une diminution encore plus nette de la conductivité liée à la diminution de la constante diélectrique du solvant et donc d'une moins bonne dissociation du sel.

Dans le cas d'un électrolyte POEMSLi350 à 0,8 mol/L dans EC/DMC, une augmentation de la quantité d'EC provoque une légère diminution de la conductivité par rapport à un mélange de solvant (1/1). Une proportion plus importante en EC permet d'augmenter la constante diélectrique du mélange et donc d'augmenter la concentration en porteurs de charge. La conductivité d'un électrolyte POEMSLi350 dans EC/DMC (1/1) à une concentration de 0,6 mol/L est environ deux fois supérieure à celle obtenue à 0,8 mol/L. Par contre dans le mélange EC/DMC (2/1) les conductivités obtenues pour ces deux concentrations sont équivalentes. L'augmentation de concentration en POEMSLi350 pénalise sa dissociation l'augmentation de constante diélectrique due à l'augmentation d'EC sera donc plus bénéfique pour l'électrolyte le plus concentré et compensera l'augmentation de viscosité.

De même, un électrolyte POEMSLi350 à 0,8 mol/L EC/DMC (1/2) présente une conductivité similaire à l'électrolyte POEMSLi350 à 0,6 mol/L EC/DMC (1/2). La diminution de la viscosité du milieu semble donc avoir un impact plus notable sur le mélange de plus forte concentration en sel.

Pour des raisons différentes, la variation de composition autour du rapport 1/1 des deux solvants exerce un effet nivelant sur les conductivités. Le choix du mélange de solvants n'a pas été optimisé. D'autres types de solvant comme la γ -butyrolactone ainsi qu'une composition ternaire de solvant pourraient être envisagés pour améliorer les conductivités du POEMSLi350 en milieu liquide.

Ch3-IV-4 / Influence du cation alcalin

En remplaçant LiOH par NaOH, KOH ou CsOH lors de l'étape de neutralisation de la synthèse du POEMS350, on obtient les sels des autres cations alcalins. La conductivité de ces différents sels a été mesurée en fonction de la température dans un mélange EC/DMC (1/1) à la concentration de 1 mol/L.

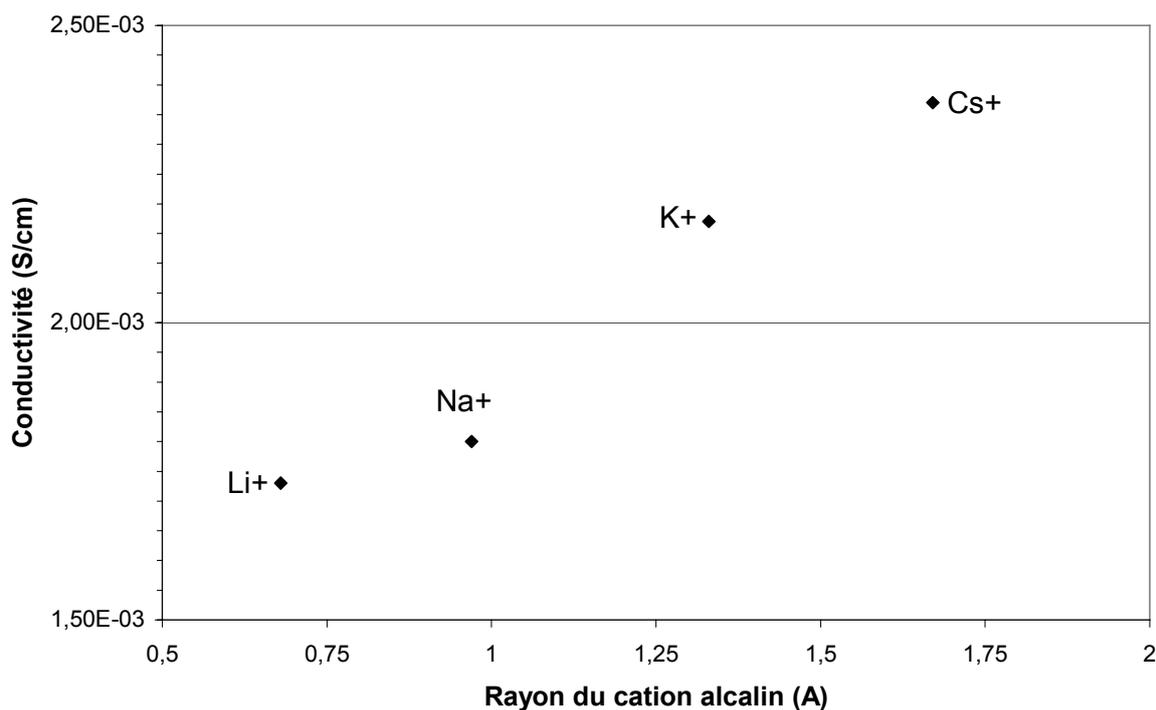


Figure 47 : Variation de la conductivité à 80°C en fonction du cation alcalin du POEMS350 dans un mélange EC/DMC (1/1)

Les rayons des cations alcalins sont extraits du « handbook of chemistry and physics » [CRC 80].

Les conductivités sont indépendantes de la nature du cation à basse température. Plus la température augmente, plus les écarts de conductivité deviennent importants. A 80°C, la conductivité est plus importante pour les plus gros cations. Les sels ayant un cation alcalin plus volumineux ont une viscosité plus importante [Oil 99]. La dissociation du sel est, elle, plus importante lorsque le rayon du cation alcalin augmente car sa dureté diminue du fait d'une délocalisation de la charge plus importante. La mobilité du cation est elle aussi une fonction croissante de sa taille. Nous avons, là encore des effets antagonistes, qui expliquent l'invariance de la conductivité à basse température et l'optimum de conductivité obtenue avec le césium à haute température où l'effet viscosité est moins notable. Le même effet est observé sur la conductivité des ionomères POEMSLi, POEMSNa et POEMSK seuls [Cha 04]. Les différences de conductivité restent cependant peu marquées, avec moins d'un facteur 1,5 entre la conductivité du sel de lithium et celle du sel de césium. Ces faibles écarts pourraient être un indice d'une assez bonne dissociation des sels POEMS350 en milieu

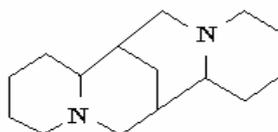
EC/DMC. Ohno *et al* [Ohn 90] ont étudié des oligomères de poly(carboxy-oligo(oxyéthylène)méthacrylate) de cations alcalins. Des conductivités de $4,3 \cdot 10^{-10}$ S/cm et $4,8 \cdot 10^{-7}$ S/cm sont mesurées, respectivement, pour le sel de lithium et de césium. Cette variation de plusieurs ordres de grandeur est à associer à la mauvaise dissociation du sel carboxylate de lithium.

Ch3-IV-5 / Amélioration de la conductivité : ajout de complexants

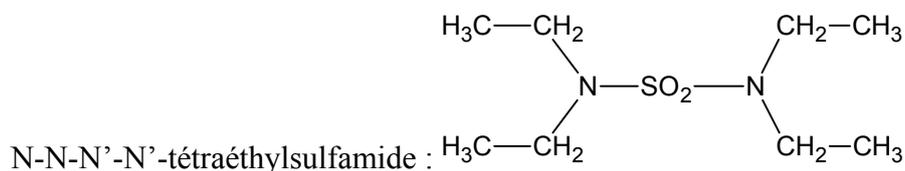
Ch3-IV-5-a / Conductivité

McBreen *et al* ont ajouté des agents complexant dans des électrolytes liquides dans le but d'améliorer la dissociation du sel et donc la conductivité de l'électrolyte [Mcb 00]. En effet, en ajoutant 0,1 mol/L d'un cryptant polyaza a un sel de triflate de lithium peu dissocié à la concentration de 0,1 mol/L dans le THF, la conductivité augmente de $1,7 \cdot 10^{-4}$ à $9,6 \cdot 10^{-4}$ S/cm. Pour une concentration de 1 mol/L, la conductivité augmente de $9,1 \cdot 10^{-4}$ à $1,4 \cdot 10^{-3}$ S/cm. Cette augmentation est sans doute liée à la complexation du cation lithium par le cryptant polyaza, augmentant ainsi la dissociation.

Nous avons mené une étude similaire pour tenter d'améliorer la conductivité des électrolytes liquides. Les deux complexants utilisés sont la spartéine et le N-N-N'-N'-tétraéthylsulfamide.



Spartéine :



Ces deux additifs ont été testés sur l'électrolyte LiPF_6 1 mol/L dans EC/DMC (1/1) et l'électrolyte POEMSLi350 0,6 mol/L dans EC/DMC (1/1). La concentration en sel et en agent complexant est la même.

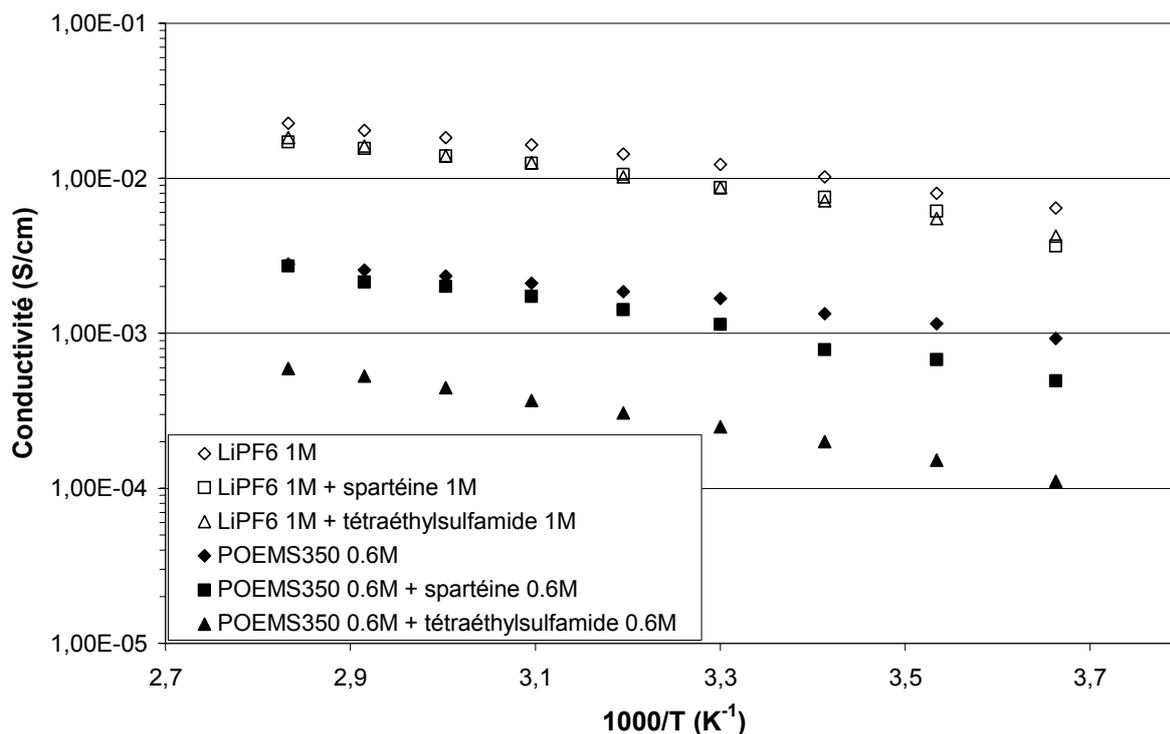


Figure 48 : Influence de l'incorporation de complexants sur la conductivité

Pour l'électrolyte contenant LiPF_6 , l'ajout des complexants diminue faiblement la conductivité. Les deux complexants ont la même influence. Pour l'électrolyte contenant le POEMSLi350, l'ajout de spartéine diminue faiblement la conductivité tandis que l'ajout de tétraéthylsulfamide diminue de manière plus importante la conductivité. La diminution de la conductivité est peut être due à une augmentation de la viscosité du solvant par addition du complexant, et à un faible effet du complexant sur la dissociation du sel.

Un électrolyte à base de POEMSLi350 à la concentration 0,2 mol/L a également été testé.

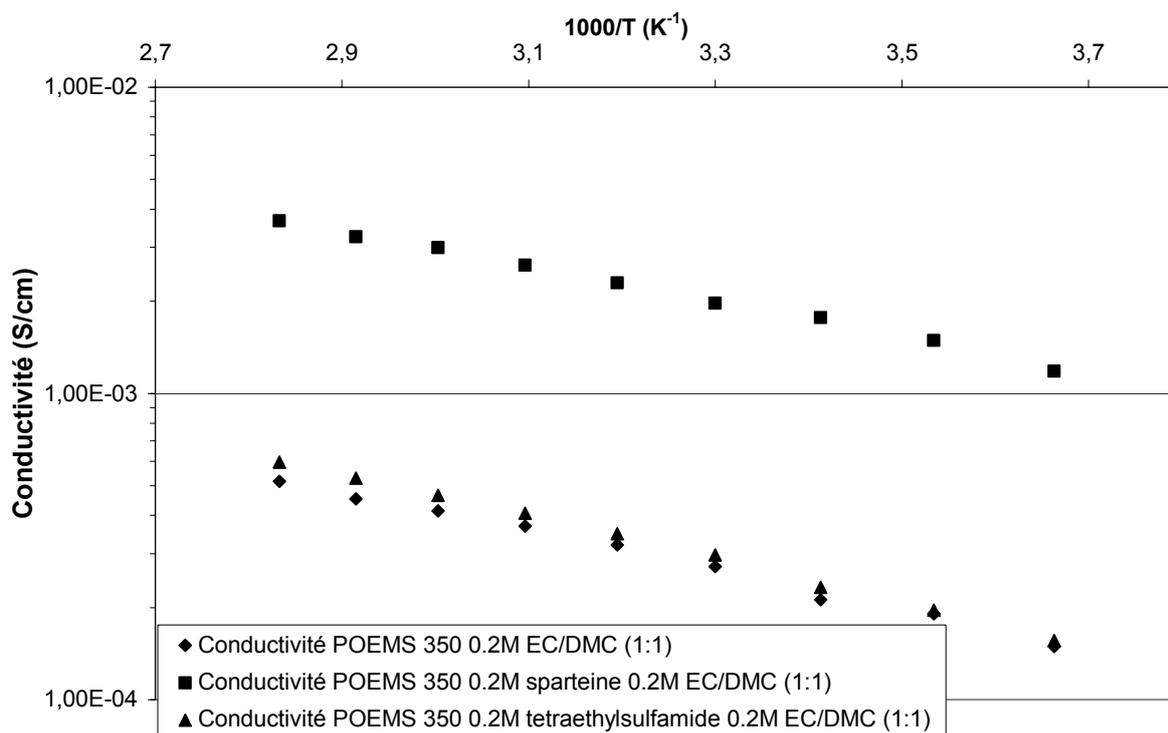


Figure 49 : Influence des complexants sur la conductivité du POEMSLi350

La conductivité du POEMSLi350 à 0,2 mol/L dans EC/DMC (1/1) est améliorée par addition de complexants. L'effet est peu notable avec le tétraéthylsulfamide. En revanche, l'ajout de sparteïne permet d'augmenter d'un facteur 8 la conductivité qui passe de $2,1 \cdot 10^{-4}$ à $1,8 \cdot 10^{-3}$ S/cm à 20°C. Les valeurs de conductivités atteintes avec l'ajout de sparteïne pour une concentration en sel de 0,2 mol/L sont du même ordre de grandeur que l'électrolyte liquide POEMSLi350 0,6 mol/L dans EC/DMC (1/1) sans sparteïne et qui présentait les valeurs de conductivité les plus élevées.

Des mesures complémentaires sur la viscosité des mélanges seraient à réaliser pour déterminer l'effet prépondérant des complexants : effet sur l'augmentation de la viscosité ou sur l'augmentation de la dissociation.

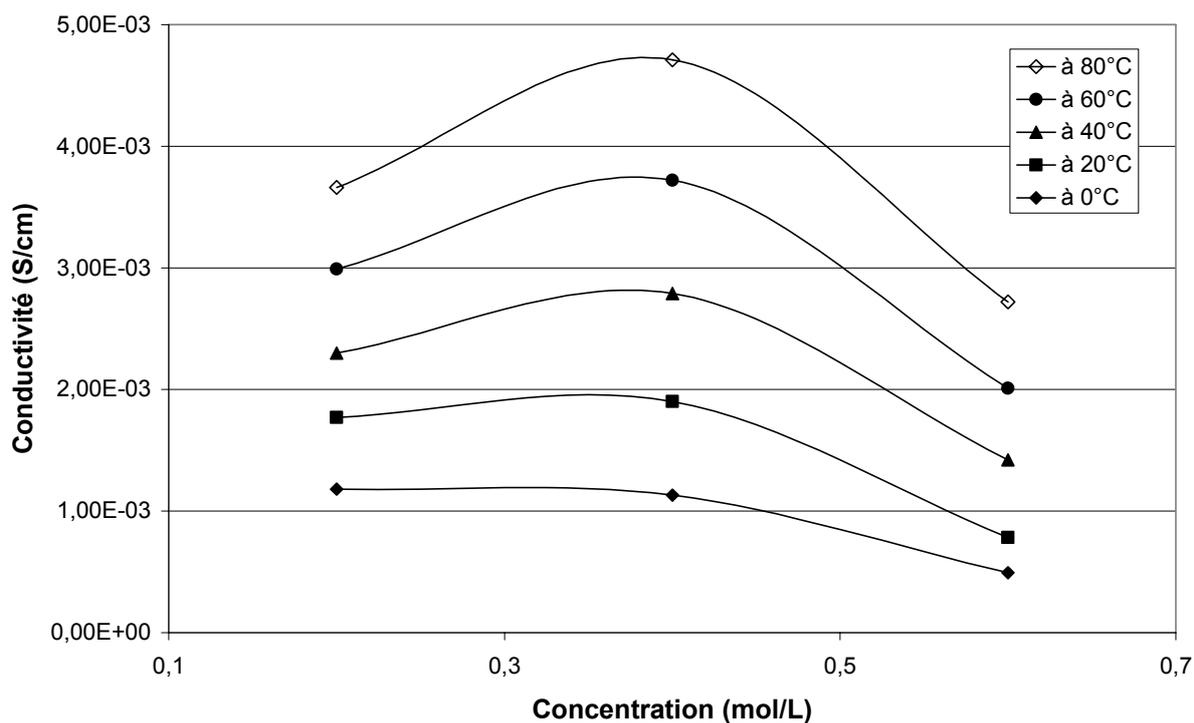


Figure 50 : Isotherme de conductivité, concentration en POEMSLi350 et en spartéine identique

Sans spartéine, la meilleure conductivité est de $2,8 \cdot 10^{-3}$ S/cm à 80°C pour l'électrolyte POEMSLi350 0,6 mol/L dans EC/DMC (1/1). Avec l'ajout de spartéine, les conductivités sont supérieures dès 40°C pour des concentrations en sel inférieures. L'optimum de conductivité est atteint pour une concentration de 0,4 mol/L en sel et additif.

La spartéine permet donc d'améliorer la conductivité des électrolytes liquides contenant comme sel POEMSLi350 pour des faibles concentrations en sel. Cependant, dans l'étude effectuée, la concentration en spartéine était fixée égale à la concentration en sel, l'optimum de concentration en spartéine pour une concentration donnée en sel n'a pas été déterminé.

Ch3-IV-5-b / Stabilité électrochimique de la spartéine

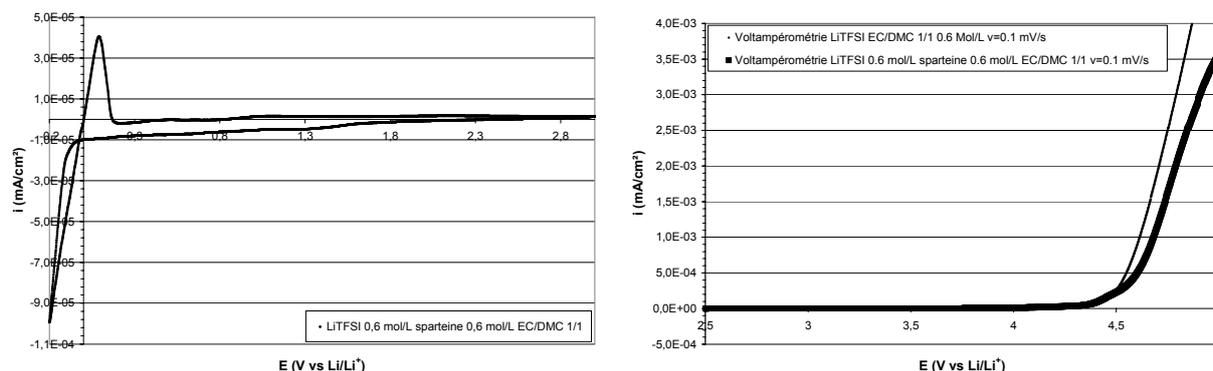


Tableau 32 : Voltampérométrie cyclique d'électrolyte liquide contenant la spartéine, $v=0,1$ mV/s. Electrode de référence Li/Li^+

Le potentiel d'oxydation de l'électrolyte liquide EC/DMC (1/1) LiTFSI 0,6 mol/L est de 4,5 V vs Li/Li^+ et le potentiel d'oxydation de l'électrolyte liquide EC/DMC (1/1) LiTFSI 0,6 mol/L spartéine 0,6 mol/L est aussi de 4,5 V vs Li/Li^+ pour une vitesse de balayage de 0,1 mV/s. La spartéine possède une stabilité en oxydation suffisante.

La réaction de réduction du lithium sur l'acier inoxydable commence à -0,04 V vs Li/Li^+ jusqu'à -0,2 V vs Li/Li^+ (le balayage aller est arrêté), la quantité de lithium métal déposé est de 160 mAs/cm². La ré-oxydation du lithium commence à 0 V vs Li/Li^+ et se termine vers 0,17 V vs Li/Li^+ , la quantité de lithium dissous est de 37 mAs/cm². Le rendement de cette réaction de dépôt/redissolution du lithium est de 23%. La présence d'eau est mise en évidence par la présence de deux pics en réduction à 0,8 et 1,4 V vs Li/Li^+ . Le lithium déposé sur l'électrode de travail en acier inoxydable peut entre autres réagir avec l'eau ce qui peut expliquer ce faible rendement qui dépend aussi fortement de la vitesse de balayage. Le lithium métal déposé peut aussi réagir avec l'électrolyte. Lors de la réduction il y a formation de produits solubles et insolubles. Les produits insolubles permettent la formation d'un film de passivation qui stoppe les réactions de réduction. Aucune instabilité caractéristique de la spartéine n'a été mise en évidence.

Ch3-IV-6 / Nombre de transport

Dans une application d'électrolyte pour accumulateur lithium-ion, le nombre de transport du cation lithium doit être le plus proche possible de l'unité. Le nombre de transport a été

déterminé en fonction de la concentration en sel LiPF_6 ou POEMSLi350 dans EC/DMC (1/1) à 30°C par la méthode de Bruce *et al.*

Le nombre de transport cationique atteint 0,7 pour le POEMSLi350 à 1 mol/L contre 0,4 pour LiPF_6 . Des interactions plus fortes entre le lithium et l'anion du sel POEMSLi350 mais aussi la taille de l'anion peuvent le ralentir et donc augmenter le nombre de transport. Ces résultats sont en accord avec les conclusions de Hayamizu *et al.* [Hay 99] qui ont mesuré le coefficient de diffusion du LiTFSI dans de nombreux solvants organiques.

Ils montrent que le coefficient de diffusion des ions suit la loi de Stokes-Einstein.

$$D = kT / (6\pi\eta r_s)$$

avec η la viscosité du solvant, D le coefficient de diffusion, r_s le rayon hydrodynamique, T la température et k la constante de Boltzmann.

Les rayons de PF_6^- (0,254 nm) et de Li^+ (0,076 nm) ont été calculés par Ue [Ue 94]. Le rayon effectif de Li^+ est plus élevé, du fait de la solvatation du cation Li^+ par les molécules de solvant, d'où un nombre de transport inférieur à 0,5. La valeur de $t_{\text{Li}^+} = 0,4$, pour LiPF_6 dans EC/DMC (1/1), est en accord avec le t_{Li^+} déterminé par RMN à gradient de champ pulsé pour l'électrolyte EC/DMC/DEC (2/2/1)/ LiPF_6 [Sau 05]. Le rayon de l'anion oligoéther sulfate peut être évalué à partir des données cristallographiques qui ont été obtenues sur POEMSLi164. Le rayon de l'anion est voisin de 0,4 nm. Ce rayon plus important que celui de PF_6^- peut expliquer en partie le nombre de transport cationique élevé obtenu ($t^+ = 0,7$).

Ch3-IV-7 / Bilan

Les conductivités des sels à base d'oligoéther sulfate de lithium sont plus faibles que celles obtenues avec LiPF_6 , cependant, les sels étudiés ont un nombre de transport cationique en milieu liquide plus élevé et ne forment pas de HF en présence d'eau.

Les conductivités peuvent être améliorées en ajoutant un complexant. Mais une étude plus complète (différents types et proportions de solvant et complexant mécanisme de complexation) par le biais d'expérience HOESY reste à mener

Ch3-V / Conductivité en électrolyte polymère.

Les sels d'oligoéther sulfate de lithium ont été étudiés en mélange dans du POE de masse molaire 300000 g/mol. Les concentrations sont exprimées en O/Li : les oxygènes du POE et des groupes oxyéthylènes de l'oligoéther sulfate de lithium sont pris en compte.

Ch3-V-1 / Calcul de la concentration en sel

Rappel : le nombre de groupes oxyéthylènes apportés par le sel correspond aux valeurs de n données dans le tableau 66 et 67 (Annexe 1) pour les POEMS et POEDS, n=12 pour IGSLi et n=10 pour BrijSLi.

Type de sels	Détermination de la concentration
POEMSLi, IGSLi, BrijSLi et BDSILi	$\frac{O}{Li} = \frac{m_{POE}}{m_{sel}} \frac{M}{44} + n$
POEDSLi	$\frac{O}{Li} = \frac{m_{POE}}{m_{sel}} \frac{M}{88} + \frac{n}{2}$

Tableau 33 : Calcul de la concentration O/Li des électrolytes polymères

Pour une concentration O/Li donnée, la masse de polymère POE m_{POE} est fixée et la masse de sel à introduire m_{sel} peut être calculée. M est la masse molaire théorique du sel synthétisé.

Ch3-V-2 / Etude des sels POEMS

Ch3-V-2-a / Conductivité POE+POEMSLi164

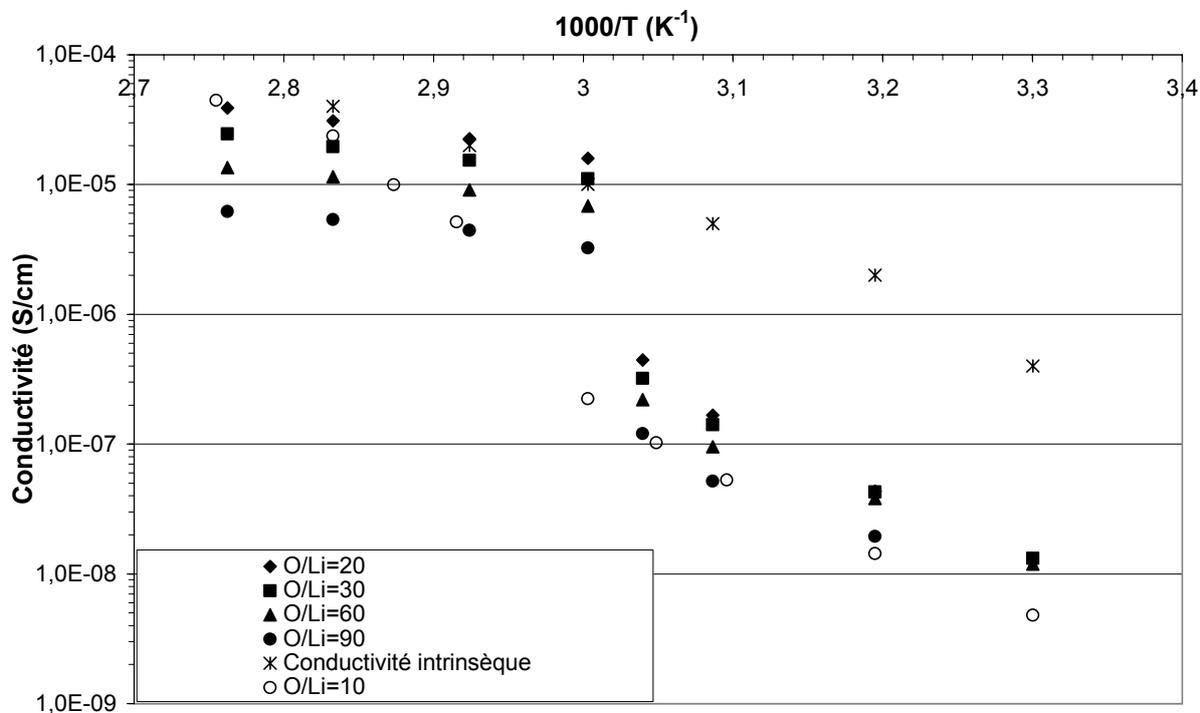


Figure 51 : Evolution de la conductivité de l'électrolyte polymère POE+POEMSLi164 pour différentes concentrations en sel

Au dessus de la température de fusion de l'électrolyte, la conductivité du POEMSLi164 dans le POE augmente lorsque la concentration augmente de O/Li=90 à O/Li=20. L'électrolyte POE POEMSLi164 O/Li=20 a les meilleures conductivités : $2,3 \cdot 10^{-5}$ S/cm à 70°C, elles sont similaires aux conductivités intrinsèques du ionomère même si la concentration en sel est plus faible.

Ch3-V-2-b / Comparaison des sels POEMSLi

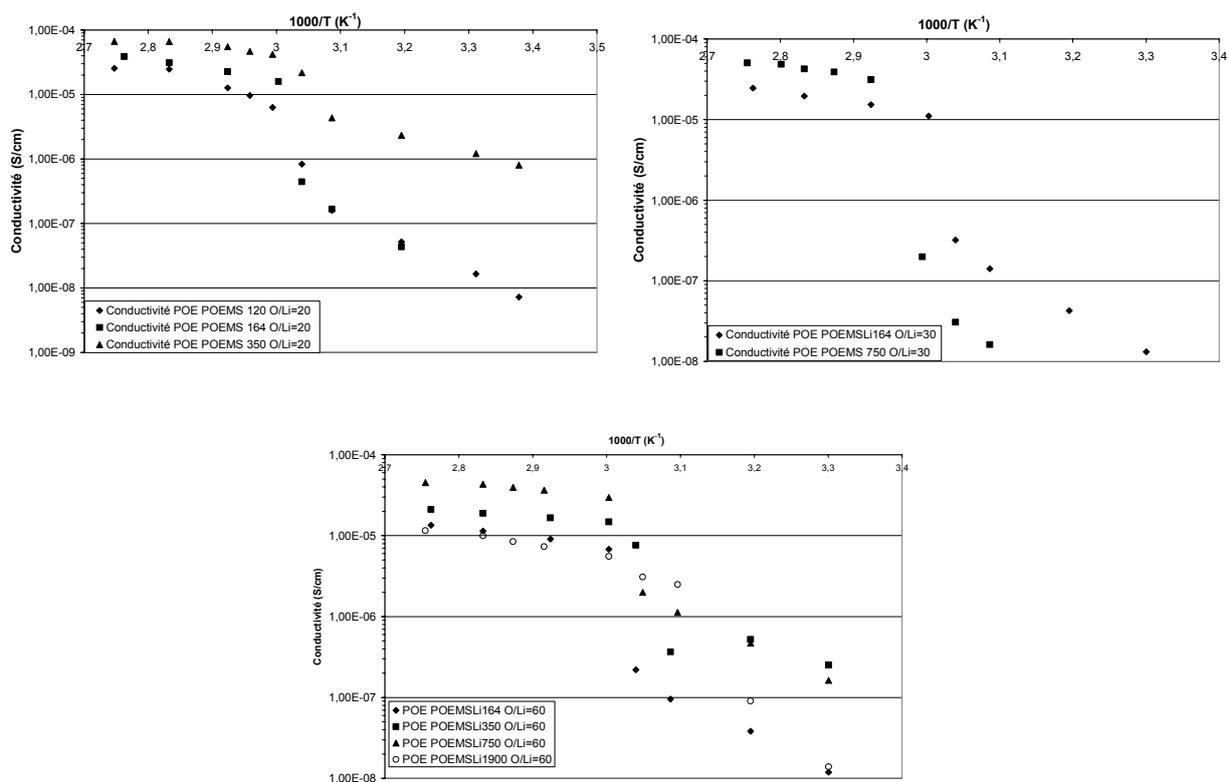


Figure 52 : Comparaison de la conductivité en fonction de la température pour POEMSLi120, POEMSLi164, POEMSLi350, POEMSLi750 et POEMSLi1900 dans le POE à différente concentration

Deux tendances sont observées : pour un même sel POEMSLi la conductivité augmente lorsque la concentration en sel passe de O/Li=60 à O/Li=20, pour une même concentration en sel la conductivité augmente lorsque la taille du sel d'oligoéther augmente: une masse plus importante de sel est nécessaire pour atteindre la même concentration, la viscosité du mélange s'en trouve sans doute plus fortement diminuée. Le POEMSLi1900 présente la conductivité la plus faible à O/Li=60, pour atteindre cette concentration, compte tenu des proportions massiques, ce n'est plus un sel mélangé à un polymère mais un polymère dans un sel.

Les meilleures conductivités sont obtenues pour l'électrolyte POE POEMSLi350 O/Li=20 avec $5,5 \cdot 10^{-5}$ S/cm à 70°C.

Ch3-V-3 / Conductivité des POEDSLi

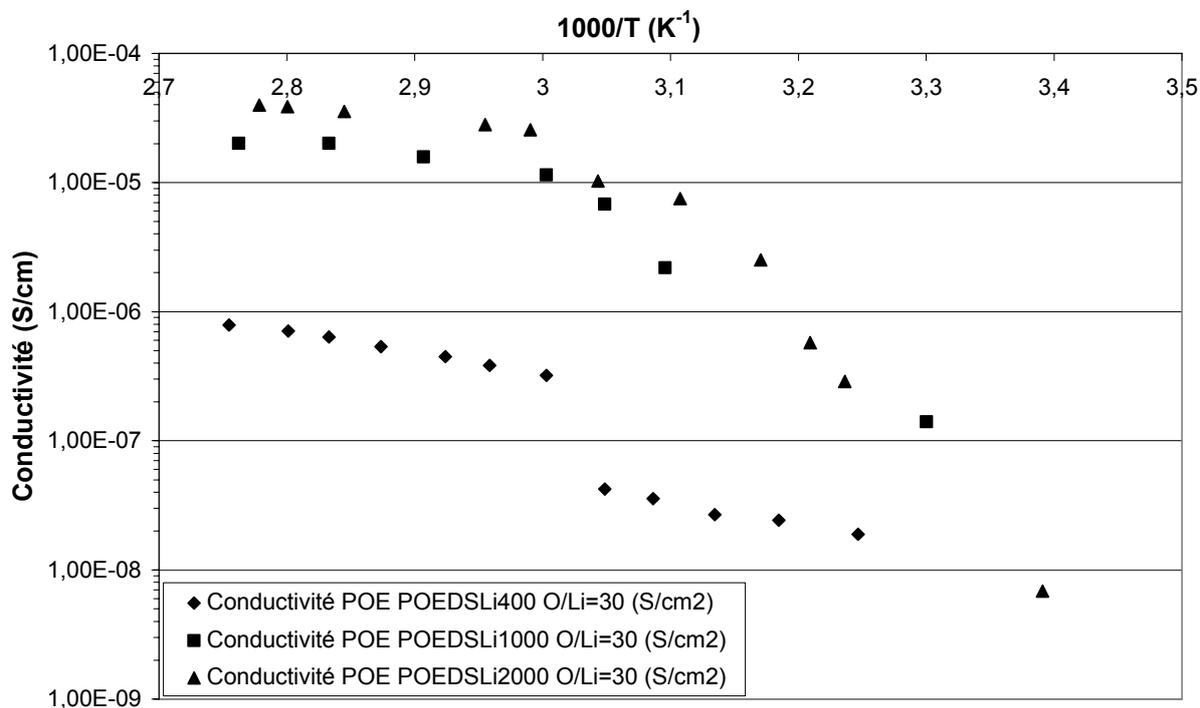


Figure 53 : Evolution de la conductivité en fonction de la température pour POEDSLi400, POEDSLi1000 et POEDSLi2000 dans le POE à O/Li=30

La même tendance que pour les POEMSLi est observée: pour une même concentration en sel, le POEDSLi de plus haute masse molaire a la meilleure conductivité.

Ch3-V-4 / Conductivité de IGSLi et BrijSLi

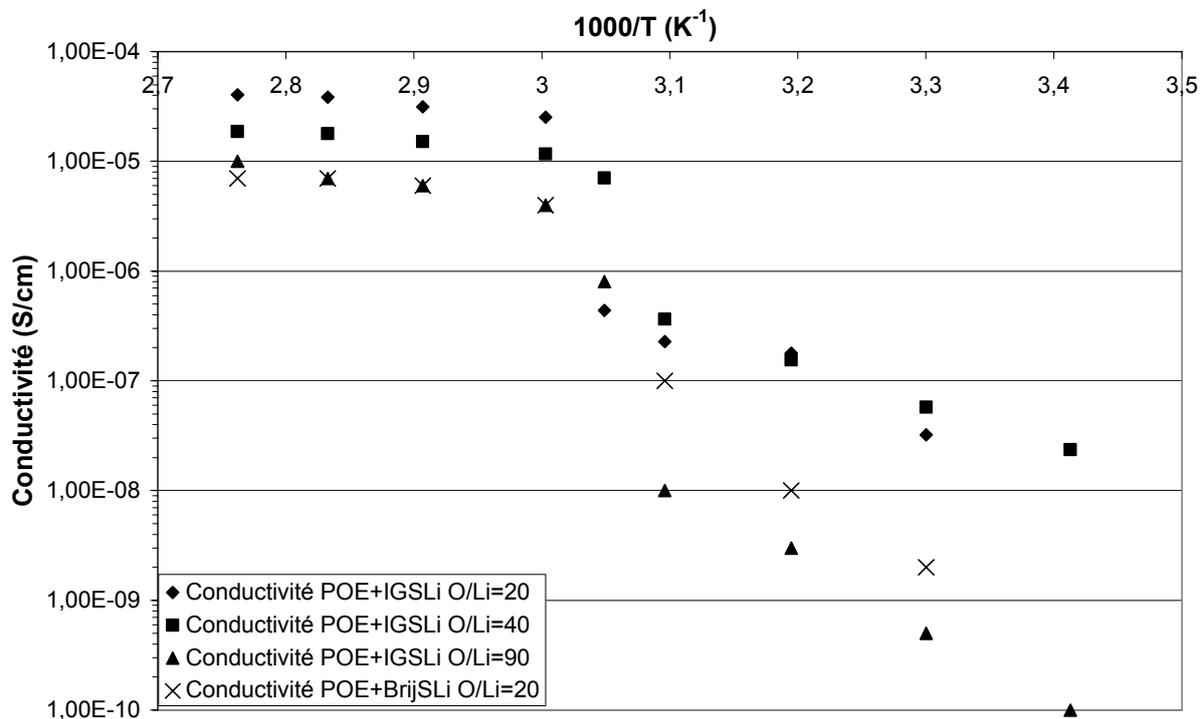


Figure 54 : Evolution de la conductivité en fonction de la température pour l'IGSLi et le BrijSLi dans le POE en fonction de la concentration

Les POEMSLi et POEDSLi dissous dans le POE ont des conductivités similaires aux conductivités intrinsèques pour des concentrations O/Li plus faibles. Dans le cas de l'IGSLi, les conductivités sont augmentées une fois le sel incorporé dans le POE grâce au pouvoir solvant du polymère qui améliore sans doute la dissociation du sel.

Le BrijSLi et l'IGSLi ont des conductivités intrinsèques similaires. L'électrolyte POE BrijSLi O/Li=20 a par contre une conductivité beaucoup plus faible que l'électrolyte POE IGSLi O/Li=20. Le BrijSLi a une chaîne alcane deux fois plus longue qui ne favorise sans doute pas les interactions polymère/lithium, cette partie alcane peut également provoquer des séparations de phase.

Ch3-V-5 / Nombre de transport

Ch3-V-5-a / Influence du motif oxyéthylène sur le nombre de transport

Différents chercheurs ont synthétisé des sels comprenant des motifs oxyéthylènes. Ils ont ensuite mesuré le nombre de transport cationique de ces sels.

Heo *et al* ont synthétisé un sel de méthoxy oligo(oxyéthylène) benzènesulfonate de formule $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Li}$ [**Heo 04**]. Ils ont mesuré le nombre de transport cationique de ce sel dans un polymère gélifié pour différentes concentrations et pour différentes valeurs de n (n: nombre de motif oxyéthylène présent dans le sel) à 30°C en utilisant la technique de Bruce *et al* [**Bru 87**]. Le nombre de transport cationique est de 0,49 pour n=0 et augmente à 0,6 pour n=1, 0,9 pour n=3 et 0,8 pour n=16. Le nombre de transport cationique est plus élevé pour un n grand, la mobilité de l'anion diminue lorsque sa taille augmente. Ils ont aussi observé une diminution du nombre de transport cationique lorsque la concentration en sel augmente de $t^+=0,9$ à 0,1 mol/L à $t^+=0,75$ à 0,5 mol/l pour n=3.

Fujinami *et al* [**Fuj 03**] ont synthétisé un sel à base d'aluminate de lithium de formule $[\text{CF}_3\text{CO}_2]_2\text{Al}[\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3]_2\text{Li}$. Ce sel dissous dans un POE de masse molaire moyenne $5 \cdot 10^6$ g/mol permet d'obtenir un nombre de transport cationique de 0,78 pour n=7,2 et O/Li=20 par la technique de Bruce *et al* [**Bru 87**]. Ce nombre de transport diminue lorsque le nombre n d'unité oxyéthylène diminue, pour n=3 un nombre de transport cationique de 0,5 a été mesuré. De plus le nombre de transport cationique chute à 0,19 pour un sel sans unité oxyéthylène. Lorsque les anions possèdent des unités oxyéthylènes celles-ci interagiraient fortement avec les oxygènes du solvant POE, via le cation lithium, ce qui aurait pour effet de ralentir l'anion.

Ch3-V-5-b / Nombre de transport des sels d'oligoéther sulfate

Electrolyte	O/Li	t_{Li^+} à 70°C
POE POEMSLi164	20	0,91
POE POEMSLi164	30	0,80
POE POEMSLi164	60	0,82
POE POEMSLi350	30	0,93
POE POEMSLi350	60	0,70
POE POEMSLi550	30	0,84

Tableau 34 : Nombres de transport cationique de sels d'oligoéther sulfate de lithium dans le POE (Déterminés par la technique de Bruce *et al*)

Les valeurs des nombres de transport cationique sont élevées, supérieures à 0,7, surtout comparées à un électrolyte POE LiTFSI où un nombre de transport cationique inférieur à 0,2 est obtenu pour la même gamme de concentration. Pour une même concentration en sel, la longueur de la séquence oxyéthylène du sel ne semble pas avoir une influence notable sur le nombre de transport cationique. Ce nombre de transport cationique qui approche parfois l'unité ne peut pas être attribué à la longueur de la chaîne de l'oligoéther car les ionomères étudiés sont en deçà du seuil d'enchevêtrement, se situant pour le POE autour de 4000 g/mol. Une diminution du nombre de transport cationique est observée pour le sel POEMSLi dissous dans le POE par rapport au même sel seul [Oll 99].

En présence de POE, des interactions anion/Li⁺/POE peuvent être présentes ce qui pourrait limiter la mobilité de l'anion du fait de la faible mobilité du POE de haute masse, mais en même temps le nombre de cations lithium solvatés par la chaîne oligoéther de l'anion diminue puisque d'autres oxygènes existent (chaîne POE). Comme pour les POEMSLi seuls, le nombre de transport cationique diminue lorsque la concentration en sel diminue. Une concentration en sel plus faible induit, à dissociation équivalente, une plus faible emprise de l'anion via les interactions éther/Li⁺.

Ch3-V-6 / Coefficient de diffusion

Ch3-V-6-a / Comparaison des POEMSLi

	POE POEMSLi164 O/Li=60	POE POEMSLi350 O/Li=60	POE POEMSLi750 O/Li=60	POE POEMSLi1900 O/Li=60
D^{1H} à 343 K (cm ² /s)	$3 \cdot 10^{-8}$	$7,0 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$9 \cdot 10^{-9}$
D^{7Li} à 343 K (cm ² /s)	$6 \cdot 10^{-8}$	$9 \cdot 10^{-8}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-8}$
t_{Li^+} (RMN) à 343K	0,67	0,55	0,53	0,74
t_{Li^+} à 343K [Bru 87]	0,82	0,70		
σ_{Nernst} à 343 K (S/cm)	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
σ_{Exp} à 343 K (S/cm)	$9 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$
Dissociation (%)	7,4	7,9	55,0	14,9
D^{1H} à 375 K (cm ² /s)	$6 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$
D^{7Li} à 375 K (cm ² /s)	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-8}$
t_{Li^+} (RMN) à 375 K	0,71	0,72	0,64	0,77

Tableau 35 : Comparaison des données RMN des différents électrolytes polymères

Dans ces systèmes, il y a une distribution de coefficients de diffusion des protons, du aux différents types de chaînes oxyéthylènes, l'anion et le POE qui est polymoléculaire. De ce fait, les mesures du coefficient de diffusion des protons liés à l'anion sont difficiles à déterminer. Les mesures du nombre de transport, et du taux de dissociation sont donc imprécises.

Les nombres de transport cationique déterminés par RMN sont supérieurs à 0,5 mais restent inférieurs à ceux déterminés par voie électrochimique. La dissociation des sels POEMSLi reste faible dans le POE même pour de si faibles concentrations.

Sels	Dissociation à 70°C (%)	O/Li réel dissocié	Conductivité à 70°C (S/cm)
POE POEMSLi164 O/Li=60	7,4	810	$9,1 \cdot 10^{-6}$
POE POEMSLi350 O/Li=60	7,9	760	$1,66 \cdot 10^{-5}$
POE POEMSLi750 O/Li=60	55,0	110	$3,67 \cdot 10^{-5}$
POE POEMSLi1900 O/Li=60	14,9	402	$7,33 \cdot 10^{-6}$

Tableau 36 : Conductivités et concentrations réelles des POEMSLi

O/Li réel dissocié est le rapport du nombre d'oxygène solvatant du sel POEMSLi sur le nombre de cation lithium, c'est-à-dire le nombre de lithium fois la dissociation. Les meilleures conductivités expérimentales obtenues correspondent à l'ionomère POEMSLi ayant le nombre de cation lithium réellement dissocié le plus important.

Ch3-V-6-b / Etude de l'électrolyte POE+POEMSLi350 O/Li=60 en fonction de la température

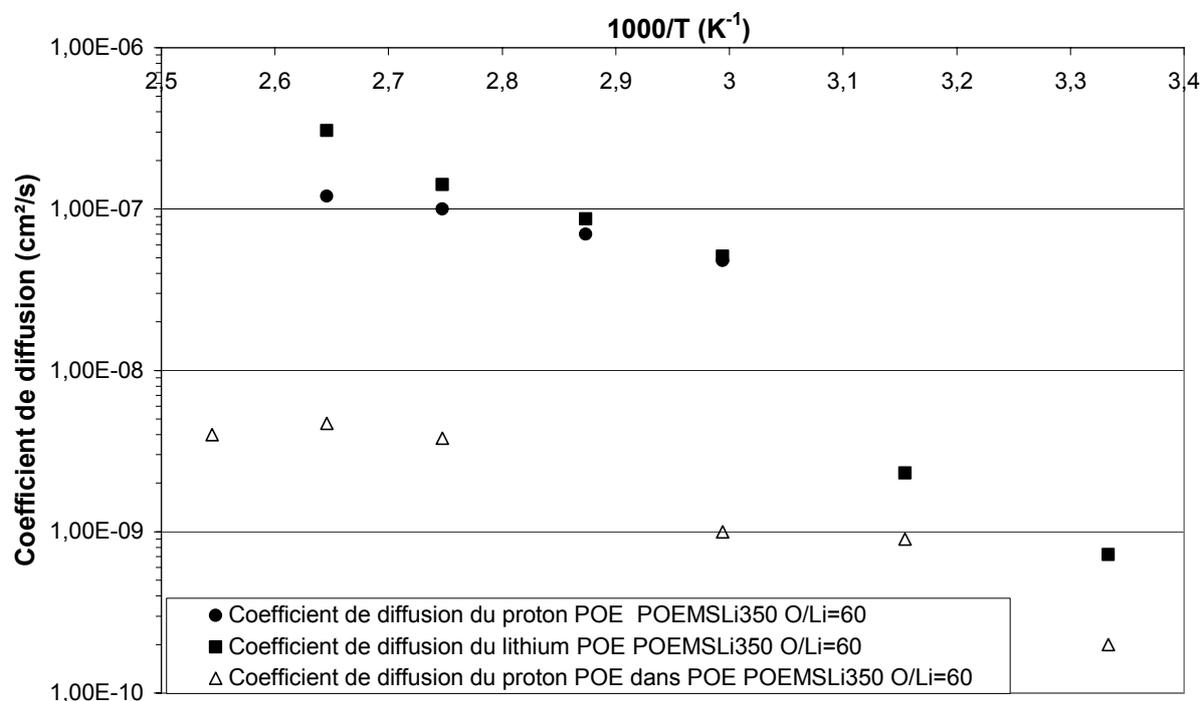


Figure 55 : Evolution du coefficient de diffusion du proton et du lithium de l'électrolyte POE+POEMSLi350 O/Li=60 en fonction de la température

Pour la mesure des coefficients de diffusion du proton, deux distributions sont observées: une correspondant à des protons ayant une mobilité faible attribuée aux protons du POE de masse molaire moyenne 300000 g/mol et la deuxième correspondant aux protons plus mobiles attribuée aux protons de l'anion du sel d'oligoéther sulfate de lithium POEMSLi 350.

Dans notre système, il semble que le cation lithium présente une faible interaction avec la chaîne de polyoxyéthylène de haute masse molaire. En effet dans les électrolytes classiques de type POE-LiTFSI on note une diffusion du cation en étroite relation avec la mobilité de la matrice polymère ce qui n'est pas le cas dans notre système.

Deux explications peuvent être avancées : une faible dissociation du sel (7% environ) l'anion et le cation étant associés, il existe peu d'interaction matrice POE/Li⁺. Une meilleure solvation du cation lithium par les oligomères que par la matrice POE. Ces deux hypothèses peuvent expliquer le fait que le coefficient de diffusion du lithium est voisin du coefficient de diffusion du proton associé au sel POEMSLi350. Il faut cependant noter que les

interprétations restent difficiles du fait d'une mesure imprécise en raison de la distribution de coefficient de diffusion du proton. Une modélisation VTF n'a pu être effectuée sur l'évolution des coefficients de diffusion en fonction de la température.

T (°C)	D ¹ H (cm ² /s)	D ⁷ Li (cm ² /s)	t _{Li+} (RMN)	t _{Li+} (électrochimie)	σ _{Nernst} (S/cm)	σ _{Exp} (S/cm)	Dissociation (%)
61	5 10 ⁻⁸	5 10 ⁻⁸	0,52		1,39 10 ⁻⁴	7,60 10 ⁻⁶	5,5
75	7 10 ⁻⁸	9 10 ⁻⁸	0,55	0,70	2,11 10 ⁻⁴	1,7 10 ⁻⁵	7,9
91	1 10 ⁻⁷	1,4 10 ⁻⁷	0,59		3,11 10 ⁻⁴	2,10 10 ⁻⁵	6,8

Tableau 37 : Nombre de transport, conductivité et dissociation de l'électrolyte POE
POEMSLi350 O/Li=60

On observe une légère augmentation du nombre de transport cationique avec l'élévation de la température, mais la dissociation reste faible et indépendante de la température.

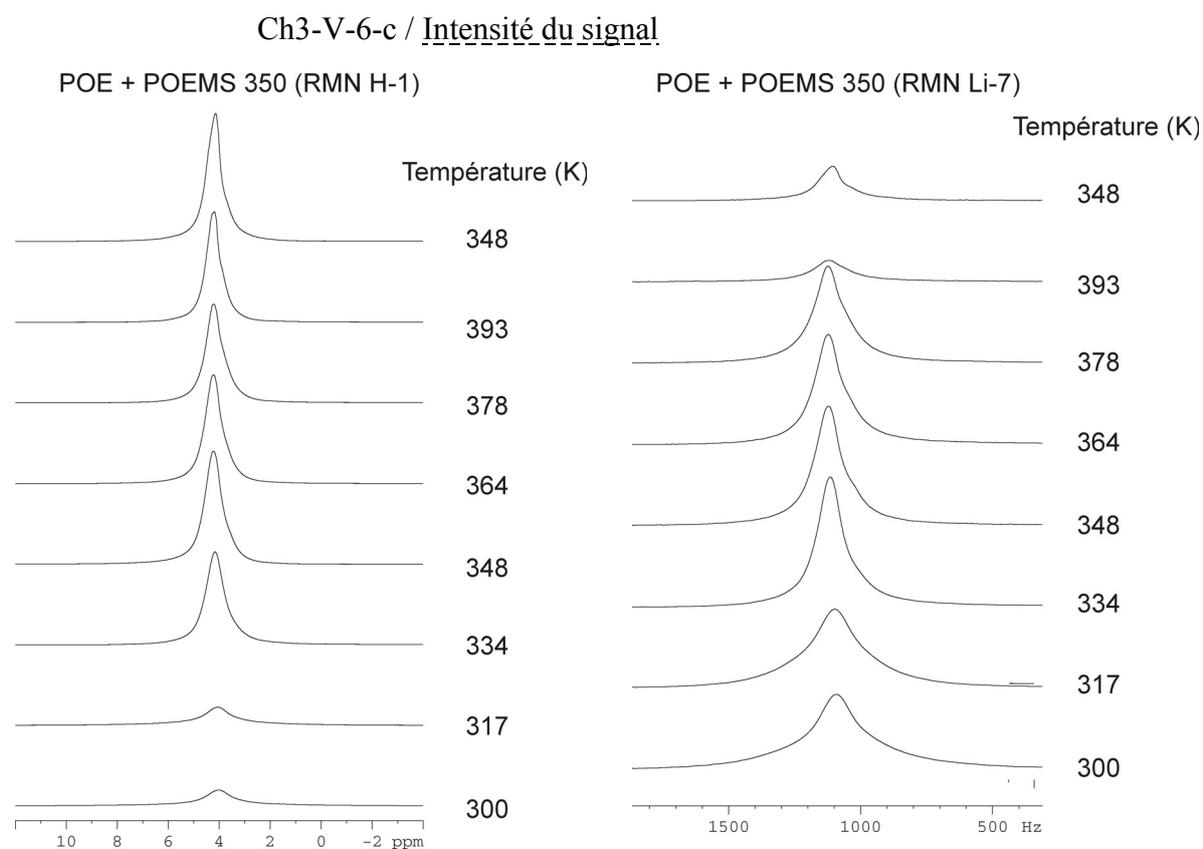


Figure 56 : Signaux obtenus en RMN du proton et du lithium pour le
POEMSLi350

Pour le cation lithium, l'intensité du signal diminue lorsque la température augmente. Pour le proton (matrice polymère et anion), le signal large à basse température s'affine, l'intensité du signal augmente jusqu'à 330K qui correspond à la température de fusion de l'électrolyte, ensuite elle diminue.

A 393 K l'échantillon est thermiquement dégradé. Cette dégradation est irréversible : de retour à la température ambiante, l'effet de la dégradation est toujours visible. Il semble que cette dégradation touche plus particulièrement le lithium et donc la fonction sulfate de lithium, ce qui rejoint les observations effectuées en ATG Ch3-II-2-a. Comme dans le cas de l'oligomère, cette dégradation intervient à plus basse température que celle observée en ATG (498 K, Ch3-VII-4-a). Cependant, à 393 K, le signal en RMN du lithium du sel POEMSLi350 n'indiquait pas de dégradation de l'échantillon. Il semble donc étonnant que ce sel une fois dissous dans le POE soit moins stable thermiquement. Ceci est peut être dû à une quantité d'eau plus importante ou à une impureté présente dans l'électrolyte POE POEMSLi350 O/Li=60.

Ch3-VI / Stabilité électrochimique

Comme pour le sel LiTFSI utilisé comme référence, le comportement électrochimique de différents POEMSLi a été étudié dans deux milieux: un mélange de solvants liquides EC/DMC (1/1) et un solvant polymère POE. En milieu liquide, la concentration en sel est de 0,6 mol/L pour les POEMSLi120, POEMSLi164, POEMSLi350, POEMSLi550, 0,3 mol/L pour le POEMSLi750 et 0,1 mol/L pour le POEMSLi1900. Pour les deux derniers sels, des concentrations plus faibles ont dû être utilisées du fait de la masse molaire importante des sels. La cellule électrochimique utilisée est décrite en partie expérimentale.

Ch3-VI-1-a / Milieu liquide

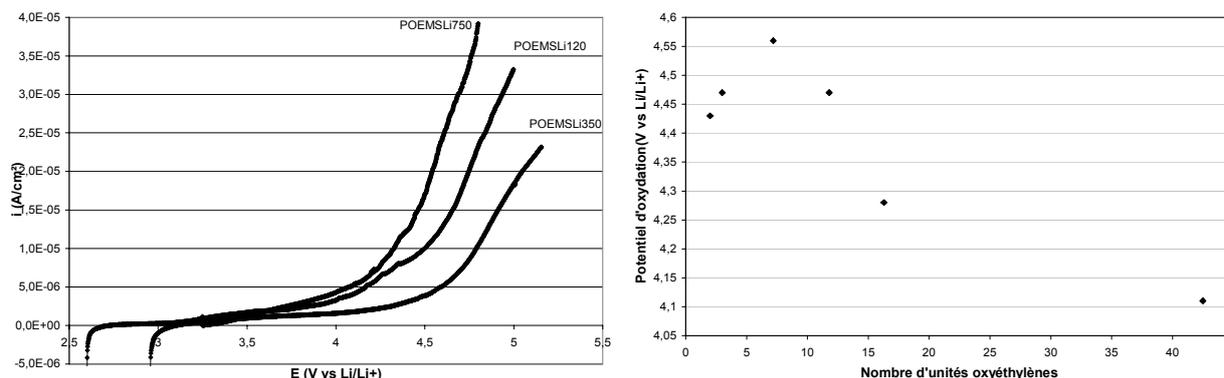


Figure 57 : Evolution du potentiel d'oxydation des POEMSLi en fonction du nombre de motif oxyéthylène, $v=1\text{mV/s}$

Le potentiel d'oxydation augmente de 4,4 V vs Li/Li^+ pour le POEMSLi120 ($n=2$) à 4,6 V vs Li/Li^+ pour le POEMSLi350 ($n=7,2$). Il diminue à 4,1 V vs Li/Li^+ pour le POEMSLi1900 ($n=42$).

Lorsque le nombre d'unité oxyéthylène est supérieure à 7 et augmente, la stabilité du sel diminue et se rapproche de celle du POE. Le motif oxyéthylène est sans doute le motif qui subit la réaction d'oxydation.

Pour comprendre le comportement en oxydation des POEMSLi, des calculs de modélisation ont été entrepris et seront développés ultérieurement.

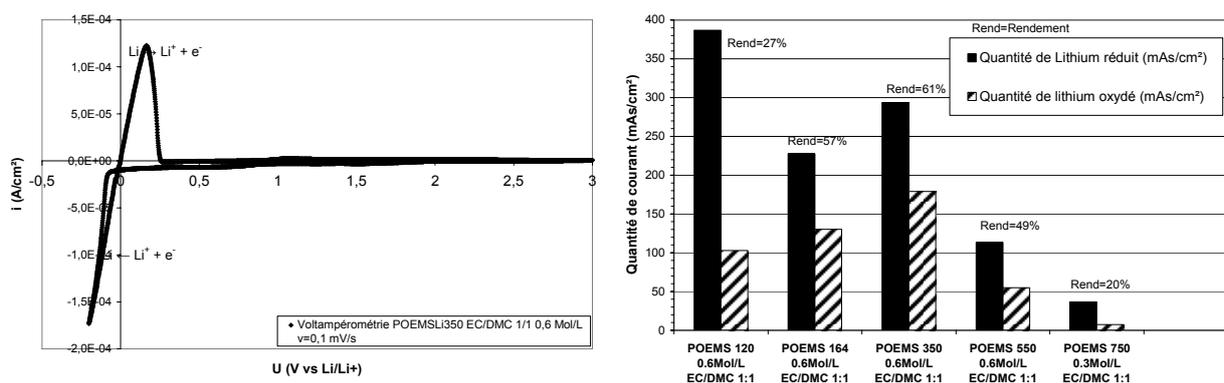
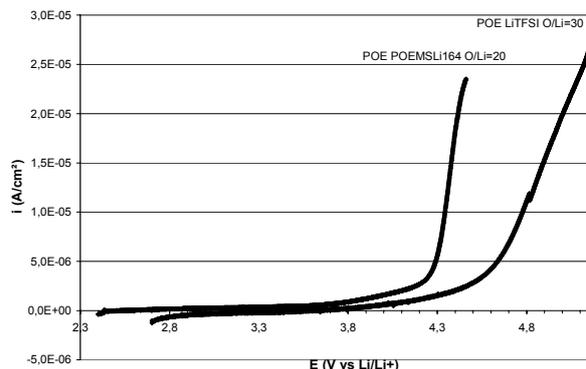
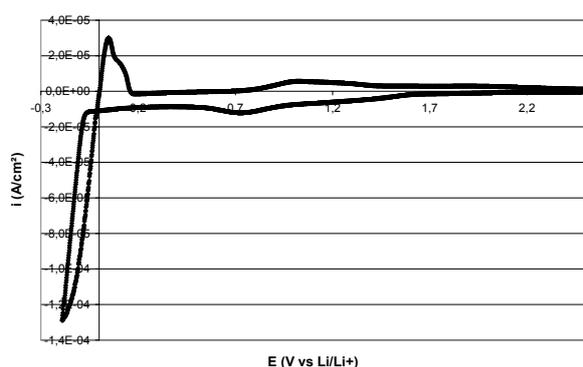


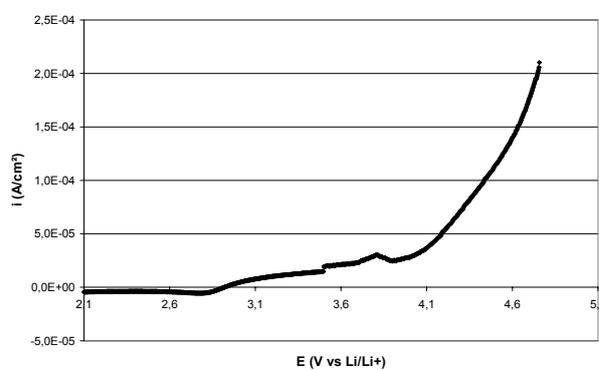
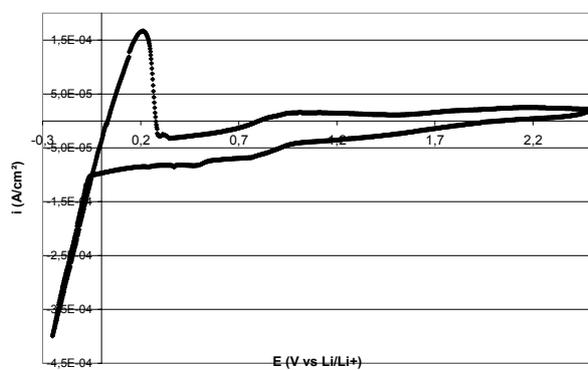
Figure 58 : Etude par voltampérométrie de la réaction d'oxydo-réduction du lithium pour les sels POEMSLi dans EC/DMC (1/1), $v=0,1\text{mV/s}$.

La réaction de dépôt/dissolution du lithium pour un électrolyte EC/DMC (1/1) POEMSLi350 0,6 mol/L est présentée sur la figure 58. La réaction de réduction du lithium commence à -0,07 V vs Li/Li⁺ et elle a été poursuivie jusqu'à -0,2 V vs Li/Li⁺, la quantité de lithium métal formé est de 294 mAs/cm². L'oxydation du lithium fraîchement déposé sur l'électrode de travail commence à 0 V vs Li/Li⁺ jusqu'à 0,270 V vs Li/Li⁺, la quantité de lithium dissous est de 179 mAs/cm². Ces potentiels varient très peu en fonction du sel d'oligoéther sulfate de lithium utilisé. En revanche, les quantités de courant associées à la réduction du lithium et à son oxydation sont fonction du sel étudié. Le rendement de la réaction de dépôt/redissolution du lithium est de 61% pour POEMSLi350, une partie du lithium déposé est consommé pour réagir avec l'électrolyte. Une partie des produits formés sont insolubles et constituent un film de passivation à la surface de l'électrode. L'électrolyte ayant les meilleures conductivités a les meilleures performances lors de la réaction d'oxydo-réduction du lithium. Des pics de faible intensité (10⁻⁶ A/cm²) sont observés à 0,7 et 1,1 V vs Li/Li⁺ et correspondent à la présence d'eau dans l'électrolyte malgré le séchage sur tamis moléculaire. Les électrolytes sont difficilement comparables: la quantité d'eau, la concentration en sel, la conductivité étant différentes.

Ch3-VI-1-b / Milieu polymère



POE POEMSLi164 O/Li=20



POE POEMSLi750 O/Li=20

Figure 59 : Etude voltampérométrique d'électrolytes polymères POE
POEMSLi, v=0,1 mV/s

Les deux électrolytes étudiés sont le POE POEMSLi164 O/Li=20 et POE POEMSLi750 O/Li=20. La vitesse de balayage utilisée est de 0,1 mV/s. Les expériences sont réalisées à 70°C. Les électrolytes polymères sont au préalable séchés sous vide dynamique à 100°C.

L'électrolyte POE POEMSLi164 O/Li=20 est stable en oxydation jusqu'à 4,25 V vs Li/Li⁺ (contre 4,47 V vs Li/Li⁺ en milieu liquide). L'électrolyte POE POEMSLi750 O/Li=20 est stable en oxydation jusqu'à 3,95 V vs Li/Li⁺ (contre 4,28 V vs Li/Li⁺ en milieu liquide). La présence de la matrice POE diminue la stabilité de l'électrolyte. On retrouve ici l'instabilité en oxydation du POE.

Pour l'électrolyte POE POEMSLi164 O/Li=20, la réaction de réduction du lithium commence à -0,07 V vs Li/Li⁺ jusqu'à -0,2 V vs Li/Li⁺ pour une quantité de lithium réduit de 234 mAs/cm². La réaction d'oxydation du lithium commence à 0 V vs Li/Li⁺ jusqu'à 0,160 V vs

Li/Li⁺ pour une quantité de lithium oxydé de 26 mAs/cm². Le rendement de la réaction d'oxydo-réduction du lithium sur l'électrode de travail en acier inoxydable est de 11%, ce rendement très faible peut être associé à la forte quantité d'eau présente.

Pour l'électrolyte POE POEMSLi750 O/Li=20, le rendement de la réaction d'oxydo-réduction du lithium sur l'électrode de travail en acier inoxydable est de 55%. Un rendement de 36% est obtenu pour l'électrolyte POE LiTFSI O/Li=30. Le résultat obtenu avec le POE POEMSLi750 est bon, mais comme nous l'avons déjà signalé le rendement de la réduction est très sensible à la quantité d'eau présente dans l'électrolyte.

Ch3-VI-2 / Bilan

Les conductivités des sels à base d'oligoéther sulfate de lithium dissous dans le POE sont du même ordre de grandeur que celles des sels seuls bien que la concentration en ions soit plus faible ce qui peut être dû à une meilleure dissociation du sel. Les nombres de transport cationique obtenus sont élevés. Les sels présentent aussi une stabilité électrochimique suffisante.

Ch3-VII / Electrolyte polymère mixte

Ch3-VII-1 / Pourquoi un mélange de sel ?

	LiTFSI	Sels à base d'oligoéther sulfate de lithium
Conductivité	Elevée ($\approx 10^{-3}$ S/cm)	Faible ($\approx 5 \cdot 10^{-5}$ S/cm)
Nombre de transport cationique	Faible ($\approx 0,15$)	Elevé ($\approx 0,8$)
Stabilité thermique	Suffisante	Suffisante
Stabilité électrochimique	Suffisante	Suffisante
Coût	Elevé	Faible

Tableau 38 : Avantages et inconvénients des sels de lithium étudiés

Le LiTFSI est un des sels de lithium possédant les meilleures conductivités ioniques lorsqu'il est utilisé dans un électrolyte polymère à base de POE. Cependant, un de ses inconvénients majeurs est qu'il possède un nombre de transport cationique faible ($t_{Li^+} \approx 0,1$).

Les ionomères à base d'oligoéther sulfate de lithium possèdent un nombre de transport cationique élevé. Ce dernier est nettement supérieur à 0,5 lorsqu'un sel POEMSLi est dissous dans le POE. Cependant les conductivités ioniques de ces matériaux sont faibles.

L'association de ces deux sels devrait permettre d'obtenir un bon compromis conductivité ionique, nombre de transport et coût. Les deux sels pris séparément ont une stabilité thermique et électrochimique suffisante pour être utilisés dans un électrolyte polymère pour accumulateur au lithium. Un mélange de ces deux sels devrait présenter une stabilité suffisante.

Des électrolytes polymères à base de POE contenant un mélange de sels LiTFSI et POEMSLi ou bien LiTFSI et POEDSLi ont été étudiés, plus particulièrement leur conductivité et leur nombre de transport. L'électrolyte de référence étant POE LiTFSI O/Li=x, les électrolytes polymères étudiés sont donc des électrolytes POE LiTFSI O/Li=x dans lequel un sel POEMSLi (ou POEDSLi) a été rajouté dans le but de réaliser un électrolyte polymère mixte POE LiTFSI O/Li=x POEMSLi O/Li=y (ou POEDSLi). O/Li=x représente la concentration initiale en LiTFSI dans le POE et O/Li=y est la concentration en POEMSLi (ou POEDSLi) ajouté dans le POE+LiTFSI et dans ce cas les oxygènes du POEMSLi sont pris en compte comme expliqué précédemment dans le paragraphe Ch3-V-1. La concentration totale de l'électrolyte polymère mixte dépend des valeurs de x et y et elle est donc augmentée par rapport à un électrolyte de référence POE+LiTFSI, ce qui devrait peut-être augmenter la conductivité du matériau. Par contre la concentration intrinsèque en LiTFSI dans l'électrolyte polymère mixte en O/Li est modifiée par l'introduction du sel d'oligoéther sulfate, ce dernier possédant des fonctions éthers solvatantes.

Ch3-VII-2 / Electrolytes polymères mixtes réalisés

Tous les électrolytes sont réalisés avec du POE de masse molaire moyenne en nombre de 300000 g/mol. Les films d'électrolyte obtenus ont une épaisseur d'environ 100 μm . Les différentes concentrations réalisées sont données en annexe 2.

Ch3-VII-3 / Températures caractéristiques

Polymère	O/Li total	Tg (°C) 1 ^{er} passage	Tg (°C) Trempe	T _f (°C)	ΔH _f (J/g de matériau)
POE LiTFSI O/Li=20	20	n.v.	-54	59	103
POE LiTFSI O/Li=30	30	-30	-56	64	112
POE LiTFSI O/Li=30 POEMSLi164 O/Li=30	15,8		-53	62	83
POE LiTFSI O/Li=30 POEMSLi350 O/Li=30	17,1	-23	-57	59	99
POE LiTFSI O/Li=30 POEMSLi550 O/Li=30	18,7	-37	-57	60	93
POE LiTFSI O/Li=30 POEMSLi750 O/Li=30	20,6	-39	-57	59	80

Tableau 39 : Températures caractéristiques d'électrolytes polymères mixtes

Quel que soit le sel POEMSLi ajouté, la température de transition vitreuse de l'électrolyte polymère mixte reste faible et voisine du Tg du POE LiTFSI O/Li=30. Cette invariance est à priori surprenante, car l'incorporation de POEMSLi se traduit par une augmentation de la concentration en sel qui s'associe généralement à une augmentation de la température de transition vitreuse. Cependant, l'incorporation de POEMSLi se traduit également par l'addition d'oligomères qui plastifient l'électrolyte polymère et peuvent donc expliquer l'invariance de Tg.

La température de fusion des électrolytes polymères mixtes étudiés est légèrement plus faible. L'enthalpie de fusion diminue lorsqu'un POEMSLi est ajouté.

Ch3-VII-4 / Stabilité thermique

Ch3-VII-4-a / POE+POEMSLi350 O/Li=30

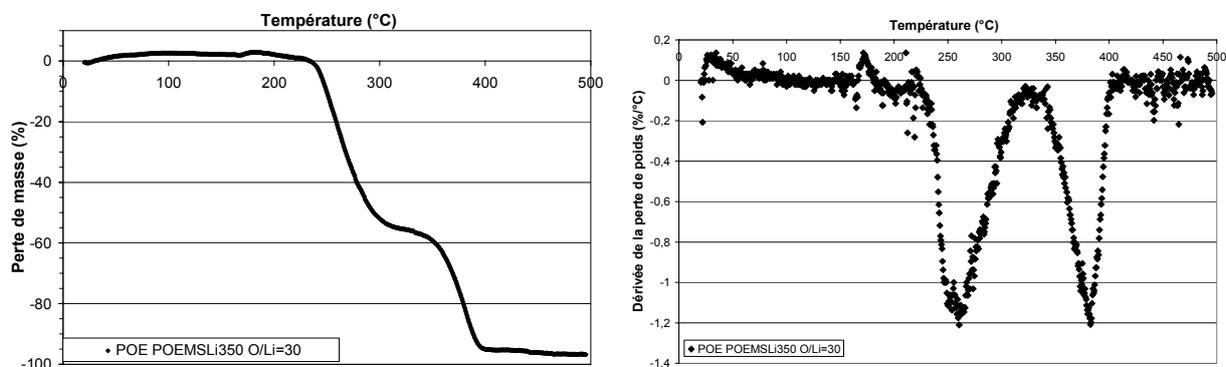


Tableau 40 : Perte de masse et sa dérivée pour l'électrolyte POE POEMSLi350 O/Li=30 en fonction de la température, vitesse de 5°C/min sous hélium

La perte de masse de l'électrolyte polymère POE POEMSLi350 O/Li=30 commence à 225°C. Il faut cependant noter que la dégradation peut débuter plus tôt sans entraîner l'obtention de produits volatils. La courbe de perte de masse en fonction de la température présente deux points d'inflexion, associés à deux pics bien distincts sur la courbe dérivée un à 260°C et l'autre à 383°C. Deux hypothèses peuvent être émises: une réaction de dégradation en deux étapes, où deux composés se dégradent à des températures différentes. De 225°C à 325°C, la première réaction de dégradation conduit à une perte de masse de 56%. Le sel POEMSLi350 commence à se dégrader thermiquement à 160°C, la dégradation du POE commence vers 325°C : le sel POEMSLi350 est plus stable thermiquement lorsqu'il est dissous dans du POE ce qui est peut être du à une dilution de la fonction sulfate. Cette première étape peut donc être due à la dégradation du sel POEMSLi350 et d'une partie du POE de l'électrolyte. Une deuxième étape de la dégradation commence à 325°C et elle conduit à une perte de masse de 40% à 430°C. L'ensemble de la dégradation thermique conduit à une perte de masse de 96%.

Ch3-VII-4-b / POE+LiTFSI+POEMSLi

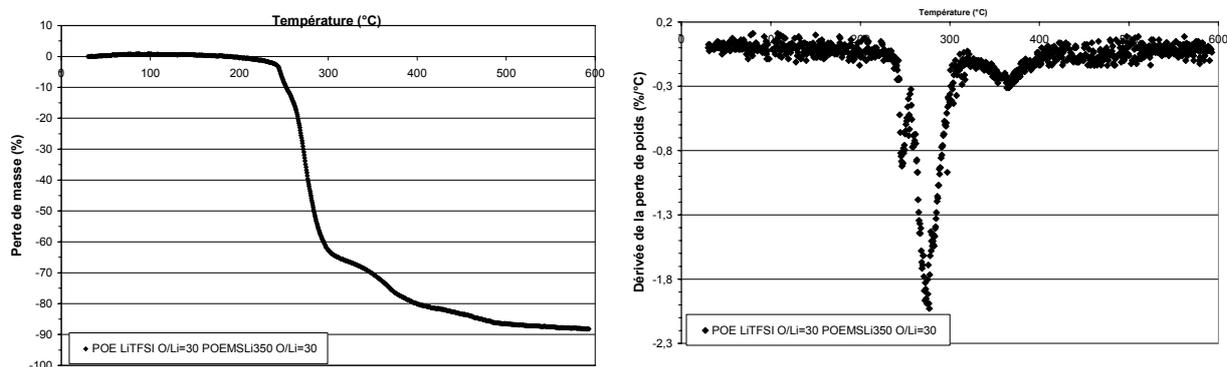


Tableau 41 : Perte de masse et sa dérivée de l'électrolyte POE LiTFSI O/Li=30 POEMSLi350 O/Li=30 en fonction de la température, vitesse de 5°C/min sous hélium

La dégradation thermique de l'électrolyte polymère POE LiTFSI O/Li=30 POEMSLi350 O/Li=30 commence à 230°C. La courbe de perte de masse en fonction de la température présente plusieurs points d'inflexion, de même sa dérivée présente plusieurs pics: deux pics non séparés, à 247°C et 274°C et un troisième pic à 365°C: la réaction de dégradation thermique de l'électrolyte est donc complexe. Ceci est sans doute lié à la présence de trois constituants présentant des mécanismes de dégradation propres. L'électrolyte POE LiTFSI O/Li=30 commence à se dégrader thermiquement vers 330°C. La moins bonne stabilité thermique de notre électrolyte mixte est donc due à la présence du POEMSLi350. Ce dernier semble imposer le début de la dégradation.

Ch3-VII-5 / Propriétés mécaniques

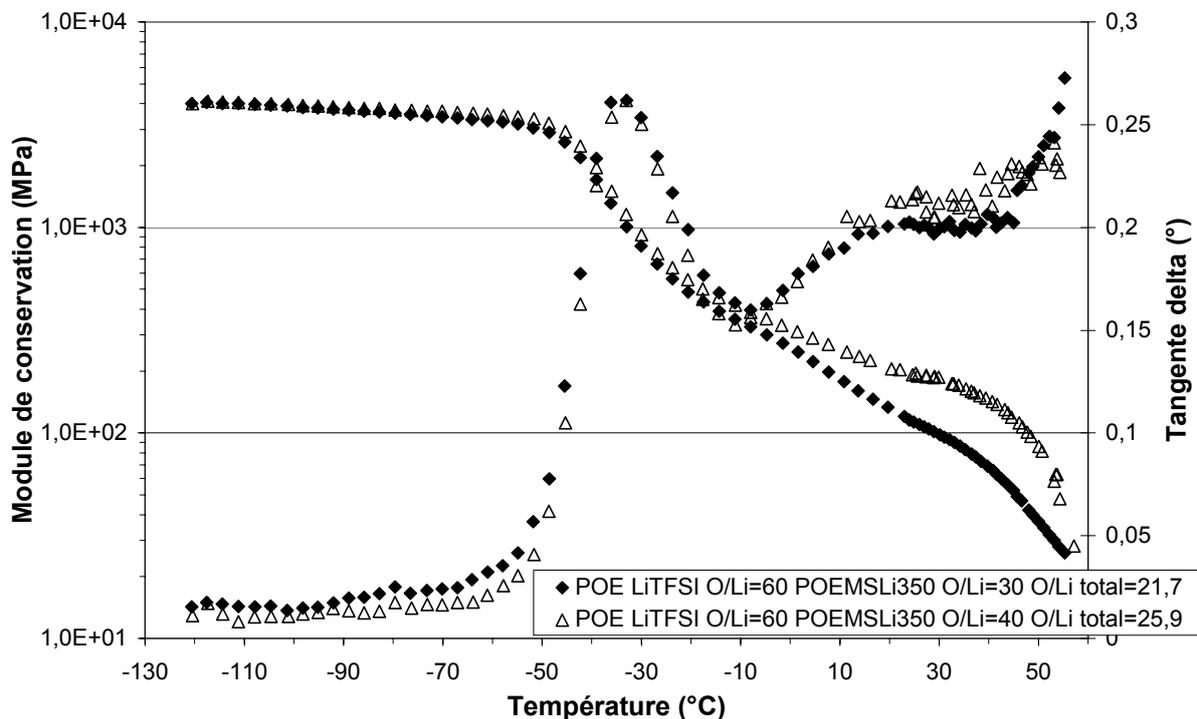


Figure 60 : Propriétés mécaniques de deux électrolytes polymères mixtes en fonction de la température

Les deux électrolytes étudiés présentent des propriétés mécaniques voisines et en accord avec les propriétés de notre électrolyte de référence POE LiTFSI O/Li=30. L'électrolyte le moins concentré en sel possède cependant une valeur du module de conservation plus élevée au dessus de sa température de transition vitreuse : cet électrolyte étant moins concentré en sel sa cristallinité est plus importante.

La température T_{α} associée au phénomène de relaxation inélastique de la transition verre/élastomère de ces électrolytes est de -33°C , cette valeur est proche de la température de transition vitreuse déterminée par DSC modulée lors du premier passage (en présence de phase cristalline).

Ch3-VII-6 / Conductivité des électrolytes polymères mixtes

De nombreux électrolytes mixtes ont été réalisés et étudiés. Les échantillons les plus représentatifs sont présentés.

Ch3-VII-6-a / Influence de l'ajout d'un sel POEMSLi dans un électrolyte POE LiTFSI

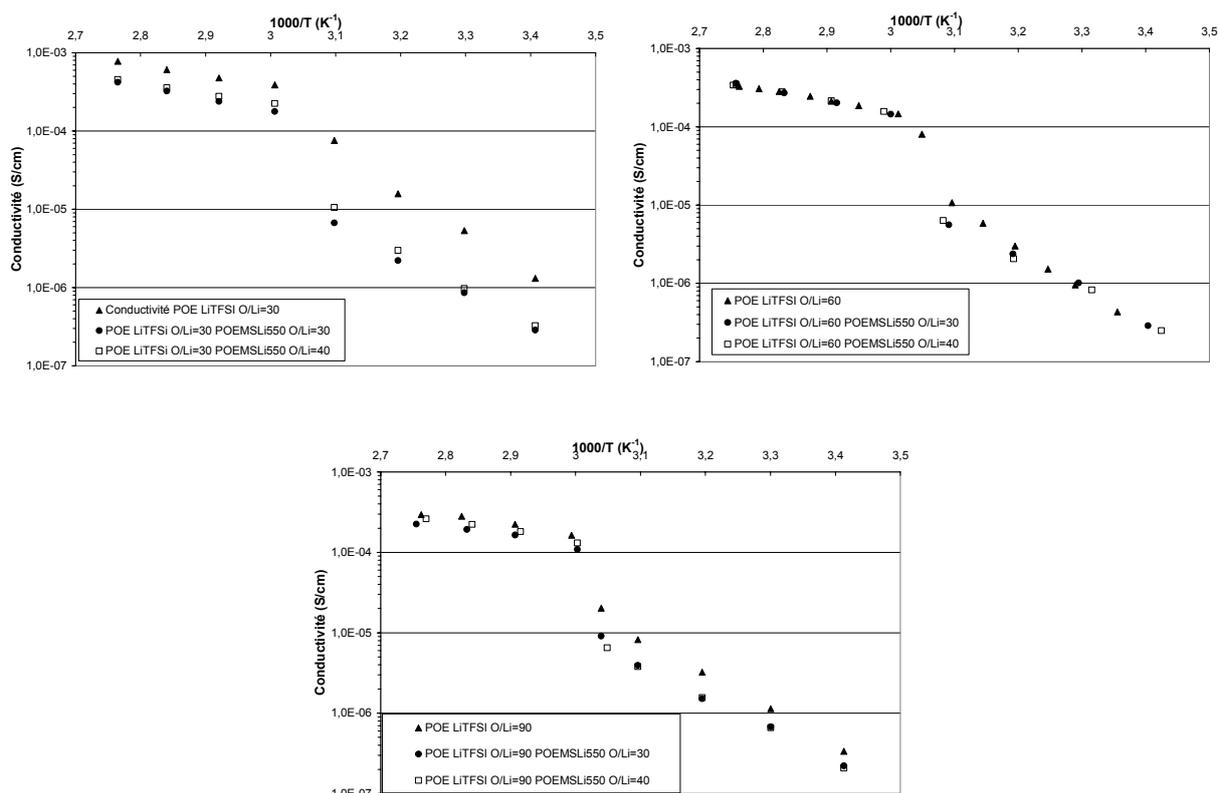


Figure 61 : Evolution des conductivités des électrolytes polymères mixtes POE LiTFSI POEMSLi550 en fonction de la température et pour plusieurs concentrations en sel

Lorsqu'un sel POEMSLi est ajouté à un électrolyte POE+LiTFSI la concentration totale en sel augmente. Contrairement à ce qui est observé dans un électrolyte POE+LiTFSI, dans cette gamme de concentration, l'augmentation du nombre de porteur de charge ne se traduit pas par une augmentation de conductivité. Une diminution de la conductivité est observée dans la plupart des cas.

Pour les électrolytes mixtes POE LiTFSI O/Li=60 POEMSLi550 O/Li=30 et POE LiTFSI O/Li=60 POEMSLi550 O/Li=40, les conductivités mesurées sont identiques à l'électrolyte de référence POE LiTFSI O/Li=60.

Quel que soit le sel POEMSLi ajouté, les courbes de conductivité en fonction de la température présentent les mêmes variations, avec un saut de conductivité vers 60°C, associé à la fusion du complexe polymère/sel.

Ch3-VII-6-b / Influence de l'ajout d'un sel POEDSLi dans un électrolyte POE LiTFSI

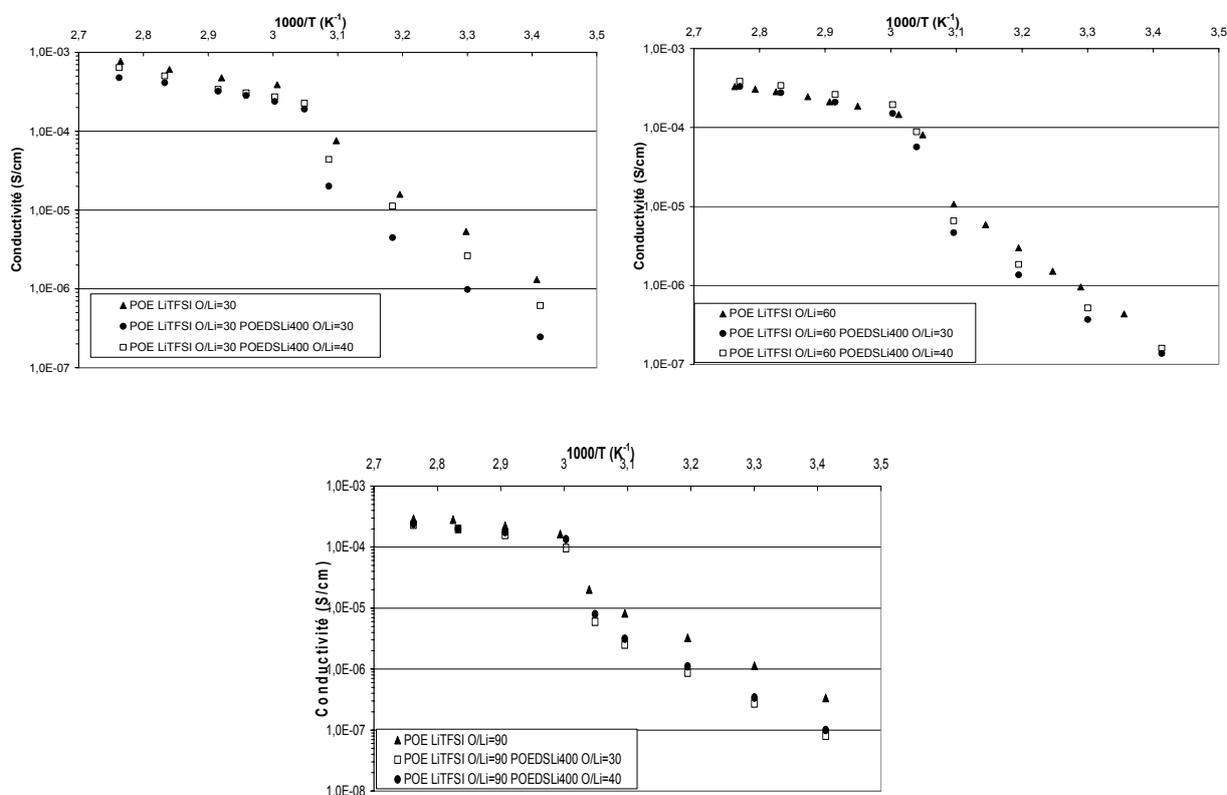


Figure 62 : Evolution des conductivités des électrolytes polymères mixtes POE LiTFSI POEDSLi400 en fonction de la température et pour différentes concentrations en sel

Lorsqu'un sel POEDSLi est ajouté à un électrolyte POE+LiTFSI, les électrolytes polymères mixtes ont le même comportement que dans le cas des électrolytes POE+LiTFSI+POEMSLi. Une diminution notable de la conductivité est observée pour les électrolytes mixtes obtenus à

partir du POE+LiTFSI O/Li=30, alors que les deux autres séries présentent une quasi invariance de leur conductivité.

Ch3-VII-6-c / Influence de la concentration en sel d'oligoéther sulfate ajouté

Un plus grand nombre de concentrations a été étudié pour les électrolytes POE+LiTFSI+POEMSLi164 car ils présentaient les valeurs de conductivité les plus élevées.

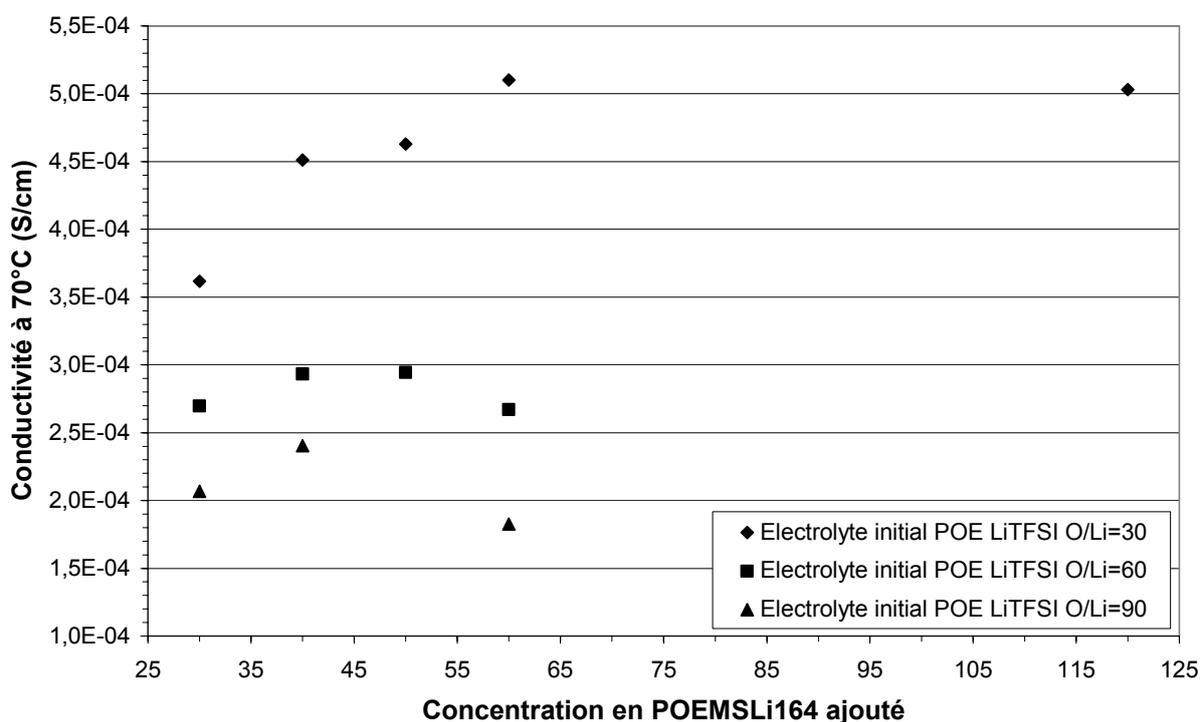


Figure 63 : Evolution de la conductivité à 70°C en fonction de la concentration en sel POEMSLi164 ajouté à un électrolyte POE+LiTFSI

La conductivité du POE LiTFSI O/Li=30 est de $4,8 \cdot 10^{-4}$ S/cm à 70°C. Lorsque le POEMSLi164 est ajouté en très faible quantité (O/Li=120 et O/Li=90), la conductivité de l'électrolyte polymère mixte reste inchangé. Pour une quantité plus importante de POEMSLi164 ajouté de O/Li=90 à O/Li=30, la conductivité chute de $5,0 \cdot 10^{-4}$ S/cm à $3,6 \cdot 10^{-4}$ S/cm.

En revanche, lorsque le sel POEMSLi164 est ajouté aux électrolytes POE LiTFSI O/Li=60 et POE LiTFSI O/Li=90, une concentration en POEMSLi164 de O/Li=40 permet d'atteindre des

optima de conductivité respectivement de $3,0 \cdot 10^{-4}$ S/cm et $2,4 \cdot 10^{-4}$ S/cm. Les conductivités obtenues sont supérieures à celle de l'électrolyte initial respectivement de $2,1 \cdot 10^{-4}$ S/cm et $2,2 \cdot 10^{-4}$ S/cm.

Ch3-VII-6-d / Comparaison des électrolytes polymères mixtes pour une même concentration totale en sel

La figure suivante présente l'évolution des conductivités en fonction de la température d'électrolytes polymères mixtes POE+LiTFSI+POEMSLi ou POE+LiTFSI+POEDSLi dont la concentration totale en cation lithium est très proche de O/Li=20. Les conductivités obtenues sont comparées à l'électrolyte polymère POE LiTFSI O/Li=20.

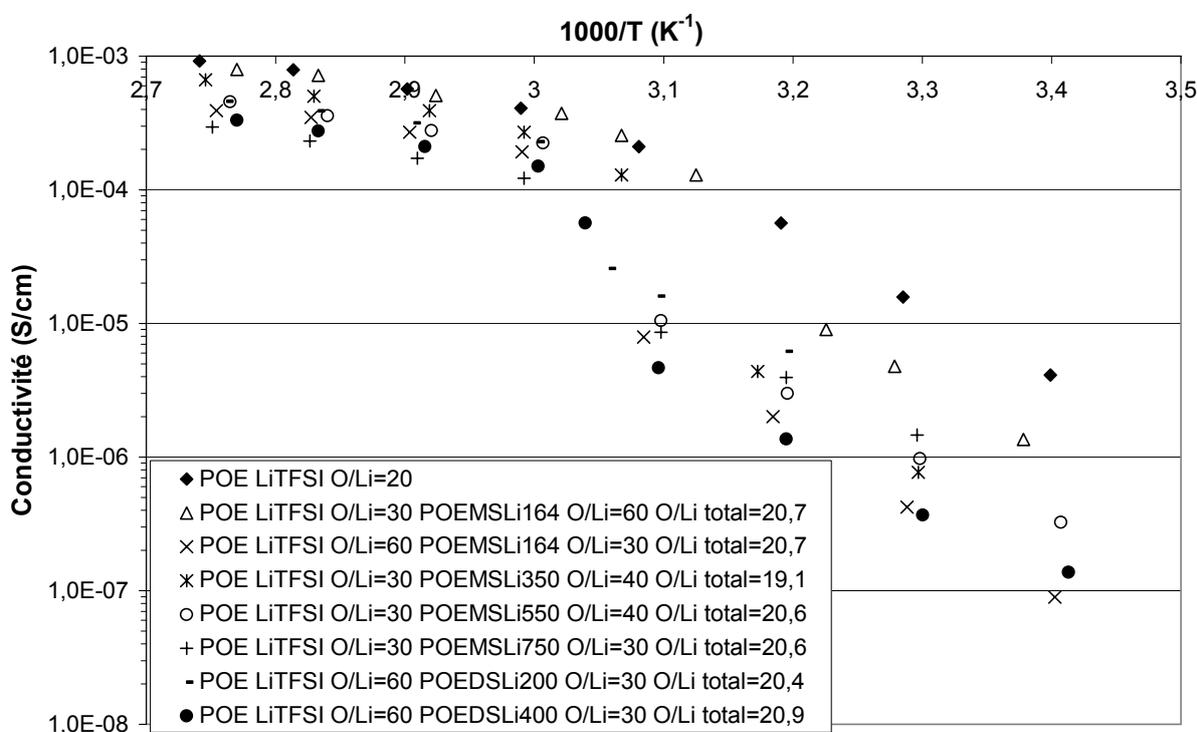


Figure 64 : Comparaison des conductivités d'électrolytes polymères mixtes en fonction de la température pour une même concentration totale de O/Li=20

Les valeurs de conductivités des électrolytes polymères mixtes sont inférieures à la conductivité de l'électrolyte POE LiTFSI O/Li=20. Seul l'électrolyte mixte POE LiTFSI O/Li=30 POEMSLi164 O/Li=60 présente une conductivité équivalente pour une température supérieure à 60°C.

Dans le cas des électrolytes polymères mixtes, les cations lithium proviennent à la fois du sel LiTFSI et du sel POEMSLi (ou POEDSLi). La conductivité des POEMSLi (ou POEDSLi) dans le POE est beaucoup plus faible que celle de LiTFSI et donc les performances en conductivité d'un mélange de ces deux sels sont moins bonnes que celle d'un sel LiTFSI seul à la même concentration dans le POE.

Les électrolytes polymères mixtes présentant les meilleures performances sont ceux obtenus à partir de l'électrolyte POE LiTFSI O/Li=30 et de POEMSLi ou POEDSLi de faible masse molaire. Ces électrolytes présentent le pourcentage massique en LiTFSI le plus élevé.

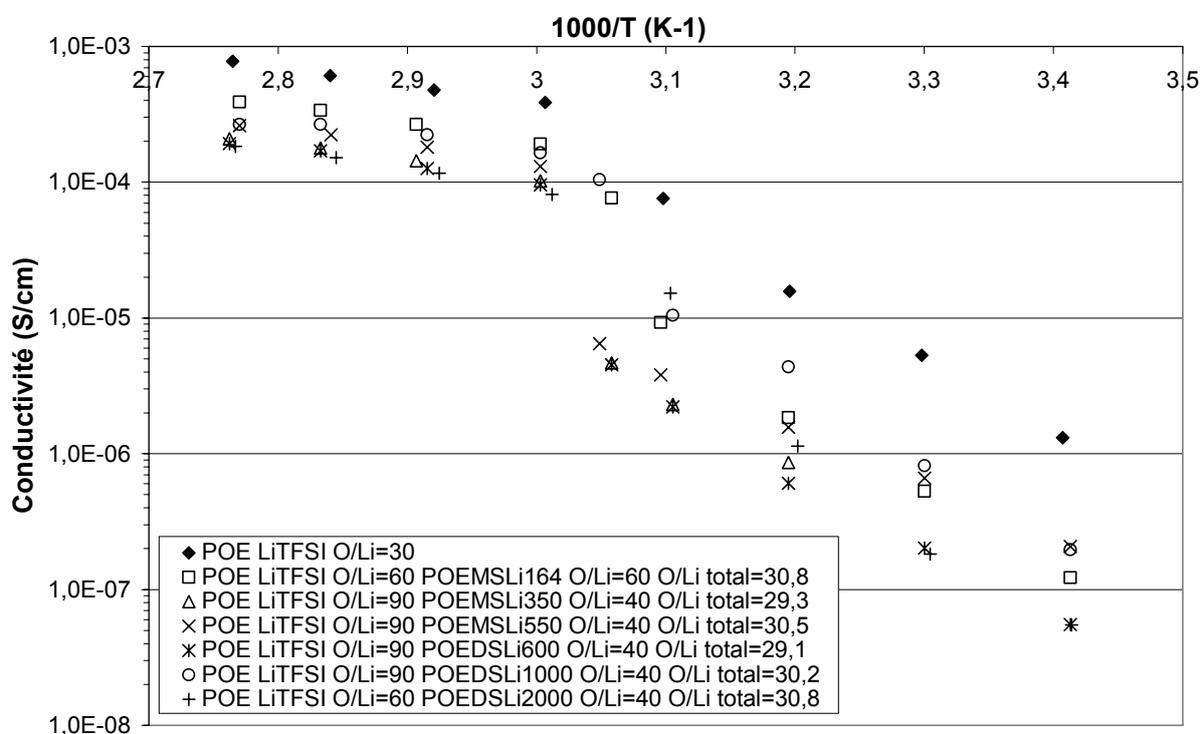


Figure 65 : Comparaison des conductivités d'électrolytes polymères mixtes en fonction de la température pour une même concentration totale de O/Li=30

Le même comportement est obtenu pour des électrolytes polymères mixtes pour une concentration totale de O/Li=30. Les écarts de conductivité sont plus notables, car les électrolytes mixtes sont obtenus avec une faible concentration en LiTFSI.

Ch3-VII-6-e / Evolution de la conductivité d'électrolytes polymères mixtes en fonction de la concentration en LiTFSI

Les figures suivantes représentent la variation de la conductivité à 70°C des électrolytes polymères mixtes POE+LiTFSI+POEMSLi et POE+LiTFSI+POEDSLi en fonction du pourcentage massique de LiTFSI.

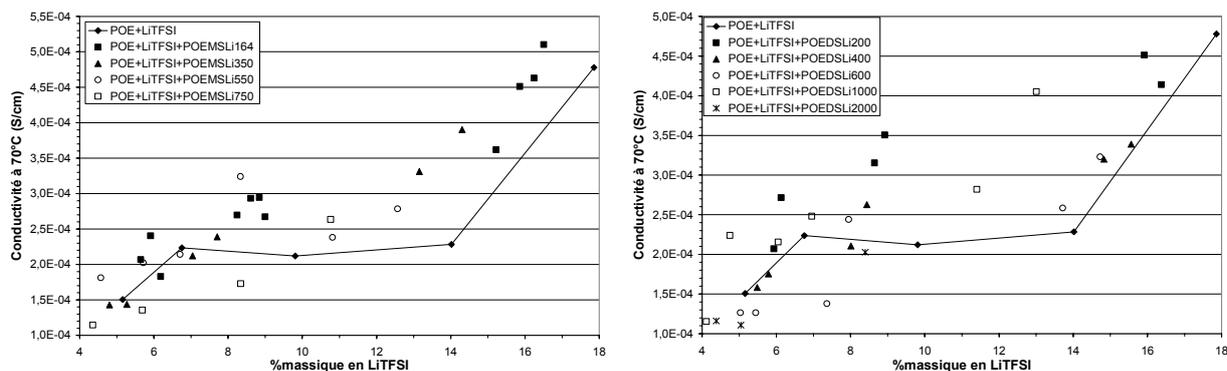


Figure 66 : Evolution de la conductivité d'électrolytes polymères mixtes en fonction de la proportion massique en LiTFSI

Le comportement des deux familles d'électrolytes polymères mixtes est identique.

Les valeurs de conductivité des électrolytes diminuent lorsque le pourcentage massique en LiTFSI diminue. Ces conductivités suivent la même évolution que les conductivités d'électrolyte polymère POE+LiTFSI. Pour un pourcentage massique donné en LiTFSI, les conductivités des électrolytes polymères mixtes sont en général supérieures à celle d'un électrolyte POE+LiTFSI. Le sel d'oligoéther sulfate ajouté participe lui aussi à la conductivité ionique de l'électrolyte polymère mixte. Cependant la conductivité reste essentiellement gouvernée par la quantité de LiTFSI dans le matériau.

Ch3-VII-7 / Nombre de transport cationique des électrolytes polymères mixtes

Le nombre de transport cationique des électrolytes polymères mixtes a été mesuré principalement par la méthode de Bruce *et al* [Bru 87] à 70°C. Le nombre de transport cationique de quelques échantillons a été mesuré par la méthode de Soerensen [Soe 82].

Ch3-VII-7-a / POE+LiTFSI+POEMSLi

La figure suivante présente l'évolution du nombre de transport cationique en fonction de la concentration totale en sel pour les électrolytes polymères mixtes POE+LiTFSI+POEMSLi, la concentration en LiTFSI et en POEMSLi variant suivant les échantillons.

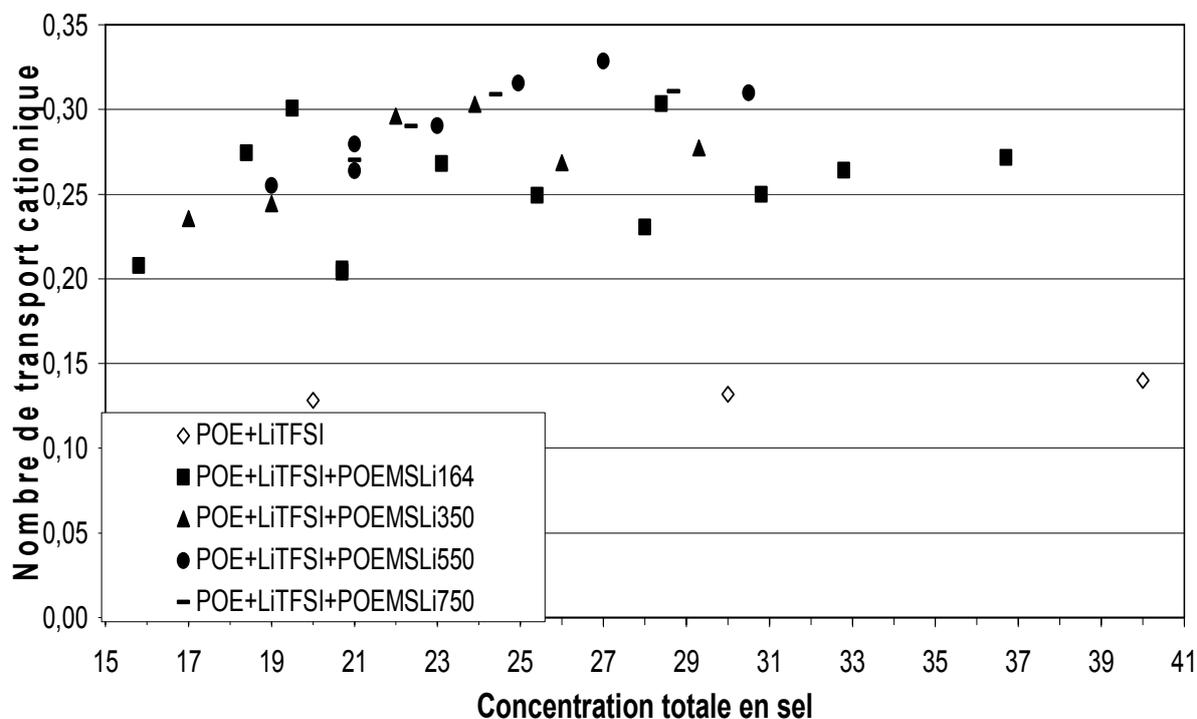


Figure 67 : Nombre de transport cationique des électrolytes polymères POE+LiTFSI+POEMSLi

Tous les électrolytes polymères mixtes étudiés possèdent un nombre de transport cationique supérieur à 0,20 et supérieur à celui d'un électrolyte POE+LiTFSI pour une même concentration totale en sel. Suivant les proportions de LiTFSI ou de POEMSLi, le nombre de transport cationique varie. Il est compris entre 0,20 et 0,33. La majorité des électrolytes polymères mixtes étudiés présentent un nombre de transport cationique compris entre 0,25 et 0,33.

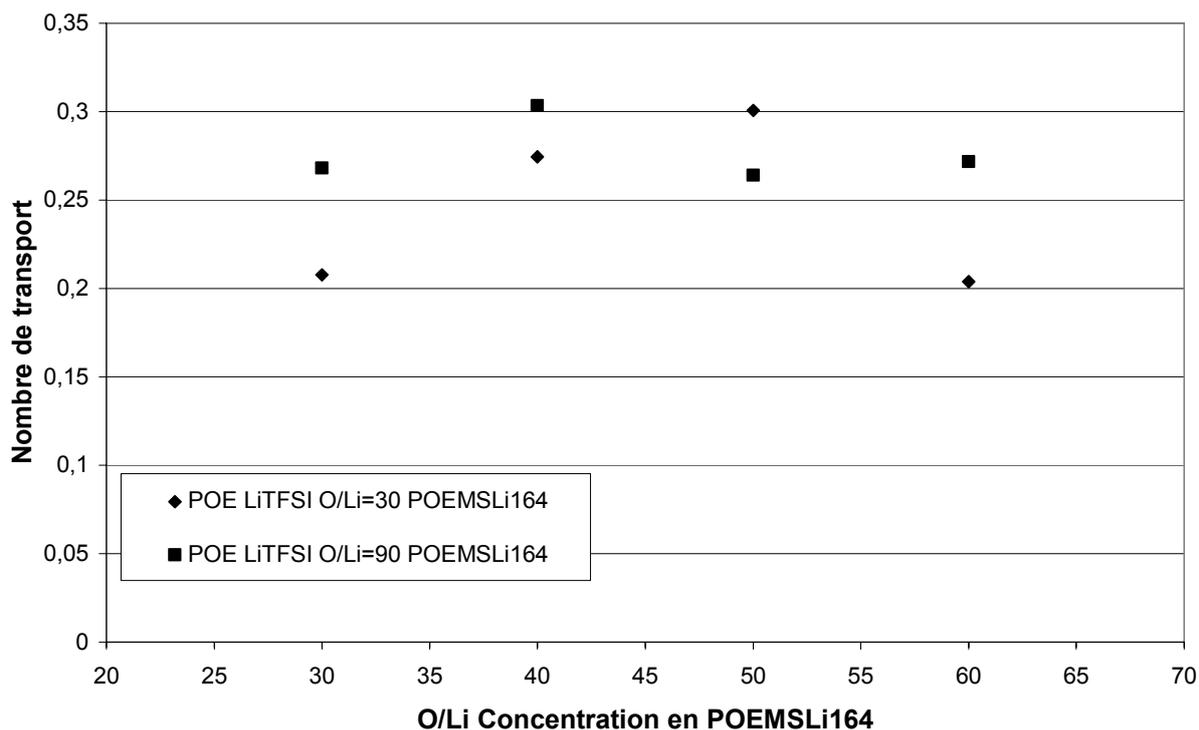


Figure 68 : Evolution du nombre de transport cationique en fonction de la concentration en sel d'oligoéther sulfate ajouté

Pour une même concentration initiale en LiTFSI (par exemple POE LiTFSI O/Li=30 dont le nombre de transport cationique est de 0,13), l'ajout de POEMSLi164 augmente le nombre de transport cationique, jusqu'à une valeur maximale de 0,3 environ. Le nombre de transport cationique des électrolytes polymères mixtes semble présenter un optimum. Les électrolytes POE LiTFSI O/Li=90 POEMSLi semblent avoir un nombre de transport cationique supérieur aux électrolytes POE+LiTFSI O/Li=30 POEMSLi, ce qui peut être associé à une quantité moins importante de LiTFSI.

Ch3-VII-7-b / POE+LiTFSI+POEDSLi

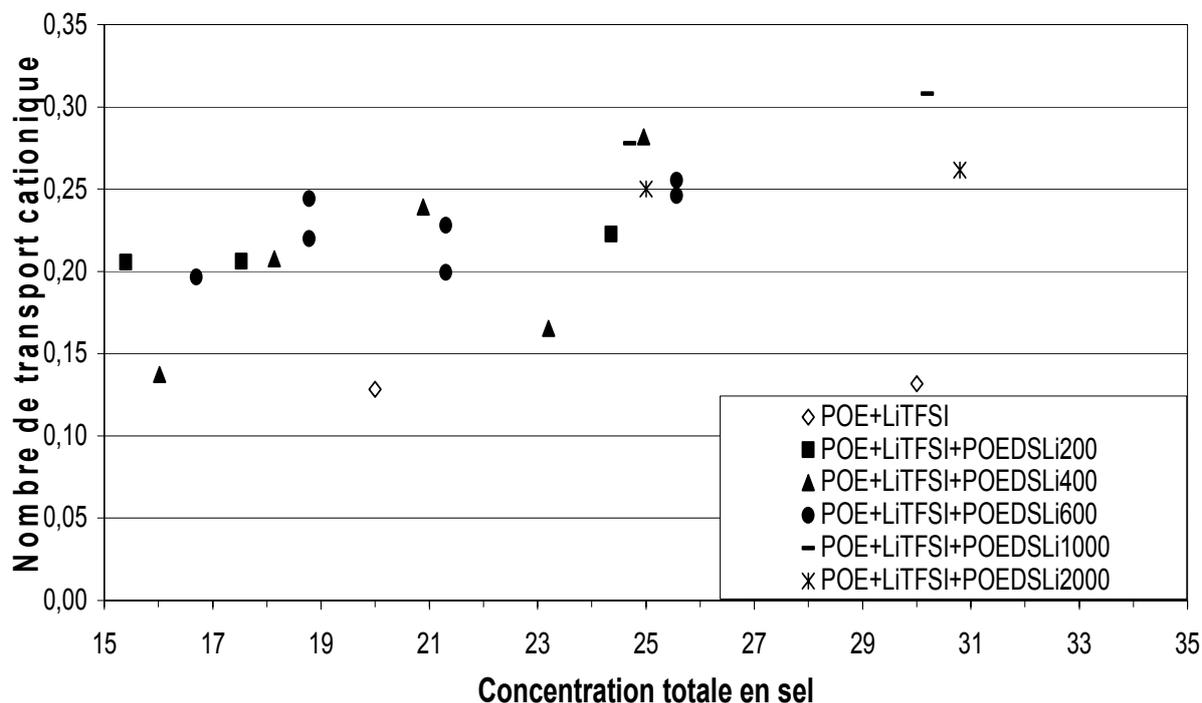


Figure 69 : Nombre de transport cationique des électrolytes polymères POE+LiTFSI+POEDSLi

Comme pour les électrolytes POE+LiTFSI+POEMSLi, les nombres de transport cationique des électrolytes POE+LiTFSI+POEDSLi sont supérieurs à ceux des électrolytes POE+LiTFSI, avec des valeurs comprises entre 0,20 et 0,30. Les valeurs obtenues sont légèrement plus faibles que celles obtenues avec les électrolytes POE+LiTFSI+POEMSLi.

Ch3-VII-7-c / Comparaison des deux méthodes électrochimiques

Electrolyte polymère mixte	t_{Li^+} Bruce	t_{Li^+} Soerensen
POE LiTFSI O/Li=30 POEMSLi350 O/Li=30	0,24	0,26
POE LiTFSI O/Li=30 POEMSLi350 O/Li=40	0,24	0,21
POE LiTFSI O/Li=60 POEMSLi350 O/Li=30	0,30	0,30
POE LiTFSI O/Li=60 POEMSLi350 O/Li=40	0,27	0,21
POE LiTFSI O/Li=90 POEMSLi350 O/Li=30	0,30	0,30
POE LiTFSI O/Li=90 POEMSLi350 O/Li=40	0,28	0,27
POE LiTFSI O/Li=30	0,13	0,10

Tableau 42 : Comparaison des nombres de transport cationique obtenus par deux techniques électrochimiques

La détermination des nombres de transport cationique par deux techniques électrochimiques a été menée sur plus de vingt échantillons différents. Une sélection représentative des résultats est donnée sur le tableau 42.

Les nombres de transport cationique déterminés sont très proches. Le nombre de transport cationique des électrolytes polymères mixtes est clairement supérieur à celui d'un électrolyte POE+LiTFSI pour des concentrations totales en sel similaires.

Ch3-VII-7-d / Evolution du nombre de transport cationique en fonction de la température

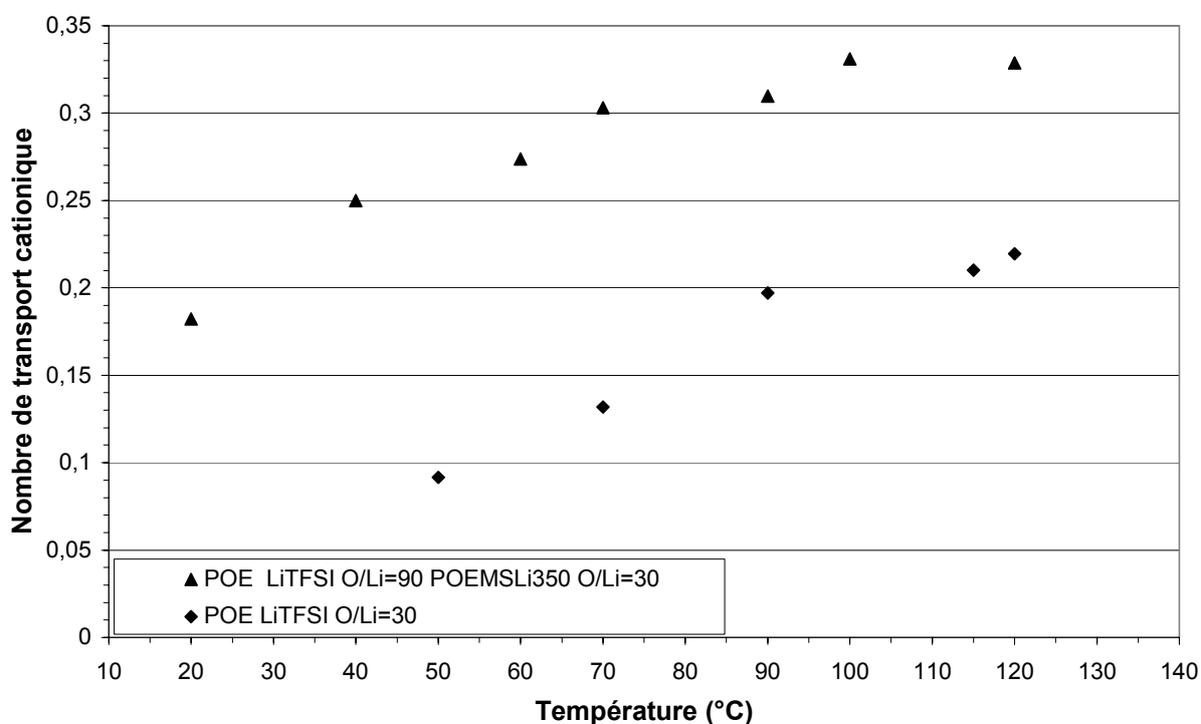


Figure 70 : Evolution du nombre de transport cationique en fonction de la température

Le nombre de transport cationique d'un électrolyte POE LiTFSI O/Li=30 augmente de 0,09 à 0,22 de 50°C à 120°C. Le nombre de transport cationique de l'électrolyte polymère mixte POE LiTFSI O/Li=90 POEMSLi350 O/Li=30 (concentration totale en sel de O/Li=24) augmente lui aussi en fonction de la température de 0,25 à 0,32 entre 50°C et 120°C. Une élévation de température augmente la mobilité des ions, cette augmentation est plus notable

dans le cas du cation lithium, sans doute du fait du lien étroit entre mobilité du cation lithium et de la chaîne polymère.

Ch3-VII-7-e / Bilan

La conductivité et le nombre de transport cationique sont deux paramètres importants pour les performances électrochimiques. Les performances électrochimiques sont fortement associées à la mobilité du cation lithium, il est donc intéressant d'étudier la conductivité cationique de nos électrolytes.

Ch3-VII-8 / Conductivité cationique des électrolytes polymères mixtes

Les électrolytes polymères mixtes dont les conductivités cationiques augmentent le plus fortement par rapport à l'électrolyte POE+LiTFSI initial sont ceux à base de POE LiTFSI O/Li=60. Dans ces électrolytes la conductivité est identique à celle de l'électrolyte de référence mais l'ajout d'un sel d'oligoéther sulfate augmente le nombre de transport cationique : la conductivité cationique est donc automatiquement augmentée. Pour les autres électrolytes polymères mixtes, l'ajout d'un sel d'oligoéther sulfate diminue la conductivité et augmente le nombre de transport cationique : la conductivité cationique sera augmentée par rapport à l'électrolyte de référence seulement lorsque l'augmentation du nombre de transport contrebalancera la diminution de la conductivité.

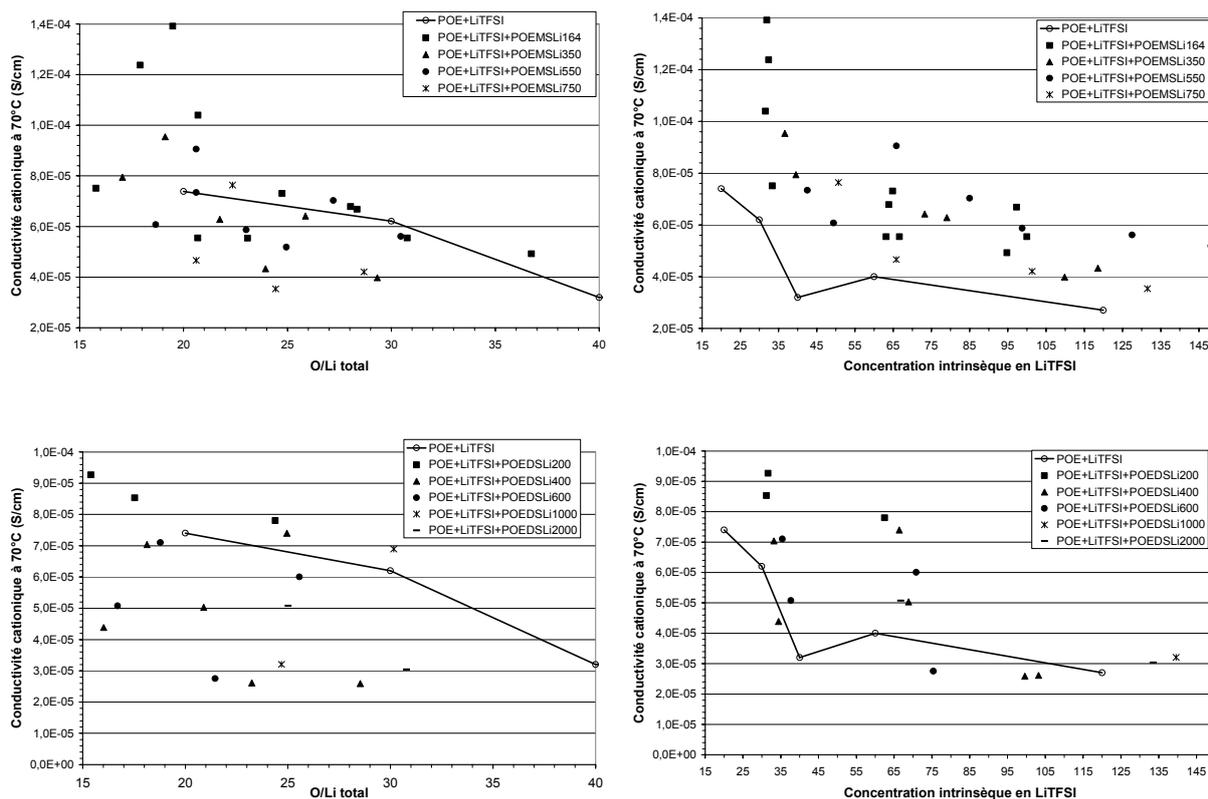


Tableau 43 : Evolution de la conductivité cationique des électrolytes polymères mixtes en fonction de la concentration totale en sel et de la concentration intrinsèque en LiTFSI

Le gain notable obtenu sur le nombre de transport cationique permet d'obtenir des électrolytes polymères mixtes ayant des conductivités cationiques supérieures à un électrolyte POE+LiTFSI pour une même concentration totale en sel. Par exemple l'électrolyte POE LiTFSI O/Li=20 a une conductivité cationique de $7,4 \cdot 10^{-5}$ S/cm à 70°C alors que l'électrolyte POE LiTFSI O/Li=30 POEMSLi350 O/Li=40 (concentration totale O/Li=19) a une conductivité cationique de $9,5 \cdot 10^{-5}$ S/cm.

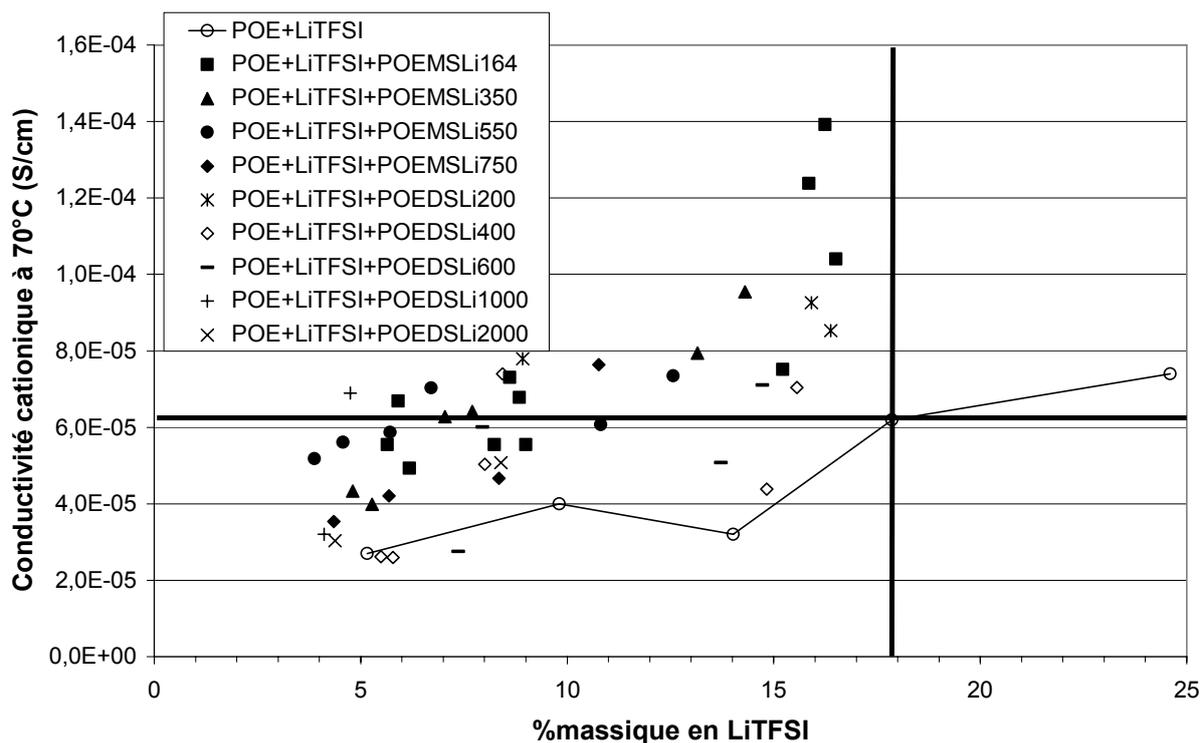


Figure 71 : Evolution de la conductivité cationique en fonction du %massique de LiTFSI

L'électrolyte POE LiTFSI O/Li=30 qui nous sert ici de référence a une conductivité cationique de $6,2 \cdot 10^{-5}$ S/cm à 70°C pour un % massique de LiTFSI de 17,9%.

Les points situés dans le quadrant supérieur gauche représentent les électrolytes polymères mixtes ayant un % massique en LiTFSI inférieur et une conductivité cationique supérieure.

Electrolyte polymère mixte	%massique de LiTFSI	Conductivité à 70°C (S/cm)	Nombre de transport cationique	Conductivité cationique à 70°C (S/cm)
POE LiTFSI O/Li=30 POEMSLi164 O/Li=30	15,2	$3,6 \cdot 10^{-4}$	0,21	$7,5 \cdot 10^{-5}$
POE LiTFSI O/Li=30 POEMSLi164 O/Li=40	15,9	$4,5 \cdot 10^{-4}$	0,27	$1,2 \cdot 10^{-4}$
POE LiTFSI O/Li=30 POEMSLi164 O/Li=50	16,2	$4,6 \cdot 10^{-4}$	0,30	$1,4 \cdot 10^{-4}$
POE LiTFSI O/Li=30 POEMSLi164 O/Li=60	16,5	$5,1 \cdot 10^{-4}$	0,20	$1,0 \cdot 10^{-4}$
POE LiTFSI O/Li=60 POEMSLi164 O/Li=40	8,6	$2,9 \cdot 10^{-4}$	0,25	$7,3 \cdot 10^{-5}$
POE LiTFSI O/Li=60 POEMSLi164 O/Li=50	8,8	$2,9 \cdot 10^{-4}$	0,23	$6,8 \cdot 10^{-5}$
POE LiTFSI O/Li=90 POEMSLi164 O/Li=40	5,9	$2,4 \cdot 10^{-4}$	0,28	$6,7 \cdot 10^{-5}$
POE LiTFSI O/Li=30 POEMSLi350 O/Li=30	13,2	$3,3 \cdot 10^{-4}$	0,24	$7,9 \cdot 10^{-5}$
POE LiTFSI O/Li=30 POEMSLi350 O/Li=40	14,3	$3,9 \cdot 10^{-4}$	0,24	$9,5 \cdot 10^{-5}$

POE LiTFSI O/Li=60 POEMSLi350 O/Li=30	7,0	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,30	$6,3 \cdot 10^{-5}$
POE LiTFSI O/Li=60 POEMSLi350 O/Li=40	7,7	$2,4 \cdot 10^{-4}$	0,27	$6,4 \cdot 10^{-5}$
POE LiTFSI O/Li=30 POEMSLi550 O/Li=30	10,8	$2,4 \cdot 10^{-4}$	0,26	$6,1 \cdot 10^{-5}$
POE LiTFSI O/Li=30 POEMSLi550 O/Li=40	12,6	$2,8 \cdot 10^{-4}$	0,26	$7,3 \cdot 10^{-5}$
POE LiTFSI O/Li=60 POEMSLi550 O/Li=40	6,7	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,33	$7,0 \cdot 10^{-5}$
POE LiTFSI O/Li=30 POEMSLi750 O/Li=40	10,8	$2,6 \cdot 10^{-4}$	0,29	$7,6 \cdot 10^{-5}$
POE LiTFSI O/Li=30 POEDSLi200 O/Li=30	15,9	$4,5 \cdot 10^{-4}$	0,21	$9,3 \cdot 10^{-5}$
POE LiTFSI O/Li=30 POEDSLi200 O/Li=40	16,3	$4,1 \cdot 10^{-4}$	0,21	$8,5 \cdot 10^{-5}$
POE LiTFSI O/Li=60 POEDSLi200 O/Li=40	8,9	$3,5 \cdot 10^{-4}$	0,22	$7,8 \cdot 10^{-5}$
POE LiTFSI O/Li=30 POEDSLi400 O/Li=40	15,6	$3,4 \cdot 10^{-4}$	0,21	$7,0 \cdot 10^{-5}$
POE LiTFSI O/Li=60 POEDSLi400 O/Li=40	8,4	$2,6 \cdot 10^{-4}$	0,28	$7,4 \cdot 10^{-5}$
POE LiTFSI O/Li=30 POEDSLi600 O/Li=40	14,7	$3,2 \cdot 10^{-4}$	0,22	$7,1 \cdot 10^{-5}$

Tableau 44 : Electrolytes polymères mixtes présentant les meilleures conductivités cationiques

Les meilleurs conductivités cationiques sont obtenues pour des pourcentages massiques en LiTFSI proche de notre référence : les électrolytes polymères mixtes concernés sont obtenus par addition de POEMSLi164. Il est cependant possible d'obtenir des conductivités cationiques supérieures avec des pourcentages massiques en LiTFSI très faibles, voisins de 5%.

Ch3-VII-9 / Coefficient de diffusion

Trois électrolytes polymères mixtes ont été étudiés par RMN à gradient de champ pulsé : d'une part le POE LiTFSI O/Li=60 POEMSLi164 O/Li=60 qui peut être comparé aux deux électrolytes POE LiTFSI O/Li=60 et POE POEMSLi164 O/Li=60 et d'autre part le POE LiTFSI O/Li=90 POEMSLi350 O/Li=30 car il présentait un nombre de transport cationique élevé de 0,3 déterminé par les deux méthodes électrochimiques. Une dernière expérience a aussi été réalisée sur l'électrolyte POE LiTFSI O/Li=30 POEMSLi164 O/Li=30.

Ch3-VII-9-a / Relation coefficient de diffusion et nombre de transport cationique : hypothèses et équations

Dans le cas d'un électrolyte où un seul sel est dissous dans un solvant, le nombre de transport cationique peut être directement relié au rapport des coefficients de diffusion du cation sur la somme des coefficients de diffusion du cation et de l'anion.

Dans le cas de deux sels POEMSLi et LiTFSI dissous dans le POE, le nombre de transport cationique peut être donné par la relation :

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

avec σ_{Li^+} la conductivité du cation lithium (provenant à la fois de LiTFSI et de POEMSLi), σ_{TFSI^-} la conductivité de l'anion TFSI et σ_{POEMS^-} la conductivité de l'anion du sel POEMSLi.

Dans l'hypothèse d'une dissociation totale, l'équation de Nernst Einstein permet d'écrire :

$$t_{Li^+} = \frac{C_{Li^+} D_{Li^+}}{C_{Li^+} D_{Li^+} + C_{TFSI^-} D_{TFSI^-} + C_{POEMS^-} D_{POEMS^-}}$$

Avec $C_{Li^+} = C_{TFSI^-} + C_{POEMS^-}$ la concentration totale en cation lithium dans l'électrolyte polymère, C_{TFSI^-} la concentration en anion TFSI et C_{POEMS^-} la concentration en anion POEMS dans l'électrolyte.

$$C_{Li^+} = \frac{n_{Li^+}}{V}$$

V étant le volume de l'électrolyte polymère.

$$C_{Li^+} = \frac{\left(\frac{m_{LiTFSI}}{M_{LiTFSI}} + \frac{m_{POEMSLi}}{M_{POEMSLi}}\right)}{V}$$

avec m_{LiTFSI} la masse de LiTFSI et $m_{POEMSLi}$ la masse de POEMSLi connues et utilisées pour fabriquer l'électrolyte de volume V

De même :

$$C_{TFSI^-} = \frac{\frac{m_{LiTFSI}}{M_{LiTFSI}}}{V} \text{ et } C_{POEMS^-} = \frac{\frac{m_{POEMSLi}}{M_{POEMSLi}}}{V}$$

L'expression du nombre de transport cationique devient :

$$t_{Li^+} = \frac{\left(\frac{m_{LiTFSI}}{M_{LiTFSI}} + \frac{m_{POEMSLi}}{M_{POEMSLi}} \right) D_{Li^+}}{\left(\frac{m_{LiTFSI}}{M_{LiTFSI}} + \frac{m_{POEMSLi}}{M_{POEMSLi}} \right) D_{Li^+} + \frac{m_{LiTFSI}}{M_{LiTFSI}} D_{TFSI^-} + \frac{m_{POEMSLi}}{M_{POEMSLi}} D_{POEMS^-}}$$

avec m_i et M_i connues pour chaque électrolyte et D_i pouvant être mesuré par RMN à gradient de champ pulsé, le nombre de transport cationique peut alors être calculé.

Cependant, les précédentes mesures en RMN à gradient de champ pulsé ont montré que les sels LiTFSI et POEMSLi350 ne sont pas totalement dissociés, respectivement 60% et 7% de dissociation. Dans le cas d'un mélange de ces deux sels, la dissociation peut varier par rapport à la dissociation des sels seuls, soit d_{LiTFSI} la dissociation du sel LiTFSI et $d_{POEMSLi}$ la dissociation du sel POEMSLi dans l'électrolyte polymère mixte, le nombre de transport cationique ne peut plus être calculé à cause de ces deux inconnues et son expression devient :

$$t_{Li^+} = \frac{\left(d_{LiTFSI} \frac{m_{LiTFSI}}{M_{LiTFSI}} + d_{POEMSLi} \frac{m_{POEMSLi}}{M_{POEMSLi}} \right) D_{Li^+}}{\left(d_{LiTFSI} \frac{m_{LiTFSI}}{M_{LiTFSI}} + d_{POEMSLi} \frac{m_{POEMSLi}}{M_{POEMSLi}} \right) D_{Li^+} + d_{LiTFSI} \frac{m_{LiTFSI}}{M_{LiTFSI}} D_{TFSI^-} + d_{POEMSLi} \frac{m_{POEMSLi}}{M_{POEMSLi}} D_{POEMS^-}}$$

Ch3-VII-9-b / Nombre de transport d'un électrolyte polymère mixte

	POE LiTFSI O/Li=60	POE POEMSLi164 O/Li=60	POE LiTFSI O/Li=60 POEMSLi164 O/Li=60
D ¹F à 346 K	2 10 ⁻⁷		1,2 10 ⁻⁷
D ¹H à 346 K (cm²/s)		3. 10 ⁻⁸	2,5 10 ⁻⁸
D ⁷Li à 346 K (cm²/s)	5,6 10 ⁻⁸	6. 10 ⁻⁸	4 10 ⁻⁸
σ_{Nernst} à 346 K (S/cm)	3,3 10 ⁻⁴	1,2 10 ⁻⁴	-
σ_{Exp} à 346 K (S/cm)	2 10 ⁻⁴	9 10 ⁻⁶	2,7 10 ⁻⁴
Dissociation à 346 K (%)	64	7	-

Tableau 45 : Comparaison des données RMN

Les coefficients de diffusion déterminés pour l'électrolyte mixte et les électrolytes référents sont donnés dans le tableau 45. A partir des coefficients obtenus, il est possible de déterminer,

en utilisant la formule ci-dessus, l'évolution du nombre de transport cationique du complexe POE LiTFSI O/Li=60 POEMSLi164 O/Li=60 en fonction des taux de dissociation des sels.

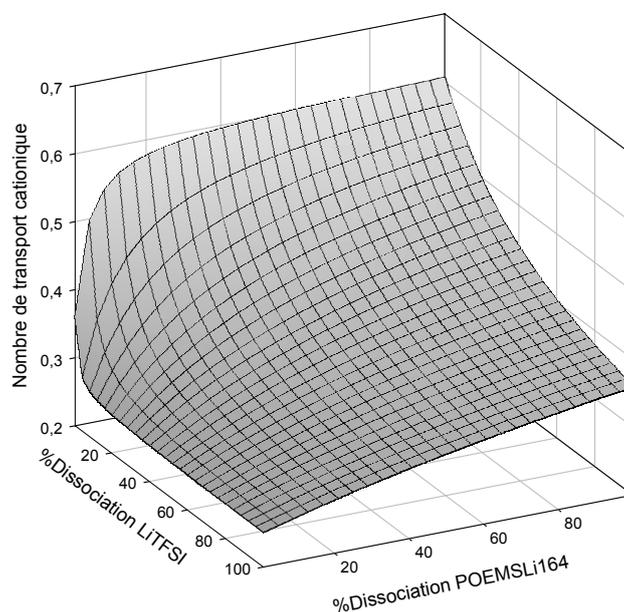


Figure 72 : Evolution du nombre de transport cationique de l'électrolyte polymère mixte POE LiTFSI O/Li=60 POEMSLi164 O/Li=60 en fonction de la dissociation des sels à 346 K

Le nombre de transport cationique de l'électrolyte POE LiTFSI O/Li=60 POEMSLi164 O/Li=60 varie de manière significative en fonction des taux de dissociation.

Le nombre de transport cationique minimum est de 0,25 pour une dissociation de 0% du sel d'oligoéther sulfate. Cette faible augmentation du nombre de transport cationique par rapport à l'électrolyte POE LiTFSI O/Li=60, $t_{Li^+} = 0,23$, peut s'expliquer par la dilution de LiTFSI: le nombre de transport cationique augmentant lorsque la concentration en LiTFSI diminue (Ch2-II-3-a).

Lorsque la dissociation en LiTFSI augmente, le nombre de transport cationique diminue: l'anion TFSI étant le plus mobile (coefficient de diffusion le plus élevé), lorsque sa concentration augmente la mobilité totale des anions (TFSI+POEMS⁻) augmente par rapport à celle du cation et le nombre de transport cationique diminue.

Lorsque la dissociation du sel POEMSLi164 augmente, le nombre de transport cationique augmente. L'anion POEMS⁻ est le moins mobile (coefficient de diffusion le plus faible). Lorsque sa concentration augmente, il diminue la mobilité globale des anions.

L'étude RMN couplée aux mesures de conductivité donne une dissociation de 64% pour l'électrolyte POE LiTFSI O/Li=60 et 7% pour le POE POEMSLi164 O/Li=60. Si on suppose que ces taux de dissociation n'évoluent pas lors du mélange de sels, le nombre de transport cationique calculé est de 0,27. Le nombre de transport cationique déterminé par la technique électrochimique [Bru 87] est de 0,28, d'où un bon accord entre les techniques. Il faut cependant noter qu'une variation de la dissociation des sels peut être obtenue dans le mélange. En effet, l'incorporation du POEMSLi164 se traduit par une dilution de LiTFSI, ce qui a forcément une influence sur sa dissociation. On peut cependant admettre que LiTFSI est plus dissocié que le POEMSLi164, dans le cas d'une dissociation minimale du sel LiTFSI de 50%, le nombre de transport cationique est compris entre 0,25 et 0,42.

Les électrolytes POE LiTFSI O/Li=90 POEMSLi350 O/Li=30 et POE LiTFSI O/Li=30 POEMSLi164 O/Li=30 présentent des coefficients de diffusion similaires.

Ch3-VII-9-c / Etude de l'électrolyte POE LiTFSI O/Li=90 POEMSLi350 O/Li=30 en fonction de la température

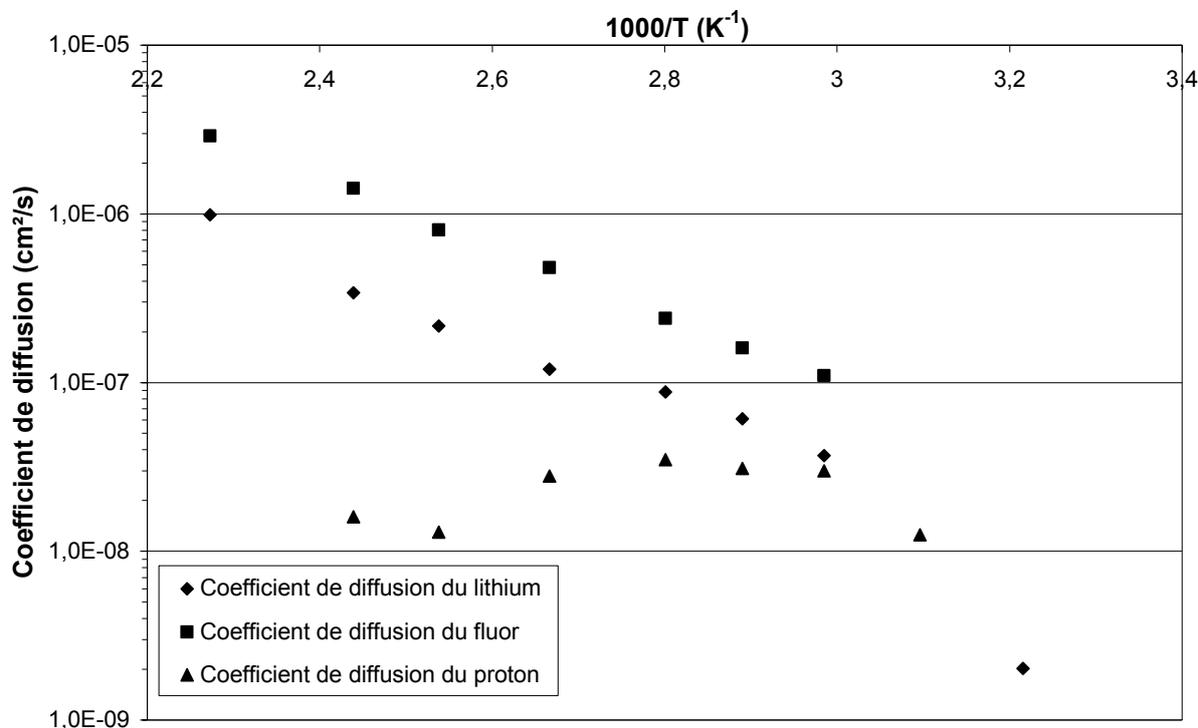


Figure 73 : Evolution du coefficient de diffusion du proton, du fluor et du lithium de l'électrolyte POE LiTFSI O/Li=90 POEMSLi350 O/Li=30 en fonction de la température

T (°C)	D ¹ H (cm²/s)	D ¹⁹ F (cm²/s)	D ⁷ Li (cm²/s)
62	3 10 ⁻⁸	1 10 ⁻⁷	3,7 10 ⁻⁸
73	3 10 ⁻⁸	1,6 10 ⁻⁷	6 10 ⁻⁸
84	3,5 10 ⁻⁸	2,4 10 ⁻⁷	9 10 ⁻⁸
102	2,8 10 ⁻⁸	4,8 10 ⁻⁷	1 10 ⁻⁷
121	1,3 10 ⁻⁸	8 10 ⁻⁷	2 10 ⁻⁷
137	1,6 10 ⁻⁸	1,4 10 ⁻⁶	3,4 10 ⁻⁷
167		3 10 ⁻⁶	1 10 ⁻⁶

Tableau 46 : Coefficients de diffusion de l'électrolyte POE LiTFSI O/Li=90 POEMSLi350 O/Li=30

Les coefficients de diffusion du lithium et du fluor augmentent de manière similaire avec la température. Par contre, on note une diminution du coefficient de diffusion du proton liée à la mauvaise résolution du signal. Les protons se trouvant à la fois dans la chaîne POE et dans l'oligomère sa détermination est délicate. Ceci explique la mauvaise précision sur la détermination des coefficients de diffusion du proton par RMN. Par les techniques

électrochimiques, le nombre de transport cationique est de 0,30 [Bru 87] et 0,29 [Soe 82]. La concentration intrinsèque en LiTFSI est de O/Li=118 dans l'électrolyte mixte POE LiTFSI O/Li=90 POEMSLi350 O/Li=30, pour un électrolyte POE LiTFSI O/Li=120, un nombre de transport cationique de 0,18 a été mesuré par voie électrochimique. Le sel d'oligoéther sulfate de lithium joue donc bien un rôle pour permettre une augmentation du nombre de transport cationique.

Les évolutions de l'intensité du signal RMN et des largeurs de raie sont identiques à ce qui a pu être noté pour les électrolytes ne comportant qu'un seul sel (Ch2-II-4-c).

Ch3-VII-10 / Résistance associée au film de passivation

L'évolution de la résistance, associée au film de passivation, en fonction du temps a été étudiée pour différents électrolytes polymères par spectroscopie d'impédance électrochimique sur des cellules symétriques Lithium/électrolyte polymère/Lithium à 70°C.

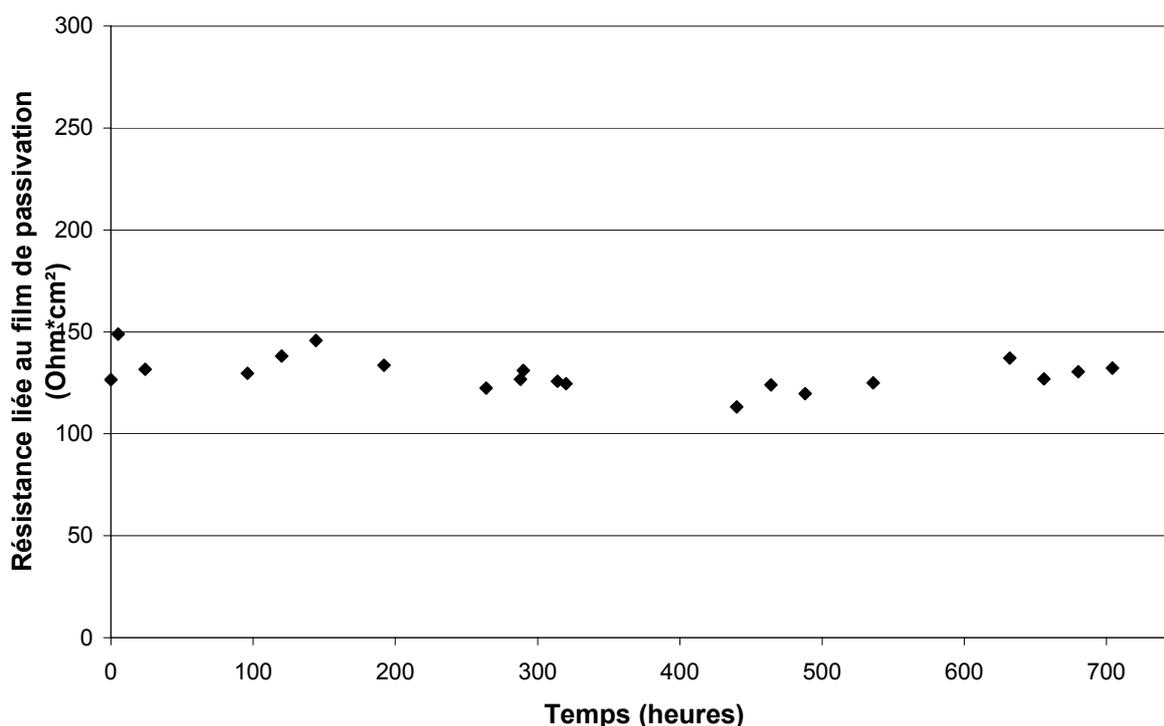


Figure 74 : Evolution de la résistance associée au film de passivation de l'électrolyte polymère POE LiTFSI O/Li=90 POEMSLi164 O/Li=30 à 70°C

La valeur de cette résistance est quasi constante en fonction du temps: l'électrolyte polymère étudié ne se dégrade pas au contact du lithium métal : le film de passivation est stable dans le temps.

Ch3-VII-11 / Chronopotentiométrie

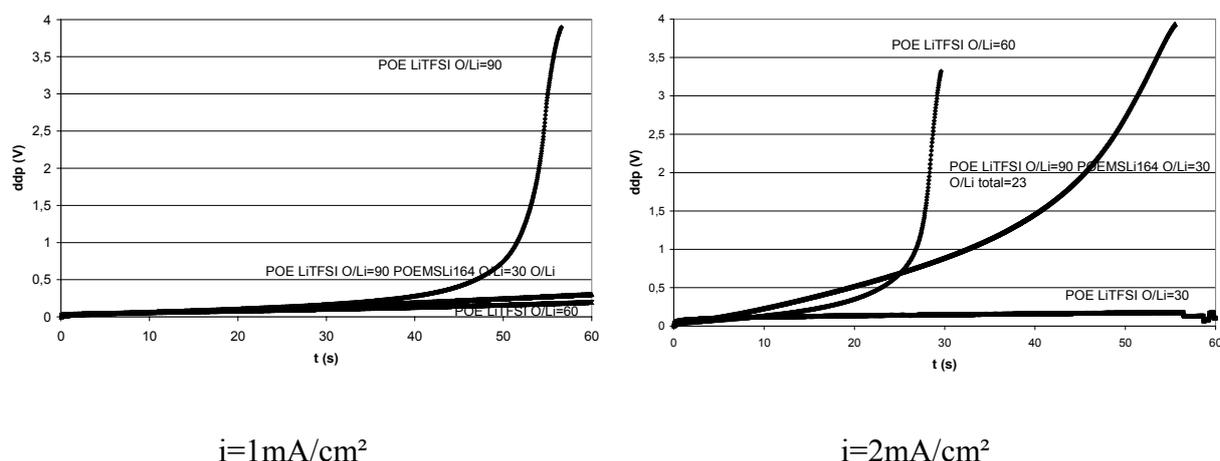


Tableau 47 : Chronopotentiométrie de l'électrolyte mixte POE LiTFSI O/Li=90 POEMSLi164 O/Li=30 O/Li total=23 (T= 70°C)

Le comportement de l'électrolyte POE LiTFSI O/Li=90 POEMSLi164 O/Li=30 O/Li total=23 a été étudié en chronopotentiométrie et comparé aux électrolytes POE LiTFSI O/Li=90, O/Li=60 et O/Li=30.

Sous un courant de 1 mA/cm^2 , pour l'électrolyte POE LiTFSI O/Li=90, une brusque variation de potentiel est observé en raison d'une trop faible concentration ionique. Cette brusque variation n'est pas observée pour l'électrolyte mixte: l'ajout d'un second sel de lithium POEMSLi164 a permis d'augmenter cette concentration. Le sel POEMSLi164 est donc en partie dissocié.

Sous un courant de 2 mA/cm^2 , une brusque variation du potentiel est observée pour l'électrolyte mixte qui a un comportement intermédiaire entre les électrolytes POE LiTFSI O/Li=60 et POE LiTFSI O/Li=30. Dans le cas d'une réaction électrochimique limitée par le transport de matière par diffusion, il existe un temps τ , temps de transition, pour lequel la concentration en Li^+ , à l'interface s'annule. Ce temps τ est défini par l'équation de Sand :

$$\frac{i\tau^{1/2}}{C_0} = \frac{\pi^{1/2}nFD_0^{1/2}}{2}$$

Avec, C_0 la concentration initiale en cation lithium à l'interface en mol/cm³, n le nombre d'électron échangé, $F=96500$ C/mol, i la densité de courant en A/cm² et D_0 le coefficient de diffusion du cation lithium en cm²/s.

La faible valeur du temps de transition τ observé pour l'électrolyte POE LiTFSI O/Li=90 POEMSLi164 O/Li=30 (O/Li total=23) peut être soit associée à un faible coefficient de diffusion du lithium soit à une concentration en sel dissocié nettement inférieure à la concentration totale en sel. Un des termes pertinents pour comparer les différents électrolytes est la conductivité cationique. Cette conductivité a été calculée à partir de la conductivité totale et du nombre de transport cationique déterminé par la technique de Bruce *et al.* L'électrolyte mixte POE LiTFSI O/Li=90 POEMSLi164 O/Li=30 (O/Li total=23) a une conductivité cationique (σ_{Li^+}) de $5,6 \cdot 10^{-5}$ S/cm comprise entre celles du POE LiTFSI O/Li=60 ($\sigma_{Li^+}=4,0 \cdot 10^{-5}$ S/cm) et du POE LiTFSI O/Li=30 ($\sigma_{Li^+}=6,2 \cdot 10^{-5}$ S/cm). Ces valeurs sont cohérentes avec l'expérience menée en chronopotentiométrie.

Ch3-VII-12 / Bilan

L'utilisation d'un mélange de sels de lithium dans un solvant polymère permet de moyenner les propriétés de conductivité et transport cationique. Suivant le sel d'oligoéther sulfate ajouté et la proportion des deux sels, une augmentation de la conductivité cationique par rapport à un électrolyte POE+LiTFSI peut être obtenu ainsi qu'à priori une amélioration des propriétés de l'électrolyte pour un pourcentage massique en LiTFSI inférieur.

Ch3-VIII / Etude structurale par diffraction des rayons X (DRX)

Le POEMSLi164 est un sel de lithium cristallin. Des monocristaux ont été obtenus par évaporation d'une solution de sel POEMSLi164 dissous dans un mélange dichlorométhane/éther. Un monocristal incolore a été caractérisé par DRX à basse température. Le monocristal a été analysé sur un diffractomètre Kappa CCD Nonius à la radiation $K\alpha_1$ du Mo ($\lambda=0,71073$ Å) à 170K. L'échantillon a été au préalable protégé de l'humidité en étant mis dans une goutte d'huile.

La structure du sel présentée sur la figure 75 a été mise en évidence. Les distances et les angles de liaisons sont donnés respectivement dans les tableaux 48 et 49.

L'étude structurale révèle que le sel cristallise dans le système orthorhombique, groupe d'espace $Pna2_1$ avec les paramètres de maille (encadrée figure 75) suivant : $a=9,056(2) \text{ \AA}$, $b=18,151(3) \text{ \AA}$ $c=6,761(1) \text{ \AA}$ de volume $V=1111,2(7) \text{ \AA}^3$. Le facteur de reliabilité est $R(F)=0,0251$ pour $2851 > 3\sigma(F)$. La maille possède $Z=4$ molécules de POEMSLi164. La masse volumique du POEMSLi164 déterminée par DRX est donnée par :

$$D_X = \frac{ZM_{\text{POEMSLi164}}}{NV} = 1,495 \text{ g/cm}^3$$

$M_{\text{POEMSLi164}}$ la masse molaire du POEMSLi164, N le nombre d'Avogadro.

Cette masse volumique déterminée par DRX est proche de la masse volumique calculée ($1,45 \text{ g/cm}^3$ Ch3-III-6-a).

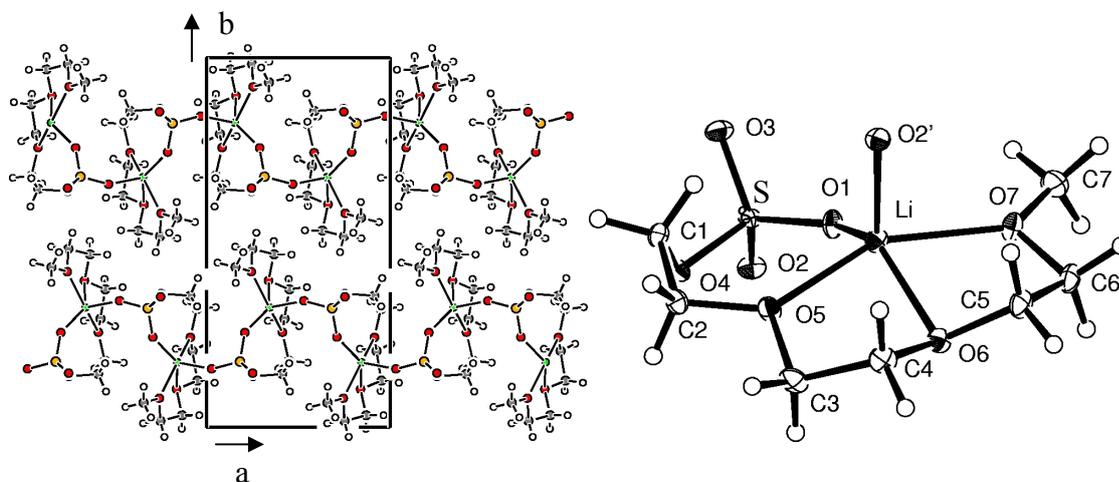


Figure 75 : Structure cristalline du sel POEMSLi164. Image de gauche : empilement cristallin des POEMSLi164 dans le plan ab, Image de droite : un ionomère montrant la numérotation des atomes

Le cation lithium est coordonné par cinq atomes d'oxygène dans un environnement bipyramidal trigonal déformé. Trois oxygènes (O5, O6 et O7) provenant des fonctions oxyéthylènes et un oxygène du sulfate (O1) forment trois cycles chélatants à 5 chaînons autour du lithium. Le cinquième oxygène (O2') provient du groupe sulfate de l'ionomère voisin. Les distances Li-O (éther) sont comprises entre $2,10$ et $2,14 \text{ \AA}$. Les distances Li-O

(sulfate) sont plus courtes (1,93 et 1,94 Å) que pour les fonctions éthers complexantes. Le plan équatorial est défini par les atomes O1, O6 et O2' tandis que les atomes O5 et O7 sont en position axiale avec un angle O5-Li-O7 de 152,8(1)°. Le groupe sulfate est bis-monodenté, solvatant deux cations lithium séparés d'une distance de 5,263 Å. Les ponts sulfates conduisent à la formation de chaînes monodimensionnelles s'étendant suivant l'axe a.

Atome	Atome	Distance (Å)	Atome	Atome	Distance (Å)
O1	Li	1,929(3)	O4	C1	1,444(2)
O2'	Li	1,939(3)	O5	C2	1,418(2)
O5	Li	2,104(3)	O5	C3	1,426(2)
O6	Li	2,11	O6	C4	1,428(2)
O7	Li	2,135(3)	O6	C5	1,425(2)
S	O1	1,4496(9)	O7	C6	1,418(2)
S	O2	1,4400(9)	O7	C7	1,418(2)
S	O3	1,436(1)	C1	C2	1,494(2)
S	O4	1,596(1)	C3	C4	1,504(2)
			C5	C6	1,502(2)

Tableau 48 : Distances entre atomes du POEMSLi164, O2' carte de symétrie $\frac{1}{2}+x \ 3/2-y +z$

Atome	Atome	Atome	Angle (°)	Atome	Atome	Atome	Angle (°)
O1	S	O2	113,43(5)	C7	O7	Li	131,8(1)
O1	S	O3	113,30(7)	O4	C1	C2	109,9(1)
O1	S	O4	106,66(6)	O5	C2	C1	108,5(1)
O2	S	O3	113,93(6)	O5	C3	C4	106,5(1)
O2	S	O4	101,40(6)	O6	C4	C3	107,5(1)
O3	S	O4	106,89(5)	O6	C5	C6	107,0(1)
S	O1	Li	141,12(9)	O7	C6	C5	107,0(1)
S'	O2'	Li	147,2(1)	O1	Li	O2'	116,8(1)
S	O4	C1	116,35(8)	O1	Li	O5	99,3(1)
C2	O5	C3	112,2(1)	O1	Li	O6	137,6(1)
C2	O5	Li	133,1(1)	O1	Li	O7	95,7(1)
C3	O5	Li	114,6(1)	O2'	Li	O5	100,3(1)
C4	O6	C5	112,2(1)	O2'	Li	O6	105,2(1)
C4	O6	Li	106,7(1)	O2'	Li	O7	92,9(1)
C5	O6	Li	104,9(1)	O5	Li	O6	77,38(9)
C6	O7	C7	113,5(1)	O5	Li	O7	152,8(1)
C6	O7	Li	114,2(1)	O6	Li	O7	76,20(8)

Tableau 49 : Angles entre atomes du POEMSLi164

Dans un tétraèdre régulier comme le méthane les angles HCH sont tous égaux à 109,5°. La chaîne oxyéthylène étant liée à l'oxygène O4, le sulfate ne forme pas un tétraèdre régulier. La charge sur l'oxygène O4, déterminée par modélisation (Ch3-IX-5), est de -0,4 celles sur les oxygènes O1 O2 et O3 sont de -0,5. A cause de la répulsion électronique, les angles OiSOi

($i=1, 2$ ou 3) sont supérieurs à $109,5^\circ$ et les angles O_iSO_4 ($i=1, 2$ ou 3) sont inférieurs à $109,5^\circ$. Le cation lithium interagissant avec les oxygènes du sulfate, le groupe sulfate n'est pas symétrique par rapport à l'axe S-O4.

Martin-Litas *et al* ont étudié l'électrolyte triéthylène glycol diméthyl éther, triglyme ($CH_3(OCH_2CH_2)_3OCH_3$) $LiAsF_6$ O/Li=3 par diffraction des neutrons [Mar 02]. Les longueurs des liaisons O-C et C-C ainsi que les angles OCC et COC du triglyme sont similaires à ceux obtenus pour le POEMSLi164 (tableau 50).

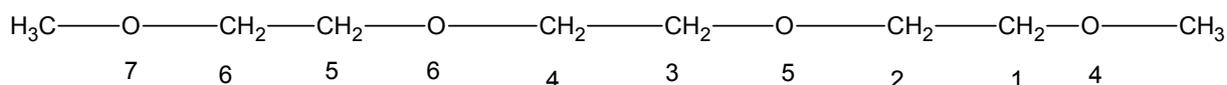


Figure 76 : Numérotation des atomes du triglyme de Martin-Litas [Mar 02]

Atomes	Distances (Å) [Mar 02]	Distance POEMSLi164 (Å)	Atomes	Angle (°) [Mar 02]	Angle (°) POEMSLi164
C1C2	1,56	1,49	O4C1C2	110	109,9
C3C4	1,57	1,50	C1C2O5	105	108,5
C5C6	1,53	1,50	C2O5C3	110	112,2
C2O5	1,44	1,42	O5C3C4	104	106,5
O5C3	1,42	1,43	O6C4C3	106	107,5
C4O6	1,43	1,43	C4O6C5	108	112,2
O6C5	1,41	1,43	O6C5C6	110	107,0
LiO5	2,22	2,10	O7C6C5	106	107,0
LiO6	2,10	2,11			
LiO7	2,22	2,14			
LiF1/LiO1	2,13	1,93			
LiF2/LiO2'	2,20	1,94			

Tableau 50 : Comparaison de la géométrie de la chaîne éther entre le sel POEMSLi et l'électrolyte POE $LiAsF_6$ O/Li=3

Les distances O-Li et F-Li sont de $2,1 \text{ \AA}$. Dans l'électrolyte triglyme/ $LiAsF_6$, le cation est solvaté par trois oxygènes (O5, O6 et O7) du solvant et deux fluors de l'anion (F1 et F2). Martin-Litas *et al* ont aussi montré par calcul ab initio que les structures étaient similaires quelque soit l'anion AsF_6^- , $CF_3SO_3^-$ ou $TFSI^-$ (pour $CF_3SO_3^-$ et $TFSI^-$, ce n'est pas deux fluor mais deux oxygènes qui solvotent le cation lithium). Dans notre étude, la chaîne oligoéther prend la même configuration que le triglyme. Le greffage de l'anion en bout de chaîne de l'oligomère n'influence pas sa configuration vis-à-vis du cation lithium.

Ch3-IX / Modélisation, théorie de la densité fonctionnelle (DFT)

Ch3-IX-1 / Principe

La mécanique quantique permet d'avoir de multiples informations, comme la structure, les énergies des bandes de valences et la répartition des charges. Les différents calculs théoriques réalisés sur nos systèmes sont regroupés dans ce paragraphe. Ces calculs seront associés aux mesures expérimentales correspondantes préalablement présentées dans ce chapitre.

L'équation de Schrödinger décrit les fonctions d'onde d'une particule :

$$H\psi_k(r_1, \dots, r_n) = E_k\psi_k(r_1, \dots, r_n) \text{ avec}$$

H l'opérateur Hamiltonien de l'énergie totale du système, ψ_k la fonction d'onde d'énergie E_k et pour $k=0$, E_0 est l'énergie minimale de la molécule à son état le plus stable.

A partir de la répartition des électrons d'une molécule, la DFT calcule une énergie en déterminant une solution approchée de l'équation de Schrödinger. Lorsque l'énergie minimale est déterminée, la géométrie la plus stable de la molécule est obtenue.

La méthode de modélisation effectuée, B3LYP 6-31+G(d), est décrite dans le chapitre 5 (Ch5-VII).

Ch3-IX-2 / Géométries

Ch3-IX-2-a / Géométries du POEMSLi164

Une première modélisation de la géométrie a été effectuée sur une seule molécule de sel d'oligoéther sulfate de lithium POEMSLi164. Deux structures et deux géométries stables similaires à celles déterminées par DRX ont été trouvées.

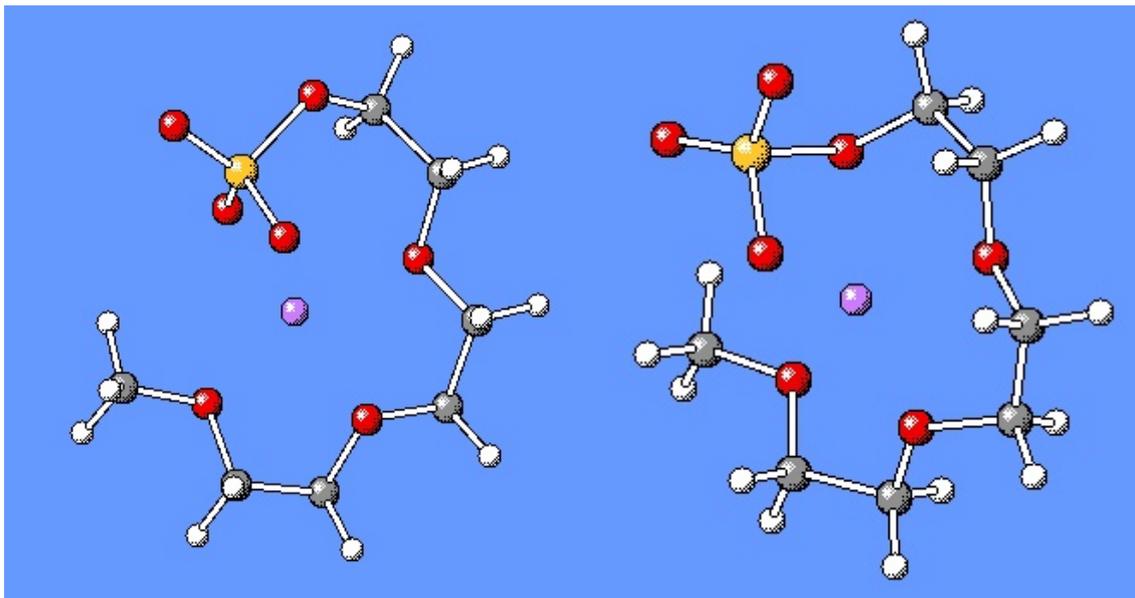


Figure 77 : Structures possibles du POEMSLi164

Le groupe sulfate effectue une rotation autour de l'axe S-O4 pour que soit les oxygènes O1 et O2 (figure 77 gauche) soit les oxygènes O1 et O4 solvant le cation (figure 77 droite).

De nombreuses possibilités de conformations différentes (linéaire, cyclique, rotation du groupe sulfate, ...) sont possibles avec des énergies voisines. Les deux structures proposées (figure 77) ont une différence d'énergie faible de 0,439 kcal/mol, la structure de gauche étant la plus basse en énergie.

Trois molécules de POEMSLi164 ont été étudiées pour se rapprocher de la géométrie réelle.

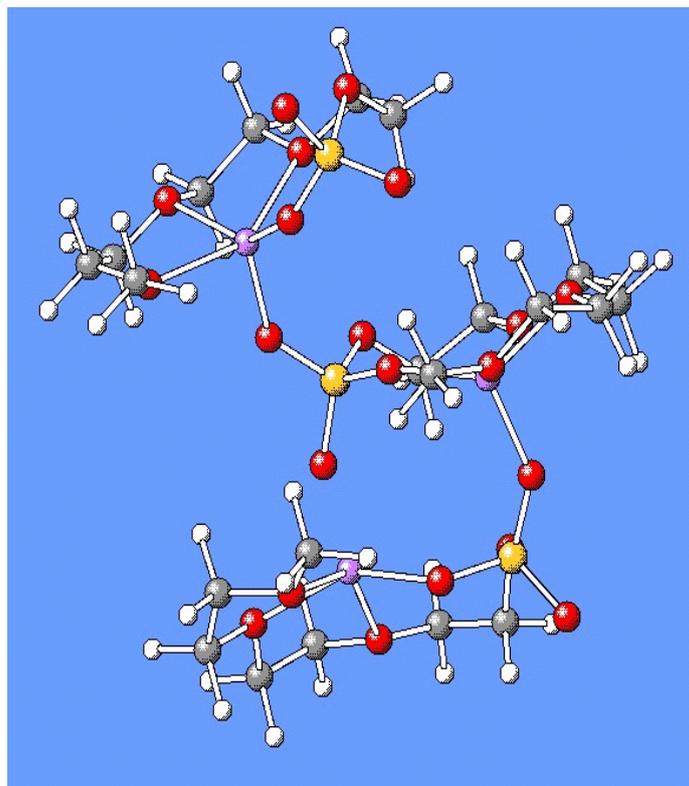


Figure 78 : Géométrie optimisée de trois molécules de POEMSLi164

La structure de trois POEMSLi164 modélisés est similaire à celle déterminée par DRX. Le POEMSLi164 au milieu de la structure est le plus représentatif et le plus proche de la structure déterminée expérimentalement par DRX. Cinq oxygènes sont coordonnés avec un atome de lithium: trois oxygènes provenant de la chaîne d'oligoéther, un oxygène de la fonction sulfate et un dernier oxygène de la fonction sulfate du POEMSLi164 voisin.

Ch3-IX-2-b / Géométrie en fonction de la longueur de la chaîne éther

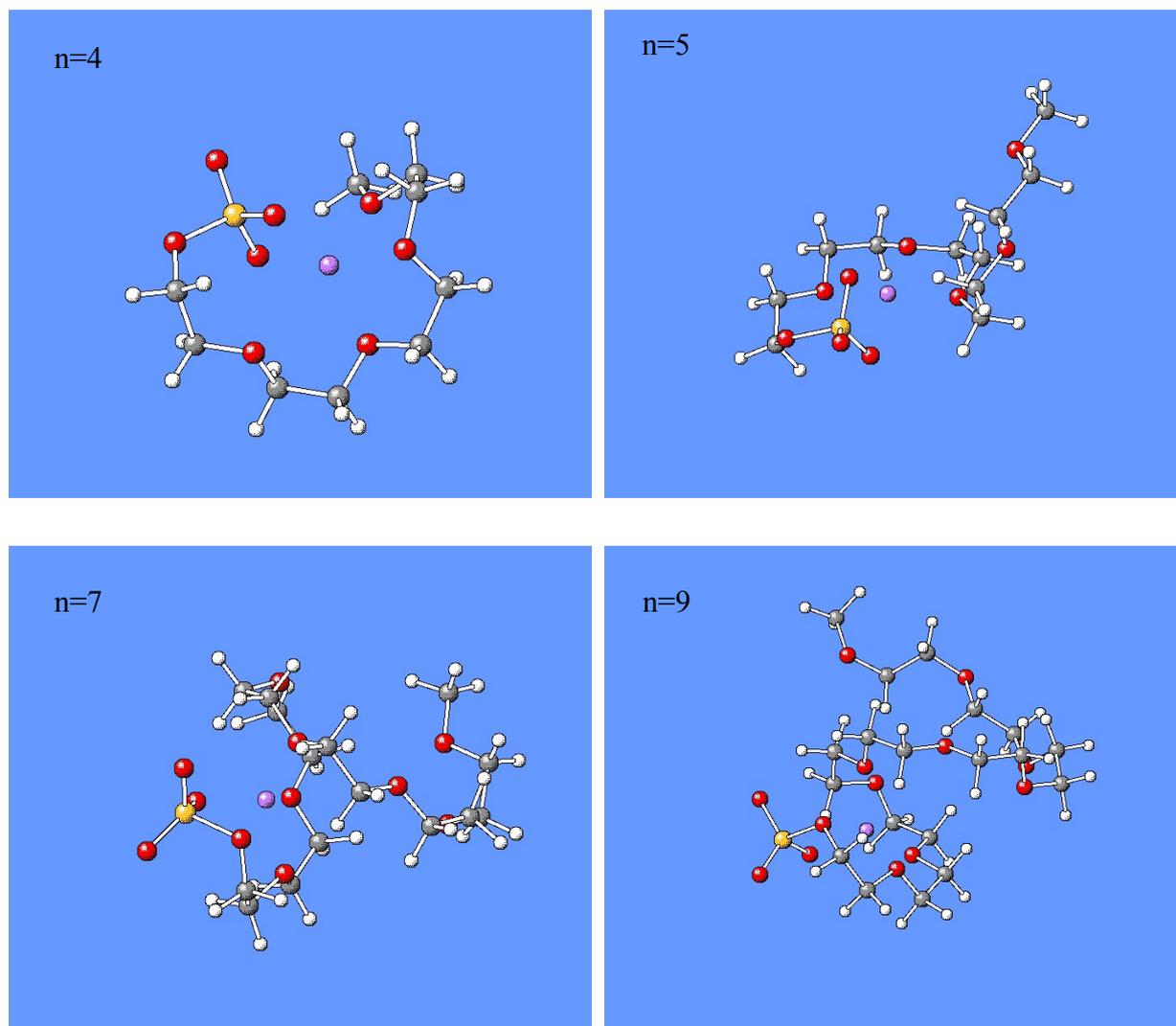


Figure 79 : Une des géométries possibles des POEMSLi

Une des géométries possibles pour des POEMSLi de longueur variable a été obtenue par modélisation (figure 79).

Pour une molécule avec $n=4$, $n=5$, $n=7$ ou $n=9$ (n définissant le nombre de motif $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$), le cation lithium est toujours solvatoé par 5 oxygènes (figure 79). Les distances O-Li sont sensiblement les mêmes que pour le POEMSLi164 ($\approx 2\text{Å}$). Du point de vue de la géométrie, la coordination du lithium avec les atomes d'oxygènes est similaire pour les différents POEMSLi.

Grogin *et al* [Gro 04] ont étudié par DFT un sel LiClO_4 dissous dans un diglyme $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$. 6 oxygènes solvatent le cation : cinq provenant du diglyme et un de

l'anion. Johansson *et al* ont montré que le nombre d'oxygène coordonnant le lithium n'est pas constant, il peut varier de 4 à 6 suivant le complexe glyme-Li étudié [Joh 99], [Joh 01], [Joh 03].

Ch3-IX-3 / Comparaison DRX, RMN et calculs théoriques

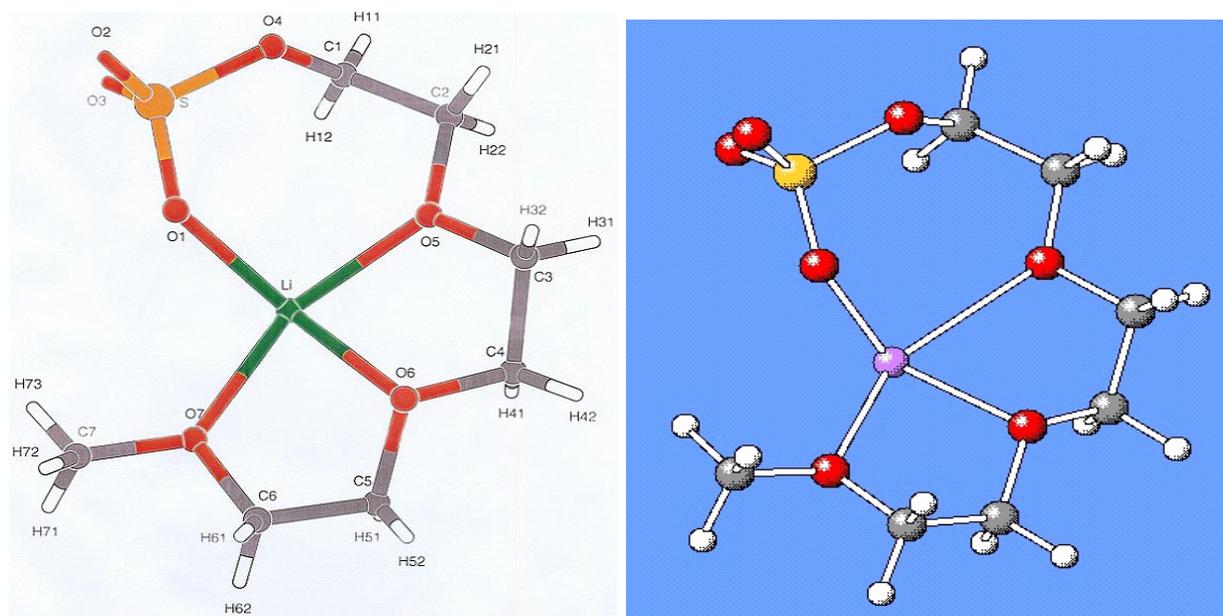


Figure 80 : Géométrie du POEMSLi164. Image de gauche : DRX, Image de droite : DFT

La structure expérimentale et celle modélisée (POEMSLi164 du milieu de la structure figure 78) semblent identiques. Une comparaison des distances et angles inter atomiques le confirme (Tableau 51 et 52).

Atome	Atome	Distance structure modélisée (Å)	$\Delta\%$	Atome	Atome	Distance structure modélisée (Å)	$\Delta\%$
S	O1	1,48	2	O6	C4	1,42	0
S	O2	1,49	3	O6	C5	1,43	0
S	O3	1,48	3	O6	Li	2,10	-1
S	O4	1,65	4	O7	C6	1,43	1
O1	Li	1,91	-1	O7	C7	1,43	1
O2'	Li	1,91	-1	O7	Li	2,06	-4
O4	C1	1,45	0	C1	C2	1,52	2
O5	C2	1,42	0	C3	C4	1,52	1
O5	Li	2,55	21*	C5	C6	1,52	1

Tableau 51 : Distances inter atomiques et variation par rapport aux distances expérimentales (mesure DRX) ($\Delta\%$), notation des atomes de la figure 80

Atome	Atome	Atome	Angle structure modélisée (°)	$\Delta\%$	Atome	Atome	Atome	Angle structure modélisée (°)	$\Delta\%$
O1	S	O2	114	0	C7	O7	Li	129	-2
O1	S	O3	114	0	O4	C1	C2	111	1
O1	S	O4	107	1	O5	C2	C1	104	-5
O2	S	O3	114	1	O5	C3	C4	108	1
O2	S	O4	102	1	O6	C4	C3	107	0
O3	S	O4	105	-1	O6	C5	C6	107	0
S	O1	Li	146	4	O7	C6	C5	107	0
S	O2'	Li	141	4	O1	Li	O2	116	-1
S	O4	C1	119	2	O1	Li	O5	89	-11*
C2	O5	C3	114	2	O1	Li	O6	133	-3
C2	O5	Li	135	2	O1	Li	O7	101	6
C3	O5	Li	106	-8*	O2	Li	O5	104	4
C4	O6	C5	114	2	O2	Li	O6	108	2
C4	O6	Li	109	3	O2	Li	O7	107	15*
C5	O6	Li	108	3	O5	Li	O6	75	-3
C6	O7	C7	113	-1	O5	Li	O7	155	1
C6	O7	Li	108	-5	O6	Li	O7	82	7

Tableau 52 : Angles inter atomiques et variation par rapport aux angles expérimentaux (mesure DRX) ($\Delta\%$)

Les distances et les angles entre atomes calculés sont quasi identiques à la mesure DRX. La structure a cependant été modélisée pour trois motifs de POEMSLi164 et non pas pour une maille infinie comme en DRX. Les trois motifs ne sont pas identiques, ils se referment sur eux-mêmes, ceci explique les variations obtenues pour les angles et distances faisant

intervenir certaines liaisons Li-O : le lithium est légèrement décentré sur la structure modélisée (figure 80).

La structure modélisée d'une molécule POEMSLi164 a été comparée aux expériences réalisées en RMN du proton et du carbone. Les déplacements chimiques calculés par DFT sont donnés en valeur absolue. Pour les comparer aux spectres RMN du carbone et du proton, les déplacements chimiques sont donnés respectivement par rapport à l'atome de carbone noté C1 et à l'atome d'hydrogène noté H71. Une modélisation du tétraméthylsilyle (TMS) aurait permis de calculer des déplacements chimiques directement comparables aux valeurs expérimentales.

Carbone	Déplacement modélisé (ppm vs C1)	Déplacement expérimental (RMN ¹³ C)	Proton	Déplacement modélisé (ppm vs H71)	Déplacement expérimental (RMN ¹ H)
C1	0	0	H11	0,85	0,73-0,82
C2	9,4	1,1	H12	0,90	0,73-0,82
C3	2,0	1,8	H21	0,28	0,17-0,42
C4	2,7	1,8	H22	0,30	0,17-0,42
C5	2,4	2,0	H31	0,34	0,17-0,42
C6	2,5	3,3	H32	0,36	0,17-0,42
C7	-9,2	-9,6	H41	0,41	0,17-0,42
			H42	0,42	0,17-0,42
			H51	0,38	0,17-0,42
			H52	0,38	0,17-0,42
			H61	0,31	0,17-0,42
			H62	0,30	0,17-0,42
			H71	0	0
			H72	0	0
			H73	0,48	0

Tableau 53 : Comparaison des déplacements obtenus expérimentalement par RMN du carbone et du proton avec la structure modélisée, notation des atomes de la figure 80

Les déplacements chimiques expérimentaux (figure 27 et 28 Ch3-I-3) et modélisés sont similaires. En DFT, les atomes ne sont pas équivalents, les déplacements chimiques calculés de H11 et H12 sont différents, alors que par RMN ils sont identiques. Les valeurs du déplacement chimique calculées pour un atome le sont pour une géométrie fixée de la molécule. En RMN, l'expérience est réalisée à température ambiante sur un grand nombre de

molécules, l'agitation thermique est suffisante pour changer leur géométrie et les molécules ne sont plus toutes identiques.

Les calculs menés sur le POEMSLi164 sont cohérents avec les mesures DRX et les données RMN, ce qui valide la structure du sel que nous avons obtenu.

Ch3-IX-4 / Comparaison HOMO et potentiel d'oxydation

Les calculs d'HOMO et de LUMO ont été effectués sur des géométries optimisées linéaires des anions oligoéthers sulfates en fonction de la longueur de la chaîne oxyéthylène.

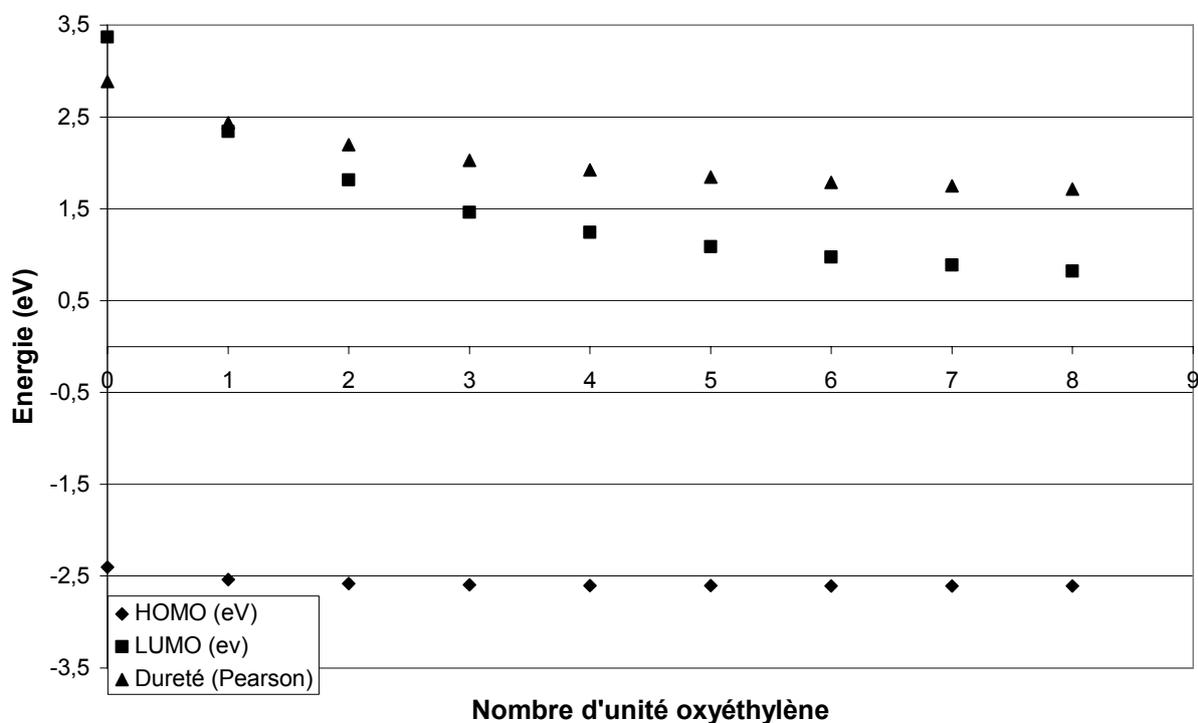


Figure 81 : Valeurs des HOMO, LUMO et dureté des anions oligoéthers sulfates en fonction du nombre d'unité oxyéthylène

Kita *et al* ont associé le potentiel d'oxydation et la valeur de l'HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) pour des anions de sel de lithium $C_nF_{2n+1}SO_3^-$ [Kit 00], n allant de 1 à 8. Lorsque la chaîne perfluorée portant le sulfonate augmente, le potentiel d'oxydation augmente et la valeur de l'HOMO diminue: l'anion est de plus en plus stable en oxydation.

Dans notre étude, la valeur de l'HOMO pour un anion $CH_3(OCH_2CH_2)_nOSO_3^-$ diminue de -2,4 eV pour n=0 à -2,6 eV pour n=8. L'énergie nécessaire pour enlever le dernier électron de

la couche externe de l'anion POEMS350 est plus importante pour n grand car l'HOMO est plus basse en énergie, l'anion est plus stable.

L'étude menée par voltampérométrie (Ch3-VI-1-a) montre que le potentiel d'oxydation augmente en fonction de la taille de l'anion: le POEMSLi350 ($n=7$) est plus stable en oxydation que le POEMSLi164 ($n=3$) qui est plus stable que le POEMSLi120 ($n=2$). Les données expérimentales sont en accord avec l'évolution des valeurs d'HOMO calculées. Cependant, expérimentalement, pour des anions de longueur de chaîne plus grande que le POEMS350, le potentiel d'oxydation diminue, ceci n'a pu être corrélé avec les valeurs d'HOMO: le nombre d'atomes étant très important, la modélisation n'a pu être effectuée efficacement sur ces systèmes. Une approche couplée avec le logiciel Insight II (minimisation de l'énergie par minimisation des interactions électrostatiques, champ de force esff) pour déterminer rapidement la géométrie des grandes molécules a montré que pour des n plus importants, la valeur de l'HOMO continuait de décroître, ce qui n'explique pas l'évolution expérimentale. La valeur de l'HOMO permet d'obtenir une grandeur thermodynamique, le potentiel d'oxydation fait également intervenir des données cinétiques, de plus la stabilité des produits d'oxydation a également une influence sur le potentiel d'oxydation. Au-delà de $n=3$, les oligomères commerciaux utilisés ne sont plus des composés organique de masse parfaitement définie mais des oligoéthers polymoléculaires.

Pearson a montré que la dureté d'une molécule est égale à la demi différence LUMO (Low Unoccupied Molecular Orbital) moins l'HOMO [Pea 86]. La dureté de l'anion a une influence sur la dissociation du sel. Le cation lithium étant dur, plus l'anion sera dur plus les interactions anion-lithium seront forts et plus le sel sera associé. Lorsque la longueur de la chaîne oxyéthylène augmente (n augmente), la valeur de la dureté diminue. Pour $n=3$ la dureté est de 2,0 et pour $n=7$ la dureté est de 1,8, ce qui irait dans le sens d'une augmentation de la dissociation avec n . La dissociation des sels POEMSLi déterminée à partir des mesures de coefficient de diffusion augmente lorsque n augmente (Ch3-III-6-b) ce qui est en accord avec les duretés calculées. Cependant, la diminution de la dureté de l'anion est faible, de plus la méthode utilisée n'est pas la plus adaptée pour ce calcul, elle nous permet simplement de mettre en évidence une évolution. Pour le sel LiTFSI, avec une autre méthode de calcul ab initio (HF/6-31+G*), Arnaud *et al* [Arn 96] ont déterminée une dureté de 6,69 eV. Avec cette méthode de calcul, la dureté du POEMSLi164 est de 6,74 eV. Ces valeurs sont cohérentes

avec une meilleure dissociation du sel LITFSI que du sel POEMSLi164 dans le POE (données RMN Ch2-II-4-a et Ch3-V-6-a).

Cependant, les valeurs de HOMO, LUMO et dureté varient suivant la méthode utilisée et la modélisation DFT de deux systèmes d'atomes différents n'est pas forcément comparable (la méthode de calcul pouvant être bien adaptée à un système d'atomes et pas à l'autre).

Ch3-IX-5 / Répartition des charges sur le POEMSLi164

La répartition de charges sur les différents atomes du POEMSLi164 (géométrie figure 77 gauche) a été étudiée en utilisant le module NPA (Natural Population Analysis) de Gaussian 98.

Atome	Charge
S	2,56
O1	-1,08
O2	-1,04
O3	-0,94
O4	-0,76
O5 à O7	-0,64
C1 à C6	≈-0,14
H11 à H73	≈0,22
C7	-0,32
Li	0,88
total	0

Tableau 54 : Répartition des charges sur les atomes du POEMSLi164

Grâce aux oxygènes des fonctions éthers et sulfate, le lithium a une charge positive de 0,88 et la liaison est partiellement ionique. La charge du lithium ne semble pas varier avec la longueur de la chaîne oxyéthylène (charge du lithium déterminée à partir des géométries présentées sur la figure 77 gauche), en effet du point de vue de la géométrie, la solvation du lithium est la même quelque soit n : 5 coordinations O-Li.

Pour le sel LiTFSI, avec une autre méthode de calcul Ab initio (HF/6-31+G*), Arnaud *et al* [Arn 96] ont déterminé une charge comprise entre 0,94 et 0,97 sur le cation lithium pour le sel LiTFSI. Cette charge légèrement plus importante que celle obtenue pour nos systèmes indique une plus forte ionisation de la liaison anion-lithium. Cette donnée est en accord avec les différentes études menées montrant la meilleure dissociation de LiTFSI.

Ch3-IX-6 / Expérience HOESY et modélisation

L'expérience HOESY, menée en RMN, permet de sonder la proximité de deux entités : le proton et le lithium (Ch3-III-6-e).

Toutes les distances Li-H ont été mesurées pour chaque proton de chacune des molécules. La distance minimale Li-H pour les protons situés sur le carbone en α du sulfate est de 3,2 Å. Le nombre de protons se situant à une distance inférieure à 3,2 Å a été comptabilisé (tableau 55).

		Nombre de H « loin » du lithium $d \geq 3,2 \text{ \AA}$	Nombre de H « proche » du lithium $d < 3,2 \text{ \AA}$
CH ₃ (OCH ₂ CH ₂) ₃ OSO ₃ Li	H sur le C en α	2	0
	H sur le C méthyl	2	1
	H sur les autres C	8	2
CH ₃ (OCH ₂ CH ₂) ₄ OSO ₃ Li	H sur le C en α	2	0
	H sur le C méthyl	2	1
	H sur les autres C	11	3
CH ₃ (OCH ₂ CH ₂) ₅ OSO ₃ Li	H sur le C en α	2	0
	H sur le C méthyl	3	0
	H sur les autres C	13	5
CH ₃ (OCH ₂ CH ₂) ₇ OSO ₃ Li	H sur le C en α	2	0
	H sur le C méthyl	3	0
	H sur les autres C	22	4
CH ₃ (OCH ₂ CH ₂) ₉ OSO ₃ Li	H sur le C en α	2	0
	H sur le C méthyl	3	0
	H sur les autres C	29	5

Tableau 55 : Répartition des protons pour différentes tailles de l'anion.

Pour les sels ayant 3 et 4 motifs éthers, les protons se situant à une distance de moins de 3,2 Å du lithium sont ceux situés sur le carbone du groupe méthyl et ceux situés sur les carbones des fonctions oxyéthylènes. Pour les sels ayant plus de 5 motifs éthers, les protons les plus proches du cation lithium sont sur les carbones des motifs autre que le carbone en α du sulfate : la chaîne oxyéthylène forme une sorte d'hélice pour la géométrie étudiée, le lithium est logé dans la première hélice formée par le sulfate et trois motifs oxyéthylènes.

Les protons les plus proches du lithium sont donc situés soit sur le méthyl soit sur un carbone de la chaîne oxyéthylène autre que le carbone en α du sulfate. Le même phénomène est observé en expérience HOESY par RMN (Ch3-III-6-e). Cependant la modélisation ne prend en compte qu'une seule géométrie d'une seule molécule. L'expérience HOESY a été effectuée à 70°C, l'énergie apportée par l'agitation thermique est assez importante pour

permettre aux molécules de changer de géométrie. La géométrie réelle et l'agencement des molécules ne sont donc sûrement pas celles déterminées par modélisation. La RMN a permis de montrer que le lithium était proche des protons d'un groupe méthyl mais elle ne permet pas de dire s'il s'agit des protons de la molécule dont provient le lithium. Pour la modélisation, une seule molécule étant étudiée, le lithium est proche des protons de la même molécule.

Ch3-IX-7 / Bilan

La modélisation DFT a été utilisée en première approche pour déterminer une géométrie possible des sels d'oligoéther sulfate. Les structures modélisées correspondent à celles déterminées expérimentalement. Les propriétés physico-chimiques ont été reliées aux données calculées.

Ch3-X / Conclusion

Le travail présenté dans ce chapitre a porté sur la synthèse, la caractérisation de sels d'oligoéther sulfate de lithium, à l'étude de ces sels dans différents électrolytes. Les expériences effectuées (RX, modélisation DFT, RMN) ont montré que les atomes d'oxygène de la chaîne oligoéther solvotent le cation lithium. Le sel est partiellement dissocié lorsqu'il est seul. Cette dissociation augmente lorsqu'un solvant est utilisé. Cependant, les dissociations déterminées et les conductivités mesurées sont faibles par rapport à un électrolyte POE+LiTFSI.

L'utilisation d'électrolytes polymères mixtes permet de combiner les avantages et inconvénients de deux sels de lithium différents. Des électrolytes polymères ayant des conductivités et un nombre de transport cationique élevés peuvent ainsi être obtenus.

Des tests en cyclage d'accumulateur de ces électrolytes ont été commencés mais restent à être complétés pour valider les résultats obtenus.

Ch4 : Synthèse et caractérisation d'un polyélectrolyte à fonction ionique éther sulfate de lithium

Les sels d'oligoéther sulfate de lithium présentent un intérêt certain comme sels non-toxiques, recyclables et peu coûteux pour électrolyte. Le caractère d'oligomère de l'anion permet un effet tampon sur la mobilité, la rigidité imposée par la partie ionique (sulfate) étant compensée par la plastification apportée simultanément par la partie oligoéther. D'autre part, une réduction notable du nombre de transport anionique a été caractérisée mais une conductivité purement cationique ne peut être obtenue. Nous avons donc étudié la fixation de la fonction sulfate sur un polymère de haute masse molaire dans le but d'immobiliser totalement l'anion.

Ch4-I / Synthèse

A partir d'un copolymère commercial statistique poly(oxyéthylène-co-épychlorhydrine) (90/10 en mole), plusieurs polyélectrolytes ont été synthétisés. Différentes étapes de modification chimique ont été nécessaires.

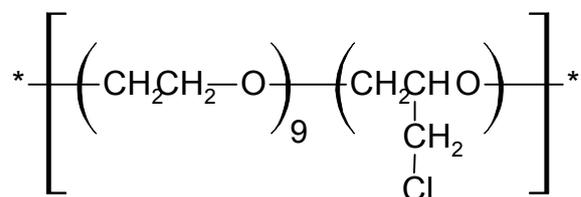


Figure 82 : Polymère initial : poly(oxyéthylène-co-épychlorhydrine), P(OE/ECl)

Ch4-I-1 / Modification chimique

Ch4-I-1-a / Transformation des fonctions chlores

Les fonctions chlores ont été transformées en fonctions alcools OH en suivant le protocole décrit par Cohen [Coh 75]. Le procédé consiste à faire réagir le copolymère P(OE/ECl) avec l'acétate de potassium dans le méthoxy-éthoxyéthanol. Le copolymère est dissous dans le solvant à 100°C sous un balayage d'argon. L'acétate de potassium est ajouté en excès (3 fois par rapport à la stoechiométrie) dans le mélange qui est porté à 175°C et maintenu à cette température pendant 6 heures. Après retour à température ambiante, le copolymère est précipité dans l'éther et séché sous vide pendant 12 heures à 40°C.

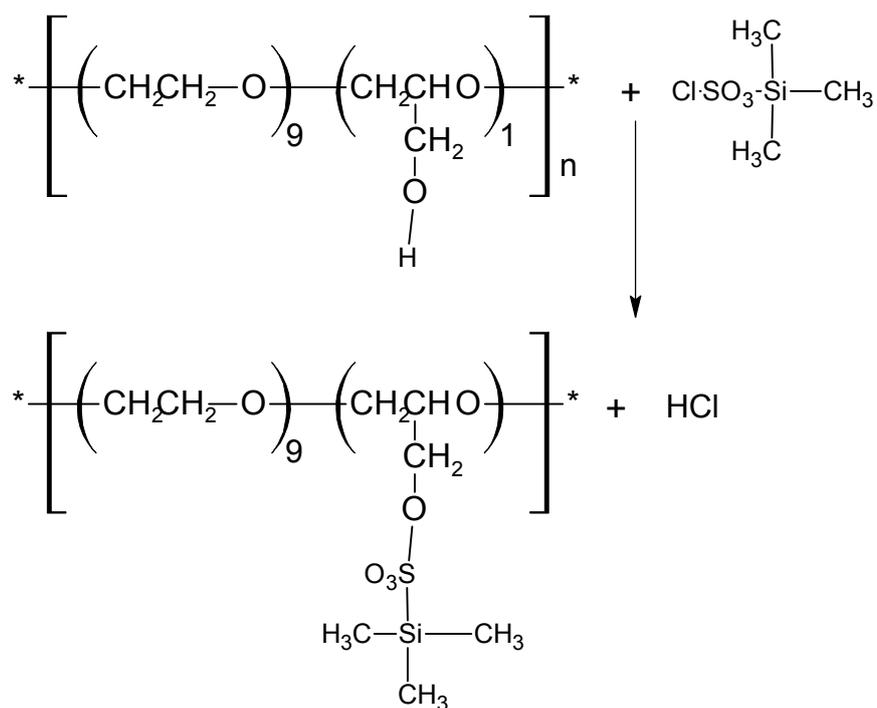


Figure 85 : Sulfatation des fonctions alcools

Pour cette étape, le chlorosulfonate de triméthylsilyle est préféré à l'acide chlorosulfonique car ce dernier entraîne des coupures de chaînes importantes qui ont été caractérisées par spectroscopie Maldi-Toff. La résine Amberlist 21® utilisée est une résine basique permettant la capture de l'acide formé et limitant ainsi les coupures de chaînes.

Le solvant est éliminé sous vide à l'évaporateur rotatif, le résidu est repris dans un mélange eau/éthanol (100/20), la solution obtenue est neutralisée par addition d'une solution aqueuse de LiOH à 1 mol/L (Figure 85).

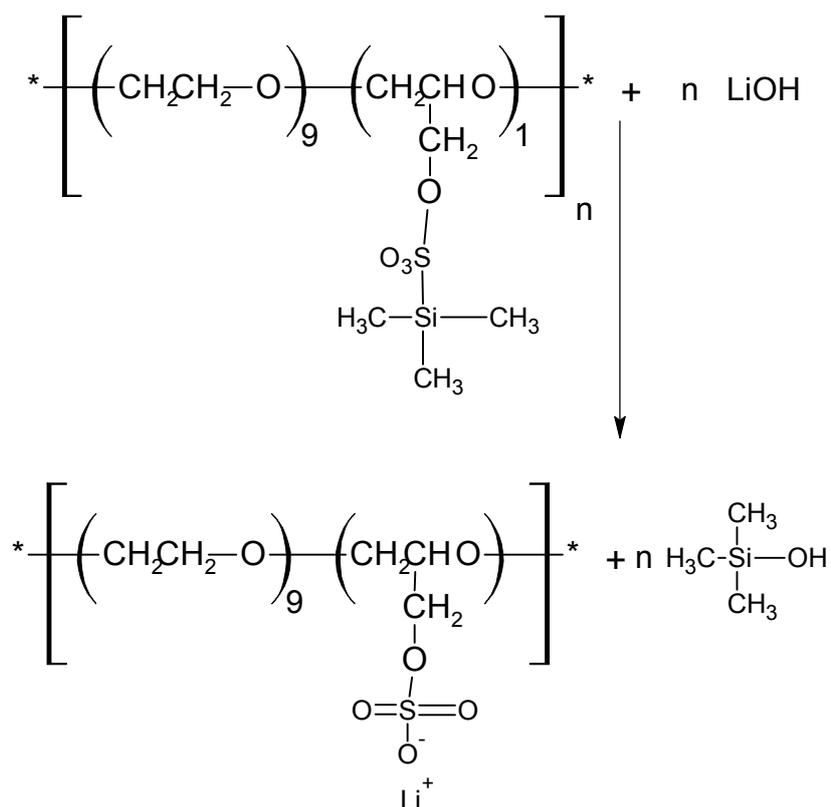


Figure 86 : Réaction de lithiation

L'eau est éliminée, le résidu est repris à l'acétonitrile et la solution obtenue est centrifugée, puis filtrée plusieurs fois sur des filtres en PVDF de porosité décroissante jusqu'à l'obtention d'une solution limpide. Le copolymère ainsi obtenu est alors précipité dans l'éther. Ces deux étapes sont nécessaires pour éliminer l'excès d'hydroxyde de lithium utilisé et l'hydroxyde de triméthylsilyle formé lors de la réaction de lithiation. Le copolymère est alors séché sous vide dans une cellule Büchi à 40°C, et finalement entreposé en boîte à gant sous argon.

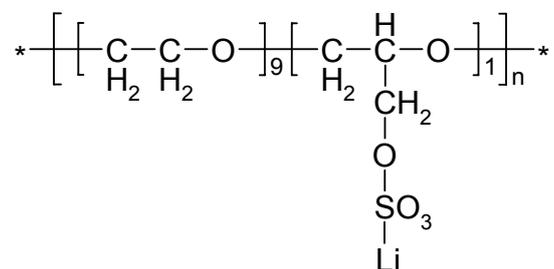


Figure 87 : Copolymère final P(OE/SLi) (10) O/Li=10

Des concentrations variées en fonctions sulfate peuvent être obtenues en utilisant le chlorosulfonate de triméthylsilyle en sous stoechiométrie.

Sur le tableau 56 sont répertoriés les différents copolymères synthétisés, %Li correspond au pourcentage de fonctions alcool transformées en fonction sulfate de lithium.

Copolymère		Amberlyst 21	(CH ₃) ₃ SiSO ₃ Cl	Copolymère final	
Masse (g)	n _{OH} (mol)	Masse (g)	Volume (mL)	%Li	formule
3,63	7,71 10 ⁻³	1,93	1,25	100	P(OE/SLi) (10)
3,32	7,05 10 ⁻³	1,76	0,92	85	P(OE/SLi) (12)
3,28	6,99 10 ⁻³	1,75	0,57	50	P(OE/SLi) (20)
2,32	4,92 10 ⁻³	1,23	0,27	33	P(OE/SLi) (30)
2,62	5,56 10 ⁻³	1,39	0,21	25	P(OE/SLi) (40)

Tableau 56 : Réactifs utilisés lors de la synthèse des polyélectrolytes

Les formules semi-développées des différents copolymères obtenus sont données ci-après.

$* \left[\left[\begin{array}{c} \text{C} - \text{C} - \text{O} \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \end{array} \right]_{900} \left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} - \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{SO}_3 \\ \\ \text{Li} \end{array} \right]_{85} \left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} - \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_{15} \right]_n *$ <p>P(OE/SLi) (12) O/Li=12</p>	$* \left[\left[\begin{array}{c} \text{C} - \text{C} - \text{O} \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \end{array} \right]_{18} \left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} - \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{SO}_3 \\ \\ \text{Li} \end{array} \right]_{1} \left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} - \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_{1} \right]_n *$ <p>P(OE/SLi) (20) O/Li=20</p>
$* \left[\left[\begin{array}{c} \text{C} - \text{C} - \text{O} \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \end{array} \right]_{27} \left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} - \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{SO}_3 \\ \\ \text{Li} \end{array} \right]_{1} \left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} - \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_{2} \right]_n *$ <p>P(OE/SLi) (30) O/Li=30</p>	$* \left[\left[\begin{array}{c} \text{C} - \text{C} - \text{O} \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \end{array} \right]_{36} \left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} - \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{SO}_3 \\ \\ \text{Li} \end{array} \right]_{1} \left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} - \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array} \right]_{3} \right]_n *$ <p>P(OE/SLi) (40) O/Li=40</p>

Tableau 57 : Polyélectrolytes synthétisés

Ch4-I-2 / Caractérisations

Pour s'assurer du bon déroulement de la synthèse, les différents copolymères ont été analysés par analyse élémentaire. Les différents polymères synthétisés n'ont pu être caractérisés correctement par RMN: les protons des différentes fonctions n'ont pas un déplacement chimique suffisamment différent pour être exploité. Des échantillons ont été donnés pour une analyse élémentaire au service central d'analyse de Vernaison.

		C	H	O	S	Li	Cl	K	Si
P(OE/ECl)	%Théorique	52	8	33	/	/	7	/	/
	%Mesuré	51	8	34	n.m.	n.m.	7	n.m.	n.m.
P(OE/OH)	%Théorique	54	9	38	/	/	/	/	/
	%Mesuré	41	9	36	n.m.	n.m.	4	9	n.m.
P(OE/SLi) (10)	%Théorique	45	7	40	6	1	/	/	/
	%Mesuré	46	8	40	4	0,8	0,2	1	200ppm

Tableau 58 : Résultats d'analyse élémentaire des copolymères, n.m.=non mesuré

Le résultat du dosage de l'oxygène est donné à titre indicatif en présence de potassium ou de lithium.

Lors de la première étape de modification chimique, il reste 4% de chlore dans le copolymère. Cependant, dans le copolymère final P(OE/SLi) (10), il ne reste plus que 0,2% de chlore: la quantité de chlore élevée dans le P(OE/OH) est sûrement due à des impuretés comme le chlorure de potassium. Il reste également 1% de potassium dans le copolymère final : une seule précipitation du matériau n'est pas suffisante pour le purifier (par la suite plusieurs précipitations ont été effectuées en utilisant l'éthanol comme solvant et l'éther comme non solvant pour éliminer du mieux possible ces impuretés).

Les pourcentages massiques obtenus pour les éléments soufre, lithium et silicium montrent que les réactions d'estérification et de lithiation sont totales. Les purifications permettent d'éliminer efficacement le $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ formé qui existe aussi probablement sous forme d'héxaméthylidisiloxane $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$.

Les deux étapes de modification chimique des fonctions chlores ont été réalisées sur le copolymère poly(oxyéthylène-co-épychlorhydrine) P(OE/ECl) mais aussi sur la polyépychlorhydrine PECl pour donner le polyglycidol POH puis le polyglycidol sulfate de lithium PSLi. Une analyse élémentaire a aussi été effectuée sur ces matériaux. Le rendement de transformation des fonctions chlores en fonctions sulfate de lithium est supérieur à 90%.

Ch4-I-3 / Détermination des masses molaires par diffusion de la lumière

Les masses molaires des copolymères ont été mesurées par diffusion de la lumière (Ch5-II-3-b). Les variations d'indices de réfraction en fonction de la concentration (dn/dC) des copolymères n'ayant pu être déterminées, le logiciel de traitement utilise alors un dn/dC

estimé à partir de la quantité de matière injectée, en supposant que la quantité injectée est la quantité analysée. De ce fait, les masses molaires déterminées peuvent être entachées d'erreur. Le solvant utilisé est identique pour tous les copolymères : DMF LiI 0,1 mol/L, ce sel a été ajouté pour écranter la dissociation des fonctions ioniques de l'ionomère.

	P(OE/ECl)	P(OE/OH)	P(OE/SLi) (10)
\overline{M}_w	420000	220000	51000
\overline{M}_n	110000	110000	26000
I	4	2	2

Tableau 59 : Masses molaires des copolymères

Le copolymère de départ présente une masse molaire moyenne avec une forte polymolécularité (I=4). Les modifications chimiques réalisées entraînent une nette diminution des masses molaires. La variation des masses molaires est surtout notable dans l'étape de sulfatation. L'utilisation de chlorosulfonate de triméthylsilyle et de résine Amberlist 21® n'empêchent pas les coupures de chaînes cependant celles-ci sont moins importantes qu'avec l'acide chlorosulfonique (masses molaires obtenues plus faibles). Il suffit de très peu de réactions de scission pour diminuer de manière notable les masses molaires. Le copolymère modifié a cependant des masses molaires suffisantes pour être utilisé comme électrolyte polymère seul, réticulé ou non, ou dissous dans un polymère de plus haute masse molaire.

Ch4-II / Propriétés physico-chimiques

Ch4-II-1 / Températures caractéristiques des copolymères

Matériau	O/Li	O/OH	T _g (°C)	T _g (°C) (trempe)	T _f (°C)	ΔH _{fusion} (J/g)
P(OE/ECl)	/	/	-60	-61	37	44
P(OE/OH)	/	10	-55	-55	39	47
P(OE/SLi) (10)	10	/	-21	-34	44	47
P(OE/SLi) (12)	12	67	-31	-31	37	40
P(OE/SLi) (20)	20	20	-38	-50	42	53
P(OE/SLi) (30)	30	15	-37	-53	43	76
P(OE/SLi) (40)	40	13	-45	-55	38	33

Tableau 60 : Températures caractéristiques des copolymères

La température de transition vitreuse du copolymère initial P(OE/ECl) est de -60°C, elle est proche de celle d'un POE de haute masse molaire. Une fois les fonctions chlore transformées en fonctions alcool, la température de transition vitreuse du copolymère P(OE/OH) est de -

55°C. Les interactions hydrogènes de notre copolymère étant faibles, la température de transition vitreuse augmente peu.

En revanche lorsque le copolymère est entièrement transformé en polyélectrolyte, P(OE/SLi) (10), la température de transition vitreuse augmente fortement: -34°C. Le greffage d'une fonction ionique augmente la température de transition vitreuse, ce phénomène a aussi été observé dans le cas des oligomères et est lié aux interactions lithium/fonction éther. Lorsque la concentration en fonction ionique diminue, la température de transition vitreuse diminue.

La température de fusion des différents copolymères est proche de 40°C et elle semble indépendante des modifications chimiques réalisées. L'enthalpie de fusion est faible comparée à celle d'un POE de haute masse: les copolymères sont peu cristallins.

Ch4-II-2 / Stabilité thermique

Ch4-II-2-a / Dégradation thermique du P(OE/ECl)

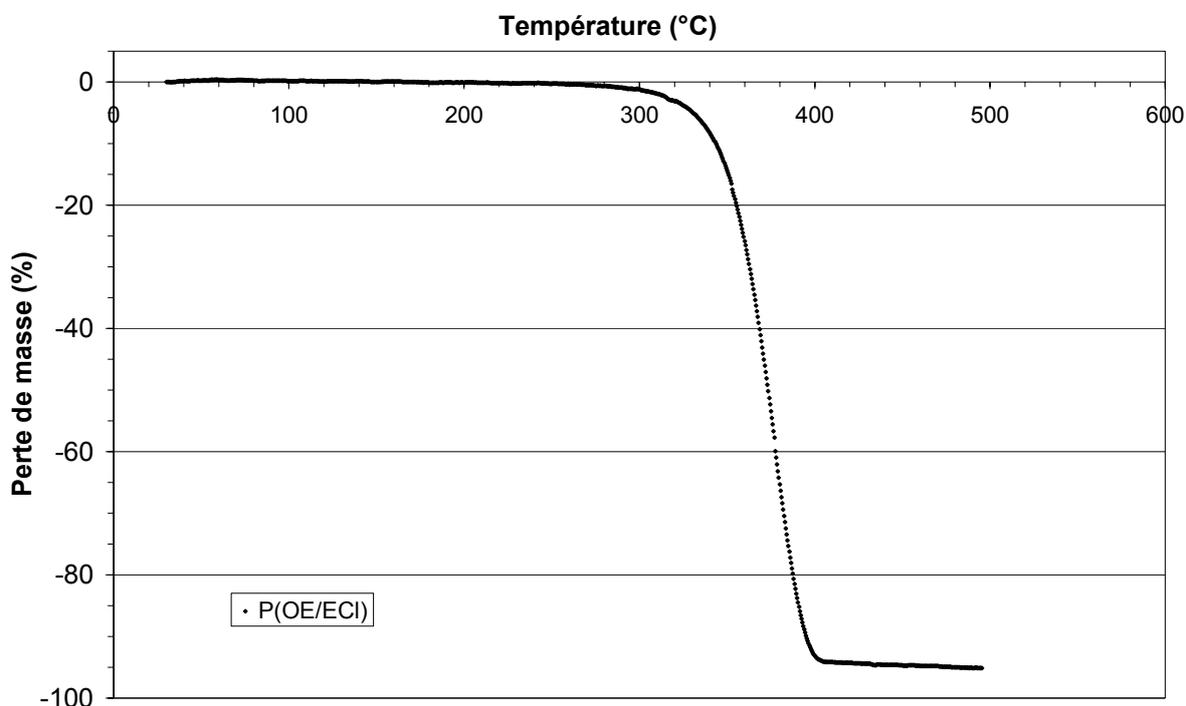


Figure 88 : Dégradation thermique du poly(oxyéthylène-co-épychlorhydrine) P(OE/ECl), vitesse de chauffe $v=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sous hélium

La dégradation thermique, associée à une perte de masse, du P(OE/ECl) sous hélium commence à 300°C (325°C pour le POE), elle conduit à une perte de masse de 95% à 450°C. Le copolymère poly(oxyéthylène-co-épychlorhydrine) se décompose majoritairement en produits volatils. L'incorporation d'une fonction chlore diminue légèrement la température de début de dégradation par rapport au POE. Comme pour le POE, la dégradation thermique du P(OE/Cl) sous air reconstitué devrait commencer au dessous de 300°C.

Ch4-II-2-b / Dégradation thermique des polyélectrolytes

Lors de l'étape de lithiation (figure 85), le polyélectrolyte synthétisé devient conducteur ionique au cation lithium. En suivant le même protocole, en remplaçant l'hydroxyde de lithium par l'hydroxyde d'alcalin voulu, des polyélectrolytes conducteurs au cation sodium P(OE/SNa) et césium P(OE/SCs) peuvent être synthétisés.

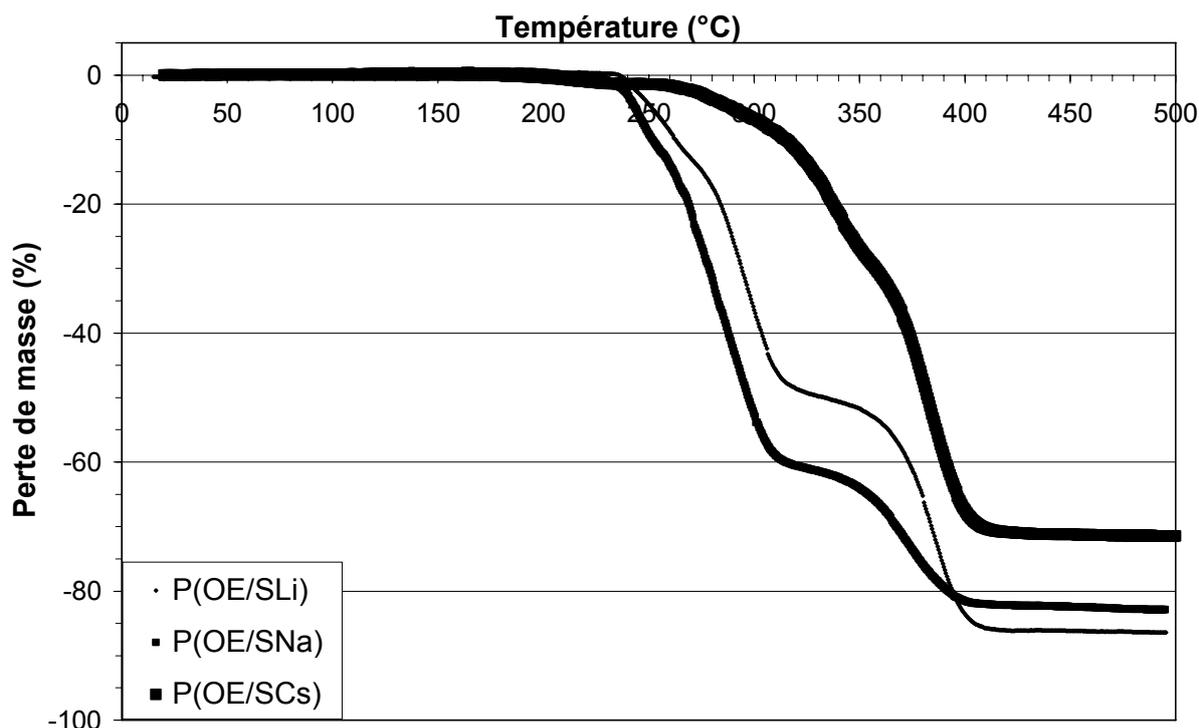


Figure 89 : Dégradation thermique des polyélectrolytes, vitesse de chauffe $v=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sous hélium

Contrairement au copolymère initial, le mécanisme de dégradation thermique des différents polyélectrolytes est complexe et s'effectue en plusieurs étapes. La nature du cation alcalin influence la température initiale de perte de masse et semble aussi affecter le mécanisme de dégradation.

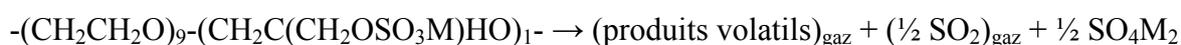
Le P(OE/SLi) commence à perdre du masse à 230°C et conduit à une perte de masse de 86% à 450°C . La dégradation débute légèrement plus tôt pour le P(OE/SNa) et le P(OE/SCs) à une température de respectivement 220°C et 195°C et conduit à une perte de masse totale respectivement de 82% et de 71% à 450°C . Au niveau de la stabilité thermique, l'effet inverse est observé dans le cas des sels oligomères POEMSLi350 (Ch3-II-2d), la dégradation thermique des polyélectrolytes est complexe et dépend à la fois de la chaîne polymère et de la fonction sulfate greffée. Van Krevelen [Van 97] a déterminé une relation entre la structure chimique d'un polymère et sa température initiale de décomposition (T_d).

$$0,9MT_d = \sum_i N_i Y_{d,i}$$

Avec M la masse molaire du motif de répétition du polymère, $Y_{d,i}$ les fonctions molaires de dégradation thermique de chaque groupe constitutif du motif de répétition du polymère, N_i le nombre de ces groupes. Dans le cas de nos polyélectrolytes, si le cation alcalin est totalement dissocié, aucune énergie thermique n'est utilisée pour couper la liaison oxygène-cation alcalin. Dans ce cas, les polyélectrolytes ayant la même structure ont des fonctions molaires de dégradation thermique $Y_{d,i}$ identiques. Par exemple, Van Krevelen [Van 97] a déterminé pour le polystyrène et le poly(α -méthyl styrène) une fonction molaire calculée de dégradation de 66 K.kg/mol, la masse molaire de leurs motifs de répétition est de 104 g/mol et 118 g/mol, respectivement, ce qui implique, d'après la relation de Van Krevelen des températures de dégradation différentes, ce qui est observé expérimentalement avec 364°C et 286°C, respectivement. D'après ce modèle, les polyélectrolytes ayant une masse molaire plus élevée (dans l'ordre P(OE/SCs), P(OE/SNa) et P(OE/SLi)) doivent se dégrader thermiquement pour des températures plus basses ce qui est observé expérimentalement. Le produit MT_d déterminé à partir des valeurs expérimentales de température de dégradation des copolymères est, respectivement, de 133, 126 et 128 K.kg/mol et est quasi constant. Ce qui semble indiquer l'effet prépondérant de la différence de masse molaire sur l'évolution de la température de dégradation.

Le pourcentage de perte de masse est moins important pour le P(OE/SCs) que pour le P(OE/SNa) et P(OE/SLi). Les produits volatils sont dus aux chaînes oxyéthylènes du polyélectrolyte. Les cations alcalins sont présents dans les produits de dégradation non volatils et donc le cation le plus lourd entraîne un pourcentage de perte de masse plus faible.

Si l'on suppose que la réaction globale de dégradation est la suivante :



Le seul produit non volatil restant est le sulfate du cation alcalin.

Ionomère	Masse totale	Masse $\frac{1}{2}\text{SO}_4\text{M}_2$	Perte de masse théorique selon le mécanisme ci-dessus (%)	Perte de masse expérimentale (%)
P(OE/SLi)	556	55	90	86
P(OE/SNa)	572	71	87	82
P(OE/SCs)	682	181	73	71

Tableau 61 : Perte de masse théorique et expérimentale des polyélectrolytes

Le bon accord entre les pertes de masse théoriques et expérimentales laisse penser que le mécanisme proposé est cohérent. Les pertes de masse expérimentales sont moins importantes que les pertes de masse théoriques (3-4% de moins), qui correspond à la perte de masse de 95% obtenue pour le copolymère initial au lieu de 100% pour le mécanisme proposé: une partie des motifs oxyéthylènes ne se dégrade pas sous forme de gaz.

Ch4-II-3 / Réticulation

Ch4-II-3-a / Protocole

Les fonctions alcools résiduelles peuvent être utilisées pour réticuler nos copolymères. La réticulation de ces matériaux permet d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques. La réticulation est effectuée par formation d'un lien uréthane à partir d'un diisocyanate. Comme pour toute polycondensation, l'un des paramètres importants est la stoechiométrie des réactifs: il faut introduire une fonction isocyanate par fonction alcool. La réticulation a lieu par réaction des fonctions alcools OH avec le hexaméthylène diisocyanate (HMDI).

La réaction de réticulation a lieu en boîte à gants, l'eau réagissant avec les fonctions isocyanates. Les réactifs ont été mélangés dans le dichlorométhane, le dilaurate de dibutyl étain a été utilisé comme catalyseur (5% en mol par rapport au nombre de fonction alcool). Un film mince d'environ 100 μm a été obtenu par coulage de la solution, puis évaporation du solvant. La réticulation a lieu pendant 48 heures à température ambiante.

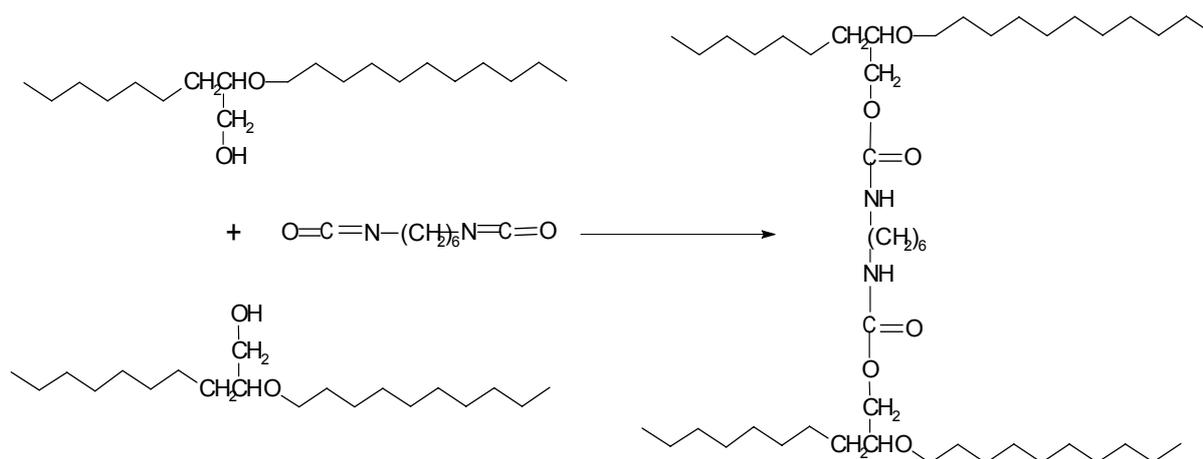


Figure 90 : Formation de liens uréthanes

Ch4-II-3-b / Taux d'insoluble

Le taux d'insoluble des copolymères synthétisé a été déterminé, ces polymères étant devenus en partie insolubles dans le dichlorométhane grâce à la réticulation.

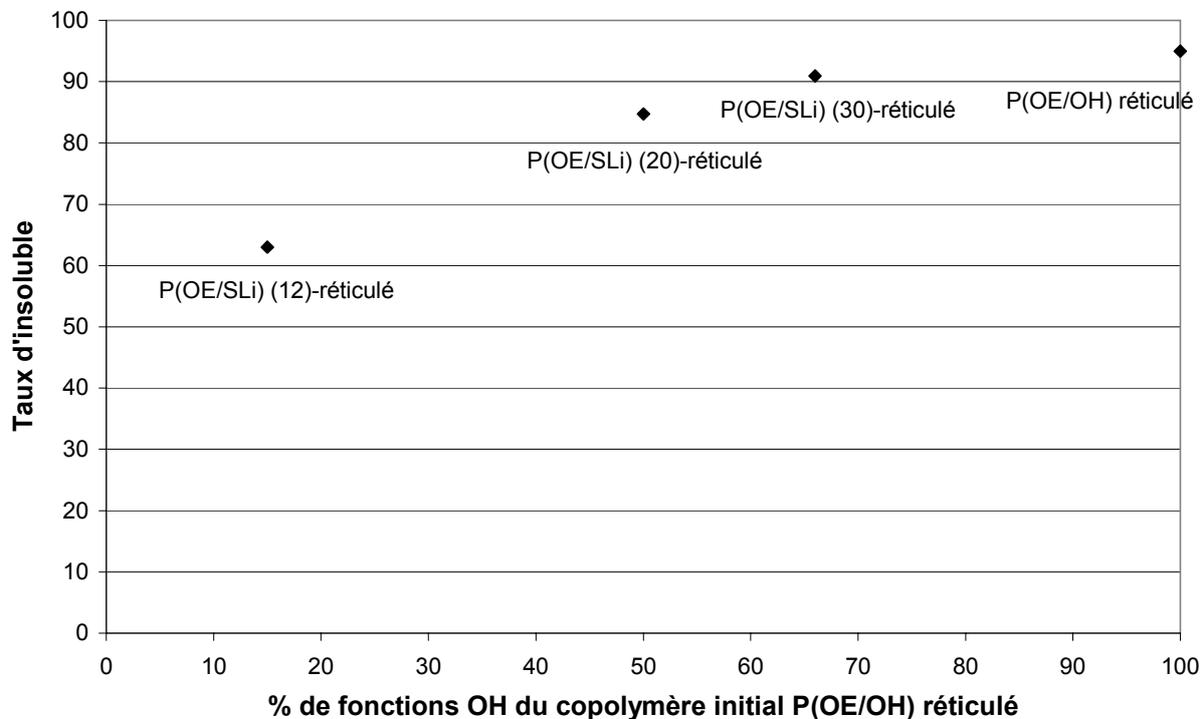


Figure 91 : Taux d'insoluble des copolymères réticulés

Le taux d'insoluble augmente lorsque la quantité de fonctions OH « réticulables » présentes dans le copolymère augmente. La formation d'un réseau tri-dimensionnel est plus efficace pour les copolymères ayant un plus grand nombre de fonctions alcools. En effet, dans ce cas, la probabilité qu'une molécule d'HMDI réagisse avec au moins deux fonctions alcools de chaînes polymères différentes est plus élevée.

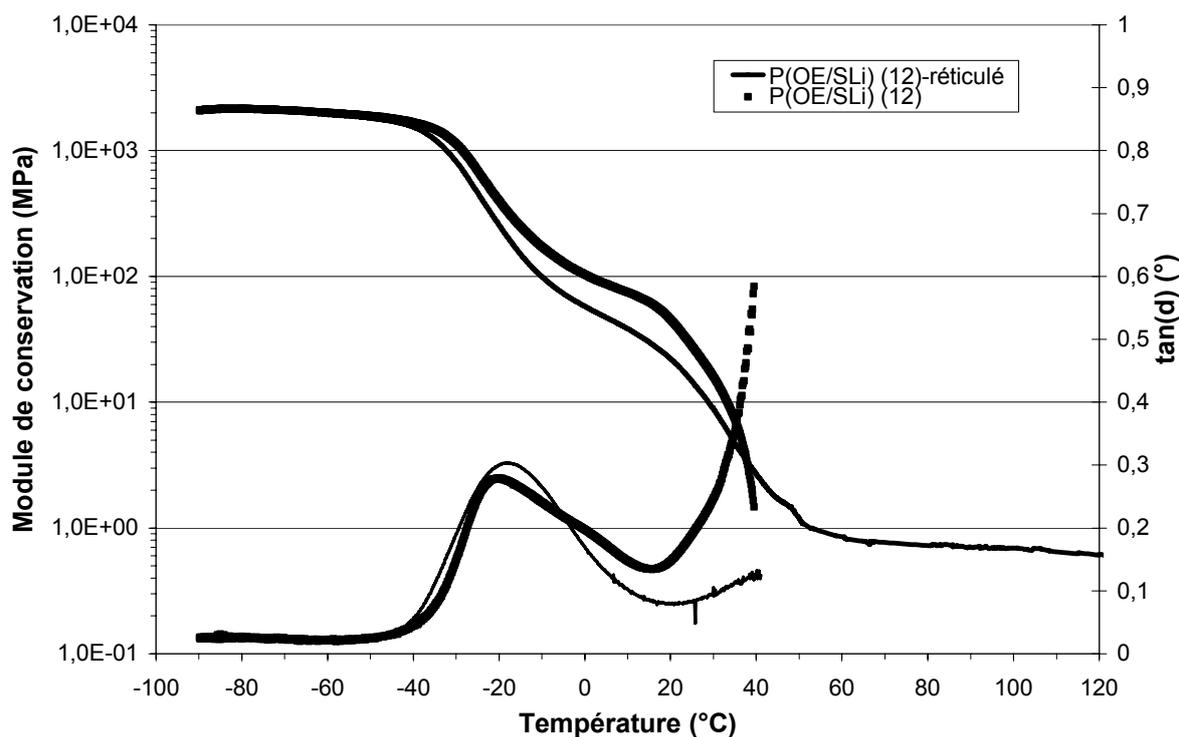
Ch4-II-3-c / Propriétés mécaniques

Figure 92 : Propriétés mécaniques des polyélectrolytes P(OE/SLi) (12) et P(OE/SLi) (12)-réticulé

La température T_{α} associée au phénomène de relaxation inélastique de la transition verre/élastomère du polyélectrolyte P(OE/SLi) (12) est de -21°C , elle est légèrement plus faible que celle du polyélectrolyte réticulé P(OE/SLi) (12)-réticulé: -16°C . La réticulation a provoqué une faible rigidification de la matrice polymère. La réticulation augmente la température de transition vitreuse car elle diminue le degré de liberté du polymère, cette faible élévation est liée au HMDI qui introduit des nœuds de réticulation souples.

Les deux électrolytes étudiés présentent des propriétés mécaniques voisines en dessous de la température de fusion. Le copolymère réticulé présente cependant un module de conservation plus faible du fait de la diminution de cristallinité engendrée par la réticulation. Au dessus de la température de fusion, le copolymère non réticulé n'a plus de propriété mécanique suffisante. Le polymère réticulé présente un module de conservation quasi constant sur une large plage de température : $0,7\text{MPa}$ à 100°C . L'obtention de ce plateau est caractéristique des élastomères réticulés.

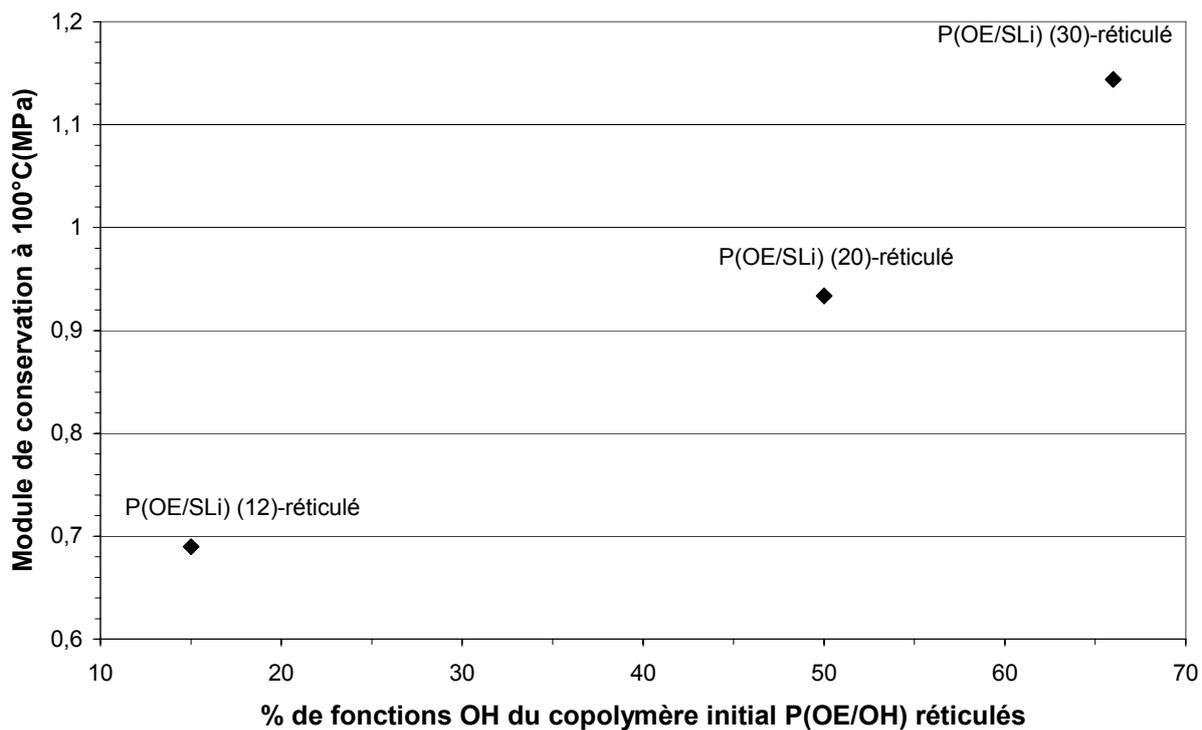


Figure 93 : Propriétés mécaniques à 100°C des polyélectrolytes réticulés

Le module de conservation pris à 100°C augmente avec le nombre de fonctions alcool dans le copolymère. Le réseau polymère formé est plus dense ce qui augmente ses propriétés mécaniques.

Ch4-III / Caractérisations électrochimiques des polyélectrolytes : transport ionique et stabilité

Ch4-III-1 / Conductivité des polyélectrolytes

Ch4-III-1-a / Etude des polyélectrolytes seuls

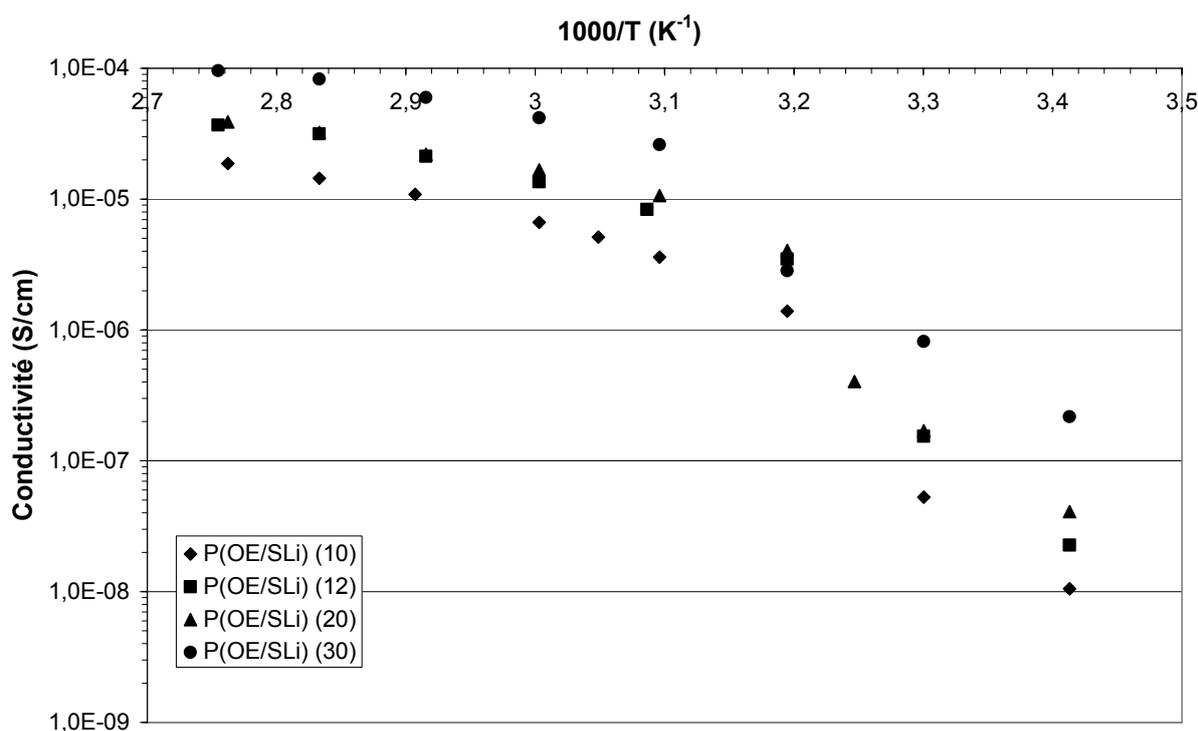


Figure 94 : Variation de la conductivité des polyélectrolytes en fonction de la température

Polyélectrolyte	O/Li	O/OH	Conductivité à 70°C (S/cm)
P(OE/SLi) (10)	10	/	$1,1 \cdot 10^{-5}$
P(OE/SLi) (12)	12	67	$2,1 \cdot 10^{-5}$
P(OE/SLi) (20)	20	20	$2,2 \cdot 10^{-5}$
P(OE/SLi) (30)	30	15	$6,0 \cdot 10^{-5}$

Tableau 62 : Conductivité à 70°C des polyélectrolytes

Les copolymères ayant le moins de fonctions ioniques présentent les meilleures conductivités. Les températures de transition vitreuse étant voisines pour les trois électrolytes les plus dilués, une augmentation de viscosité ne peut pas expliquer la diminution de conductivité observée. La présence de groupes polaires alcools dans les copolymères partiellement sulfatés augmente

sans doute la constante diélectrique du matériau, la mobilité des chaînes, ainsi que le pouvoir de solvation vis à vis de l'anion. Ces effets peuvent expliquer l'augmentation de la conductivité en favorisant la dissociation des fonctions ioniques.

Le sel d'oligoéther sulfate de lithium POEMSLi550 (O/Li=12) a une conductivité de $5 \cdot 10^{-5}$ S/cm à 70°C et une température de transition vitreuse de -59°C, le POEDSLi1000 (O/Li=11) a une conductivité de $6 \cdot 10^{-5}$ S/cm à 70°C et une température de transition vitreuse de -58°C. Le polyélectrolyte P(OE/SLi) (10) a une conductivité de $1,1 \cdot 10^{-5}$ S/cm à 70°C pour une concentration O/Li=10 équivalente aux sels précédents et une température de transition vitreuse de -34°C. Sa conductivité est inférieure à celle des sels d'oligoéther sulfate pour une même concentration ionique. Cette diminution est à associer à la masse molaire notable du polyélectrolyte par rapport aux oligomères. La viscosité du milieu est fortement augmentée (nette augmentation de la température de transition vitreuse), et impose cette chute de conductivité.

Ch4-III-1-b / Influence de l'ajout de PEGDM500

Le polyéthylène glycol diméthyléther de masse molaire 500 g/mol (PEGDM500) a été utilisé comme plastifiant dans le but d'augmenter la mobilité et donc la conductivité des polyélectrolytes. Une quantité de 10% en masse de PEGDM500 a été ajoutée aux polyélectrolytes.

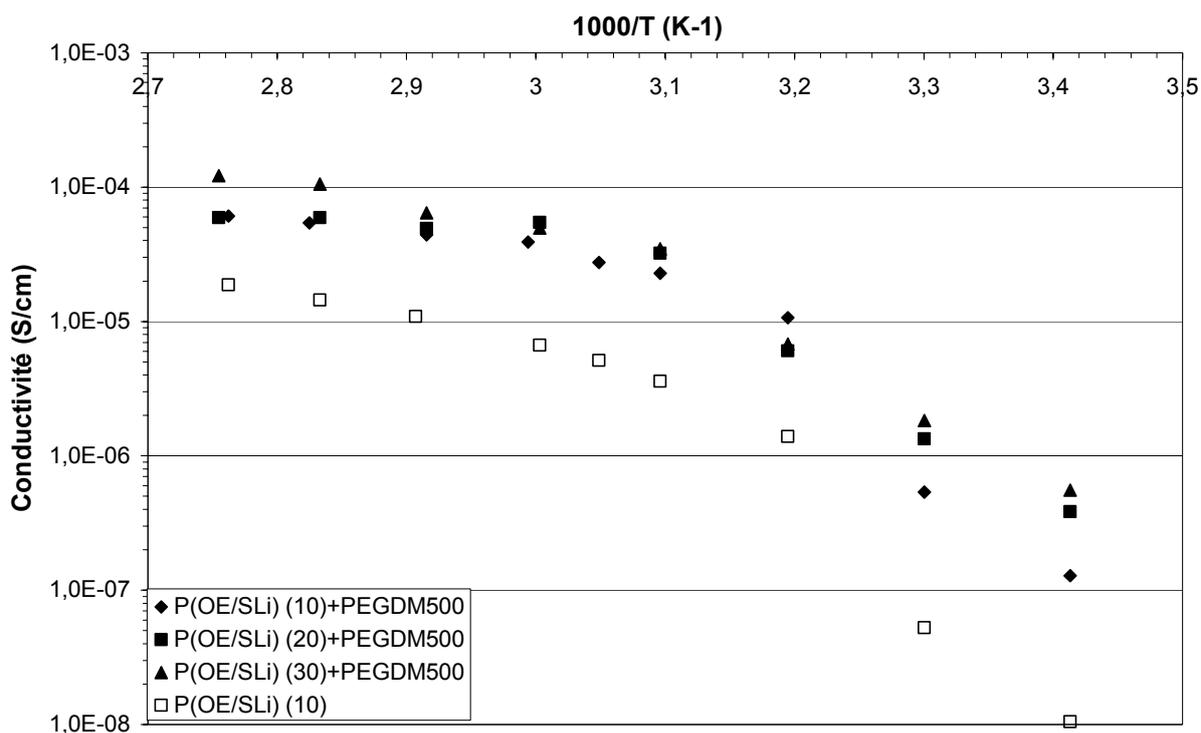


Tableau 63 : Evolution des conductivités des polyélectrolytes plastifiés par le PEGDM500

L'ajout de 10% en masse de PEGDM500 au polyélectrolyte P(OE/SLi) (10) augmente d'un facteur 4 sa conductivité: à 70°C, la conductivité augmente de $1,1 \cdot 10^{-5}$ S/cm à $4,4 \cdot 10^{-5}$ S/cm. Pour le P(OE/SLi) (20) et le P(OE/SLi) (30) l'augmentation est plus faible.

L'incorporation de PEGDM500 entraîne une diminution de la concentration en sel et une diminution de viscosité du milieu par addition de faibles masses. L'amélioration de conductivité est surtout sensible pour le P(OE/SLi) (10), le plus concentré en fonctions ioniques qui voit sa température de transition vitreuse diminuée de 8°C par addition de PEGDM500. L'effet de dilution est peu pénalisant au vu de sa forte concentration en sel. Pour le P(OE/SLi) (20) et le P(OE/SLi) (30), la diminution de viscosité est contrebalancée par l'effet de dilution d'où un gain modéré en conductivité.

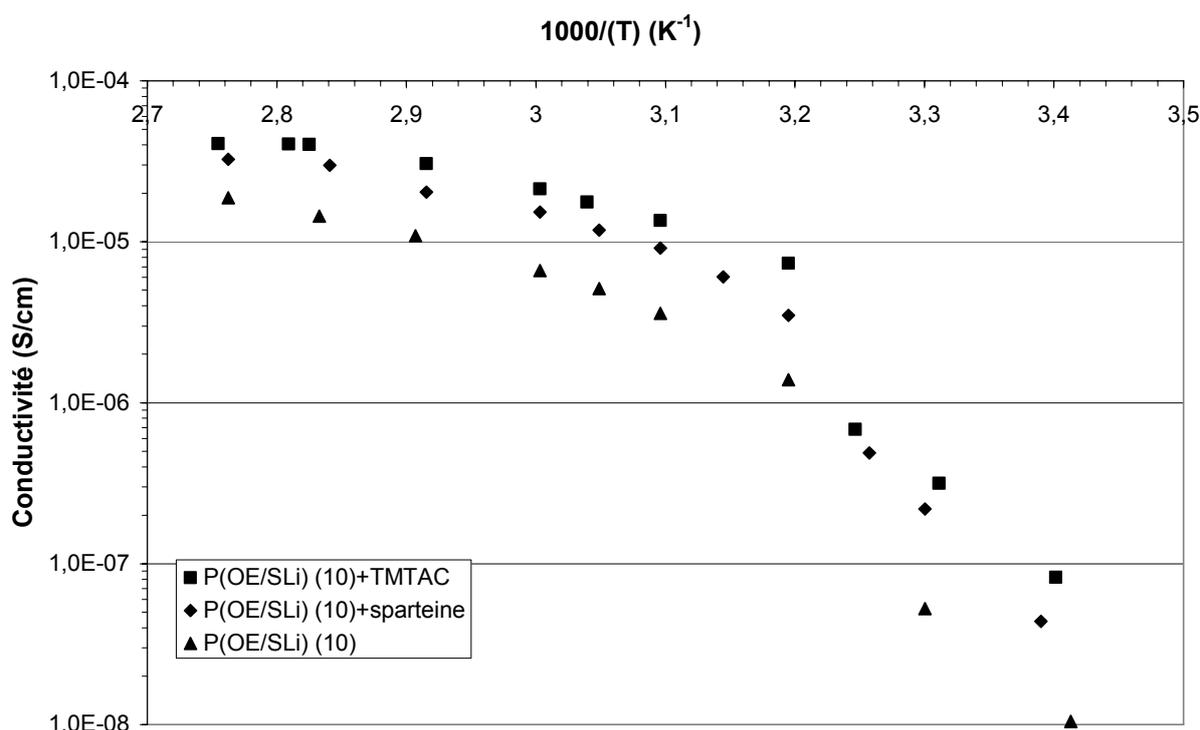
Ch4-III-1-c / Influence de l'addition d'un complexant sur la conductivité

Figure 95 : Evolution de la conductivité du polyélectrolyte P(OE/SLi) (10) en fonction du complexant ajouté et de la température

L'addition de complexant vis-à-vis du cation lithium peut permettre d'augmenter la dissociation d'un sel de lithium. Le 1,4,8,11-tétraméthyl-1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane (TMTAC) est un bon complexant du lithium, il a été utilisé en polymérisation anionique afin d'augmenter les vitesses de polymérisation [BAS 00]. La spartéine présente également un bon pouvoir de solvation vis-à-vis des cations.

La spartéine ou le TMTAC sont ajoutés dans un rapport 1/1 avec le nombre de fonctions sulfates de lithium. Ils permettent d'augmenter la conductivité du polyélectrolyte initial. La conductivité du polyélectrolyte est de $2,0 \cdot 10^{-5}$ S/cm avec la spartéine et $3,1 \cdot 10^{-5}$ S/cm avec le TMTAC à 70°C. L'augmentation de conductivité est moins importante qu'avec le PEGDM500, cependant les proportions n'ont pas été optimisées.

L'électrolyte P(OE/SLi) (10)+spartéine a une température de transition vitreuse de -34°C comme le polyélectrolyte P(OE/SLi) (10). L'électrolyte P(OE/SLi) (10)+TMTAC a une température de transition vitreuse plus élevée : -26°C. Les complexants ajoutés ne semblent pas avoir également d'influence sur la température de fusion du polyélectrolyte, avec le

TMTAC, la température de fusion de l'électrolyte est de 42°C, avec la spartéine, elle est de 47°C. Au vue de l'invariance des températures caractéristiques de la matrice polymère, l'incorporation de ces complexants ne semble pas avoir d'effet notable sur les interactions matrice polymère/cation lithium. L'augmentation de conductivité observée peut alors être associée à une meilleure dissociation des fonctions ioniques.

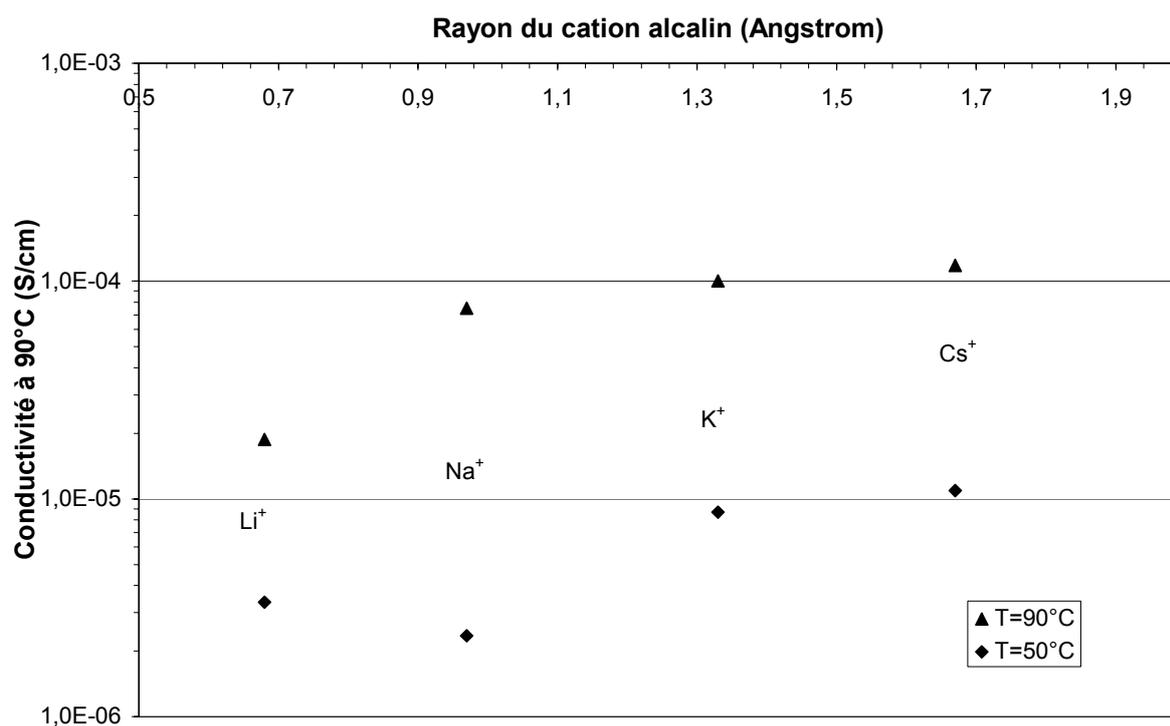
Ch4-III-1-d / Influence du cation alcalin

Figure 96 : Influence du cation alcalin sur la conductivité des P(OE/SM) (10)

Une nette augmentation de conductivité est observée lors de l'augmentation de la taille du cation. Plus la température augmente, plus les écarts de conductivité deviennent importants, ce phénomène avait aussi été observé pour les mélanges POEMS350+EC/DMC. La dissociation du sel est plus importante lorsque le rayon du cation alcalin augmente car sa dureté diminue du fait d'une délocalisation plus importante de la charge. La mobilité du cation augmente également avec sa taille. Les différences de conductivité à 90°C sont cependant un peu plus marquées, avec un facteur 6 entre la conductivité du polyélectrolyte de lithium et du polyélectrolyte de césium contre un facteur 3 à 50°C pour les oligomères POEMS350. Ohno *et al* [Ohn 90] ont étudié des oligomères de poly(carboxy-oligo(oxyethylene)méthacrylate) de métaux alcalins. Des conductivités de $4,3 \cdot 10^{-10}$ S/cm et

$4,8 \cdot 10^{-7}$ S/cm sont mesurées respectivement pour le sel de lithium et césium. Cette variation de plusieurs ordres de grandeur est à associer à la mauvaise dissociation des sels de carboxylate. Sylla a étudié la conductivité d'un réseau polyéther à anion greffé avec différents cations (lithium, sodium et potassium) [Syl 92]. Les écarts en conductivités observés sont marqués, un facteur 20 entre le lithium et le potassium à 85°C. Il note comme pour notre polyélectrolyte un écart plus faible à basse température. La comparaison de nos résultats avec ceux de Sylla, obtenus avec un sel perfluoré sembleraient indiquer une plus forte dissociation du sel de sulfate.

Ch4-III-2 / Influence des fonctions alcools et nitriles

Ch4-III-2-a / Greffage de fonction nitrile

A partir des copolymères P(OE/SLi) présentant des fonctions alcools résiduelles, une fonction autre que ionique peut être incorporée. Du fait de la faible constante diélectrique des polyéthers, il est intéressant d'incorporer au squelette de ces copolymères une fonction à forte constante diélectrique, nous avons choisi la fonction nitrile. L'augmentation de la constante diélectrique devrait améliorer la dissociation du sel. Cette modification chimique s'effectue en deux étapes.

Le copolymère P(OE/SLi) (30) et l'hydroxyde de lithium sont dissous dans un mélange eau/dichlorométhane. Le mélange réactionnel est chauffé à 60 °C pendant 1 heure, puis l'eau est éliminée par distillation azéotropique. Après élimination totale de l'eau, le mélange réactionnel a été refroidi à la température ambiante sous atmosphère d'argon.

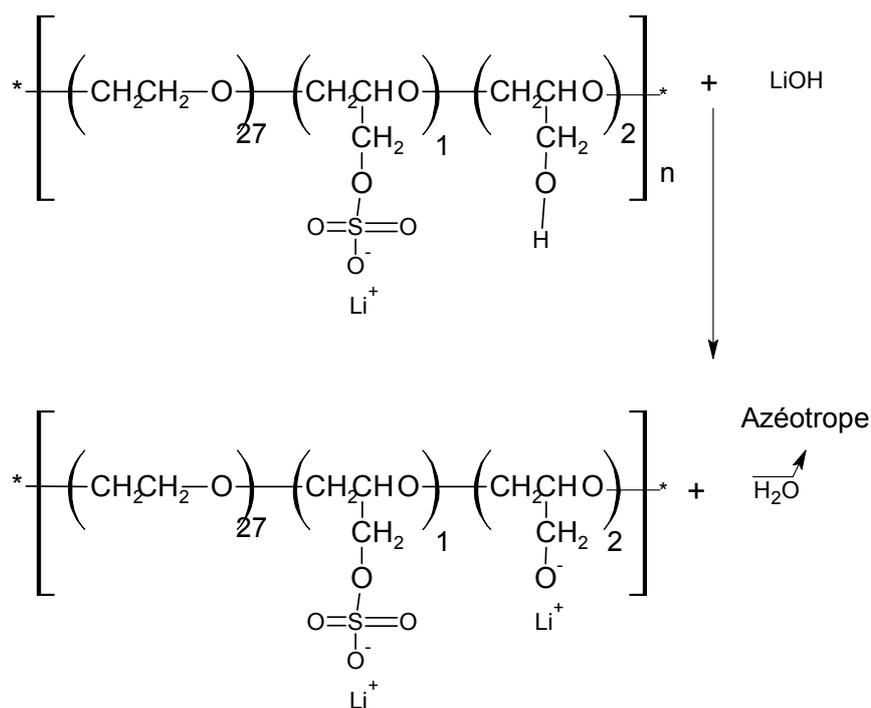


Figure 97 : Première étape de la transformation chimique des fonctions alcools en fonctions nitriles

Le chloroacétonitrile est ajouté, après 30 minutes, le mélange réactionnel est porté à 60°C et maintenu à cette température pendant 24 h.

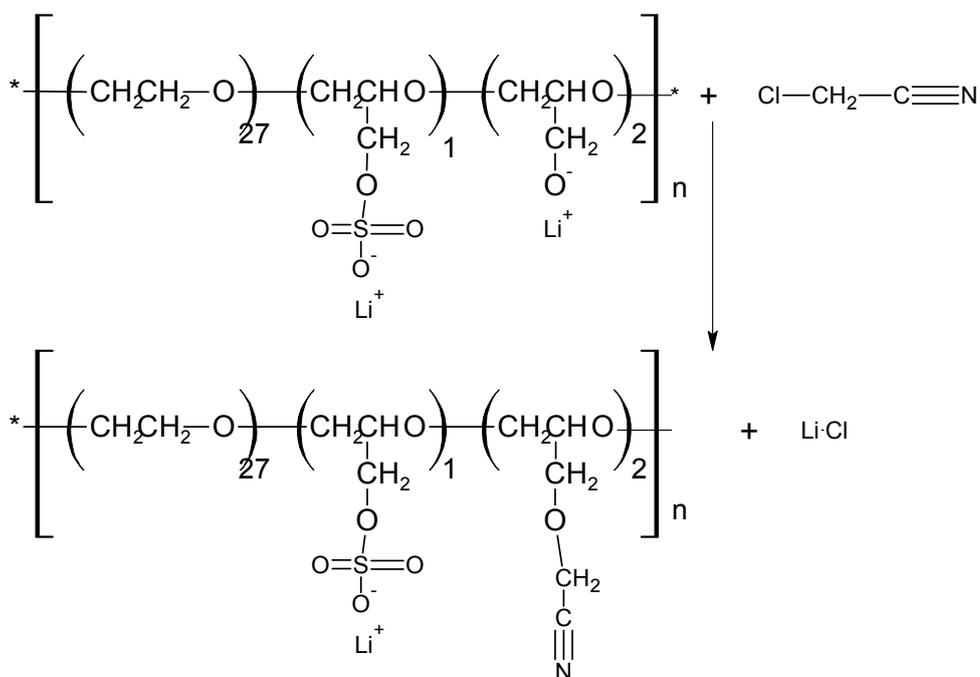


Figure 98 : Deuxième étape de la transformation chimique des fonctions alcools en fonctions nitriles

Après refroidissement, la solution obtenue est centrifugée, puis filtrée plusieurs fois afin d'éliminer le chlorure de lithium formé, le polymère est alors précipité dans l'éther diéthylique. Le copolymère obtenu a été séché sous vide dans une cellule Büchi à 40°C, et finalement entreposé en boîte à gant sous argon. Afin de définir la composition réelle du copolymère P(OE/SLi/CN) une analyse élémentaire a été effectuée.

	C	H	O	S	Li	N
%Théorique	50	8	37	2,2	0,4	1,8
%Mesuré	50	8	39	2,2	0,2	0,3

Tableau 64 : Analyse élémentaire du P(OE/SLi/CN)

D'après le pourcentage massique mesuré de l'azote, seulement 15% des fonctions alcools ont été transformées en fonctions nitriles. Afin de comprendre le mauvais rendement de cette réaction, elle a été effectuée sur une molécule modèle de triéthylène glycol monométhyl éther plus facilement analysable par RMN. Sur cette molécule la réaction est totale, toutes les fonctions alcools ont été remplacées par des fonctions nitriles. La réaction de modification chimique semble être plus difficile sur un polymère, ceci peut sans doute être lié à la viscosité du milieu réactionnel. L'étude de cette modification chimique doit être poursuivie afin d'optimiser les conditions expérimentales.

Le polyélectrolyte obtenu peut être représenté par la formule semi développée suivante :

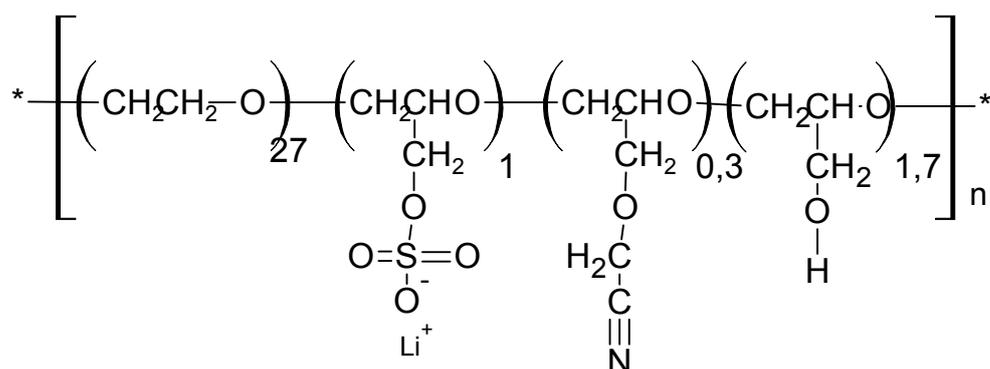


Figure 99 : Polyélectrolyte à fonction sulfate et nitrile, P(OE/SLi/CN)

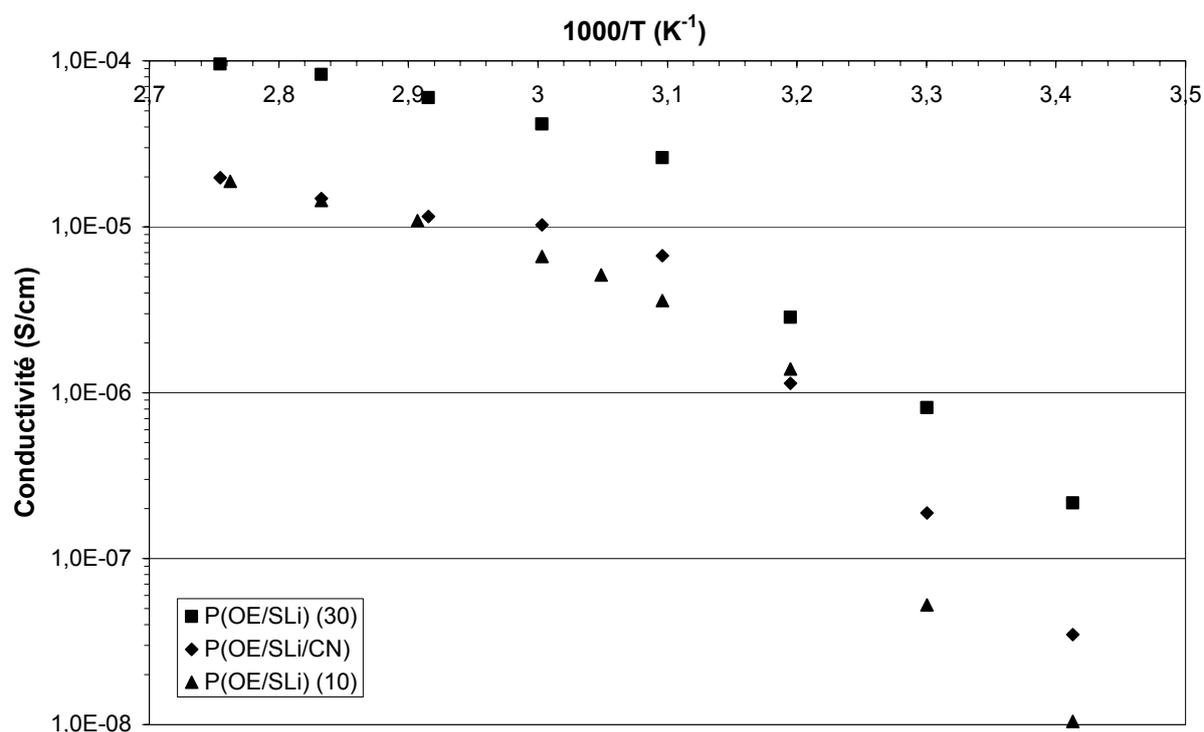
Ch4-III-2-b / Conductivité

Figure 100 : Influence des fonctions alcools et nitriles du polyélectrolyte sur la conductivité en fonction de la température

A 70°C, le P(OE/SLi/CN) a une conductivité de $1,2 \cdot 10^{-5}$ S/cm légèrement supérieure à celle du P(OE/SLi) (10) mais pour une concentration en fonctions ioniques trois fois moins importante. Cette conductivité est cependant inférieure à celle du P(OE/SLi) (30). La substitution d'une partie des fonctions alcool par les fonctions nitrile entraîne une diminution de la conductivité. Pour comprendre l'influence de cette modification chimique sur la solvation du sel, nous avons réalisé une étude en solvants modèles.

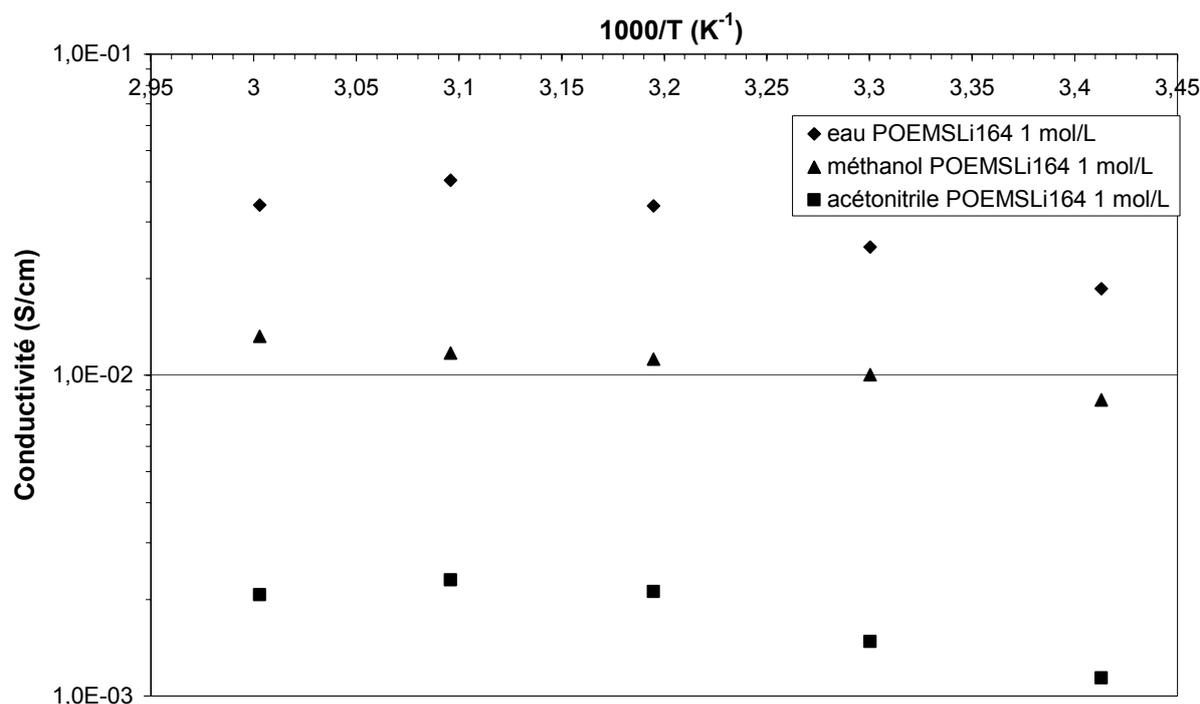


Figure 101 : Conductivité du POEMSLi164 dans différents solvants

A 25°C, l'eau a une viscosité de 0,9 cp, le méthanol de 0,6 cp et l'acétonitrile de 0,4 cp, a priori, l'électrolyte eau+POEMSLi164 1 mol/L serait plus visqueux que l'électrolyte méthanol+POEMSLi164 1 mol/L et acétonitrile+POEMSLi164 1 mol/L. Il faut cependant noter que les interactions ion/solvant peuvent jouer un rôle sur la viscosité des mélanges. Les meilleures conductivités sont obtenues en utilisant l'eau comme solvant, la viscosité n'est donc pas le facteur prédominant pour expliquer les différences de conductivité. L'eau a la plus forte constante diélectrique ($\epsilon_r=78,4$) et le sel POEMSLi164 dissous dans l'eau à 1 mol/L possède les meilleures conductivités. Le méthanol et l'acétonitrile ont des constantes diélectriques proches ($\epsilon_r=32,7$ et $\epsilon_r=37,5$) mais des conductivités 8 fois plus importantes sont obtenues pour le POEMSLi164 dissous dans le méthanol. De plus, l'eau, le méthanol et l'acétonitrile ont des nombres donneurs proches: respectivement 18, 19 et 14 et donc une interaction avec le cation lithium quasi identique. Ces trois solvants ont en revanche des nombres accepteurs différents: respectivement 54,8 41 et 19. Les interactions anion/solvant sont beaucoup plus favorables dans l'eau et le méthanol que dans l'acétonitrile. Les facteurs expliquant l'ordre des conductivités sont d'abord la solvation vis-à-vis des anions puis la constante diélectrique du milieu.

Pour le P(OE/SLi/CN) et le P(OE/SLi) (30), les constantes diélectriques et les nombres accepteurs ne sont pas connus mais leurs valeurs peuvent être prises en première approximation en accord avec celle de l'acétonitrile et du méthanol. La substitution d'une partie des fonctions alcools par des fonctions nitriles entraîne une diminution du pouvoir accepteur du copolymère. Cette moins bonne solvataion des anions peut en partie expliquer la chute de conductivité. De plus, la température de transition vitreuse de -16°C du P(OE/SLi/CN) est beaucoup plus élevée que celle du P(OE/SLi) (30) (-53°C) sans doute à cause des interactions nitrile/nitrile qui augmentent alors la viscosité du polyélectrolyte, évolution néfaste aux propriétés de conduction. Même si un faible nombre de fonctions nitrile a été greffé sur le copolymère, celles-ci influencent fortement les propriétés du matériau.

Ch4-III-3 / Conductivité des polyélectrolytes réticulés

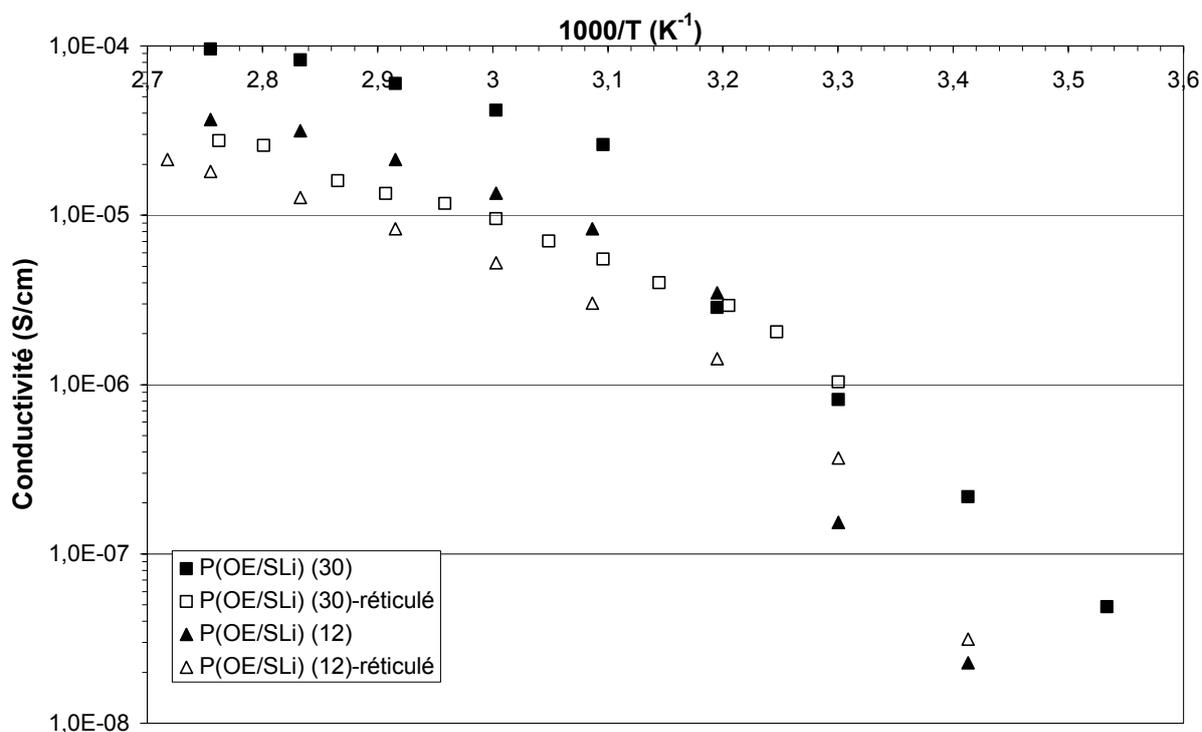


Figure 102 : Evolution de la conductivité des polyélectrolytes réticulés en fonction de la température

La réticulation des polyélectrolytes diminue leur conductivité. Le P(OE/SLi) (30)-réticulé a une conductivité de $1,4 \cdot 10^{-5}$ S/cm à 70°C , la conductivité chute d'un facteur 4,2 par rapport au polyélectrolyte initial. Le P(OE/SLi) (12)-réticulé a une conductivité de $8,3 \cdot 10^{-6}$ S/cm à 70°C , (facteur 2,5 par rapport au polyélectrolyte initial). Plusieurs effets peuvent être mis en avant

pour expliquer cette réduction de conductivité. (i) La suppression des fonctions alcool des polyélectrolytes qui permettaient d'augmenter la conductivité. Cependant, ces fonctions sont remplacées par des fonctions NH-COO dont l'acidité, donc le pouvoir solvatant vis-à-vis des anions, est voisine de celle des alcools. De ce fait, ce facteur devrait peu influencer la conductivité. (ii) La réticulation introduit des motifs apolaires que sont les chaînons hexaméthylène pouvant diminuer la solvataion globale du cation par la chaîne. Et (iii), la matrice polymère est rigidifiée par réticulation. Même si cette rigidification n'a pas un effet sensible sur la température de transition vitreuse (températures T_{α} associées au phénomène de relaxation inélastique similaires pour tous les copolymères réticulés), elle peut avoir un effet notable sur la conductivité. Un comportement identique a déjà été observé sur des réseaux de type POE [All 94]. Cette rigidification diminue la mobilité de la matrice polymère et via l'intermédiaire des interactions éther/lithium la mobilité du cation. (iv) La réduction de la mobilité de l'anion greffé sur le réseau.

Ch4-III-4 / Nombre de transport cationique des polyélectrolytes

Le nombre de transport cationique a été déterminé en utilisant la technique de Bruce *et al* [Bru 89].

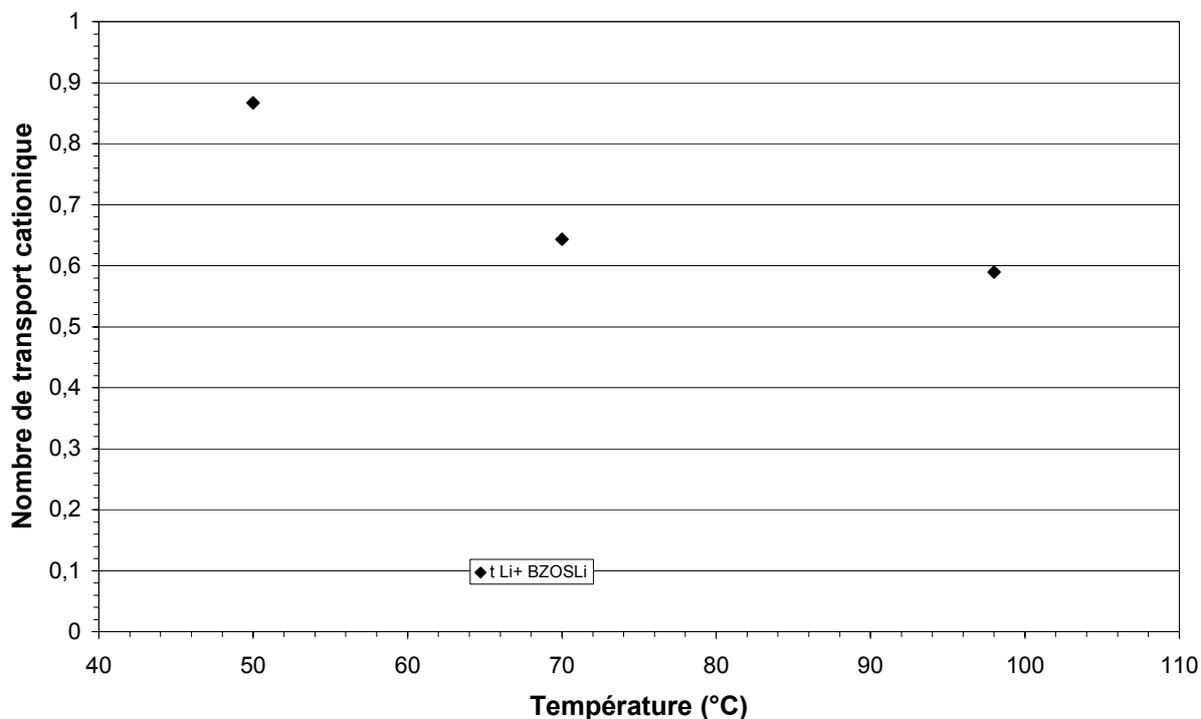


Figure 103 : Evolution du nombre de transport cationique du polyélectrolyte P(OE/SLi) (10)

Contrairement aux électrolytes POE+sel, le nombre de transport cationique du polyélectrolyte P(OE/SLi) (10) diminue en fonction de la température : la mobilité du polyélectrolyte contenant l'anion augmente avec la température, l'effet est plus sensible sur la chaîne polymère que sur le cation. De plus, bien que l'anion sulfate soit greffé sur la chaîne polymère, le nombre de transport cationique est inférieur à l'unité : 0,64 à 70°C. Les masses molaires relativement faibles du polyélectrolyte (Ch4-I-3) peuvent expliquer une mobilité non nulle de celle-ci.

En revanche, le polyélectrolyte P(OE/SLi) (30)-réticulé présente lui un nombre de transport cationique de 1 à 70°C. Une fois la réticulation effectuée, les chaînes du polymère sont bloquées et l'anion sulfate devient immobile.

Ch4-III-5 / Coefficient de diffusion

Une mesure du coefficient de diffusion du lithium a pu être effectuée en RMN du solide sur le P(OE/SLi) (30)-réticulé. Le coefficient de diffusion du lithium est de l'ordre de 10^{-7} cm²/s à 160°C. Il est légèrement plus faible que le coefficient de diffusion du lithium dans l'électrolyte POE LiTFSI O/Li=60 ($D_{Li^+}=3,3 \cdot 10^{-7}$ cm²/s à 144°C). Le coefficient de diffusion du proton n'a pas pu être mesuré car trop faible, ce qui confirme les résultats obtenus par la méthode électrochimique de mesure du nombre de transport cationique ($t_{Li^+}=1$).

En extrapolant la courbe d'évolution de la conductivité ionique en fonction de la température, la conductivité du P(OE/SLi) (30)-réticulé à 160°C est de $5 \cdot 10^{-5}$ S/cm. A partir du coefficient de diffusion du cation lithium et en utilisant la relation de Nernst-Einstein on calcule une conductivité de $2,2 \cdot 10^{-4}$ S/cm à 160°C, ce qui conduit, en comparant cette valeur à la donnée expérimentale à une dissociation du polyélectrolyte de l'ordre de 20%. Cette valeur est cohérente avec les valeurs obtenues pour les oligomères POEMSLi.

Ch4-III-6 / Stabilité électrochimique

Les balayages en tension s'effectuent vers les potentiels positifs. L'électrode de travail est en acier inoxydable, l'électrode de référence et la contre électrode sont en lithium métal.

Ch4-III-6-a / Voltampérométrie en milieu liquide

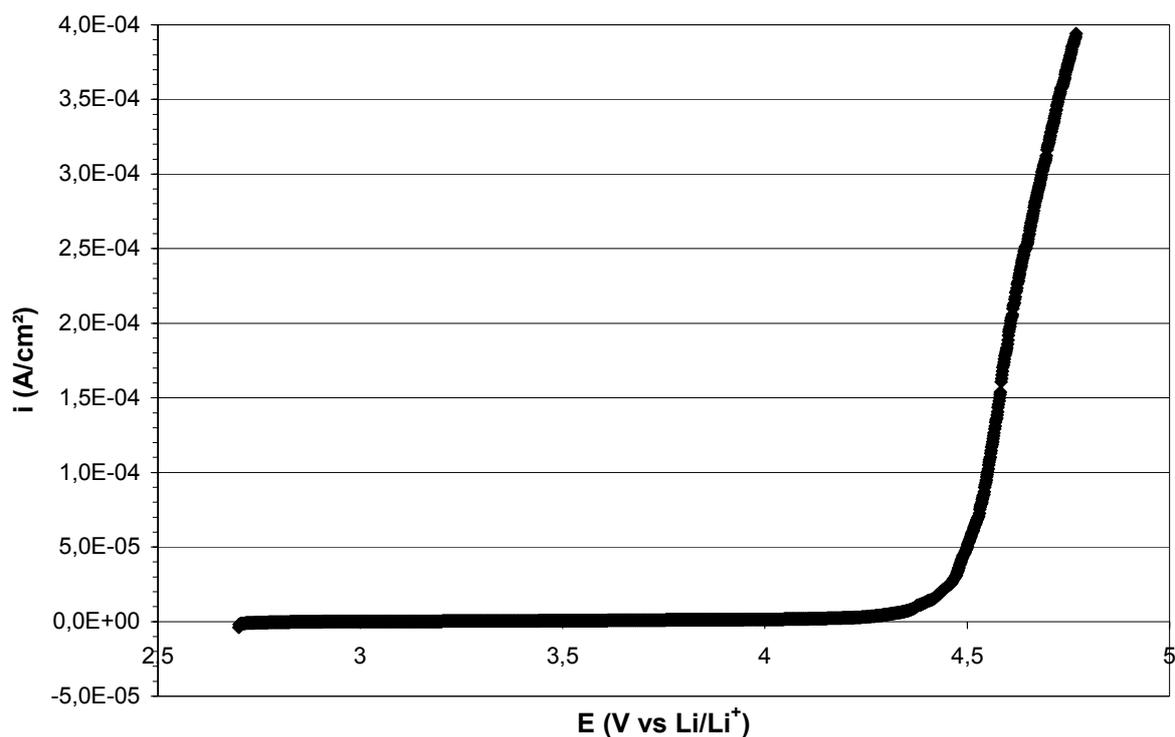


Figure 104 : Oxydation du polyélectrolyte P(OE/SLi) (10) en milieu liquide

La stabilité en oxydation du polyélectrolyte P(OE/SLi) (10) a été déterminée en milieu liquide EC/DMC (1/1) pour une concentration en fonctions sulfates de lithium de 0,3 mol/L. Pour une vitesse de balayage de 0,1 mV/s, à température ambiante, le P(OE/SLi) (10) est stable en oxydation jusqu'à un potentiel de 4,4 V vs Li/Li^+ . Ce potentiel est lié à l'oxydation des fonctions éthers.

Ch4-III-6-b / Voltampérométrie en milieu solide

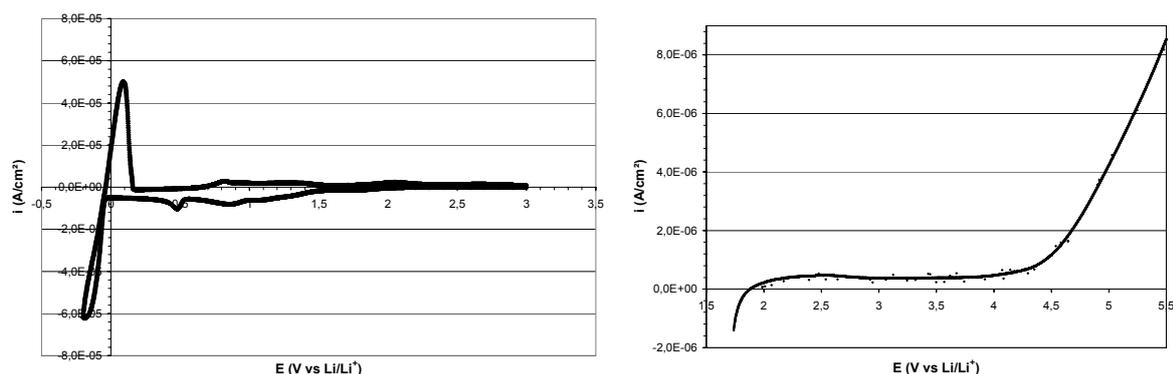


Figure 105 : Voltampérométrie du polyélectrolyte P(OE/SLi) (10) en milieu solide $v=0,1$ mV/s à 70°C

Le potentiel d'oxydation du polyélectrolyte P(OE/SLi) (10) a aussi été déterminé en milieu solide à 70°C . A cette température le polyélectrolyte ne présente pas des propriétés mécaniques suffisantes pour que l'expérience puisse être menée, celui-ci a été dissous dans du POE à la concentration O/Li=30. L'électrolyte POE P(OE/SLi) (10) O/Li=30 est stable en oxydation jusqu'à un potentiel de $4,4$ V vs Li/Li^+ , valeur équivalente à celle obtenue pour l'électrolyte POE LiTFSI O/Li=30. L'instabilité des deux électrolytes étudiés semble liée à l'oxydation des motifs éthers. Les différentes modifications chimiques effectuées n'ont pas affecté la stabilité électrochimique en oxydation de notre électrolyte.

Le rendement de la réaction de dépôt/redissolution du lithium est de 48%. Ce pourcentage est supérieur à celui obtenu avec le POE/LiTFSI, 37% (Ch2-II-7-b), ce qui montre la bonne stabilité électrochimique de notre électrolyte.

La stabilité de notre électrolyte tant en réduction qu'en oxydation est voisine de celle de l'électrolyte POE-LiTFSI utilisé dans les accumulateurs au lithium. Des études en cyclage doivent cependant être réalisées pour s'assurer de la stabilité à long terme de notre polyélectrolyte.

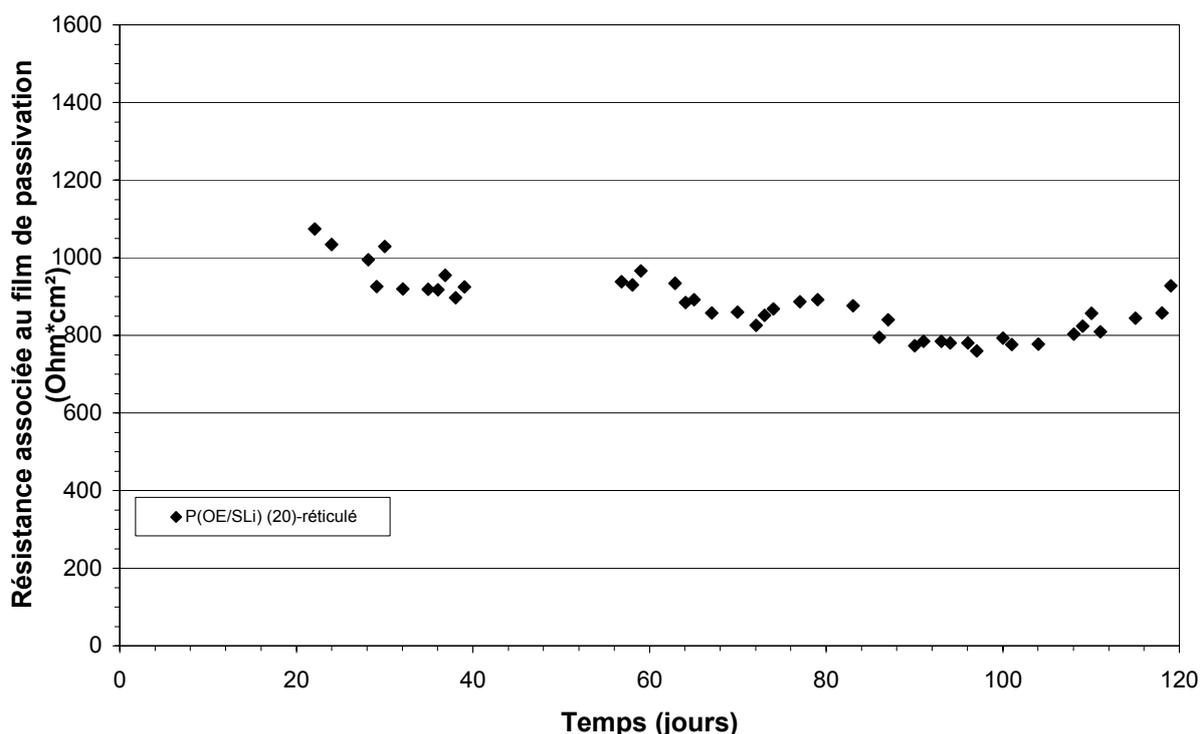
Ch4-III-6-c / Evolution de la résistance associée au film de passivation

Figure 106 : Evolution de la résistance associée au film de passivation du polyélectrolyte P(OE/SLi) (20)-réticulé en fonction du temps

La résistance associée au film de passivation du polyélectrolyte P(OE/SLi) (20)-réticulé a été mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique sur des cellules symétriques Li/polyélectrolyte/Li. Sur la période de temps étudiée, les valeurs de la résistance sont constantes : le film de passivation formé est stable. Le polyélectrolyte étudié et a priori tous les polyélectrolytes synthétisés de la même famille que celui-ci, sont stables vis-à-vis du lithium métal, excepté peut être les copolymères ayant encore des fonctions alcools.

Ch4-IV / Electrolytes polymères gels

Les copolymères réticulés peuvent être utilisés sous forme gélifiée. En effet, les électrolytes polymères secs n'ont pas des conductivités suffisantes pour être utilisés à basse température. Pour ces applications basse température, une forte proportion de solvant organique est ajoutée à la matrice polymère pour former l'électrolyte. Dans un premier temps, des fonctions ioniques étant initialement présentes dans le matériau, le copolymère a été gélifié par gonflement dans EC/DMC en proportion 1/1 en volume. Les conductivités sont comparées à l'électrolyte de référence EC/DMC (1/1) LiPF₆ 0,6 mol/L.

Ch4-IV-1 / Copolymères réticulés gélifiés par EC/DMC (1/1)

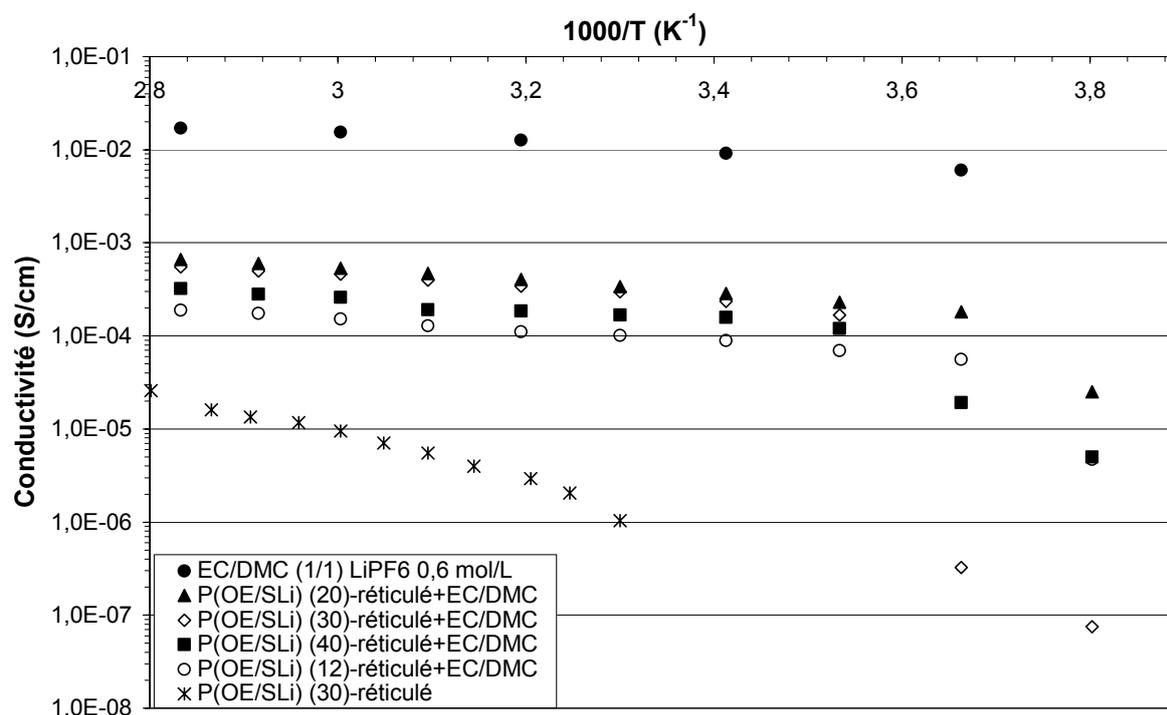


Figure 107 : Variation de la conductivité des copolymères gélifiés en fonction de la température

La conductivité des copolymères gélifiés dépend de la concentration en cation lithium et de la quantité de solvants incorporés. La conductivité dépend donc à la fois du nombre de fonction sulfate de lithium greffé et du taux de réticulation du copolymère, un faible taux de réticulation favorise un fort taux de gonflement : une fois gonflées, les membranes contiennent entre 80% pour la plus réticulée et 90% de solvant pour, respectivement, un taux de gonflement de 500% et 900%.

L'incorporation du solvant entraîne une diminution de la viscosité mais également une dilution des fonctions sels. Les copolymères, ayant le plus grand nombre de fonctions sulfates de lithium étant ceux présentant le moins de fonctions OH pour la réticulation, incorporent le plus de solvant, ce sont à la fin les plus dilués en sel. Comme pour les électrolytes liquides, un optimum de conductivité est observé. Cet optimum est obtenu pour le P(OE/SLi) (20)-réticulé+EC/DMC qui a une conductivité de $6,0 \cdot 10^{-4}$ S/cm à $70^{\circ}C$

La conductivité est augmentée de plus d'un facteur 10 par rapport au meilleur copolymère réticulé. Cependant, cette valeur reste bien inférieure à la conductivité de l'électrolyte liquide

EC/DMC (1/1) LiPF₆ 0,6 mol/L qui est de $1,6 \cdot 10^{-2}$ S/cm à 70°C. Cependant, dans le cas de notre électrolyte polymère gel, la mobilité de l'anion est bloquée par greffage sur le squelette du copolymère, de plus la concentration en sel est faible à cause du taux de gonflement élevé.

Ch4-IV-2 / Copolymères réticulés gélifiés par EC/DMC (1/1) LiPF₆ 0,6 mol/L

Pour éviter la dilution du sel lors de l'incorporation du solvant, les copolymères sont plongés dans une solution EC/DMC (1/1) LiPF₆ 0,6 mol/L pendant environ 1 heure. Les copolymères sont alors retirés de l'électrolyte liquide et légèrement essuyés avant d'être montés en pile bouton pour effectuer les mesures de conductivité.

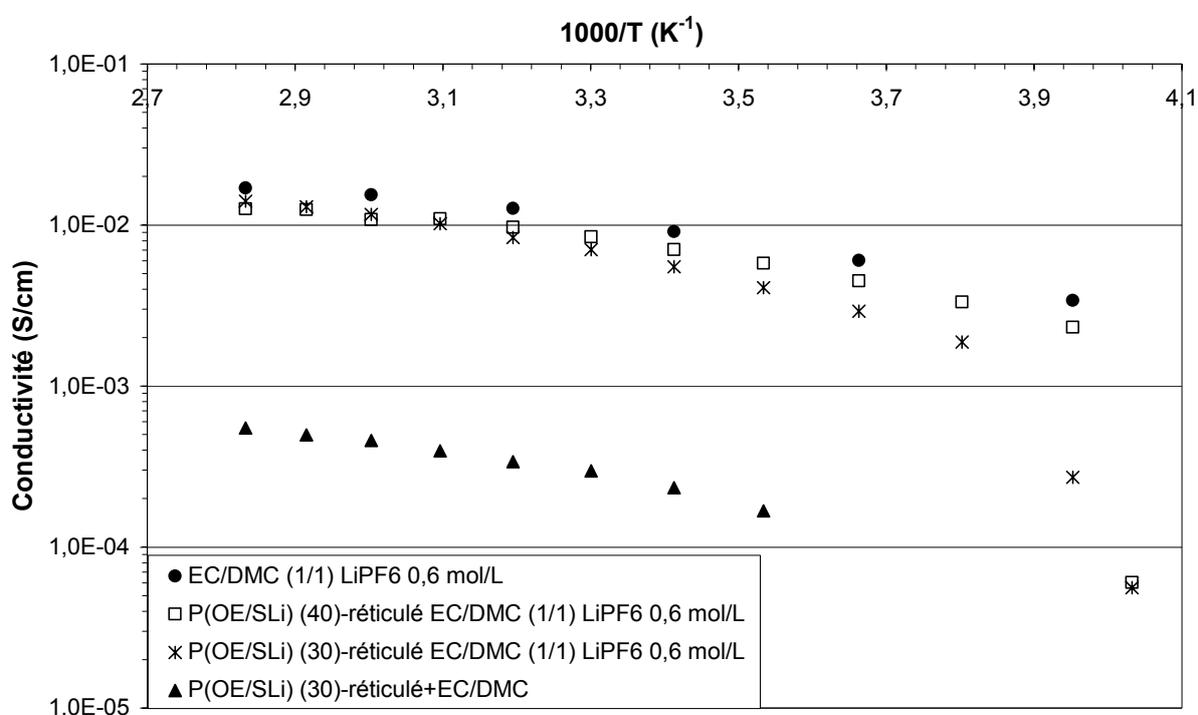


Figure 108 : Variation de la conductivité des copolymères gélifiés en fonction de la température

La conductivité augmente fortement entre un copolymère gélifié par EC/DMC (1/1) et un copolymère gélifié par EC/DMC (1/1) LiPF₆ 0,6 mol/L. Les deux électrolytes polymères gélifiés par EC/DMC (1/1) LiPF₆ 0,6 mol/L ont des conductivités très similaires. La conductivité à 60°C est de $1,2 \cdot 10^{-2}$ S/cm pour l'électrolyte P(OE/SLi) (30)-réticulé EC/DMC (1/1) LiPF₆ 0,6 mol/L, elle est très proche de la conductivité de l'électrolyte liquide seul ($1,5 \cdot 10^{-2}$ S/cm).

² S/cm à 60°C). La conductivité ionique dans les gels est essentiellement assurée par le solvant liquide et le sel LiPF₆. Les bonnes conductivités obtenues sont dues à la forte proportion en électrolyte liquide dans la membrane (supérieure à 80%). Généralement l'incorporation d'une membrane polymère à un électrolyte liquide s'accompagne d'une nette diminution, un facteur 2 à 3, de la conductivité même si l'électrolyte liquide représente plus de 80% du polymère gélifié [SAU 04], [BEL 03]. Pour nos systèmes la chute de conductivité est infime, l'utilisation d'un polyélectrolyte permet d'augmenter la concentration en cation lithium ce qui compense sans doute la chute de conductivité engendrée par l'incorporation de la membrane.

Ch4-V / Conductivité des polyélectrolytes dissous dans le POE ou le P(OE/Cl)

Ch4-V-1 / Conductivité

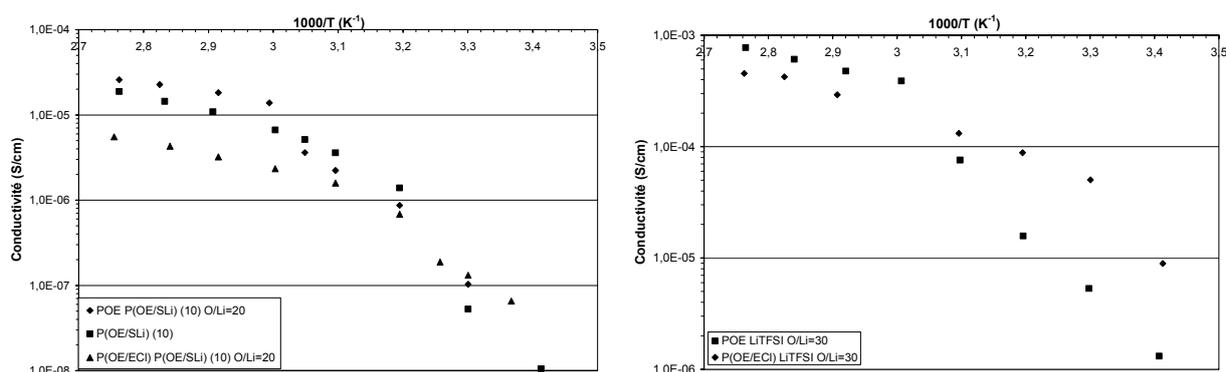


Figure 109 : Comparaison des conductivité du polyélectrolyte P(OE/SLi) (10) ou LiTFSI dissous dans le POE ou le P(OE/ECl) en fonction de la température

Au dessus de la température de fusion du POE, le LiTFSI présente des meilleures conductivités lorsqu'il est dissous dans le POE plutôt que dans le P(OE/ECl). En dessous de la température de fusion du POE, l'effet s'inverse car la température de fusion du P(OE/ECl) est moins élevée et le copolymère est moins cristallin. A l'état fondu, le POE a de meilleures propriétés solvatantes que le P(OE/ECl).

La même tendance est observée pour le copolymère P(OESLi) (10) dissous dans le POE ou le P(OE/ECl) à O/Li=20. Au dessus de 60°C, la conductivité de l'électrolyte POE P(OE/SLi)

O/Li=20 est plus élevée que celle du copolymère initial P(OE/SLi) (10) O/Li=10 alors qu'elle est inférieure pour l'électrolyte P(OE/ECl) P(OE/SLi) (10) O/Li=20.

A l'état fondu, le meilleur pouvoir de solvation du POE vis-à-vis du P(OE/ECl) permet sans doute d'augmenter la dissociation de ces deux sels et donc leur conductivité.

L'électrolyte POE P(OE/SLi) (10) O/Li=20 a une température de fusion de 57°C comparable à celle des différents électrolytes polymères étudiés utilisant le POE comme solvant.

Ch4-V-2 / Evolution de la conductivité en fonction de la concentration

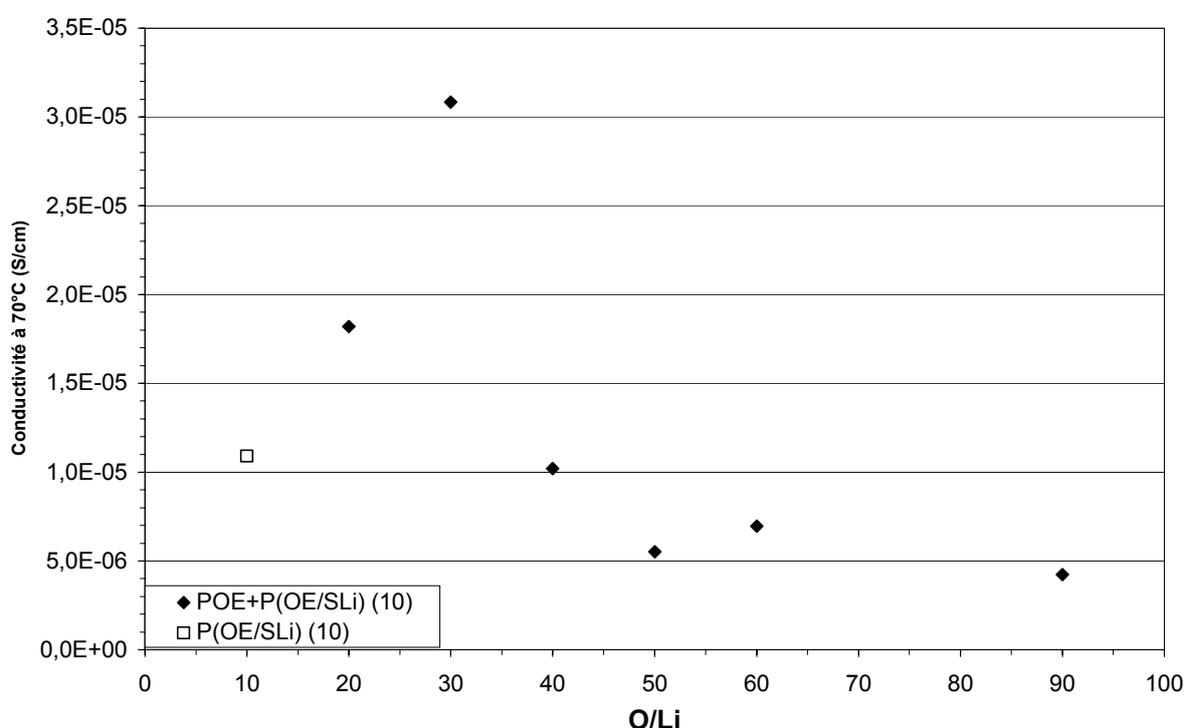


Figure 110 : Evolution de la conductivité en fonction de la concentration en P(OE/SLi) (10) dans le POE

Pour une concentration inférieure à O/Li=40, la conductivité à 70°C des électrolytes POE+P(OE/SLi) (10) est supérieure à celle du copolymère P(OE/SLi) (10) seul avec un maximum à $3,1 \cdot 10^{-5}$ S/cm pour POE P(OE/SLi) (10) O/Li=30. Ceci est sans doute dû aux bonnes propriétés solvatantes du POE et à une diminution de la température de transition vitreuse par réduction de la concentration en sel. Pour une concentration inférieure à O/Li=40, la conductivité est plus faible et est proche de $5,0 \cdot 10^{-6}$ S/cm, le nombre de porteurs de charge devient insuffisant.

Ch4-V-3 / Nombre de transport

Le nombre de transport cationique de l'électrolyte POE P(OE/SLi) (10) O/Li=30 est proche de 0,4 à 70°C. Pour les autres concentrations en copolymère, le nombre de transport cationique est proche de 0,3. Comme dans le cas des sels d'oligoéther sulfate, la dilution dans le POE diminue le nombre de transport cationique, cependant cette diminution est plus importante dans le cas du polyélectrolyte que pour les sels d'oligoéther sulfate.

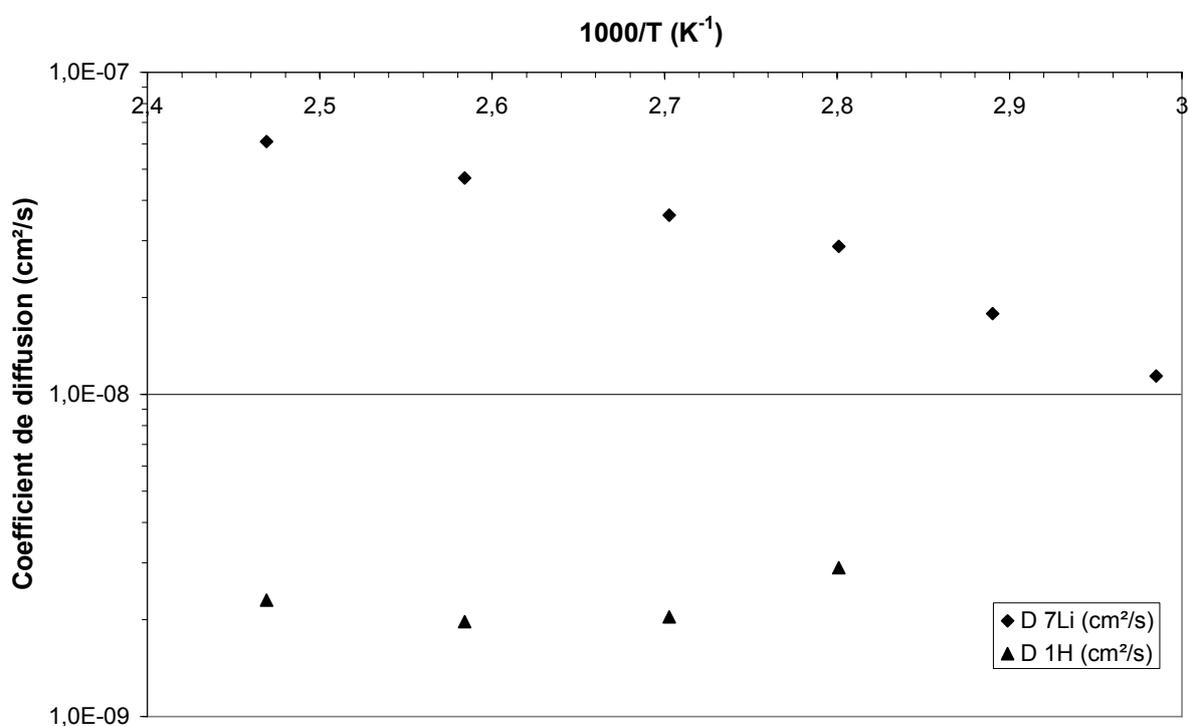
Ch4-V-4 / Coefficient de diffusionCh4-V-4-a / Evolution des coefficients de diffusion en fonction de la température

Figure 111 : Evolution des coefficients de diffusion du proton et du lithium dans l'électrolyte POE P(OE/SLi) (10) O/Li=30

Le coefficient de diffusion du proton est faible et difficilement mesurable. De plus, une petite fraction d'espèces diffuse plus vite et perturbe les mesures. Les variations du coefficient de diffusion du lithium en fonction de la température sont semblables à celles mesurées sur les différents électrolytes polymères précédemment étudiés, leur valeur est cependant plus faible.

T (°C)	D ¹H (cm ² /s)	D ⁷Li (cm ² /s)	t_{Li+} (RMN)	t_{Li+} (électrochimie)	σ_{Nernst} cationique (S/cm)	σ_{Exp} (S/cm)	Dissociation (%)
73	/	1,8 10 ⁻⁸	1	0,39	4,9 10 ⁻⁵	1,2 10 ⁻⁵	24

Tableau 65 : Conductivité, nombre de transport et dissociation calculés à partir des données RMN pour l'électrolyte POE P(OE/SLi) (10) O/Li=30

La conductivité cationique peut être déterminée à partir du coefficient de diffusion du lithium en utilisant la relation de Nernst Einstein. En comparant cette donnée à la conductivité expérimentale, la dissociation des fonctions sulfates du polyélectrolyte P(OE/SLi) (10) dissous dans le POE à la concentration O/Li=30 est de 25% à 70°C. Cette valeur est cohérente avec le taux de dissociation obtenus pour les oligomères (Ch3-V-3).

Ch4-V-4-b / Evolution de l'intensité des signaux RMN

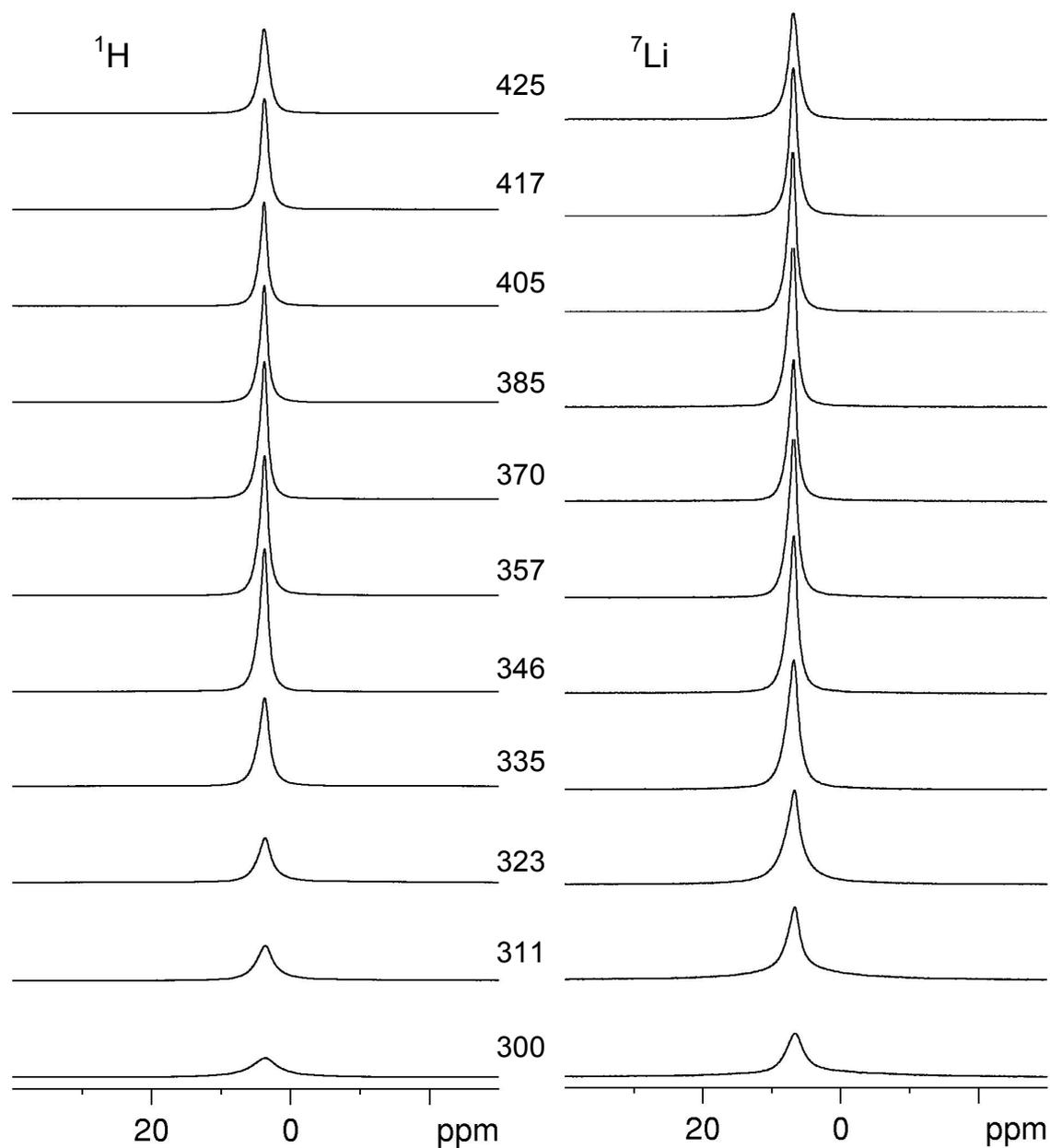


Figure 112 : Evolution des signaux RMN en fonction de la température

L'intensité des signaux du proton et du lithium augmente jusqu'à 335K puis diminue ensuite ce qui correspond à la fusion de l'électrolyte. On observe la même évolution que pour un électrolyte POE LiTFSI O/Li=60 (Ch2-II-4-c).

Ch4-V-5 / Propriétés mécaniques

L'électrolyte POE+P(OE/SLi) (10) a des propriétés mécaniques comparables à un électrolyte POE+LiTFSI pour une même concentration. La tenue mécanique du matériau est essentiellement assurée par la POE.

Ch4-V-6 / Conductivité de l'électrolyte polymère POE PSLi O/Li=20

Le polyélectrolyte PSLi est obtenu par modification chimique de l'homopolymère d'épichlorhydrine. La conductivité du polyélectrolyte PSLi O/Li=1 n'a pas été étudiée : le film d'homopolymère formé est friable, sa tenue mécanique ne permet pas de réaliser des mesures de conductivité. Seule la conductivité de ce polyélectrolyte dissous dans le POE à la concentration O/Li=20 a été étudiée.

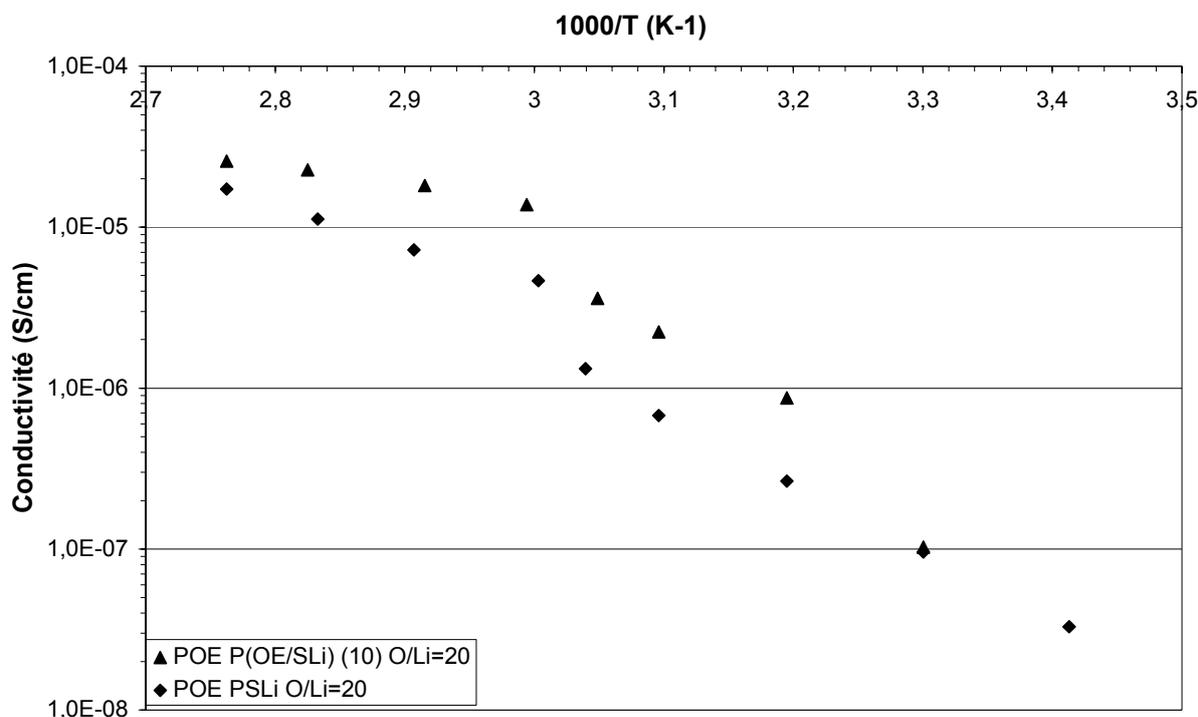


Figure 113 : Evolution de la conductivité de l'électrolyte polymère POE PSLi O/Li=20 en fonction de la température.

La conductivité du POE PSLi O/Li=20 est de $7,2 \cdot 10^{-6}$ S/cm à 70°C. Sur toute la gamme de température étudiée (30°C à 90°C), sa conductivité est inférieure à celle de l'électrolyte POE P(OE/SLi) (10) O/Li=20. Le PSLi est un homopolymère de glycidol sulfate de lithium, la

proximité des fonctions ioniques dans le matériau même une fois diluée dans le POE rend peut-être la dissociation du sel moins importante.

Ch4-VI / Electrolyte polymère mixte

Ch4-VI-1 / P(OE/SLi) (10)+LiTFSI

Pour améliorer la conductivité du polyélectrolyte P(OE/SLi) (10) O/Li=10, du LiTFSI a été ajouté à la concentration O/Li=90, portant la concentration totale du matériau à O/Li=9.

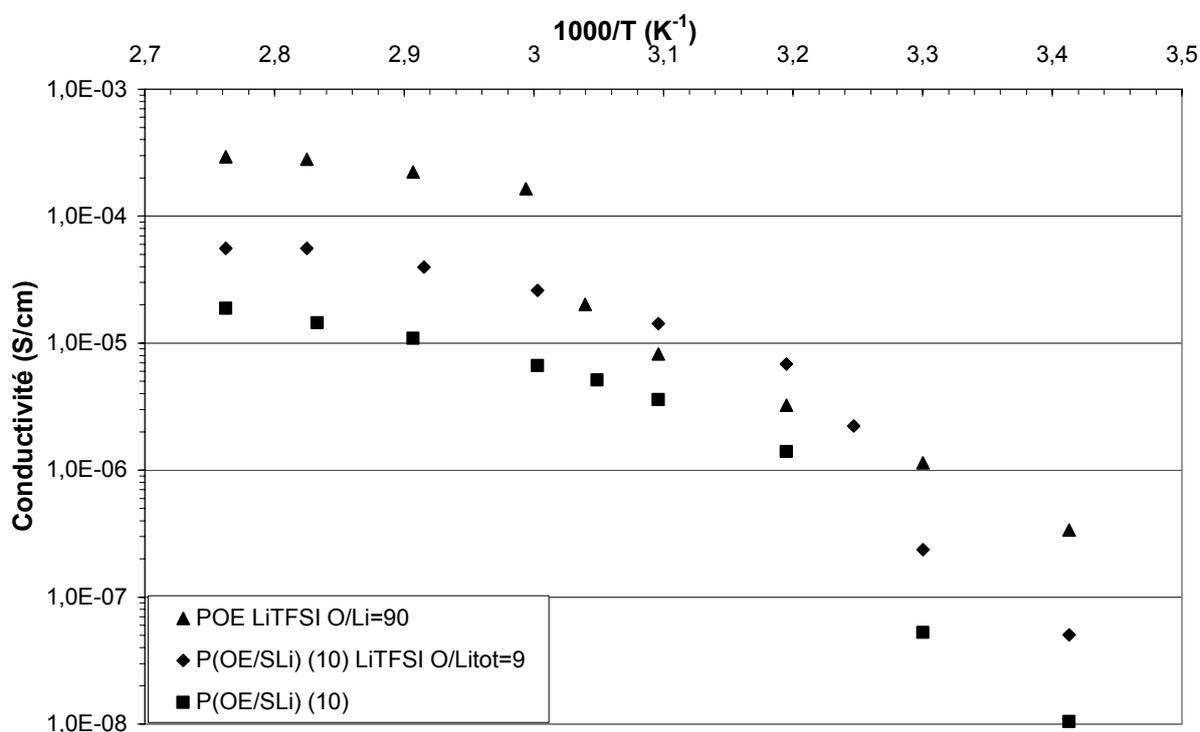


Figure 114 : Evolution de la conductivité de l'électrolyte P(OE/SLi) (10)+LiTFSI en fonction de la température

Grâce à l'ajout de LiTFSI, la conductivité du polyélectrolyte est augmentée : elle est de $4,0 \cdot 10^{-5}$ S/cm à 70°C. Cependant, elle reste nettement inférieure à celle d'un électrolyte POE LiTFSI O/Li=90 pour des températures supérieures à la température de fusion du POE.

Il est difficile d'augmenter la quantité de LiTFSI dans le polyélectrolyte car la concentration totale en sel devient très importante et les fonctions ioniques ont alors peu de chance d'être suffisamment dissociées.

Ch4-VI-2 / Conductivité POE+LiTFSI+P(OE/SLi) (10)

Une étude comparable à celle réalisée sur les électrolytes POE+LiTFSI+POEMSLi et POE+LiTFSI+POEDSLi avec des électrolytes polymères mixtes POE+LiTFSI+P(OE/SLi) (10) a été menée. L'électrolyte de référence étant le POE LiTFSI O/Li=x, les électrolytes polymères mixtes étudiés sont donc des électrolytes POE LiTFSI O/Li=x dans lequel le copolymère P(OE/SLi) (10) a été rajouté dans le but de réaliser un électrolyte polymère mixte POE LiTFSI O/Li=x P(OE/SLi) (10) O/Li=y. O/Li=x représente la concentration initiale en LiTFSI dans le POE et O/Li=y est la concentration en P(OE/SLi) (10) ajouté dans le POE+LiTFSI et dans ce cas les oxygènes du P(OE/SLi) (10) et du POE sont pris en compte pour le calcul de y.

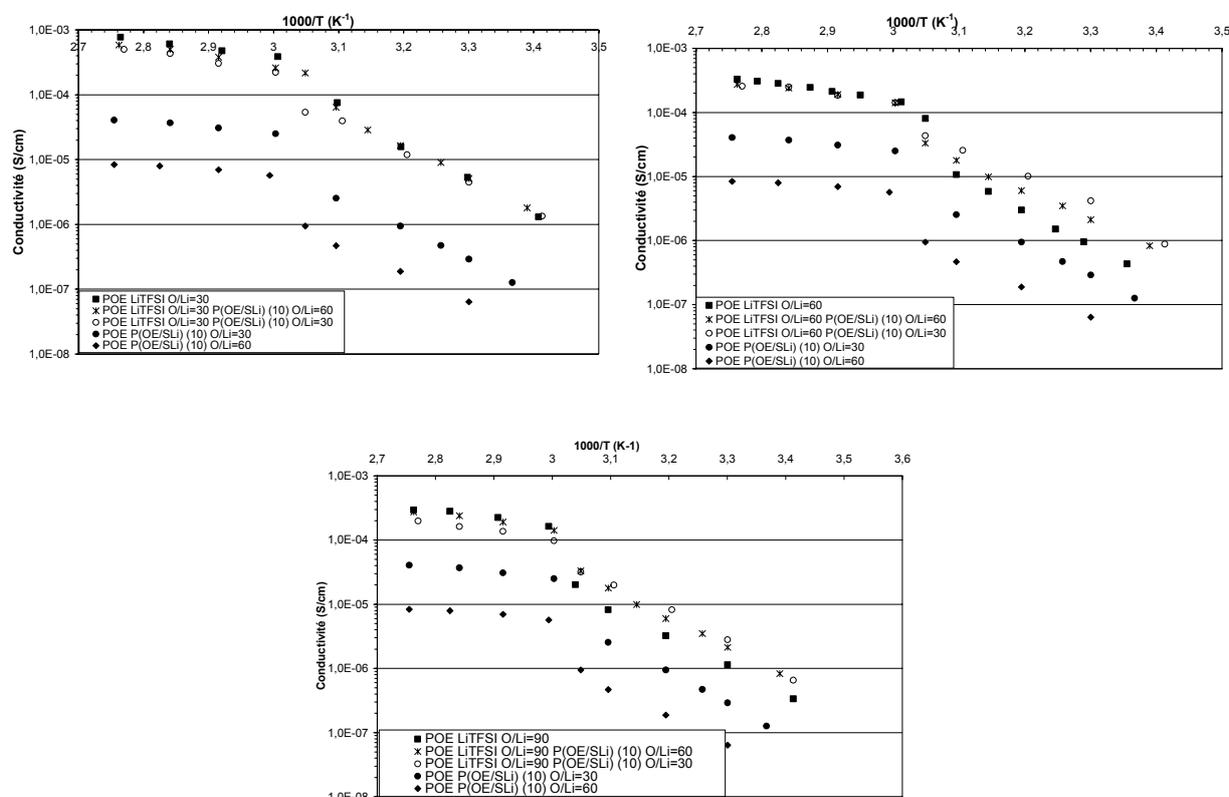


Figure 115 : Evolution de la conductivité des électrolytes polymères mixtes en fonctions de la température, de la concentration en polyélectrolyte et de la concentration en LiTFSI

La conductivité des électrolytes polymères mixtes POE+LiTFSI+P(OE/SLi) (10) est légèrement inférieure à la conductivité d'un électrolyte POE+LiTFSI bien que la quantité d'espèces ioniques soit augmentée. La diminution de la conductivité est due à la dilution du sel LiTFSI. Le même comportement que celui des électrolytes polymères mixtes

POE+LiTFSI+POEMSLi est observé. La meilleure conductivité est obtenue pour l'électrolyte POE LiTFSI O/Li=30 P(OE/SLi) (10) O/Li=60 avec $3,8 \cdot 10^{-4}$ S/cm à 70°C pour une concentration total O/Li=23 et un pourcentage massique de LiTFSI de 14,8%.

Ch4-VI-3 / Nombre de transport

Pour les différents électrolytes mixtes élaborés, nous avons déterminé un nombre de transport cationique voisin de 0,4 à 70°C. Pour l'électrolyte POE LiTFSI O/Li=90 P(OE/SLi) (10) O/Li=30 nous avons suivi l'évolution du nombre de transport cationique avec la température.

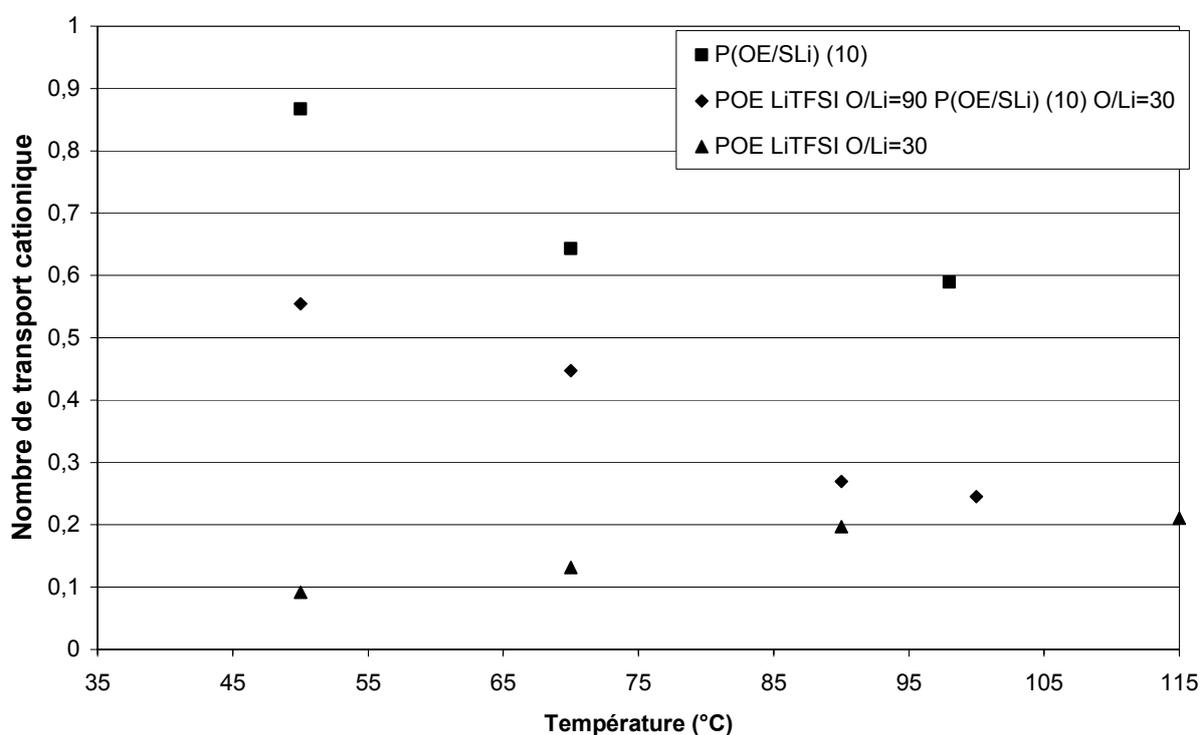


Figure 116 : Evolution du nombre de transport cationique en fonction de la température

Le nombre de transport cationique de l'électrolyte polymère mixte POE LiTFSI O/Li=90 P(OE/SLi) (10) O/Li=30 pour une concentration total O/Li=25 diminue de 0,56 à 50°C à 0,25 à 100°C. Il reste cependant supérieur pour la gamme de température étudiée à celui d'un électrolyte POE LiTFSI O/Li=30. Cette forte évolution du nombre de transport avait également été observée avec le polyélectrolyte seul. La mobilité du polyélectrolyte contenant l'anion augmente avec la température, cette augmentation est prédominante sur

l'augmentation de la mobilité du cation lithium à cause de la masse molaire du polyélectrolyte beaucoup plus faible que celle du POE (Ch4-I-3).

Ch4-VI-4 / Coefficient de diffusion

Les mesures des coefficients de diffusion du lithium et du fluor ont été effectuées en fonction de la température sur l'électrolyte polymère mixte POE LiTFSI O/Li=90 P(OE/SLi) (10) O/Li=30.

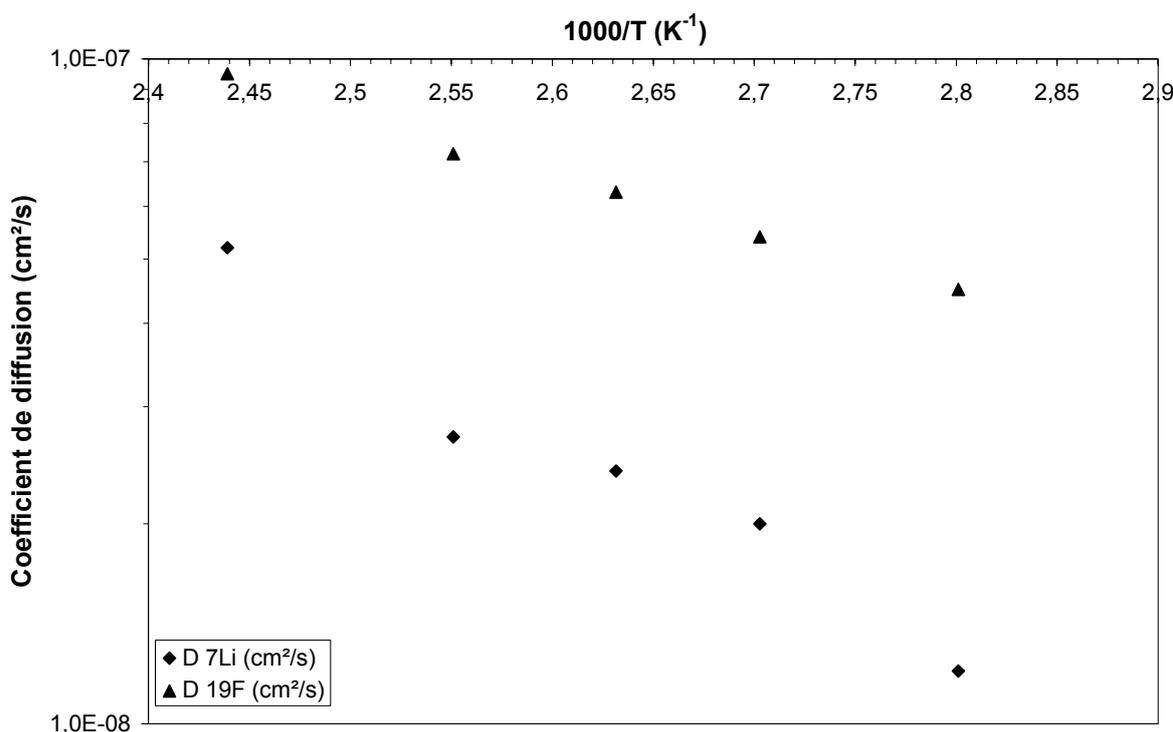


Figure 117 : Evolution des coefficients de diffusion du lithium et du fluor dans l'électrolyte polymère mixte POE LiTFSI O/Li=90 P(OE/SLi) (10) O/Li=30

Les coefficients de diffusion du proton n'ont pas pu être déterminés avec précision. Les valeurs des coefficients obtenues sont imprécises et faibles. La diffusion du cation lithium est ralentie par rapport à l'électrolyte POE P(OE/SLi) (10) O/Li=30 (Ch4-V-4). On passe d'un coefficient de diffusion de $1,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour l'électrolyte POE P(OE/SLi) (10) O/Li=30 à $9 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour l'électrolyte mixte, à 70°C. De même, les valeurs des coefficients de diffusion du fluor en fonction de la température sont plus faibles que pour un électrolyte POE LiTFSI O/Li=60 (Ch2-II-4-b). Cette diminution des coefficients de diffusion est à associer en partie à l'augmentation de la concentration en sel. L'incorporation de sel augmentant la viscosité du

milieu il est observé pour tous les électrolytes une diminution des coefficients de diffusion avec l'augmentation de la concentration [Gor 95].

Il n'est pas possible de déterminer le nombre de transport cationique à partir des données RMN, du fait de la non détermination du coefficient de diffusion du proton, et de l'utilisation de deux sels.

Ch4-VI-5 / Conductivité cationique

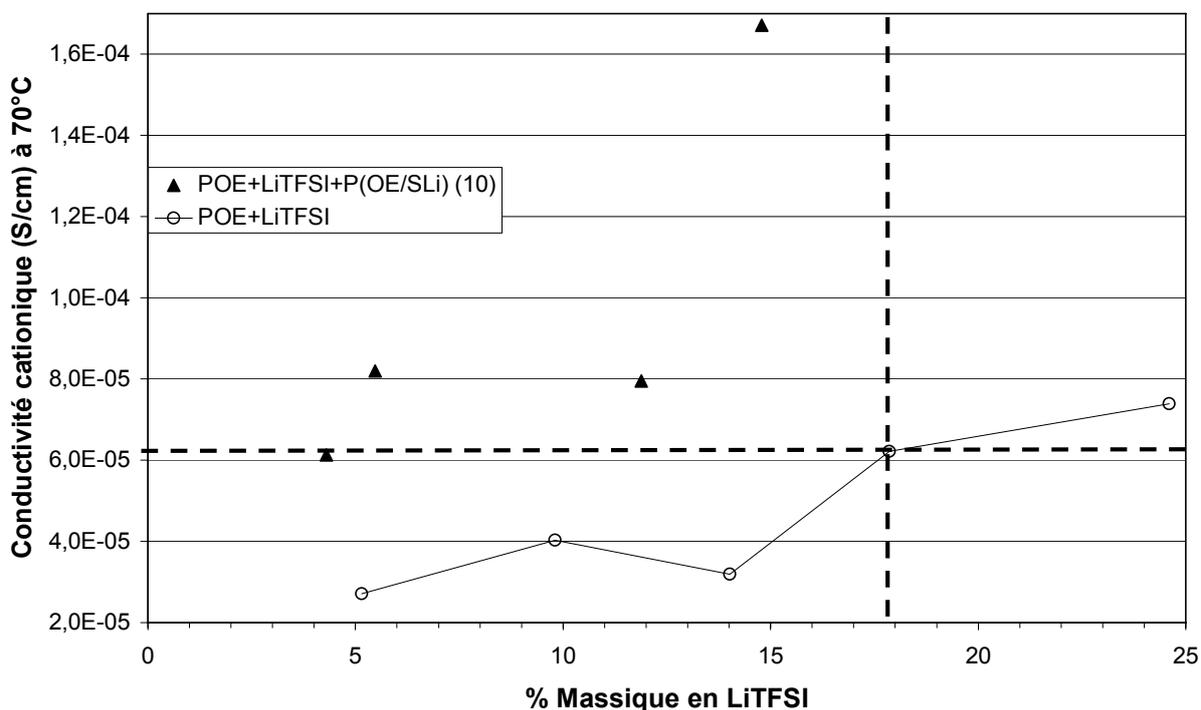


Figure 118 : Evolution de la conductivité cationique en fonction de la proportion en sel à 70°C

L'électrolyte POE LiTFSI O/Li=30 a une conductivité cationique de $6,2 \cdot 10^{-5}$ S/cm à 70°C pour 17,9% en masse de LiTFSI. Les électrolytes polymères mixtes étudiés ont des conductivités cationiques similaires ou plus élevées mais des pourcentages massiques en LiTFSI beaucoup moins importants. L'électrolyte POE LiTFSI O/Li=90 P(OE/SLi) (10) O/Li=30 a une conductivité cationique de $6,1 \cdot 10^{-5}$ S/cm à 70°C mais il contient seulement 4,3% en masse de LiTFSI.

Ch4-VII / Conclusions

La voie de synthèse de sel d'oligoéther sulfate de lithium a été transposée à un copolymère pour former un polyélectrolyte conducteur cationique Li^+ à fonctions ioniques sulfates greffées. Une amélioration de la synthèse pour diminuer les coupures de chaînes pourrait permettre d'obtenir des nombres de transport cationique plus élevés. Le polyélectrolyte présente une bonne stabilité thermique et électrochimique. Les propriétés mécaniques du matériau sont améliorées grâce à une réticulation. Comme les sels d'oligoéther sulfate, le mélange POE+LiTFSI+P(OE/SLi) (10) permet d'obtenir de bonnes conductivités cationiques.

L'incorporation de fonctions autres que la fonction sulfate peuvent permettre d'accroître les performances électrochimiques, les fonctions OH et CN ont été évaluées avec un certain succès, même si le rendement de la réaction chimique permettant l'incorporation de fonctions nitriles doit être améliorée. Des fonctions sulfoxydes pourraient également être greffées pour améliorer la conductivité. En effet, le DMSO (diméthyl sulfoxyde), tout comme l'éthanol, présentent des nombres donneur et accepteur élevés ce qui pourrait favoriser la dissociation.

Une autre voie de synthèse d'un polyélectrolyte a été testée. La polymérisation anionique de l'oxyde d'éthylène avec un glycidol protégé ($\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_2\text{OCHCH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3)$) a été réalisée dans un réacteur sous pression. A ce jour, seul un copolymère de faible masse molaire a pu être obtenu (20000 g/mol) avec un motif oxyéthylène pour trois motifs glycidols protégés, mais cette voie est intéressante à poursuivre.

Ch5 : Techniques expérimentales

Ch5-I / Caractérisations

Ch5-I-1 / Résonance Magnétique Nucléaire du proton

La résonance Magnétique Nucléaire, RMN, en milieu liquide est une technique utilisée pour l'analyse des structures de nombreuses molécules chimiques. Elle sert principalement à la détermination structurale des composés organiques. La RMN donne une image du squelette hydrocarboné d'une molécule. La RMN est basée sur l'absorption d'ondes radio par certains noyaux atomiques des molécules quand celles-ci sont placées dans un champ magnétique. Les électrons, les protons et les neutrons possèdent des spins (moments cinétiques intrinsèques). Pour un noyau deux cas sont possibles: les spins des protons et neutrons qui composent le noyau s'annulent, le spin du noyau est nul ou bien, les spins des protons et neutrons ne s'annulent pas, le spin du noyau est non nul et est noté I, le moment de spin est compris entre -I et +I.

Le spin traduit le mouvement de rotation d'une particule sur elle-même. Dans le cas du noyau, protons et neutrons sont en rotation : ces charges en mouvement créent un moment magnétique μ . Chaque noyau se comporte comme un petit aimant avec un moment magnétique qui lui est propre. En l'absence de champ magnétique H_0 , il n'y a pas d'orientation particulière. En présence d'un champ magnétique H_0 , certaines orientations deviennent privilégiées. Les différentes orientations ne correspondent plus à la même énergie. Grâce à l'application du champ magnétique H_0 , il y a levée de dégénérescence des niveaux d'énergie. La RMN est une technique de spectroscopie basée sur des transitions entre niveaux d'énergie différents. La RMN utilise un champ magnétique H_1 de faible amplitude perpendiculaire au champ H_0 et de fréquence f spécifique, permettant cette transition. L'intensité du signal observée est directement liée aux nombres d'atomes concernés par la transition.

A l'intérieur d'une molécule, le noyau n'est pas libre, il est entouré d'électron en mouvement. Le noyau ne voit donc pas seulement le champ extérieur H_0 mais un champ H_n résultant de la superposition du champ H_0 et d'un champ H_{ind} induit par les électrons et proportionnel à H_0 .

$$H_n = H - H_{ind} = H(1 - \sigma)$$

σ est noté constante d'écran.

Un même noyau possédant un environnement électronique différent apparaîtra donc à un endroit différent du spectre RMN. Un spectre présentera autant de massif d'absorption que de noyaux non équivalents. L'allure (singulet, doublet, ...) et la position (déplacement chimique) du massif dépend de l'environnement du noyau. L'aire du massif est proportionnelle à la quantité.

Environ 10 mg de produit sont dissous dans 0,3 mL de chloroforme deutéré dans un tube RMN de 5 mm de diamètre. L'appareil utilisé est un spectromètre Bruker AC 200 MHz. Le chloroforme deutéré sert de référence pour le calibrage en déplacement chimique des protons à $\delta=7,24$ ppm.

Ch5-I-2 / Diffraction de rayon x

Le POEMSLi164 est un sel de lithium cristallin. Des monocristaux ont été obtenus par évaporation d'une solution de sel POEMSLi164 dissous dans un mélange dichlorométhane/éther. Un monocristal incolore a été caractérisé par DRX à basse température. Le monocristal a été analysé sur un diffractomètre Kappa CCD Nonius à la radiation $K\alpha_1$ du Mo ($\lambda=0,71073$ Å) à 170K. L'échantillon a été au préalable protégé de l'humidité en étant mis dans une goutte d'huile.

Ch5-II / Analyses thermiques

Ch5-II-1 / Analyse Thermique Gravimétrique

L'Analyse Thermique Gravimétrique permet l'analyse quantitative de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps et (ou) de la température. Cette caractérisation donne des informations sur les phénomènes de dégradation. La rupture de liaison chimique donnant lieu à des dégagements de produits volatils peut être mise en évidence. L'appareil muni d'une thermobalance permet de suivre les variations de poids du matériau.

Les échantillons sont pesés en boîte à gant (environ 10 mg) et placés dans des creusets en platine. Les expériences ont été effectuées sur un STA 409 de Netzsch, à la vitesse de 5°C/min et de la température ambiante jusqu'à 350°C sous atmosphère d'Hélium ou d'air reconstitué.

Ch5-II-2 / Calorimétrie différentielle à balayage modulée

La calorimétrie différentielle à balayage modulée (DSCm) est une méthode permettant l'analyse du comportement thermique d'un matériau. La différence d'enthalpie, lors d'un balayage en température, entre un échantillon et une référence subissant le même processus de chauffe est mesurée. Les renseignements obtenus ont trait au comportement thermique des matériaux, permettant de caractériser les températures auxquelles se produisent les transitions du premier ordre (changement de phase, réaction chimique...) ou du deuxième ordre (température de transition vitreuse T_g) ainsi que les énergies mises en jeu. Un thermogramme type d'un électrolyte polymère est donné sur la figure 119.

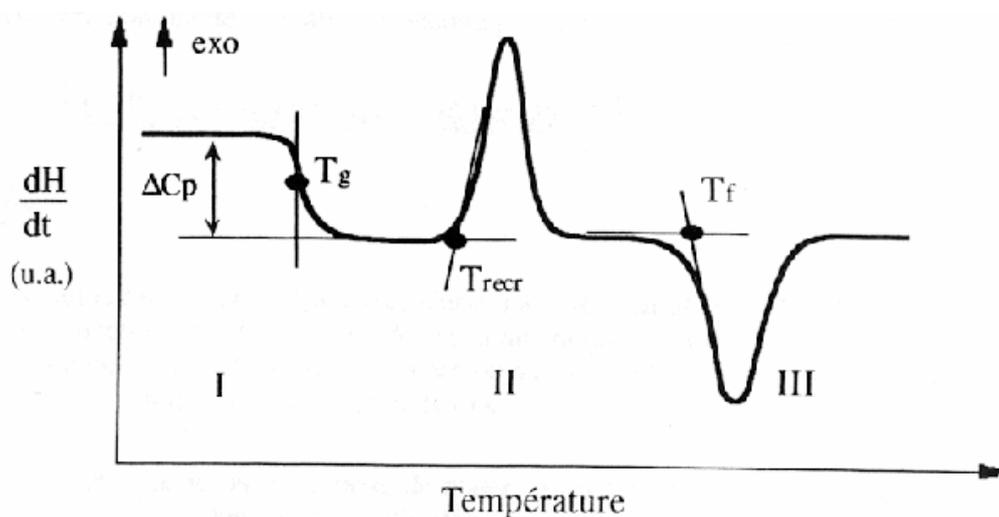


Figure 119 : Thermogramme type d'un polymère semi-cristallin obtenu par DSCm

La figure 119 présente trois régions distinctes :

1. la région I caractérise la transition vitreuse T_g directement liée à la partie amorphe du matériau. Parvenue à cette température, les chaînes polymères développent un mouvement rotationnel en plus de leur mouvement vibrationnel, ce qui augmente les degrés de liberté du système. Il y a alors variation de la chaleur spécifique du matériau ce qui se traduit par un changement de ligne de base du thermogramme.
2. la région II caractérise la recristallisation lors de la montée en température d'un échantillon fondu et trempé rapidement. Il s'agit d'un phénomène exothermique où l'aire du pic est proportionnelle à la quantité de matière qui recristallise.

3. la région III caractérise la fusion, réaction endothermique d'une phase cristalline. L'aire du pic est proportionnelle à la quantité de matière fondue et à l'enthalpie molaire de fusion.

La DSCm (DSC 2920 modulated DSC de TA Instrument) est une technique plus appropriée que la DSC conventionnelle pour déterminer les températures de transition vitreuse. Nous n'avons plus, comme en DSC classique, une montée linéaire en température, mais à cette rampe de température est sur-imposée une évolution sinusoïdale de période T et d'amplitude A de la température. Cette technique permet de séparer, par transformée de Fourier, les phénomènes cinétiques des transitions thermodynamiques. Elle est adaptée pour l'observation des phénomènes de transition vitreuse car le signal est alors épuré des phénomènes de relaxation et des fluctuations de la ligne de base.

De façon générale, nos produits sont analysés entre -100°C et $+100^{\circ}\text{C}$ avec une vitesse de balayage de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ pour la rampe et 1°C pour l'amplitude des oscillations sinusoïdales de période 60 s. Nous mettons environ 3 mg de produit dans des capsules en aluminium serties en boîte à gant. Pour les matériaux très cristallins, la température de transition vitreuse est déterminée lors d'un deuxième passage après une trempe de l'échantillon dans l'azote liquide.

Ch5-II-3 / Analyses chromatographiques

Ch5-II-3-a / Chromatographie d'Exclusion Stérique

La Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES) est une technique basée sur la séparation des macromolécules par effet stérique. Cette séparation s'effectue par l'injection d'une solution de polymère (phase mobile) dans des colonnes contenant un matériau poreux qui possède peu d'interaction avec les produits analysés (phase stationnaire). Les molécules de faible masse, moins volumineuses, peuvent passer dans un grand nombre de pores de la phase stationnaire, leur volume d'élution s'en voit allongé. Les molécules de plus fortes masses sont exclues et leur volume d'élution est beaucoup plus court. Le transport de ces molécules se fait via une circulation de solvant provoquant une pression au niveau des colonnes. Le temps entre l'injection et la détection par un réfractomètre (mesure de l'indice de réfraction relié à la concentration en polymère de la solution) à la sortie des colonnes s'appelle le temps d'élution t_{el} . La différence de porosité à l'intérieur des colonnes permet de séparer un large éventail de masse molaire. Pour déterminer les masses molaires en nombre et en poids du matériau

polymère, un étalonnage des colonnes est nécessaire. Ce dernier a été effectué par l'intermédiaire de standards de polyéthylène glycol de masse molaire en poids donnée. Ne connaissant pas les coefficients de Mark Houwink Sakurada de nos polymères, leur masse molaire sera donnée en équivalent polyéthylène glycol (ou en équivalent polystyrène).

Les sels d'oligoéther sulfate sont passés dans un jeu de 2 colonnes d'ultrastyrigel 100 Å de Waters (Waters). Une concentration de 3 mg/mL dans le THF est utilisée pour un débit de 0,7 mL/min.

Ch5-II-3-b / Diffusion de la lumière

Le banc de diffusion de la lumière est composé d'une pompe, d'un jeu de colonne séparatrice, d'un appareil de diffusion de la lumière et d'un réfractomètre différentiel. Les colonnes permettent de séparer les chaînes de polymère de masses molaires différentes suivant le principe de la CES. Les colonnes sont des colonnes Shodex, une précolonne GPC KD-GS, une colonne GPC KD-806 M S (limite d'exclusion : $5 \cdot 10^7$ g·mol⁻¹ et 10^4 plateaux pour 30 cm de colonne) et une colonne GPC KD-804 S limite d'exclusion : $5 \cdot 10^5$ g·mol⁻¹ et $1,6 \cdot 10^4$ plateaux pour 30 cm de colonne), pour une concentration de 3mg/mL dans un solvant DMF LiI 0,1 mol/L avec un débit de 0,5 mL/min. Le réfractomètre différentiel permet de mesurer la différence d'indice de réfraction entre le solvant étalon et la solution étudiée. Pour des solutions diluées, cette différence d'indice est proportionnelle à la concentration en polymère dans le solvant :

$$n - n_0 = C \frac{dn}{dC}$$

avec n l'indice de réfraction de la solution à étudier, n_0 l'indice de réfraction du solvant pur, C la concentration en polymère dans le solvant et $\frac{dn}{dC}$ le coefficient de variation d'indice de réfraction en fonction de la concentration. Ce dernier dépend de la température, de la pression, du solvant, et de la longueur d'onde du réfractomètre utilisé. Il est nécessaire de connaître avec précision ce coefficient pour minimiser l'erreur sur la détermination des masses molaires. La diffusion de la lumière est basée sur les interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique. Pour des petites particules ayant un diamètre inférieur à $1/20$ de la longueur d'onde incidente ($\lambda_0=690$ nm dans notre cas), l'intensité de la lumière diffusée est indépendante de l'angle à laquelle elle est observée. Pour des particules plus grosses,

l'intensité diffusée à un angle α est différente de l'intensité diffusée à un angle β . En supposant que la concentration en polymère dans la cellule de diffusion de la lumière est faible, la relation suivante peut être établie entre l'intensité de la lumière diffuse (R_θ) et la masse molaire moyenne de la fraction de polymère contenue dans la cellule de mesure à l'instant t (\overline{M}_w):

$$\frac{KC}{R_\theta} = 1 + \frac{1}{3} \left(\frac{4\pi}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \right)^2 R_g^2 \times f_{\text{affine}} \left(\frac{1}{\overline{M}_w} \right)$$

avec K la constante de diffusion de la lumière qui dépend de λ_0 , n_0 et du $\frac{dn}{dC}$; C est la concentration, R_g le rayon de giration et θ l'angle auquel est mesuré R_θ . En traçant $\frac{KC}{R_\theta}$ en fonction de $\left(\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \right)^2$, on obtient une droite dont l'inverse de l'ordonnée à l'origine est égal à \overline{M}_w .

En combinant une technique de séparation avec une technique de détermination absolue des masses molaires, il est alors possible de déterminer la distribution de masse molaire. La diffusion de la lumière permet de faire des mesures en continue. Pour chaque fraction individuelle, la masse molaire et le rayon de giration sont déterminés en valeur absolue.

Ch5-II-4 / Analyse Mécanique Dynamique (DMA)

La DMA consiste à appliquer une déformation ε à un matériau et de mesurer la contrainte associée σ . La déformation imposée suit une loi sinusoïdale d'amplitude ε_0 , la contrainte suit alors une loi sinusoïdale d'amplitude σ_0 avec un déphasage δ par rapport au signal lié à la déformation. La DMA permet de mesurer le module E' caractéristique de l'énergie stockée élastiquement par l'échantillon lors de sa déformation, le module E'' caractéristique de l'énergie dissipée sous forme visqueuse et la tangente de l'angle de perte δ . L'expression du module complexe E^* est défini par :

$$E^* = E' + iE'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} e^{i\delta} \text{ avec } i^2 = -1$$

Les modules E' et E'' et la tangente de l'angle δ varient en fonction de la température.

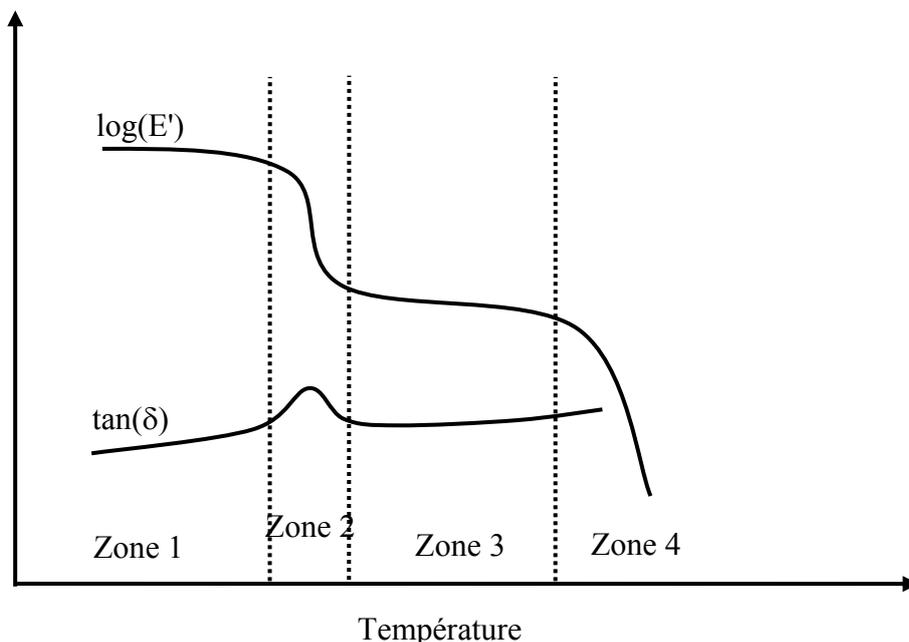


Figure 120 : Variation du $\log(E')$ et $\tan(\delta)$ en fonction de la température

La DMA permet d'obtenir des informations sur le caractère viscoélastique d'un échantillon. Plusieurs zones de comportement du matériau en fonction de la température sont obtenues :

1. Zone 1 : plateau vitreux. Les mouvements moléculaires sont limités aux mouvements vibrationnels et rotationnels à courte distance. La valeur du module pour un polymère est en général de l'ordre du Gigapascal.
2. Zone 2 : zone de transition viscoélastique. Le module chute brutalement à cause de l'augmentation des mouvements segmentaux due à l'élévation de la température. Les mouvements segmentaires sont rendus possibles lorsque la température de transition vitreuse est atteinte. La température de transition vitreuse peut être déterminée soit par le point d'inflexion de la courbe $E'=f(T)$ soit par le maximum de la courbe $\tan(\delta)=f(T)$
3. Zone 3 : plateau caoutchoutique. Le module varie peu. Sa valeur dépend du taux de cristallinité et du taux de réticulation du polymère. La masse moyenne \overline{M}_c entre deux nœuds de réticulation du polymère est donnée par la relation empirique

suivante : $\overline{M}_c = \frac{3\rho RT}{E'}$. Pour les polymères cristallins on considère comme nœud les enchevêtrements de chaîne.

4. Zone 4 : zone d'écoulement. Dans le cas d'un polymère non réticulé, le plateau caoutchoutique est suivi d'une zone d'écoulement visqueux à partir de la température de fusion du polymère.

Les films sont étudiés sur une gamme de température de -100°C à 60°C (-100°C à 150°C pour les matériaux réticulés), vitesse de chauffe 3°C/min à une fréquence de 1Hz, une amplitude de déformation de 0,05%. Les films ont une forme rectangulaire de dimension voisine de 15*5*0,1 (L*l*e en mm). Le domaine de linéarité du POE a été vérifié par un essai en traction contrainte/déformation. L'appareil utilisé est un DMA Q800 de TA instruments.

Ch5-III / Analyses électrochimiques

Ch5-III-1 / Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) est une méthode souvent utilisée pour caractériser les phénomènes de relaxation dans les électrolytes et les interfaces électrode-électrolyte. Les signaux utilisés sont de faibles amplitudes pour éviter les phénomènes de polarisation des électrodes qui surviennent en courant continu et prévenir des réactions parasites susceptibles de modifier la composition du matériau d'étude.

Les mesures d'impédance sont réalisées en imposant une tension sinusoïdale de faible amplitude à une cellule électrochimique, autour de sa tension d'équilibre, afin de rester dans un domaine de linéarité de la réponse. Dans ce cas, une excitation en tension à la pulsation ω donne une réponse en courant à la même fréquence. L'amplitude en courant ainsi que son déphasage φ permettent de déterminer l'impédance de la cellule électrochimique. Les équations de la tension imposée et celle de la réponse mesurée en courant sont données par :

$$U = U_0 \exp(i\omega t)$$

$$I = I_0 \exp(i(\omega t + \varphi))$$

avec U_0 et I_0 les amplitudes des signaux en tension et en courant, i le nombre imaginaire définit par $i^2 = -1$. L'impédance peut alors s'écrire :

$$Z = \frac{U}{I} = \frac{U_0}{I_0} \exp(-i\varphi)$$

On peut tracer l'impédance du système dans le plan de Nyquist des électrochimistes : partie réelle de l'impédance en abscisse et l'opposée de la partie imaginaire en ordonnée.

Ch5-III-1-a / Mesure de conductivité

Le choix du signal d'excitation est un compromis : sa fréquence (variant de 5 Hz à 13 MHz) doit être suffisamment grande pour limiter les phénomènes de polarisation et suffisamment faible pour limiter l'influence de capacités externes (fils par exemple). La cellule électrochimique (décrite paragraphe VI-2) est constituée d'un électrolyte polymère et de deux électrodes bloquantes, les espèces mobiles de l'électrolyte ne participent pas à des réactions

aux électrodes. Dans ce cas la cellule électrochimique peut-être représentée par un circuit électrique équivalent qui comprend :

- R_e la résistance de l'électrolyte
- C_e la capacité attribuée à la relaxation des espèces présentes dans l'électrolyte
- C_d la capacité associée aux électrodes bloquantes

Le circuit électrique équivalent est le suivant :

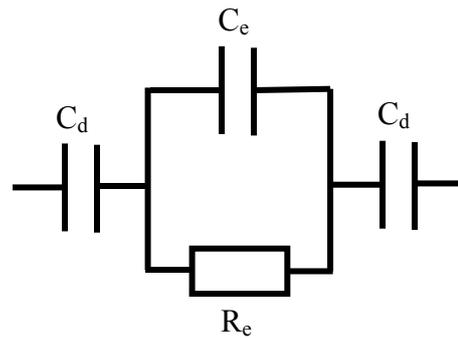
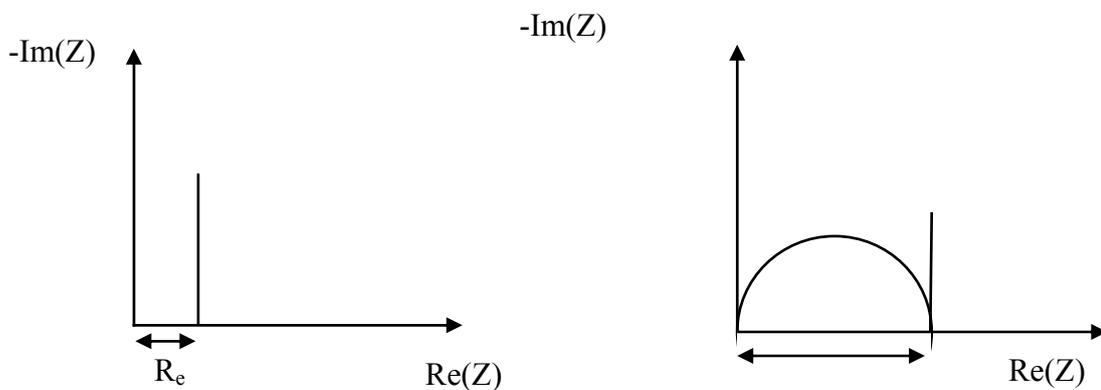


Figure 121 : Circuit électrique équivalent d'une cellule de conductivité

Suivant les valeurs de conductivité de notre cellule électrochimique, l'allure des courbes d'impédance dans le plan de Nyquist peut varier.



Electrolyte de conductivité élevée, ou faible rapport géométrique e/S (e et S épaisseur et surface de l'échantillon).

Electrolyte de conductivité faible, ou rapport géométrique e/S élevé (e et S épaisseur et surface de l'échantillon)

Figure 122 : Exemples de diagrammes associés aux mesures de conductivité d'un système idéal. Représentation dans le plan de Nyquist

Dans le cas idéal, le diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist est un demi-cercle centré sur l'axe des réels et une droite perpendiculaire à l'axe des abscisses. Ceci suppose un électrolyte homogène, un contact parfait entre électrodes et électrolyte, difficile à obtenir à cause de la rugosité des surfaces. Grâce à la valeur de R_e lue sur le diagramme ou déterminée par ajustement paramétrique, la conductivité de l'électrolyte peut être déterminée.

$$\sigma = \frac{e}{R_e S} \text{ avec } e \text{ l'épaisseur de l'électrolyte et } S \text{ sa surface}$$

Le rapport e/S est généralement appelé facteur géométrique.

Les mesures sont effectuées avec un impédancemètre Hewlett Packard 4192A, couplé à un ordinateur pour le traitement des données, dans la gamme de fréquence 5Hz-13MHz, l'amplitude du signal sinusoïdal est fixée à +/-10mV. Les mesures sont effectuées en descente en température de 90°C à 20°C dans une étuve thermostatée. La mesure est effectuée tous les 10°C après une stabilisation en température de 1 heure. Les échantillons sont montés en boîte à gant sous argon dans des piles boutons. Chaque mesure a été réalisée deux fois pour s'assurer de la reproductibilité des conductivités déterminées.

Ch5-III-2 / Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une méthode qui permet de caractériser les réactions électrochimiques se déroulant aux électrodes. Elle consiste à balayer en potentiel dans une plage de potentiel prés défini dans un sens puis dans l'autre à une vitesse constante. L'évolution du courant est enregistrée et représentée en fonction du potentiel. La tension est appliquée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. La réponse en courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre électrode. Dans notre étude, la voltampérométrie nous permet de déterminer la stabilité électrochimique des sels de lithium synthétisés. Deux cellules ont été utilisées suivant le caractère solide ou liquide de l'électrolyte, elles sont décrites au paragraphe VI-3.

Ch5-III-3 / Mesure du nombre de transport

Ch5-III-3-a / Méthode 1

Cette méthode a été mise au point par Evans, Vincent et Bruce [**Bru 87**]. Elle associe des mesures de spectroscopie et de chronoampérométrie sur des cellules symétriques Li/électrolyte/Li. L'évolution du courant i , lorsqu'une tension de faible amplitude ($\Delta V=10$ mV) est appliquée aux électrodes, est suivit en fonction du temps. Le courant initial $i(0)$ et le courant final $i(\infty)$ (lorsque le régime stationnaire est atteint) sont donnés par :

$$i(0) = \frac{\Delta V}{R_e + R_i(0)} \text{ et } i(\infty) = \frac{\Delta V}{R_e + R_i(\infty)}$$

avec R_i résistance d'interface et R_e résistance de l'électrolyte.

Une mesure d'impédance effectuée avant et après la mesure de chronoampérométrie permet de déterminer $R_i(0)$ et $R_i(\infty)$. La résistance R_i est associée à la formation d'un film de passivation sur l'électrode de lithium. Ce film est constitué par les produits insolubles formés lors de la réduction de l'électrolyte. Ce film peut évoluer dans le temps, il est donc important de déterminer R_i à $t=0$ et $t=\infty$.

L'inverse de la résistance de l'électrolyte est exprimé comme la somme des inverses des résistances induites par la migration des cations (R_+) et des anions (R_-).

$$\frac{1}{R_e} = \frac{1}{R_+} + \frac{\rho(V, t)}{R_-} \text{ avec } \rho(V, t) = \exp\left(-\frac{\mu_- V t}{d^2}\right), R_+ = \frac{e}{SCq\mu_+} \text{ et } R_- = \frac{e}{SCq\mu_-}$$

S est la surface des électrodes, e l'épaisseur de l'électrolyte, C la concentration initiale en sel, q la charge et μ la mobilité de l'ion, V le potentiel appliqué.

Lorsqu'une différence de potentiel de 10 mV est appliquée aux électrodes de la cellule, le courant résultant est transporté par les anions et par les cations. Les espèces chargées migrent, ce qui provoque un gradient de concentration. Le cation Li^+ se réduit à la cathode pour donner Li , le lithium s'oxyde à l'anode pour donner Li^+ . Le cation se déplace par migration et par diffusion dans le même sens. L'anion ne participant pas aux réactions d'électrode, le gradient de concentration, engendré par le phénomène de migration, crée un phénomène de diffusion qui s'oppose à la migration. Au bout d'un certain temps la diffusion et la migration de l'anion se compensent, on observe alors un courant stationnaire qui est dû uniquement au déplacement du cation. Les valeurs de R_e et du courant stationnaire sont données ci-dessous :

$$\frac{1}{R_e} = \frac{1}{R_+} + \frac{1}{R_-} \text{ et } i(\infty) = \frac{\Delta V}{R_+ + R_i(\infty)}$$

Le nombre de transport cationique est donné en fonction de la mobilité des ions par l'équation:

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

$$\text{Soit } t_+ = \frac{\frac{1}{R_+}}{\frac{1}{R_+} + \frac{1}{R_-}} = \frac{R_-}{R_+ + R_-} = \frac{R_e}{R_+} = \frac{\frac{\Delta V}{i(0)} - R_i(0)}{\frac{\Delta V}{i(\infty)} - R_i(\infty)} = \frac{i(\infty)(\Delta V - i(0)R_i(0))}{i(0)(\Delta V - i(\infty)R_i(\infty))}$$

Cette équation n'est cependant valable que pour une dissociation totale des ions. Cette méthode de mesure du nombre de transport ne tient pas compte de la mobilité des agrégats chargés.

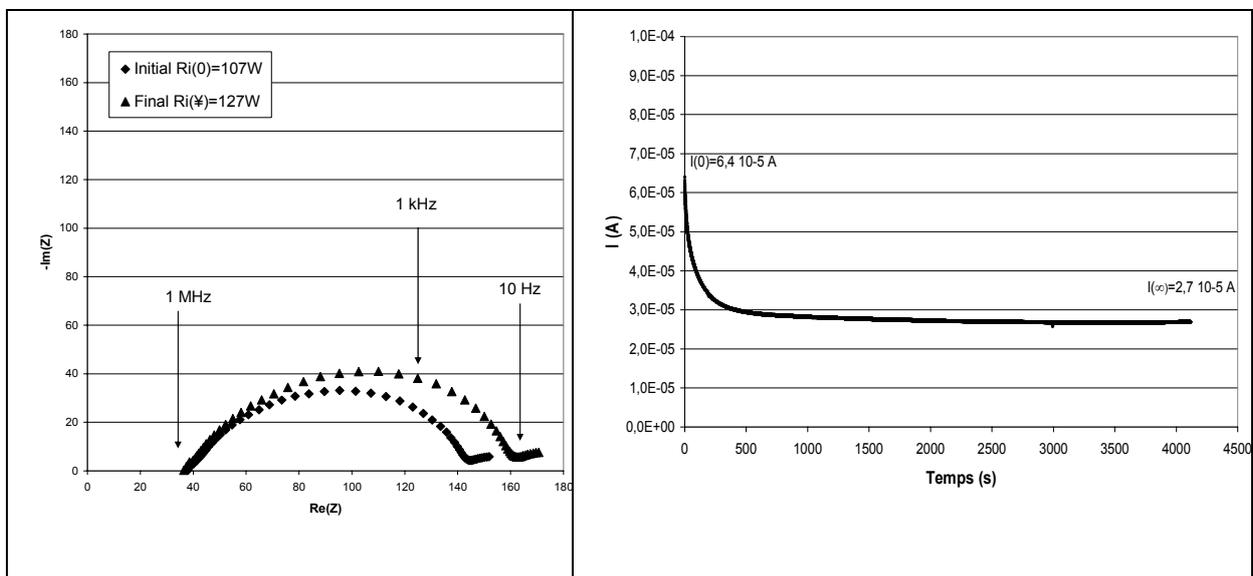


Figure 123 : Résultats d'une expérience sur l'électrolyte POE POEMSLi164 O/Li=30 LiTFSI O/Li=30 pour la méthode 1. Le paramétrage en fréquence est donné sur le graphe

Ch5-III-3-b / Méthode 2

Cette méthode a été mise au point par Soerensen et Jacobsen [Soe 82]. Elle permet de déterminer le nombre de transport du cation lithium en une seule expérience de mesure d'impédance. Le diagramme d'impédance aux basses fréquences dans le plan de Nyquist d'une cellule symétrique plane Li/électrolyte/Li contenant deux espèces ioniques mobiles est caractéristique de la limitation du transport des ions lithium par diffusion dans l'électrolyte. Cette impédance de diffusion peut-être représentée par une impédance de Warburg comprise dans un circuit électrique équivalent.

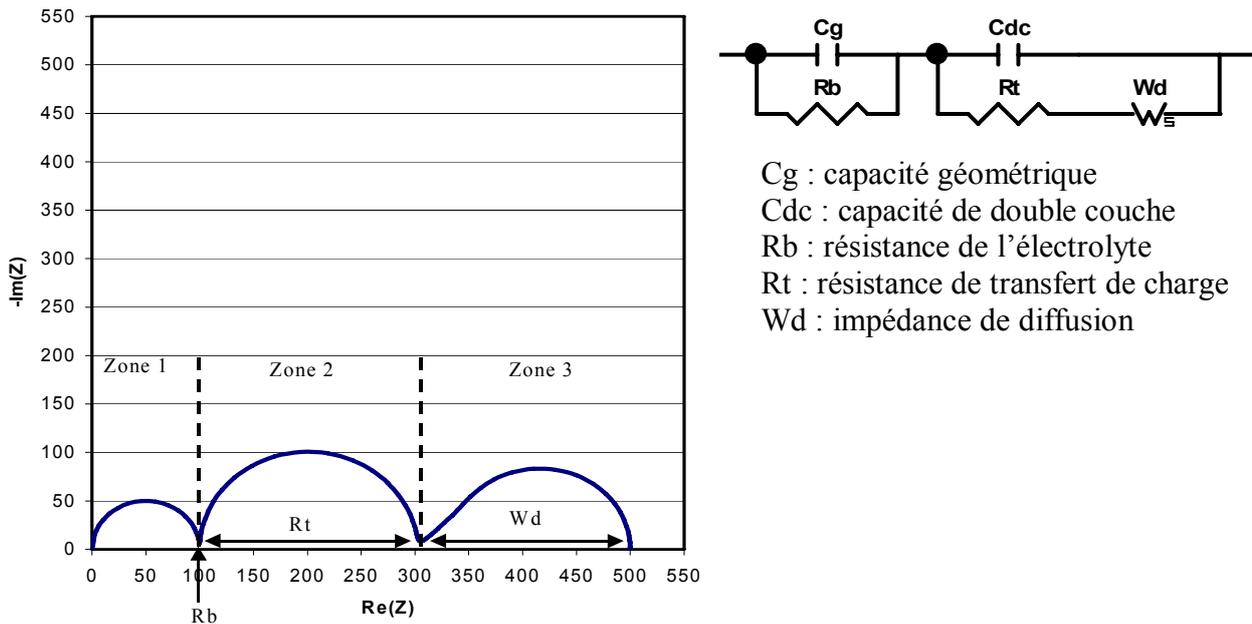


Figure 124 : Diagramme de Nyquist et circuit électrique équivalent associé

Dans le cas d'une cellule électrochimique Li/électrolyte/Li, les électrodes de lithium métal sont considérées comme des électrodes bloquantes vis à vis de l'anion et non bloquantes vis à vis du cation lithium, l'impédance de diffusion, W_d , est alors donnée par :

$$1. \quad W_d = R_b \frac{\mu_2}{\mu_1}$$

avec μ_1 la mobilité de l'ion participant à la réaction d'électrode (la mobilité du cation lithium $\mu_1 = \mu_{Li^+}$) et μ_2 la mobilité de l'ion ne participant pas à la réaction d'électrode (la mobilité de l'anion $\mu_2 = \mu_{anion}$), et R_b la résistance de l'électrolyte.

$$2. \quad \text{Comme } t_{Li^+} = \frac{\mu_{Li^+}}{\mu_{Li^+} + \mu_{anion}} \text{ alors } t_{Li^+} = \frac{1}{\frac{W_d}{R_b} + 1}$$

Cette méthode implique un profil de concentration linéaire à l'intérieur de l'électrolyte pour que la pente de l'impédance de Warburg soit de 1 et qu'il n'y ait pas de dérive temporelle lors de la mesure d'impédance.

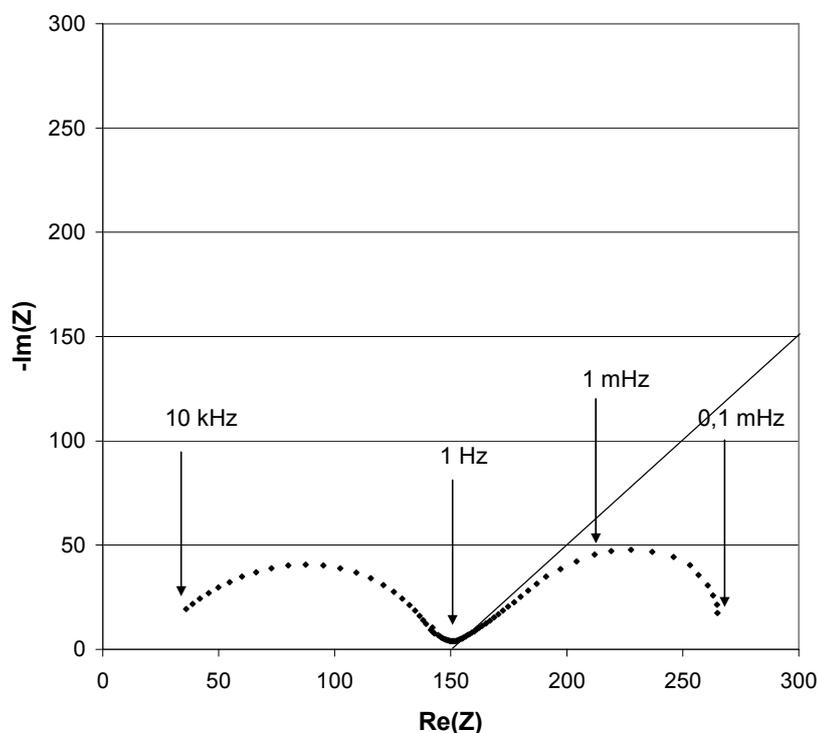


Figure 125 : Spectre expérimental obtenu avec l'électrolyte POE POEMSLi164 O/Li=30 LiTFSI O/Li=30 pour la méthode 2. Le paramétrage en fréquence est donné sur le graphe.

Ch5-III-4 / Titration de l'eau

La méthode de titration est celle mise au point par Karl Fisher en 1935. Elle consiste à doser l'eau présente dans une solution par réaction de celle-ci avec l'iode. La réaction entre l'eau et le réactif de Karl Fischer utilisé est la suivante :



L'iode nécessaire au dosage est générée par oxydation de l'iodure composant le réactif de Karl Fisher à l'anode d'un générateur dont la cathode est isolée par une membrane perméable à l'iode ce qui a pour but d'éviter l'oxydation des ions réduits à la surface de la cathode.

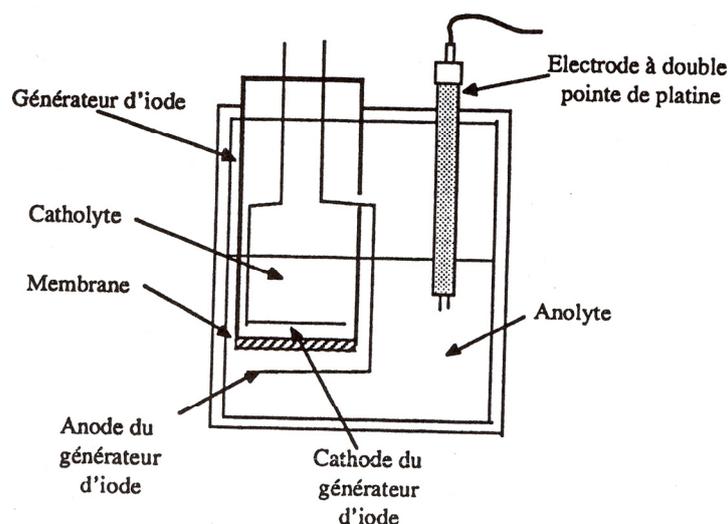


Schéma 6 : Schéma de la cellule de dosage coulométrique de type Karl Fisher

La fin du dosage est déterminée grâce à une cellule comportant deux électrodes de platine. Tant qu'il n'y a pas d'iode libre dans la solution, c'est à dire qu'il reste de l'eau, les électrodes restent polarisées et il ne circule donc qu'un faible courant. Dès que le point d'équivalence est atteint, l'iode en excès entraîne la dépolarisation des électrodes et le microampèremètre révèle alors le passage d'un courant plus intense. La quantité d'eau est déterminée via la quantité de courant nécessaire pour générer l'iode nécessaire au dosage. L'appareil utilisé est un titrateur type aquaprocasseur de radiometer, il est utilisé en boîte à gant pour permettre le dosage de très faible quantité d'eau. Les analyses sont menées sur 1 ml de solution, et sont répétées 3 fois.

Ch5-IV / Procédés et cellules expérimentales

Ch5-IV-1 / Mises en forme de film mince

Les films sont réalisés en boîte à gants par évaporation. Les quantités désirées de polymère et de sel sont, au préalable, pesées. Du méthanol (environ 2mL) est utilisé pour disperser le POE et ainsi faciliter la dissolution du polymère dans l'acétonitrile. Le sel est ensuite ajouté puis l'acétonitrile. Le tout est ensuite mis sous agitation pendant 3 heures. La solution est alors dégazée puis coulée dans un anneau en verre collé sur une surface d'aluminium téflonné. Le solvant s'évapore en 12 heures, le film est mis à sécher sous vide dynamique pendant 96 heures pour éliminer totalement l'acétonitrile. Les films sont ensuite entreposés en boîte à gant. Lors de leur préparation, ils ne sont jamais en contact avec l'air extérieur.

Ch5-IV-2 / Cellules de type piles boutons à deux électrodes

Les cellules piles boutons à deux électrodes sont utilisées pour les mesures de conductivité (électrodes en acier inoxydable) ou les mesures de nombre de transport (électrode de lithium). Les boîtiers de pile utilisés sont de type CR2430 de la société japonaise Newsun.

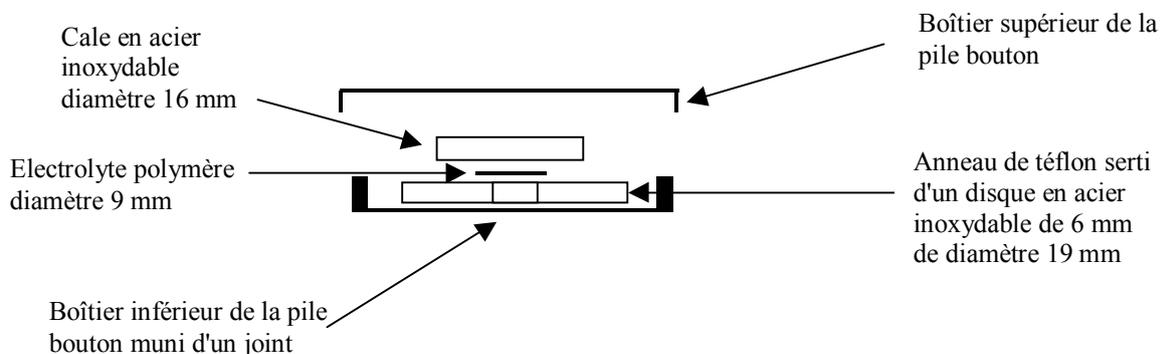


Schéma 7 : Schéma d'une cellule électrochimique de type pile bouton pour les mesures de conductivité

L'anneau de téflon serti a une épaisseur de 1,5 mm. La cale en acier a une épaisseur de 1 mm. L'électrolyte polymère fait environ 0,1 mm d'épaisseur.

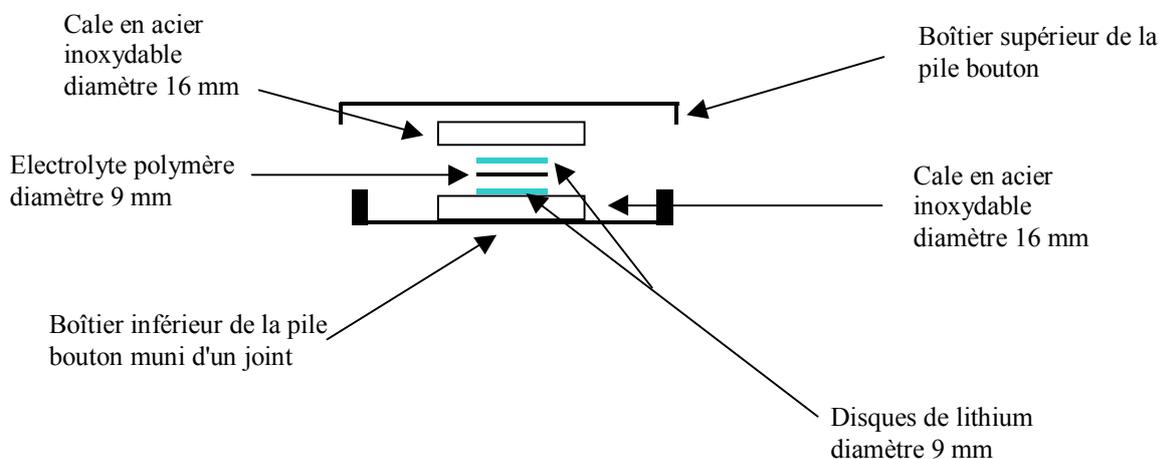


Schéma 8 : Schéma d'une cellule électrochimique symétrique de type pile bouton avec électrodes en lithium métal

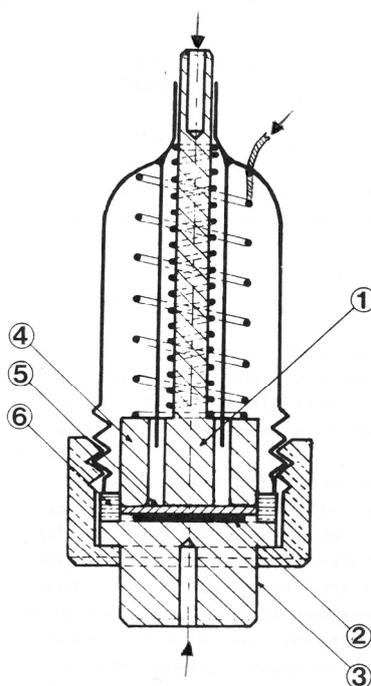
Une fois les piles boutons serties en boîte à gants sous atmosphère inerte d'argon, les différents éléments à l'intérieur sont en contact et la cellule est hermétiquement fermée.

Ch5-IV-3 / Cellule en verre à deux électrodes

Cette cellule a été utilisée pour les mesures de conductivité des électrolytes liquides. Il s'agit d'une cellule commerciale de Radiometer Analytical. Les électrodes sont en platine platiné, le facteur géométrique est voisin de 1 cm^{-1} . Ce dernier est déterminé au préalable avec précision à l'aide d'une solution étalon de chlorure de potassium dont la conductivité est tabulée.

Ch5-IV-4 / Cellules en verre à trois électrodes pour voltampérométrie

Deux types de cellule ont été utilisés : une pour les électrolytes liquides et l'autre pour les électrolytes polymères.



1 Electrode de travail en acier inoxydable

5 Electrolyte polymère

2 Contre électrode en lithium

6 Joint isolant

3 Amenée de courant à l'électrode de lithium

7 → Connexion câble potentiostat

4 Electrode de référence: anneau de lithium posé sous un anneau en acier inoxydable

Schéma 9 : Cellule électrochimique en verre à 3 électrodes pour électrolyte polymère

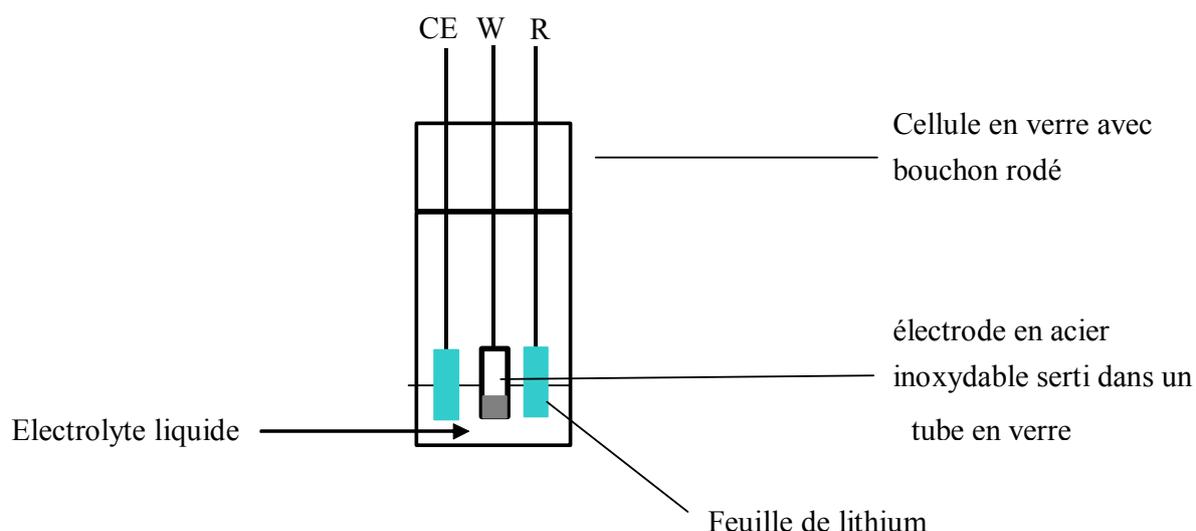


Schéma 10 : Cellule électrochimique en verre à 3 électrodes pour l'étude des électrolytes liquides

Ch5-V / Modélisation

Ch5-V-1 / Théorie de la densité fonctionnelle : DFT [Jen 99]

Ch5-V-1-a / Principe

Il existe plusieurs approches computationnelles pour modéliser des molécules organiques et inorganiques. Une de ces approches est basée sur les lois de la mécanique quantique en considérant la structure électronique de la molécule. La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) utilise la densité électronique pour décrire le système tandis que les calculs ab initio sont basés sur les fonctions d'onde. Ces derniers constituent une méthode non empirique : elle ne requiert pas de paramètres expérimentaux et elle peut être utilisée pour modéliser n'importe quel système moléculaire de taille raisonnable cependant cette méthode requiert beaucoup de ressources de calcul.

Les calculs ab initio et DFT permettent d'apporter des informations sur la géométrie, la stabilité et la délocalisation des charges d'une molécule.

Ch5-V-1-b / Energie d'une molécule

L'énergie d'un système peut être déterminée par deux méthodes : une basée sur la mécanique statistique où la variable est la densité électronique totale, les électrons sont considérés comme des gaz. L'autre est basée sur la fonction d'onde $\psi(r_1, r_2, \dots, r_n, t)$ (r_i représente les coordonnées de l'électron i , t est le temps) d'une particule.

L'équation de Schrödinger décrit la fonction d'onde d'une particule :

$$H\psi_k(r_1, \dots, r_n) = E_k\psi_k(r_1, \dots, r_n) \text{ avec}$$

H l'opérateur Hamiltonien de l'énergie totale du système, ψ_k la fonction d'onde d'énergie E_k et pour $k=0$, E_0 est l'énergie minimale de la molécule à son état le plus stable.

La densité électronique ρ est :

$$\rho = \sum_{k=0}^{\infty} |\psi_k(r_1, \dots, r_n)|^2$$

L'opérateur Hamiltonien peut se décomposer en un terme cinétique (T) et potentiel d'interaction coulombienne (V)

$$T = \frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_k \frac{1}{m_k} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right) \text{ et } V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \sum_{k < j} \frac{e_j e_k}{r_{jk}}$$

avec \hbar la constante de Planck, ϵ_0 la constante diélectrique du vide, m_k la masse de la particule k , e_j la charge de la particule j et r_{jk} la distance entre deux particules j et k chargées.

L'équation de Schrödinger ne peut pas être résolue sans faire d'approximation sauf pour les molécules de moins de deux électrons

Ch5-V-1-c / DFT

La DFT permet de déterminer l'énergie d'une molécule à travers sa densité électronique $E(\rho)$ sans utiliser les fonctions d'ondes d'après le théorème de Hohenberg et Kohn [**Hoh 64**].

$E(\rho)$ est l'énergie fonctionnelle, l'énergie totale calculée ne peut pas être inférieure à E_0 .

L'expression reliant l'énergie cinétique à la densité n'est pas connue précisément. Kohn et Sham ont proposé une méthode reliant la densité aux fonctions d'onde **[Koh 65]**: l'énergie cinétique est remplacée par l'énergie cinétique d'un système ayant la même densité électronique mais dans lequel il y a seulement des interactions électrons- noyaux et pas d'interaction électron-électron. En réalité, les électrons interagissent entre eux. La différence avec l'énergie exacte est faible : la différence est appelée énergie d'échange-corrélation $E_{xc}(\rho)$ qui contient tous les termes énergétiques qui ne peuvent pas être calculés avec précision.

L'expression générale de l'énergie par la méthode DFT est:

$$E(\rho) = T(\rho) + E_{ne}(\rho) + J(\rho) + E_{xc}(\rho)$$

$E_{ne}(\rho)$ est l'énergie d'attraction entre un noyau et un électron, $J(\rho)$ l'interaction coulombienne et $T(\rho)$ l'énergie cinétique.

Le terme exact de la densité ρ en fonction des orbitales ψ_k n'est pas calculable. Une densité approchée peut être calculée en utilisant des fonctions orbitales dépendant des coordonnées r d'un seul électron. N est le nombre total d'électrons.

$$\rho(r) = \sum_{k=1}^n |\phi_k(r)|^2 \text{ avec } r \text{ les coordonnées de l'électron } k$$

L'équation de Schrödinger pour un tel système devient :

$$[T + E_{ne} + J + E_{xc}] \phi_k(r) = \varepsilon_k \phi_k(r)$$

$$\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right) + \sum_a \int \frac{Z_a \rho(r)}{|R_a - r|} dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr dr' + E_{xc} \right] \phi_k(r) = \varepsilon_k \phi_k(r)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger dépend seulement de la position r de l'électron et n'est plus indexée sur l'électron. Pour $k=0$, ε_0 est l'énergie minimale de la molécule.

Ch5-V-1-d / Méthode DFT utilisée

La modélisation a été réalisée sur le logiciel Gaussian 98. Le modèle hybride (combinant les calculs ab initio et DFT) de DFT utilisé est le modèle B3LYP **[Bec 95]** qui est une combinaison des modèles de Becke **[Bec 88]** Lee Yang et Parr **[Lee 88]** pour les corrélations

non locales et du modèle VWN fonctionnel III pour les corrélations locales [Vos 80]. Le modèle hybride B3LYP combine plusieurs méthodes pour calculer le terme E_{xc}

Le modèle B3LYP décrit par un modèle mathématique l'opérateur Hamiltonien de l'équation de Schrödinger. Pour effectuer une modélisation théorique, il est nécessaire de choisir une base (basis set) qui va décrire les fonctions $\phi_k(r)$.

La base utilisée est 6-31+G(d) [Pet 89] qui tient compte des fonctions diffuses et des effets de polarisation pour les systèmes chargés. Cette base permet aux orbitales atomiques de changer à la fois de taille et de forme, elle autorise les orbitales atomiques à occuper un espace plus important ce qui permet de mieux décrire les systèmes chargés ou un électron peut se situer loin du noyau.

Conclusions et perspectives

Ce travail de thèse a permis d'évaluer les performances de sels d'oligoéther sulfate de lithium de masses molaires variables en vue d'une utilisation en électrolytes de générateurs électrochimiques. Leurs stabilités thermique et électrochimique sont parfaitement adaptées à l'application batterie au lithium. Le caractère oligoéther de ces sels leur confère des propriétés de liquide ionique, dont la meilleure conductivité atteint $8 \cdot 10^{-5}$ S/cm à 70°C pour un nombre de transport cationique proche de l'unité. En mélange avec du poly(oxyéthylène), le nombre de transport diminue mais reste à un niveau élevé. Toutefois, les conductivités restent faibles par rapport au sel de référence en milieu polymère, le LiTFSI. Par contre, en mélange avec de faibles proportions de LiTFSI, il est possible de bénéficier de la forte conductivité apportée par LiTFSI tout en augmentant notablement le nombre de transport cationique par rapport aux électrolytes POE-LiTFSI. Ce résultat s'accompagne d'une diminution sensible du coût de l'électrolyte polymère du fait des faibles quantités de LiTFSI utilisées et a fait l'objet du dépôt d'un brevet.

De nouveaux polyélectrolytes multifonctionnels à fonction sulfate de lithium ont été synthétisés par le biais de modifications chimiques successives d'un poly(oxyéthylène-co-épichlorhydrine). Parmi les fonctions non ioniques incorporées, on peut mentionner, outre les fonctions éthers, des fonctions alcool et des fonctions nitrile. Si la conductivité d'un matériau est faible, elle est sensiblement accrue par l'ajout de complexant azotés, de plastifiants et des fonctions alcool dont il faudra déterminer si la présence est acceptable ou non dans une batterie lithium polymère à électrolyte sec et réticulé.

Ces nouveaux polyélectrolytes fournissent, à l'état réticulé et en présence d'électrolyte liquide EC/DMC LiPF₆, des conductivités très voisines de celles de l'électrolyte liquide, alors que la plupart des électrolytes gélifiés et des électrolytes à séparateur macroporeux ont des conductivités 3 à 10 fois inférieures à celles de l'électrolyte liquide. Il y a là un champ d'investigation très large, d'autant que les matériaux n'avaient pas été optimisés pour cette application.

Si les aspects finalisés n'ont pas été négligés comme en attestent les deux brevets déposés, la compréhension de notre partenaire industriel a permis de développer un volet de recherche académique. Ainsi, des mesures RMN à gradient de champ pulsé ont été réalisées sur des électrolytes mixtes, permettant d'accéder aux coefficients de diffusion des anions et du

lithium. De même, de la RMN 2D a été effectuée et a permis de localiser les oxygènes les plus impliqués dans la complexation du cation lithium.

Sur le plan électrochimique, l'influence de la conductivité cationique sur l'appauvrissement en ion lithium à l'interface électrolyte/électrode de lithium métal a pu être mise en évidence par une étude chronopotentiométrique. Celle-ci n'a pu être suffisamment approfondie et devrait être poursuivie et complétée par des tests de cyclage d'accumulateur pour mettre en évidence l'influence du transport cationique sur les performances en batterie.

Parmi les avancées en recherche fondamentale, il faut noter que la structure d'un monocristal d'oligoéther sulfate, le POEMSLi164 a pu être déterminée par diffraction des rayons X et recoupée par une étude de modélisation par DFT. Diffraction des RX et mécanique quantique convergent pour montrer que le cation lithium est solvatoé par 5 oxygènes, 3 provenant de la chaîne d'oligoéther, un de la fonction sulfate et le dernier d'une fonction sulfate du ionomère voisin.

Annexe 1 : Les sels synthétisés

I / Les sels POEMSLi

Les POEMS sont des poly(oxyéthylènes) monométhyl éther monosulfate de lithium synthétisés à partir d'un α hydroxy, ω monométhyl éther oligo(oxyéthylène) (PEGM). Les PEGM de départ sont des produits commerciaux (Aldrich).

Différents sels de POEMSLi ont été fabriqués, ils ne diffèrent que par le nombre moyen d'unité oxyéthylène (n) de l'oligomère de départ.

Nom du sel synthétisé	Masse molaire de l'oligomère de départ (g/mol)	n	Concentration intrinsèque du sel synthétisé
POEMSLi120	120	2	O/Li=2
POEMSLi164	164	3	O/Li=3
POEMSLi350	350	7,2	O/Li=7,2
POEMSLi550	550	11,8	O/Li=11,8
POEMSLi750	750	16,3	O/Li=16,3
POEMSLi1900	1900	42,5	O/Li=42,5
POEMSNa350	350	7,2	O/Na=7,2
POEMSK350	350	7,2	O/K=7,2
POEMSCs350	350	7,2	O/Cs=7,2

Tableau 66 : Caractéristiques des POEMS synthétisés

II / Les sels POEDSLi

Les POEDS sont des poly(oxyéthylène) disulfate de lithium synthétisés à partir d'un α,ω dihydroxy oligo(oxyéthylène), (PEG). Les PEG de départ sont des produits commerciaux (Aldrich).

Différents sels de POEDSLi ont été fabriqués suivant le nombre moyen d'unité oxyéthylène (n) de l'oligomère de départ.

Nom du sel synthétisé	Masse molaire de l'oligomère de départ (g/mol)	n	Concentration intrinsèque du sel synthétisé
POEDSLi200	200	3,1	O/Li=1,6
POEDSLi400	400	7,7	O/Li=3,9
POEDSLi600	600	12,2	O/Li=6,1
POEDSLi1000	1000	21,3	O/Li=10,7
POEDSLi2000	2000	44,1	O/Li=22,1

Tableau 67 : Caractéristiques des POEDSLi synthétisés

III / Les sels IGSLi et BrijSLi

IGSLi est un sel de sulfate de lithium synthétisé à partir du produit commercial Igépal-co-720 (fournisseur Aldrich). n a pour valeur moyenne 12. Ce sel sous sa forme sodé est utilisé comme surfactant.

Le BrijSLi est un sel de sulfate de lithium synthétisé à partir du produit commercial Brij76. n a pour valeur moyenne 10. La synthèse et la purification de ces deux composés suivent le même protocole présenté au chapitre 3.

Annexe 2 : Les électrolytes polymères
mixtes réalisés

Nom des électrolytes polymères mixtes	m _{LiTFSI} (g)	m _{sel sulfaté} (g)	%Massique LiTFSI	O/Li en LiTFSI	O/Li total
POE LiTFSI O/Li=20	0,196	0	24,6	20	20
POE LiTFSI O/Li=30	0,131	0	17,9	30	30
POE LiTFSI O/Li=40	0,098	0	14,0	40	40
POE LiTFSI O/Li=60	0,065	0	9,8	60	60
POE LiTFSI O/Li=90	0,043	0	6,8	90	90
POE LiTFSI O/Li=120	0,033	0	5,2	120	120
POE LiTFSI O/Li=30 POEMSLi164 O/Li=30	0,131	0,126	15,2	33,3	15,8
POE LiTFSI O/Li=30 POEMSLi164 O/Li=40	0,131	0,092	15,9	32,4	17,9
POE LiTFSI O/Li=30 POEMSLi164 O/Li=50	0,131	0,073	16,2	31,9	19,5
POE LiTFSI O/Li=30 POEMSLi164 O/Li=60	0,131	0,06	16,5	31,6	20,7
POE LiTFSI O/Li=60 POEMSLi164 O/Li=30	0,065	0,126	8,2	66,7	20,7
POE LiTFSI O/Li=60 POEMSLi164 O/Li=40	0,065	0,092	8,6	64,9	24,7
POE LiTFSI O/Li=60 POEMSLi164 O/Li=50	0,065	0,073	8,8	63,8	28,0
POE LiTFSI O/Li=60 POEMSLi164 O/Li=60	0,065	0,06	9,0	63,2	30,8
POE LiTFSI O/Li=90 POEMSLi164 O/Li=30	0,043	0,126	5,6	100,0	23,1
POE LiTFSI O/Li=90 POEMSLi164 O/Li=40	0,043	0,092	5,9	97,3	28,3
POE LiTFSI O/Li=90 POEMSLi164 O/Li=50	0,043	0,073	6,1	95,8	32,8
POE LiTFSI O/Li=90 POEMSLi164 O/Li=60	0,043	0,06	6,2	94,7	36,7
POE LiTFSI O/Li=30 POEMSLi350 O/Li=30	0,131	0,261	13,2	39,5	17,1
POE LiTFSI O/Li=30 POEMSLi350 O/Li=40	0,131	0,182	14,3	36,6	19,1
POE LiTFSI O/Li=60 POEMSLi350 O/Li=30	0,065	0,261	7,0	79,0	21,7
POE LiTFSI O/Li=60 POEMSLi350 O/Li=40	0,065	0,182	7,7	73,2	25,9
POE LiTFSI O/Li=90 POEMSLi350 O/Li=30	0,043	0,261	4,8	118,6	23,9
POE LiTFSI O/Li=90 POEMSLi350 O/Li=40	0,043	0,182	5,3	109,9	29,3
POE LiTFSI O/Li=30 POEMSLi550 O/Li=30	0,131	0,476	10,8	49,4	18,7
POE LiTFSI O/Li=30 POEMSLi550 O/Li=40	0,131	0,307	12,6	42,5	20,6
POE LiTFSI O/Li=40 POEMSLi550 O/Li=30	0,098	0,476	8,3	65,8	20,6
POE LiTFSI O/Li=60 POEMSLi550 O/Li=30	0,065	0,476	5,7	98,7	23,0
POE LiTFSI O/Li=60 POEMSLi550 O/Li=40	0,065	0,307	6,7	85,0	27,2
POE LiTFSI O/Li=90 POEMSLi550 O/Li=30	0,043	0,476	3,9	148,1	24,9
POE LiTFSI O/Li=90 POEMSLi550 O/Li=40	0,043	0,307	4,6	127,6	30,5
POE LiTFSI O/Li=30 POEMSLi750 O/Li=30	0,131	0,833	8,3	65,8	20,6
POE LiTFSI O/Li=30 POEMSLi750 O/Li=40	0,131	0,482	10,8	50,7	22,4
POE LiTFSI O/Li=60 POEMSLi750 O/Li=30	0,065	0,833	4,4	131,6	24,4
POE LiTFSI O/Li=60 POEMSLi750 O/Li=40	0,065	0,482	5,7	101,3	28,7
POE LiTFSI O/Li=30 POEDSLi200 O/Li=30	0,131	0,089	15,9	31,7	15,4
POE LiTFSI O/Li=30 POEDSLi200 O/Li=40	0,131	0,066	16,4	31,2	17,5
POE LiTFSI O/Li=60 POEDSLi200 O/Li=30	0,065	0,089	8,6	63,3	20,4
POE LiTFSI O/Li=60 POEDSLi200 O/Li=40	0,065	0,066	8,9	62,4	24,4
POE LiTFSI O/Li=90 POEDSLi200 O/Li=30	0,043	0,089	5,9	95,0	22,8
POE LiTFSI O/Li=90 POEDSLi200 O/Li=40	0,043	0,066	6,1	93,7	28,0
POE LiTFSI O/Li=30 POEDSLi400 O/Li=30	0,131	0,149	14,8	34,4	16,0
POE LiTFSI O/Li=30 POEDSLi400 O/Li=40	0,131	0,108	15,6	33,2	18,1
POE LiTFSI O/Li=60 POEDSLi400 O/Li=30	0,065	0,149	8,0	68,8	20,9
POE LiTFSI O/Li=60 POEDSLi400 O/Li=40	0,065	0,108	8,4	66,4	25,0
POE LiTFSI O/Li=90 POEDSLi400 O/Li=30	0,043	0,149	5,5	103,2	23,2
POE LiTFSI O/Li=90 POEDSLi400 O/Li=40	0,043	0,108	5,8	99,6	28,5
POE LiTFSI O/Li=30 POEDSLi600 O/Li=30	0,131	0,221	13,7	37,7	16,7
POE LiTFSI O/Li=30 POEDSLi600 O/Li=40	0,131	0,155	14,7	35,4	18,8
POE LiTFSI O/Li=60 POEDSLi600 O/Li=30	0,065	0,221	7,4	75,4	21,5
POE LiTFSI O/Li=60 POEDSLi600 O/Li=40	0,065	0,155	7,9	70,8	25,6
POE LiTFSI O/Li=90 POEDSLi600 O/Li=30	0,043	0,221	5,0	113,0	23,7
POE LiTFSI O/Li=90 POEDSLi600 O/Li=40	0,043	0,155	5,4	106,2	29,1
POE LiTFSI O/Li=30 POEDSLi1000 O/Li=30	0,131	0,413	11,4	46,5	18,2
POE LiTFSI O/Li=30 POEDSLi1000 O/Li=40	0,131	0,272	13,0	40,9	20,2
POE LiTFSI O/Li=60 POEDSLi1000 O/Li=30	0,065	0,413	6,0	93,1	22,7
POE LiTFSI O/Li=60 POEDSLi1000 O/Li=40	0,065	0,272	7,0	81,8	26,9

POE LiTFSI O/Li=90 POEDSLi1000 O/Li=30	0,043	0,413	4,1	139,6	24,7
POE LiTFSI O/Li=90 POEDSLi1000 O/Li=40	0,043	0,272	4,7	122,7	30,2
POE LiTFSI O/Li=30 POEDSLi2000 O/Li=30	0,131	1,857	5,0	112,8	23,7
POE LiTFSI O/Li=30 POEDSLi2000 O/Li=40	0,131	0,824	8,4	66,8	25,0
POE LiTFSI O/Li=60 POEDSLi2000 O/Li=30	0,065	1,857	2,6	225,6	26,5
POE LiTFSI O/Li=60 POEDSLi2000 O/Li=40	0,065	0,824	4,4	133,5	30,8

Tableau 68 : Compositions et concentrations en sels des électrolytes polymères mixtes

Annexe 3 : Temps de relaxation

I / Définitions [net 2]

Le temps de relaxation T_1 spin réseau (ou longitudinal) caractérise le retour de la magnétisation selon l'axe z à sa valeur initiale. Cette relaxation est due aux interactions avec le milieu environnant les noyaux (réseau). Deux phénomènes physiques sont impliqués : la perte de synchronisation entre les différents moments magnétiques d'un même noyau et le retour de spins de l'état excité vers l'état fondamental.

Le temps de relaxation transverse (ou spin-spin) T_2 caractérise le retour des magnétisations selon l'axe x et y à leur valeur initiale nulle. Il correspond à la perte de cohérence du matériau. T_2 est lié à la largeur de raie. La largeur de raie tient compte aussi de l'hétérogénéité du matériau et de la susceptibilité magnétique. L'inverse de la largeur de raie est notée T_2^* .

En général, pour $T_2 \approx T_1$ le milieu est très mobile (liquide) et pour $T_2 \ll T_1$ les mouvements sont lents (milieu visqueux, grosses molécules)

II / Sels d'oligoéther sulfate de lithium

	POEMSLi164	POEMSLi350	POEMSLi750	POEMSLi1900
T_1 du lithium à 343 K (ms)	622	428	337	292

Tableau 69 : Temps de relaxation T_1 des sels d'oligoéther sulfate de lithium

III / Electrolyte POE+LiTFSI+POEMSLi

	POE LiTFSI O/Li=60	POE POEMSLi164 O/Li=60	POE POEMSLi350 O/Li=60	POE POEMSLi750 O/Li=60	POE POEMSLi1900 O/Li=60	POE LiTFSI O/Li=60 POEMSLi164 O/Li=60
T_1 du Li à 343 K (ms)	370	276	282	287	287	309
T_1 du Li à 375 K (ms)	531	282		270		319

T ₁ du Li à 415 K (ms)	929					305
-----------------------------------	-----	--	--	--	--	-----

Tableau 70 : Temps de relaxation T₁ des électrolytes polymères

Pour les électrolytes à base de POEMSLi, les T₁ évoluent peu avec la température, ce qui est étonnant car ils reflètent la dynamique de l'ion (à la fois la rotation et la diffusion). Le coefficient de diffusion du cation lithium augmente avec la température, le T₁ reflète peut être plus, dans ce cas, la rotation du lithium.

Dans le cas de l'électrolyte POE+LiTFSI, T₁ et T₂* augmente avec la température ce qui peut correspondre à des mouvements plus rapides des ions dans cet électrolyte.

IV / POE P(OE/SLi) (10) O/Li=30

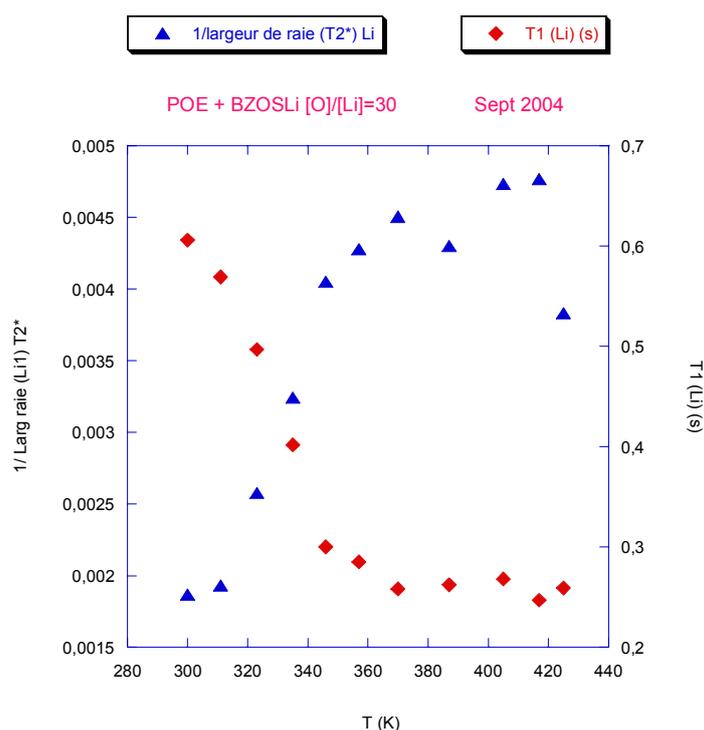


Figure 126 : Evolution du T₁ et T₂* en fonction de la température pour POE P(OE/SLi) (10) O/Li=30

T₁ et T₂* évolue en sens opposés en fonction de la température : le cation lithium effectue des mouvements rotationnels lents.

IV / POE LiTFSI O/Li=90 P(OE/SLi) (10) O/Li=30

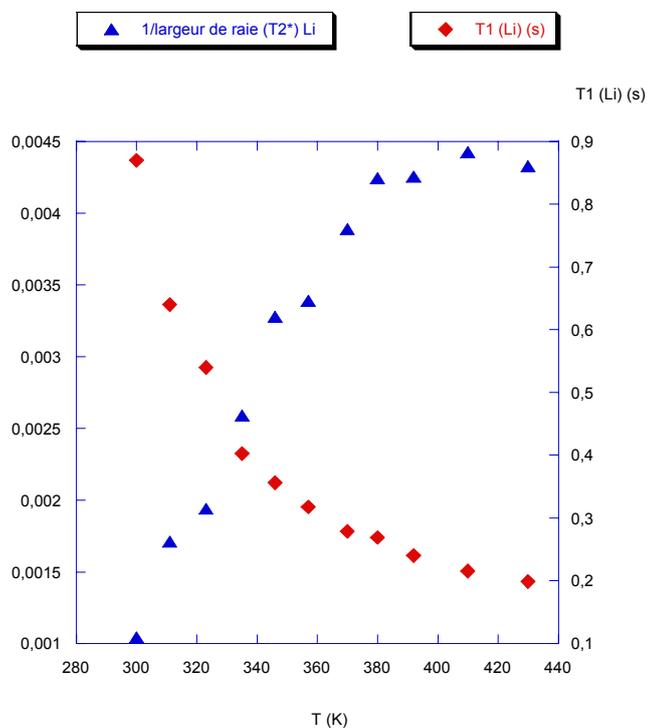


Figure 127 : Evolution des T_1 et T_2^* du lithium en fonction de la température
POE LiTFSI O/Li=90 P(OE/SLi) (10) O/Li=30

L'électrolyte polymère mixte POE LiTFSI O/Li=90 P(OE/SLi) (10) O/Li=30 a le même comportement au niveau des temps de relaxation que l'électrolyte POE P(OE/SLi) (10) O/Li=30.

V / Bilan

Les mesures de T_1 sont données à titre indicatif. Une interprétation poussée n'a pas été effectuée. Les cations de l'électrolyte POE LiTFSI O/Li=60 ont à priori des mouvements rapides (diffusion). Dans les autres types d'électrolyte, le cation lithium aurait des mouvements lents qui peuvent correspondre à la fois à du rotationnel et à de la diffusion ce qui peut correspondre aussi aux valeurs de coefficient de diffusion du lithium plus faible obtenus pour certains électrolytes.

Bibliographie

- [Aih 01] Y. Aihara, K. Hayamizu, K. Sugimoto, T. Bando, T. Iguchi, J. Kuratomi, T. Ono, K. Kuwana, *Journal of power sources*, 97-98, (2001), 628
- [Aih 03] Y. Aihara, J. Kuratomi, T. Bando, T. Iguchi, H. Yoshida, T. Ono, K. Kuwana, *Journal of power sources*, 114, (2003), 96
- [Ald 04] Aldrich, *Handbook of fine chemicals and laboratory equipment*, (2004)
- [All 94] F. Alloin, J.Y. Sanchez, M. Armand, *Journal of electrochemical society*, 141, (1994), 1915
- [All 95] F. Alloin, J.Y. Sanchez, *Electrochimica acta*, 40, (1995), 2269
- [All 96] H.R. Allcock, M.E. Napierala, C.G. Cameron, S.J.M. Oconnor, *Macromolecules*, 29, (1996), 1951
- [All 97] F. Alloin, D. Benrabah, J.Y. Sanchez, *Journal of power sources*, 68, (1997), 372-376
- [All 98] H.R. Allcock, D.L. Olmeijer, S.J.M. Oconnor, *Macromolecules*, 31, (1998), 753
- [And 95] X. Andrieu, J. Fauvarque, A. Goux, T. Hamaide, R. M'Hamdi, T. Vicedo, *Electrochimica acta*, 40, (1995), 2295
- [Ang 64] C.A. Angell, *Journal of physical chemistry*, 68, (1964), 218
- [Ang 83] C. Angell, *Solid state ionics*, 9/10, (1983), 3
- [Ang 93] C. Angell, C. Liu, E. Sanchez, *Nature*, 362, (1993) 137
- [Arm 78] M. Armand, J. Chabagno, M. Duclot, *Second international meeting on solid electrolyte*, St Andrews, Scotland, September 20-22, (1978), Extended abstract.
- [Arn 96] R. Arnaud, D. Benrabah, J.Y. Sanchez, *Journal of physical chemistry*, 100, (1996), 10882
- [Aur 95] D. Aurbach, A. Zaban, Y. Gofer, Y. Ein Ely, I. Weissman, O. Chusid, O. Abramson, *Journal of power sources*, 54, (1995), 105
- [Aur 96] D. Aurbach, B. Markovsky, A. Shechter, Y. Ein Ely, H. Cohen, *Journal of electrochemical society*, 143, (1996), 3809
- [Azi 04] M.A.S. Azizi Samir, F. Alloin, W. Gorecki, J.Y. Sanchez, A. Dufresne, *Journal of physical chemistry*, B108, (2004), 10845
- [Bas 00] D. Basharan, A.H.E. Müller, S. Sivaram, *Macromol. Chem. Phys.*, 201, (2000), 1901
- [Bec 88] A.D. Becke, *Journal of chemistry and physics*, 90, (1988), 2155
- [Bec 95] A.D. Becke, *Journal of chemical physics*, 98, (1993) 5648
- [Bel 03] J.P. Belières, M. Maréchal, J. Saunier, F. Alloin, J.Y. Sanchez, *Journal the electrochemical society*, 150, (2003), A14
- [Ben 95] D. Benrabah, S. Sylla, F. Alloin, J.Y. Sanchez, M. Armand, *Electrochimica acta*, 40, (1995), 2259
- [Bes 01] A.S. Best, J. Adebahr, P. Jacobsson, D.R. MacFarlane, M. Forsyth, *Macromolecules*, 34, (2001), 4549
- [Bin 04] B. Binotti, C. Carfagna, E. Foresti, A. Macchioni, P. Sabatino, C. Zuccaccia, D. Zuccaccia, *Journal of organometallic chemistry*, 689, (2004), 647

- [Bou 03] R. Bouchet, S. Lascaud, M. Rosso, *Journal of the electrochemical society*, 150, (2003), A1385
- [Bru 87] P.G. Bruce, J.E. Evans, C.A. Vincent, *Polymer*, 28, (1987), 2324
- [Bru 89] P. Bruce, C. Vincent, *Faraday discuss. Chem. Soc.*, 88, (1989), 43
- [Bur 03] B.T. Burlingham, L.M. Pratt, E.R. Davidson, V.J. Shiner, J. Fong, T.S. Widlanski, *Journal of american chemical society communications*, 125, (2003), 13036
- [Cam 89] G. Cameron, M. Ingram, J. Harvie, *Faraday discuss. Chem. soc.*, 88, (1989), 55
- [Cap 99] C. Capiglia, P. Mustarelli, E. Quartarone, C. Tomasi, A. Magistris, *Solid state ionics*, 118, (1999), 73
- [Cha 04] C. Chauvin, X. Ollivrin, F. Alloin, J-F. LeNest, J-Y Sanchez, publication acceptée à *Electrochimica acta*
- [Cha 04b] E.H. Cha, D.R. MacFarlane, M. Forsyth, C.W. Lee, *Electrochimica acta*, 50, (2004), 335
- [Cha 83] A.V. Chadwick, J.H. Strange, M.R. Worboys, *Solid state ionics*, 9/10, (1983), 1153
- [Cha 90] J.N. Chazalviel, *Physical review A*, 42, (1990), 7355
- [Che 82] H. Cheradame, in *IUPAC Macromolecules*, edited by Benoit et Rempp, Pergamon, New York, (1982), 351
- [Che 88] H. Cheradame, J.F. Le Nest, A. Gandini, *British polymer journal*, 20, (1988), 253
- [Cho 97] H.S. Choe, B. Caroll, D.M. Pastiquareiiello, K. M. Abraham, *chem. Mater.*, 9, (1997), 369
- [Chu 01] S.H. Chung, Y. Wang, L. Persi, F. Corce, S.G. Greenbaum, B. Scrosati, E. Plichta, *Journal of power sources*, 97-98, (2001), 644
- [Chu 04] P.P. Chu, M.J. Reddy, J. Tsai, *Journal of polymer science, part B*, 42, (2004), 3866
- [Chu 91] S. Chung, K. Jeffrey, J. Stevens, *Journal of chemical physics*, 94, (1991), 1803-1811
- [Coh 75] H.L. Cohen, *Journal of polymer science: polymer chemistry edition*, 13, (1975), 1993
- [Cos 92] L. Costa, A.M. Gad, G. Camino, G. G. Cameron, M.Y. Qureshi, *Macromolecules*, 25, (1992), 5512
- [Cow 99] J. Cowie, G. Spence, *Solid state ionics*, 123, (1999), 233
- [CRC 80] *CRC Handbook of chemistry and physics*, 60th edition
- [Cro 99] F. Croce, R. Curini, A. Martinelli, L. Persi, F. Ronci, B. Scrosati, *Journal of physical chemistry*, B103, (1999), 10632
- [Dep 94] C. Deportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, J.L. Souquet, *Electrochimie des solides*, Presses universitaires de Grenoble (1994).
- [Der 98] H. Derand, B. Wesslen, B. Mellander, *Electrochimica acta*, 43, (1998), 1525-1531
- [Dia 96] J.P. Diard, B; Le Gorrec, C. Montella, *Cinétique électrochimique*, Hermann éditeur des sciences et des arts, (1996)
- [Dis 03] M. Dissanayake, P. Jayathilaka, R. Bokalawala, *Journal of power sources*, 119-121, (2003), 409
- [Doy 61] C. Doyle, *Journal of applied polymer science*, 5 (15), (1961), 285

- [Dud 91] J. Dudley *et al.*, Journal of power sources, 35, (1991), 59
- [Ede 05] K. Edelman, B. Sandner, Polymer, 46, (2005), 397
- [Enc] Encyclopédie des polymères, 1-2 epoxide polymers, vol 6, 123
- [Fer 98] A. Ferry, M. Doeff, L. Dejonghe, Electrochimica acta, 43, (1998), 1387
- [Fri 93] H.P. Fritz, A. Kuhn, Journal of power sources, 41, (1993), 253
- [Fuj 03] F. Fujinami, Y. Buzoujima, Journal of power sources, 119-121, (2003), 438
- [Ful 25] G.S. Fulcher, J. am. Ceram. Soc., 8, (1925), 339
- [Gei 02] O. Geiculescu, J. Yang, H. Blau, R. Bailey-Walsh, S. Creager, W. Pennington, D. Desmarteau, Solid state ionics, 148, (2002), 173
- [Geo 01] P. Georen, G. Lindbergh, Electrochimica acta, 47, (2001), 577
- [Gor 95] W. Gorecki, M. Jeannin, E. Belorizky, C. Roux, M. Armand, 7, (1995), 6823
- [Gor 86] W. Gorecki, R. Andreani, C. Berthier, M. Armand, M. Mali, J. Roos, D. Brinkmann, Solid state ionics, 18/19, (1986), 295
- [Gro 04] J. Grondin, L. Ducasse, J.L. Bruneel, L. Servant, J.C. Lassegue, Solid states ionics, 166, (2004), 441
- [Gut 68] V. Gutmann, Coordination chemistry in non aqueous solutions, Springer, (1968)
- [Gut 75] V. Gutmann, Coordination chemistry review, 15, (1975), 107
- [Guy 00] D. Guyomard, New trends in electrochemical technology, 1, (2000), 253
- [Guy 93] D. Guyomard, J. Tarascon, Journal of the electrochemical society, 140, (1993), 3071
- [Hal 86] P. Hall, G. Davies, J. McIntyre, I. Ward, D. Bannister, K. Le Brocq, Polymer communication, 27, (1986), 98
- [Hay 99] K. Hayamiza, Y. Aihara, S. Arai, C.G.J. Martinez, Physical chemistry B, 103, (1999), 519
- [Heo 04] Y. Heo, Y. Kang, K. Han, C. Lee, Electrochimica acta, 50, (2004), 345
- [Hil 02] J.W. Hill, R.H. Petrucci, M. Dion, M. Lamoureux, Chimie générale, Pearson education, (2002), édition du renouveau pédagogique
- [Hoh 64] P. Hohenberg, W. Kohn, Physical review b, 136, (1964), 864
- [Hoo 02] R. Hooper, L.J. Lyons, D.A. Moline, R. West, Silicon chem., 1, (2002), 121
- [Ike 00] Y. Ikeda, Y. Wada, Y. Matoba, S. Murakami, S. Kohjiya, Electrochimica acta, 45, (2000), 1167
- [Ito 97] K. Ito, thèse, Université d'agriculture et de technologie de Tokyo (1997)
- [Jai 02] M. Jaipal Reddy, P. Chu, Electrochimica acta, 47, (2002), 1189
- [Jan 01] P. Jannasch, Electrochimica acta, 46, (2001), 1641
- [Jan 02] P. Jannasch, Chemical materials, 14, (2002), 2718
- [Jay 02] P. Jayathalaka, M.K.L. Dissanayake, I. Albinsson, B.E. Mellander, Electrochimica acta, 47, (2002), 3257
- [Jen 99] F. Jensen, Introduction to computational chemistry, John Wiley and Sons, (1999)
- [Joh 01] P. Johansson, J. Tegenfeld, J. Lindgren, Polymer, 42, (2001), 6573
- [Joh 03] P. Johansson, P. Jacobsson, Electrochimica acta, 48, (2003), 2279
- [Joh 99] P. Johansson, J. Tegenfeld, J. Lindgren, Polymer, 40, (1999), 4399

- [Jow 03] T.R. Jow, M.S. Ding, K. Xu, S.S. Zhang, J.L. Allen K. Amine, G.L. Henriksen, *Journal of power sources*, 119-121, (2003), 343
- [Kat 04] Y. Kato, S. Yokoyama, T. Yabe, H. Ikuta, Y. Uchimoto, M. Wakihara, *Electrochimica acta*, 50, (2004), 281
- [Kaw 86] J. Kawamura, M. Shimoji, *Journal of non crystalline solids*, 88, (1986), 295
- [Kill 84] A. Killis, J. Lenest, A. Gandini, H. Cheradame, J. Cohen, *Solid state ionics*, 14, (1984), 231
- [Kim 00] C.S. Kim, S.M. Oh, *Electrochimica acta*, 45, (2000), 2101
- [Kim 03] J-W Kim, K-S Ji, J-P Lee, J-W Park, *journal of power sources*, 119-121, (2003), 415
- [Kiss 57] H.E. Kissinger, *Analytical chemistry*, 29, (1957), 1702
- [Kit 00] F. Kita, H. Sakata, S. Sinomoto, A. Kawakami, H. Kamizori, T. Sonoda, H. Nagashima, J. Nie, N. Pavlenko, Y. Yagupolskii, *Journal of power sources*, 90, (2000), 27
- [Kit 97] F. Kita, A. Kawakami, J. Nie, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Journal of power sources*, 68, (1997), 307
- [Koh 65] W. Koh, L. Sham, *Physical review a*, 140, (1965), 1133
- [Kra 97] L. Krause, W. Lamanna, J. Summerfield, M. Engle, G. Korba, R. Loch, R. Atanasoski, *Journal of power sources*, 68, (1997), 320
- [Kro 99] F. Krok, J. Dygas, B. Misztal-Faraj, Z. Florjanczyk, W. Bzducha, *Journal of power sources*, 81-82, (1999), 766
- [Kuo 01] S.W. Kuo, F.C. Chang, *Macromol. Chem. Phys.*, 202, (2001), 3112
- [Lee 88] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Physical review b*, 37, (1988), 785
- [Lev 83] M. Leveque, J.F. Lenest, A. Gandini, H. Cheradame, *Makrpol. Chem. Rapid commun.*, 4, (1983), 497
- [Lin 02] D. Linden, T. Reddy, *Handbook of batteries third edition*, McGraw-Hill edition, (2002)
- [Mac 89] J.R. Mac Callum, *Comprehensive polymer science*, vol 1, G. Allen edition, Pergamon press, Oxford, England, (1989)
- [Mar 00] M. Marcinek, A. Bac, P. Lipka, A. Zeleska, G. Zukowska, R. Borskowska, W. Wiczorek, *Journal of physical chemistry*, B104, (2000), 11088
- [Mar 00b] M. Marcinek, A. Zalewska, G. Zukowska, W. Wiczorek, *Solid state ionics*, 136-137, (2000), 1175
- [Mar 01] A. Martinent, thèse, Institut national polytechnique de Grenoble, 2001
- [Mar 02] I. Martin-Litas, Y. Andreev, P. Bruce, *Chemical materials*, 14, (2002), 2166
- [Mcb 00] J. McBreen, H.S. Lee, X.Q. Yang, X. Sun, *Journal of power sources*, 89, (2000), 163
- [Mea 93] M.A.B. Meador, V.A. Cubon, D.A. Scheiman, W.R. Bennett, *Chem. Mater.*, 15, (2003), 3018
- [Mur 00] K. Murata, S. Izuchi, Y. Yoshihisa, *Electrochimica acta*, 45, (2000), 1501
- [net 1] <http://www.psrmc.usm.edu/french/ionomer.htm>
- [net 2] <http://www.biochimie.univ-montp2.fr/maitrise/rmn/relax/relaxation.htm>
- [Nie 02] J. Nie, D. Liu, X. Wang, L. Liu, *Journal of applied polymer science*, 85, (2002), 1802

- [Nis 99] A. Nishimoto, K. Agehara, N. Furuyan, T. Watanabe, M. Watanabe, *Macromolecules*, 32, (1999), 1514
- [Ohn 90] H. Ohno, N. Kobayashi, S. Takeoka, H. Ishizaka, E. Tsuchida, *Solid state ionics*, 40, (1990), 655
- [Oll 99] X. Ollivrin, thèse, Institut national polytechnique de Grenoble, 1999
- [Osa 01] T. Osaka, T. Momma, *Journal of power sources*, 97-98, (2001), 765
- [Pea 86] R.G. Pearson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 89, (1986), 1827
- [Pet 89] G.A. Petersson, A. Bennett, T.G. Tensfeldt, M.A. Al-Laham, W.A. Shirley, J. Mantzaris, *Journal of chemical physics*, 89, (1988), 2193
- [Pop 75] A.I. Popov, *Pure Applied chemistry*, 41, (1975), 275
- [Rat 89] M. Ratner, A. Nitzan, *Faraday discuss. Chem. Soc.*, 88, (1989), 19
- [Rob 86] C. Robitaille, D. Fauteux, *Journal of the electrochemical society*, 133, (1986), 315
- [Sal 98] M. Salomon, *Pure applied chemistry*, 70, (1998), 1905
- [Sam 04] M.A.S. Azizi Samir, F. Alloin, J.Y. Sanchez, A. Dufresne, *Polymer*, 45, (2004), 4149-4157
- [Sam 04] M.A.S. Azizi Samir, F. Alloin, J.Y. Sanchez, A. Dufresne, *Journal of physical chemistry part b*, 108, (2004), 10845-10852
- [Sam 05] M. A. S. Azizi Samir, L. Chazeau, F. Alloin, J.-Y. Cavaillé, A. Dufresne, J.-Y. Sanchez, acceptée à *Electrochimica acta*
- [Sau 03] J. Saunier, F. Alloin, J.Y. Sanchez, G. Caillon, *Journal of power sources*, 119, (2003), 454
- [Sau 05] J. Saunier, W. Gorecki, F. Alloin, J.Y. Sanchez, *Journal of physical chemistry part B*, 109 (7), 2005, 2487
- [Sch 98] S. Schade, G. Boche, *Journal of organometallic chemistry*, 550, (1998), 359-379
- [Scr 93] B. Scrosati, S. Megahed, *Electrochemical society short course*, New Orleans, 1993
- [Sil 97] G. Silva, N. Lemes, C. Polo da Fonseca, M. De Paoli, *Solid state ionics*, 93, (1997), 105
- [Sis 02] D.P. Siska, D.F. Shriver, *Chem. Mater*, 13, (2002), 4698
- [Sme 80] S.I. Smedly, *the interpretation of conductivity in liquids*, p.82, Plenum press, New York, (1980)
- [Soe 82] P.R. Soerensen, T. Jacobsen, *Electrochimica acta*, 27, (1982), 1671
- [Sou 01] P.H. Souza, R.F. Bianchi, K. Dahmouche, P. Judeinstein, R.M. Faria, T.J. Bonagamba, *Chemical material*, 13, (2001), 3685
- [Sou 96] J.L. Souquet, M. Duclot, M. Levy, *Solid state ionics*, 85, (1996), 149
- [Sta 99] P.E. Stallworth, J.J. Fontanella, M.C. Wintersgill, C.D. Scheidler, J.J. Immel, S.G. Greenbaum, A.S. Gozdz, *Journal of power sources*, 81-82, (1999), 119
- [Swi 01] D. Swierczynski, A. Zalewska, W. Wieczorek, *Chemical materials*, 13, (2001), 1560
- [Syl 92] S. Sylla, thèse, Institut national polytechnique de grenoble, 1992
- [Tam 26] G. Tamman, W. Hesse, *Z. anorg. Allg. Chem.*, 156, (1926), 245
- [Tao 95] R. Tao, T. Fujinami, *Journal of applied electrochemistry*, 35, (2005), 163

- [Tom 86] A. Tomlin, J. MacCallum, C. Vincent, *European polymer journal*, 22, (1986), 787
- [Tor 88] L. Torrel, C. Angell, *British polymer journal*, 20, (1988), 173
- [Tre 93] B. Tremillon, *Electrochimie analytique et réactions en solution*, tome 1, Masson, (1993)
- [Ue 94] M.J. Ue, *Journal of the electrochemical society*, 141, (1994), 3336
- [Val 92] A. Vallee, S. Besner, J. Prudhomme, *Electrochimica acta*, 37, (1992), 1579
- [Van 97] D.W. Van Krevelen, *Properties of polymers*, Elsevier, (1990), 642
- [Van 97] D.W. Van Krevelen, *Properties of polymers*, Elsevier, (1997)
- [Vid 69] G. Vidotto, D.L. Levy, A.J. Kovacs, *Z. Kolloid, Polymer*, 230, (1969), 289
- [Vog 21] H. Vogel, *Phys. Z.*, 22, (1921), 645
- [Vos 80] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *canadian journal of physics*, 58, (1980), 1200
- [Wan 03] C. Wang, T. Sakai, O. Watanabe, K. Hirahara, T. Nakanishi, *Journal of the electrochemical society*, 150, (2003), A1166
- [Wan 04] H. Wang, J. Yang, S. Long, X. Wang, Z. Yang, G. Li, *Polymer degradation and stability*, 83, (2004), 229
- [Wat 01] M. Watanabe, H. Tokuda, S. Muto, *Electrochimica acta*, 46, (2001), 1487
- [Wat 87] M. Watanabe, N. Ogata, *Polymer electrolyte reviews 11*, edited by MacCallum and Vincent, Elsevier, London, (1987), Ch.3, 39
- [Wat 88] M. Watanabe, S. Nagano, K. Sanui, N. Ogata, *Solid state ionics*, 28, (1988), 911
- [Wat 93] M. Watanabe, S. Yamada, K. Sanui, N. Ogata, *Journal of chemical society*, 929, (1993)
- [Wen 00] Z. Wen, T. Itoh, Y. Ichikawa, M. Kubo, O. Yamamoto, *Solid state ionics*, 134, (2000), 281
- [Wen 04] Z. Wen, T. Itoh, T. Uno, M. Kubo, T. Wen, O. Yamamoto, *Solid state ionics*, 175, (2004), 739
- [Wie 98] W. Wiczorek, P. Lipka, G. Zukowska, H. Wycislik, *Journal of physical chemistry*, B102, (1998), 6968
- [Wri 75] P. Wright, *British polymer journal*, 7, (1973), 319
- [Xie 93] L. Xie, G. Farrington, *Solid state ionics*, 60, (1993), 19
- [Xu 95] H. Xu, C. Yang, *Journal of polymer science: part B: polymer physics*, 33, (1995), 745
- [Yan 96] L. Yang, F. Heatly, T.G. Blease, R. Thompson, *European polymer journal*, 32, (1996), 535
- [Zha 03] Z. Zhang, D. Sherlock, R. West, K. Amine, L.J. Lyons, *Macromolecules*, 36, (2003), 9176
- [Zha 04] Z. Zhang, J.J. Jin, F. Bautista, L.J. Lyons, N. Shariatzadeh, D. Sherlock, K. Amine, R. West, *Solid state ionics*, 170, (2004), 233
- [Zha 05] H. Zhang, X. Xuang, J. Wang, H. Wang, *Spectrochimica acta*, part A, 61, (2005), 347
- [Zhe 93] Y. Zheng, *Pure applied chemistry*, A30(5), (1993), 365
- [Zho 93] G.B. Zhou, I.M. Khan, J. Smid, *Macromolecules*, 26, (1993), 2202

Résumé

Des sels de lithium à base d'oligoéther sulfate ont été synthétisés et caractérisés. Ils intègrent des motifs oxyéthylènes qui permettent une solvation du cation lithium et, potentiellement, une utilisation en tant que liquide ionique. Leurs propriétés en tant que sels dissous dans des solvants liquides ou polymères ont été évaluées. Leurs domaines de stabilité thermique et électrochimique sont suffisants. Du fait de leur faible dissociation en milieu poly(oxyéthylène), leurs conductivités sont faibles. Par contre, ils présentent des nombres de transport cationique élevés. En mélange avec des sels comme LiTFSi, ils permettent d'atteindre un excellent compromis conductivité/nombre de transport cationique/coût. Le second volet de l'étude concerne la synthèse et la caractérisation d'un polyélectrolyte à fonctions ioniques sulfate de lithium et à squelette polyéther. Les caractérisations physico-chimiques et électrochimiques ont montré qu'il pouvait être utilisé comme électrolyte polymère. Son potentiel sous forme de polymère réticulé et gélifié est remarquable. Des analyses structurales faites sur un monocristal d'ionomère ont pu être corroborés par des calculs de mécanique quantique.

Mots-clés : sel de lithium, électrolyte liquide et polymère, batterie, stabilité électrochimique, nombre de transport, DFT, diffraction des rayons X, RMN à gradient de champ pulsé.

Abstract

Lithium salts based on oligoether sulfate were synthesized and characterised. They incorporate oxyethylene units which enable the lithium cation solvation and, potentially, their use as ionic liquids. Their properties as lithium salts dissolved in liquid or polymer electrolytes were evaluated. Their electrochemical and thermal stabilities are sufficient for lithium battery application. Due to their weak dissociation in POE, their conductivities are fairly low. On the other hand, they have high cationic transference numbers. In mixture with usual salts as LiTFSI, they provide a good compromise between conductivities/transference number/cost. The second part of this study deals with the synthesis and characterisation of an ionomer with sulfate function and polyether backbone. The electrochemical, physical and chemical properties of this material show that it could be used as polymer electrolyte. Its potential as cross-linked gelled polymer electrolyte is outstanding. Structural analyses on an ionomeric monocystal have been corroborated with quantum chemistry calculations.

Keywords: lithium salts, liquid and polymer electrolyte, battery, electrochemical stability, transference number, PFG NMR, X ray diffraction, DFT