PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT DANS LES ÉLECTROLYTES CONCENTRÉS À BASE DE γ-BUTYROLACTONE. APPLICATION AUX ACCUMULATEURS RECHARGEABLES AU LITHIUM.

Alexandre Chagnes

▶ **To cite this version:**

Alexandre Chagnes. PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT DANS LES ÉLECTROLYTES CONCENTRÉS À BASE DE γ-BUTYROLACTONE. APPLICATION AUX ACCUMULATEURS RECHARGEABLES AU LITHIUM. . Autre. Université François Rabelais - Tours; Ecole nationale superieure agronomique de montpellier - AGRO M, 2002. Français. NNT : . tel-00009718

HAL Id: tel-00009718

https://theses.hal.science/tel-00009718

Submitted on 9 Jul 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.

UNIVERSITE FRANCOIS RABELAIS TOURS

École Doctorale Santé, Sciences, Technologies.

Année Universitaire 2001-2002.

THESE POUR OBTENIR LE GRADE
DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE TOURS

PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT DANS LES ÉLECTROLYTES CONCENTRÉS À BASE DE γ-BUTYROLACTONE. APPLICATION AUX ACCUMULATEURS RECHARGEABLES AU LITHIUM.

Discipline : Chimie-Physique

Présentée et soutenue publiquement par

Alexandre CHAGNES

Le 16 Septembre 2002

Directeur de thèse : Pr. Daniel LEMORDANT
Co-directeur : M.C. Bernard CARRE

Devant le jury composé de :

D. Lemordant	Professeur, Université François Rabelais, Tours	Examinateur
H. Ménard	Professeur, Université de Sherbrooke, Québec	Rapporteur
J.P. Pereira-Ramos	Professeur, Université de Paris XII	Rapporteur
B. Carré	Maître de conférences, Université François Rabelais, Tours	Examinateur
R. Coudert	Professeur, Université François Rabelais, Tours	Examinateur
P. Willmann	Ingénieur, CNES, Toulouse	Examinateur
A. De Guibert	Directeur de la Recherche, SAFT, Bordeaux	Invité
S. Nicolis	Maître de conférences, Université François Rabelais, Tours	Invité

UNIVERSITE FRANCOIS RABELAIS TOURS

École Doctorale Santé, Sciences, Technologies.

Année Universitaire 2001-2002.

THESE POUR OBTENIR LE GRADE
DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE TOURS

PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT DANS LES ÉLECTROLYTES CONCENTRÉS À BASE DE γ-BUTYROLACTONE. APPLICATION AUX ACCUMULATEURS RECHARGEABLES AU LITHIUM.

Discipline : Chimie-Physique

Présentée et soutenue publiquement par

Alexandre CHAGNES

Le 16 Septembre 2002

Directeur de thèse : Pr. Daniel LEMORDANT
Co-directeur : M.C. Bernard CARRE

Devant le jury composé de :

D. Lemordant	Professeur, Université François Rabelais, Tours	Examinateur
H. Ménard	Professeur, Université de Sherbrooke, Québec	Rapporteur
J.P. Pereira-Ramos	Professeur, Université de Paris XII	Rapporteur
B. Carré	Maître de conférences, Université François Rabelais, Tours	Examinateur
R. Coudert	Professeur, Université François Rabelais, Tours	Examinateur
P. Willmann	Ingénieur, CNES, Toulouse	Examinateur
A. De Guibert	Directeur de la Recherche, SAFT, Bordeaux	Invité
S. Nicolis	Maître de conférences, Université François Rabelais, Tours	Invité

Ces trois années de thèse passées au laboratoire PIMIR sous la direction de M. Carré et M. Lemordant m'ont paru trop courtes. Un sujet intéressant, des directeurs de thèse humains, patients et pédagogues, des moyens financiers pour travailler sans difficulté…tout pour me permettre de réaliser une thèse dans les meilleures conditions.

Je tiens à vous remercier, M. Lemordant, de m'avoir fait partager une fraction de vos connaissances aussi bien en thermodynamique qu'en électrochimie. Nos discussions ont toujours été fructueuses pour moi.

Je vous suis très reconnaissant, M. Carré de m'avoir accepté dès le stage de maîtrise puis en stage de DEA sur ce sujet. Cela m'a permis d'avoir plus de recul lorsque j'ai commencé la thèse. Merci pour vos conseils, votre disponibilité et votre esprit critique.

Je suis également très reconnaissant envers M.Willmann du CNES pour m'avoir suivi régulièrement depuis que je travaille sur les accumulateurs lithium-ion. Nos réunions, vos conseils et vos connaissances dans le domaine des batteries ont facilité la préparation de ce mémoire tout au long des trois années.

Je remercie M. Pereira Ramos et M. Ménard pour avoir accepté de juger mes travaux.

La partie modélisation numérique a été suivie par M. Nicolis. Je vous remercie de vous être impliqué dans cette partie de la thèse. Nos discussions ont été fructueuses et m'ont permis d'appliquer mes connaissances en programmation.

Je remercie M. Coudert d'être présent dans le jury et M^{me} De Guibert qui est une spécialiste des batteries, d'avoir accepté mon invitation.

L'aide de M. Agafonov et de M. Allouchi m'a été précieuse pour l'analyse des spectres de diffraction des rayons X aux basses températures. Sans eux, je n'aurai jamais pu réaliser ces spectres au laboratoire de Dynamique et Structures des Matériaux Moléculaires de M. Descamps. Je remercie M. Descamps et M. Oudou de m'avoir accueilli à deux reprises dans leur laboratoire.

La collaboration avec des personnes extérieures au laboratoire PIMIR a été un moyen d'approfondir mes connaissances dans d'autres domaines que l'électrochimie. Je remercie M^me^ Gonbeau du laboratoire de physico-chimie moléculaire de Pau, d'avoir accepté de travailler avec moi sur l'analyse de la couche de passivation. Votre expérience de la technique XPS a été très utile. Je regrette que vous ne puissiez assister à ma soutenance de thèse.

Merci également à Catherine Mialkowski qui a travaillé avec moi sur les grandeurs d'excès et sur un diagramme de phase durant son DIRS. Ta présence a mis de la bonne humeur et de l'ambiance au labo !

Ce fut agréable de travailler avec Annie Vigeant et Corrine Lefloch qui ont bien voulu me donner un coup de main.

Non je ne t'ai pas oublié Jérôme et je te remercie pour m'avoir éclairé sur quelques problèmes mathématiques. Tu vois, tu n'as pas fait une licence de maths pour rien !

Chaleureux remerciements à Magaly qui me supporte depuis six ans, François qui reprend le flambeau, Hubert, Bénédicte et M. Bosser.

Remerciements à M^me^ Cailleau (la doyenne), M^me^ Vallée, Elisabeth, Tatiana et au service de reprographie de la faculté des sciences.

Je dédicace cette thèse à mes parents, ma sœur, la petite Lou et Sabrina.

- Publications -

Cette thèse a donné lieu à la publication des articles suivants :

1. *Ion transport theory of nonaqueous electrolytes. $LiClO_4$ in gamma-butyrolactone: The quasi lattice approach.*
   A. Chagnes, B.Carré, D.Lemordant, P.Willmann, Electrochimica 46 (2001) 1783-1791

2. *Phase diagram of Lactone - Carbonate mixture.*
   A.Chagnes, C.Mialkowski, B.Carré, D.Lemordant, V.Agafonov, P.Willmann, J.Phys IV, 11 (2001) 10-27.

3. *Modeling viscosity and conductivity of lithium salts in γ-butyrolactone. Application of Quasi-Lattice theory.*
   A. Chagnes, B.Carré, D.Lemordant, P.Willmann, Journal of Power Sources 109 (2002) 203-213.

4. *Viscosity-conductivity relationship in concentrated lithium salt organic solvent electrolytes.*
   D. Lemordant, A. Chagnes, M. Caillon-Caravannier, F. Blanchard, G. Bosser, B. Carré et P. Willmann, "*Lithium Ion Batteries, Fundamentals and Performance*", edité par M. Wakihara, O. Yamamoto, Wiley-Vch, N.Y. 2002 (à paraître).

5. *Excess thermodynamic properties of binary liquid mixtures containing dimethyl carbonate and γ-butyrolactone.*
   C. Mialkowski, A.Chagnes, B.Carré, P.Willmann, D.Lemordant, Soumis à J. Chem. Thermodynamics (le 11/04/2002).

6. *γ-Butyrolactone-Ethylene carbonate based electrolytes for lithium batteries.* A.Chagnes, H.Allouchi, B.Carré, G.Oudou, P.Willmann, D. Lemordant, Soumis à J. Applied Electrochemistry (le 11/04/2002).

7. *Modeling ion-dipole interaction in concentrated organic electrolytes*.
   A. Chagnes, S. Nicolis, B. Carré, P. Willmann, D. Lemordant.
   Manuscrit en préparation. Chem.Phys.Chem

- TABLE DES MATIERES -

INTRODUCTION……1

Chapitre I : Bibliographie……..5

I. Généralités sur les batteries……5

1. Les différents types de batteries……5

a) Les batteries plomb - acide……5

b) Les batteries nickel - cadmium ou nickel - fer……6

c) Les batteries Nickel - Métal Hydrure……7

d) Les batteries lithium métal……8

e) Les batteries lithium - ion……8

II. La technologie lithium - ion……10

1. L'anode……10

2. La cathode……12

3. L'électrolyte……13

a) Les solvants……14

b) Les sels de lithium……15

c) Les différents électrolytes utilisés dans les batteries au lithium……16

III. Les forces Intermoléculaires dans les électrolytes liquides……17

1. Forces répulsives……18

2. forces coulombiennes……19

a) Forces entre ions **19**
b) Forces entre ions et dipôles fixes **19**
c) Forces entre ions et dipôles mobiles **20**
3. Les forces dipolaires **20**
IV. Théories de la viscosité des solutions ioniques **22**
1. Expression rhéologique de la viscosité **22**
a) Définition **22**
b) Viscosité dynamique (ou absolue) **22**
c) Loi de Newton **23**
2. Variation de la viscosité avec la concentration en sel **24**
a) Expressions de la viscosité **24**
b) Expressions des coefficients de l'équation de Jones et Dole **26**
3. Variation de la viscosité avec la température **29**
a) La théorie d'Eyring **29**
b) Le coefficients B de l'équation de Jones et Dole **32**
c) Le coefficients D de l'équation de Jones et Dole **33**
V. Théories de la conductivité des solutions ioniques **34**
1. Théorie de Debye et Hückel **34**
a) Détermination de la longueur réciproque de Debye **34**
b) Équation de Debye-Hückel-Onsager **36**
2. Théorie de Bjerrum sur l'association ionique **37**
3. Théorie du pseudo-réseau ionique **41**
a) Présentation du modèle **41**

b) Effet du gradient diélectrique.....42

c) Conductivité des électrolytes concentrés.....44

Chapitre II : Phénomènes de transport dans les électrolytes concentrés.....47

I. Étude de la viscosité.....47

1. Effet du sel et de la température sur les coefficients de Jones et Dole 47

2. Énergie et entropie d'activation du flot visqueux.....52

II. Étude de la conductivité.....56

1. Variation de la conductivité avec la concentration en sel.....56

a) Conductivité molaire.....56

b) Conductivité maximale.....58

c) Association ionique.....61

2. Variation de la conductivité avec la température.....64

II. Mise en équation des interactions ion-dipôle.....68

1. Une approche incrémentale.....69

a) Cas d'un ion et un dipôle fixe.....69

b) Cas de deux ions et un dipôle fixe.....70

c) Généralisation de l'expression pour l'énergie d'interaction ion - dipôle fixe.....72

2. L'approche numérique.....75

3. Influence des interactions dipôle fixe - dipôle fixe.....77

a) Mise en équation des interactions dipôle fixe - dipôle fixe.....77

b) L'approche numérique.....79

4. Algorithme de positionnement des dipôles dans la pseudo-maille **82**

5. Intégration des interactions ion - dipôle dans le modèle **84**

a) Gradient diélectrique **84**

b) Énergie ion - dipôle **86**

c) Effet de la température **87**

6. Énergie d'activation pour la conductivité **89**

a) Variation de l'énergie d'activation avec la température **90**

b) Variation de l'énergie d'activation avec la concentration en sel **91**

Chapitre III : Étude d'un électrolyte à base de γ-butyrolactone **95**

I. Étude physico-chimique **96**

1. Stabilité thermique **96**

a) Calorimétrie différentielle à balayage **96**

b) Diffraction des rayons X aux basses températures **98**

c) Diagramme de phase **103**

2. Conductivité **105**

a) Effet de la composition du mélange **105**

b) Effet de la composition du température **106**

3. Mouillabilité du séparateur en Celgard **108**

II. Étude électrochimique des mélanges BL-EC **111**

1. Domaine d'électroactivité **111**

2. Cyclage d'une électrode en graphite **112**

a) Influence du sel. 112

b) Effet de la pureté des solvants 117

c) Analyse de la couche de passivation. 119

3. Performances en cyclage 128

a) Cyclage sur graphite 128

b) Cyclage sur $LiCoO_2$ 130

c) Tests en puissance 130

III. Étude de l'électrolyte optimisé 131

1. Étude en demi-pile 132

a) Cyclage sur $LiCoO_2$ 132

b) Cyclage sur graphite 132

2. Étude en pile complète 133

a) Influence du TEAFOS sur le cyclage 134

b) Cyclabilité aux basses températures 135

IV. Discussion 139

CONCLUSION *141*

ANNEXES *143*

BIBLIOGRAPHIE *149*

- INTRODUCTION -

La technologie *Lithium-Ion* qui fut mise au point par *Sony* et commercialisée pour la première fois en 1990 apparaît comme une méthode moderne de hautes performances pour le stockage et la restitution de l'énergie dans les accumulateurs [1]. Elle offre des améliorations importantes par rapport aux systèmes classiques : haute densité d'énergie, énergie spécifique élevée, durée de vie importante [2]. Ses applications sont variées [3-6] : le véhicule électrique, les appareils électroniques portables, l'utilisation comme système énergétique pour l'armée et les programmes spatiaux… En effet, le CNES s'intéresse aux batteries lithium-ion afin de remplacer les batteries nickel - cadmium et nickel - hydrogène qui sont les deux principales sources d'énergie pour les applications spatiales. Les satellites et les sondes spatiales utilisent les systèmes de stockage d'énergie pour assurer la permanence en alimentation électrique. Ces systèmes sont rechargés à partir des générateurs solaires et restituent leur énergie pendant la période d'ombre.

D'une manière générale un accumulateur est constitué d'un couple de deux électrodes (positive et négative) séparées par un électrolyte dans lequel les ions se déplacent tandis que les électrons circulent dans le circuit électrique extérieur. Ainsi, à chaque cycle de charge et de décharge les réactions électrochimiques s'inversent à chaque électrode tandis que les ions lithium font la navette d'une électrode à l'autre. On comprend aisément que l'électrolyte joue un rôle clé dans le fonctionnement de l'accumulateur. Il a une influence majeure sur les performances à basse température ainsi que sur la longévité et la sécurité qui sont des aspects essentiels pour l'usage spatial. L'accumulateur *Lithium-ion* s'impose aujourd'hui comme la solution de choix pour les missions spatiales. Sa légèreté (140 Wh/kg), sa compacité (200 Wh/l), son rendement énergétique sont en effet incomparablement supérieurs à tous les autres dispositifs de stockage existants [7].

Dans ce travail, nous avons tout d'abord mené une étude bibliographique sur les différents types de batteries actuellement sur le marché, sur la technologie *lithium-ion* et plus précisément sur les électrolytes. Pour que les batteries au lithium puissent délivrer beaucoup d'énergie, il est nécessaire que la migration des ions lithium de l'anode à la cathode se fasse sans problème de polarisation. Ceci nécessite l'utilisation d'électrolytes dont les cations sont

très mobiles et le nombre de transport proche de l'unité. L'obtention d'une haute conductivité implique une basse viscosité de l'électrolyte. La modélisation de la viscosité et de la conductivité est primordiale pour la formulation de nouveaux électrolytes pour accumulateurs rechargeables au lithium. Dans une étude bibliographique, afin de mieux comprendre les phénomènes de transport dans les électrolytes concentrés, nous nous sommes intéressés aux différentes théories des solutions ioniques diluées et concentrées.

Malgré l'emploi très répandu des solutions salines concentrées dans les accumulateurs rechargeables, les données relatives à la viscosité et à la conductivité des milieux organiques sont actuellement peu nombreuses. Il nous paraît alors intéressant de proposer une théorie cohérente pour interpréter les variations de ces grandeurs avec la température ou la concentration. Notre objectif a été tout d'abord de mesurer la viscosité et la conductivité des solutions de sels de lithium concentrées (de 0,1 à 1,5 mol/L) dans la γ-butyrolactone (BL) qui a été choisie comme solvant de base en raison de sa constante diélectrique suffisante pour permettre la dissociation ionique [8], de sa viscosité peu élevée [9] et de sa stabilité thermique étendue à l'état liquide [9]. Nous avons étudié l'influence sur la viscosité et la conductivité des différents sels de lithium qui constituent les électrolytes pour de tels accumulateurs : le perchlorate de lithium ($LiClO_4$), le tétrafluoroborate de lithium ($LiBF_4$), l'hexafluorophosphate de lithium ($LiPF_6$), l'hexafluoroarséniate de lithium ($LiAsF_6$) et le bis-(trifluoromethylsulfonyl)-imidure de lithium (LiTFSI).

La γ-butyrolactone ne peut pas remplir seule tous les critères permettant une utilisation dans les batteries au lithium. Nous avons choisi d'ajouter du carbonate d'éthylène (EC) à la γ-butyrolactone. Malgré sa température de fusion élevée [9] et sa forte viscosité [10], le carbonate d'éthylène est un solvant couramment utilisé dans les électrolytes pour accumulateur au lithium car il favorise la formation d'une couche de passivation de bonne qualité sur carbone. Le mélange BL-EC possède une faible pression de vapeur en particulier inférieure à celle du mélange carbonate de diéthyle (DEC) - EC et un point flash élevé [11] ce qui est très important pour la sécurité. Une étude récente a montré que la BL utilisée comme co-solvant permet de diminuer la formation des gaz due à la décomposition des solvants lors des cyclages [12]. Cette étude consiste à vérifier que l'électrolyte BL-EC satisfait au cahier des charges tout en étant suffisamment conducteur aux basses températures pour les applications spatiales (au moins 3 mS/cm à -20°C).

Il faut que l'électrolyte soit :

- Peu visqueux pour faciliter la mobilité des ions.
- Suffisamment conducteur aux basses températures pour diminuer la chute ohmique.
- Stable thermiquement.
- Résistant à l'oxydation à la cathode.
- Capable de solubiliser les sels de lithium.
- Capable de former une couche de passivation de bonne qualité pour éviter l'exfoliation du carbone.
- Sans danger pour l'environnement et ne présentant pas de danger de manipulation.

L'étude de la stabilité thermique des mélanges BL-EC nous a permis de proposer un diagramme de phase en utilisant deux techniques complémentaires : la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la diffraction des rayons X aux basses températures (XRD). Nous avons également mesuré la conductivité des mélanges binaires en présence des sels les plus couramment utilisés dans les batteries au lithium ($LiPF_6$ et $LiBF_4$). Afin de résoudre les problèmes de mouillabilité du séparateur en polypropylène (Celgard) rencontrés avec ces électrolytes, nous avons effectué des mesures de tension superficielle et d'angles de contact. Ce séparateur limite les performances des batteries aux basses températures mais est indispensable pour la sécurité [13]. Il faut que l'électrolyte mouille parfaitement le séparateur et le pénètre facilement par capillarité. Ces problèmes de mouillabilité ont pu être résolus par l'ajout d'un tensioactif au mélange BL-EC.

L'électrolyte sélectionné (eutectique BL-EC en présence de $LiBF_4$) a ensuite été étudié en électrochimie pour vérifier sa cyclabilité sur électrode négative de graphite et sur un matériau cathodique en oxyde de cobalt ($LiCoO_2$). Une étude en impédance complexe, en microscopie électronique et en XPS nous a permis de mettre en évidence l'importance des solvants et de la nature du sel sur la couche de passivation (SEI). L'influence du tensioactif sur le cyclage en demi-piles (graphite/lithium et $LiCoO_2$/lithium) et en pile complète (graphite/$LiCoO_2$) a été étudiée à température ambiante et à 60°C. Nous avons ensuite vérifié les performances de la pile complète avec cet électrolyte aux basses températures.

Chapitre I : Bibliographie

I. Généralités sur les batteries

La plupart des historiens datent l'invention de la pile vers 1800 avec les expériences de *Volta*. Le premier accumulateur fut inventé par *Raymond Gaston Planté* en 1834. Depuis, de nombreux types de batteries rechargeables ont été commercialisés. Avec le véhicule électrique, les appareils électroniques portables, les nouvelles normes de sécurité et l'écologie, la recherche s'est intensifiée sur les batteries au lithium qui sont à l'heure actuelle les plus performantes. Dans cette partie, les différentes batteries sont présentées et plus particulièrement les batteries au lithium.

1. Les différents types de batteries

a) Les batteries plomb – acide

La technologie des batteries plomb-acide est un acteur majeur dans le stockage de l'énergie. Le faible coût, la maîtrise de la fabrication et du recyclage, la fiabilité et l'intégration dans les systèmes modernes de secours sont les principaux atouts de ce type d'accumulateur. Les batteries plomb-acide représentent environ 60% de toutes les batteries vendues dans le monde [14]. Ces batteries sont utilisées pour le démarrage et l'éclairage des véhicules, dans les chariots élévateurs, les sous-marins… Elles permettent d'assurer une source continue d'énergie.

Quatre vingt seize pour-cent des batteries plomb-acide sont recyclées ce qui est en conformité avec les normes de protection environnementales. Lorsqu'un courant de charge circule dans un accumulateur conventionnel au plomb-acide entièrement chargé, l'électrolyse de l'eau dégage de l'oxygène sur la plaque positive qui est surcapacitive par rapport à la plaque négative.

L'oxygène est alors canalisé à travers un séparateur microporeux vers la plaque négative où ont lieu les réactions suivantes :

$$Pb + 1/2\ O_2 \rightarrow PbO$$
$$PbO + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + H_2O$$
$$PbSO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Pb + H_2SO_4$$

Il n'y a plus de perte d'eau ce qui permet de réaliser des batteries étanches. Ces batteries ont une bonne cyclabilité, une puissance massique élevée (200 W/kg [15]), et la matière première (le plomb) est largement disponible. Elles permettent une charge rapide et un coût au kWh bas. Par contre, l'énergie massique est moyenne (35 Wh/kg [15]), la puissance est fonction de l'état de charge et les performances sont moyennes aux basses températures (inférieures à –10°C).

b) Les batteries nickel – cadmium ou nickel – fer

Après les batteries plomb-acide, les batteries nickel-cadmium sont les plus utilisées des batteries rechargeables. Elles ont été inventées à la fin du XIX^{ème} siècle par *Jungner* en Suède et *Edison* aux Etats-Unis. Elles possèdent une électrode positive en oxyde de nickel, une électrode négative en fer ou en cadmium et un électrolyte constitué de KOH concentré [16] :

$$Fe + 2\ NiOOH + 4H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_2 + 2\ Ni(OH)_2.H_2O \qquad OCV=1,37V$$
$$Cd + 2\ NiOH + 4H_2O \Leftrightarrow Cd(OH)_2 + 2\ Ni(OH)_2.H_2O \qquad OCV=1,30V$$

(OCV signifie « *Open circuit Voltage* »)

Les batteries nickel-cadmium ont une grande cyclabilité, une puissance élevée après décharge partielle, de très bonnes performances à basse température (inférieure à 0°C) et une charge rapide est possible. Par contre, la matière première (nickel) est limitée, la charge à une température supérieure à 35°C est faible, il y a un effet mémoire et le coût est élevé. L'énergie massique des piles Ni-Cd atteint actuellement 40 Wh/kg et une puissance massique de 175 W/kg.

c) Les batteries Nickel métal - Hydrure

A l'exception des accumulateurs plomb-acide et Ni-Cd qui sont les plus connus, les batteries nickel-métal hydrure ont envahi le marché du portable. La technologie nickel-métal hydrure (Ni-MH) présente par rapport à la technologie Ni-Cd un gain énergique et l'avantage de ne pas utiliser de cadmium [17]. Les batteries Ni-MH possèdent une capacité élevée, une densité d'énergie élevée mais encore inférieure aux batteries lithium-ion [18]. Elles peuvent également effectuer plus de 500 cycles de charge/décharge. Les performances sont encore bonnes à des températures élevées mais diminuent aux faibles températures (-10°C à 60°C).

Les batteries Ni-MH se composent d'une cathode en hydroxyde de nickel, d'une électrode négative en alliage capable d'adsorber l'hydrogène, d'un séparateur, d'un électrolyte (figure I-1) et les réactions suivantes ont lieu aux électrodes :

$$Ni(OH)_2 + OH^- \longrightarrow NiOOH + H_2O + e^-$$

$$M + H_2O + e^- \longrightarrow MH_{adsorbé} + OH^-$$

Soit globalement : $NiOOH + MH \underset{\text{Charge}}{\overset{\text{Décharge}}{\rightleftharpoons}} M + Ni(OH)_2$

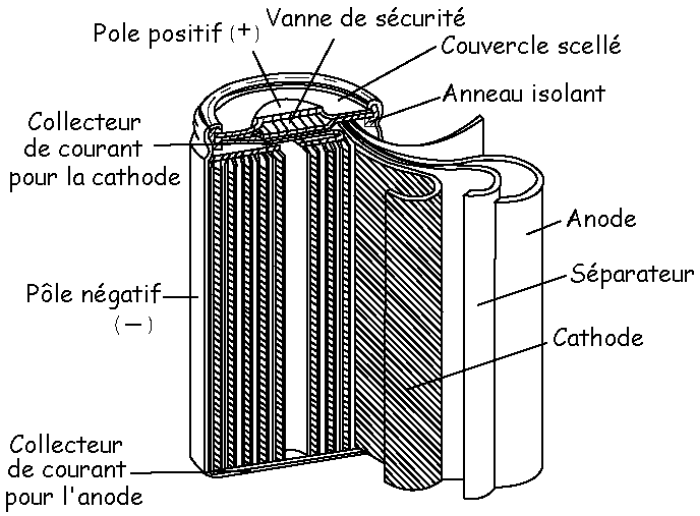


Figure I-1 : Batterie Ni-MH.

Au cours des vingt dernières années, une intense activité de recherche pour le développement des batteries au lithium aussi bien primaires que secondaires a eu lieu. Le lithium possède une faible masse atomique (6,94 g/mol), une forte capacité spécifique de 3860 Ah/kg alors que celle du zinc est de 820 Ah/kg et celle du plomb de 260 Ah/kg [19]. Il possède également un bas potentiel de réduction électrochimique (-3,045 V) qui lui confère une haute énergie spécifique [20]. Cet élément est donc très intéressant pour le stockage de l'énergie électrique.

d) Les batteries lithium métal

Des générateurs électrochimiques primaires à base de lithium métal sont couramment utilisés. Bien que le lithium puisse être déposé avec un haut rendement, la fabrication de batteries secondaires au lithium métal entraîne quelques difficultés à cause de la très grande réactivité de l'électrolyte avec du lithium fraîchement déposé. Ce phénomène qui est responsable de la passivation et de la longue durée de vie des batteries primaires cause des effets indésirables dans les batteries rechargeables au lithium métal :

- ✓ Quelques grains de lithium déposés peuvent être isolés électroniquement du reste de l'électrode ce qui réduit la capacité.
- ✓ L'uniformité du dépôt est faible ce qui entraîne la formation de dendrites qui peuvent provoquer des courts-circuits.

Pour éviter cela, il faut utiliser un électrolyte dont la formulation permet l'obtention d'un dépôt de lithium lisse ce qui n'a jamais été réalisé à ce jour.

e) Les batteries lithium - ion

Les batteries primaires au lithium existent sur le marché depuis vingt cinq ans mais la première batterie rechargeable lithium-ion a été introduite par *Sony* il y a dix ans. La production de batteries au lithium a augmenté de façon importante ces dernières années : en 1997, la production des batteries primaires et secondaires au lithium atteignait 35% de la production totale des batteries dépassant celle des batteries plomb-acide (30%) [21]. Les batteries lithium-ion seront utilisées comme source d'énergie pour les véhicules électriques

dans un futur proche [22]. Il y a deux raisons qui expliquent l'importance de la recherche dans le secteur des batteries au lithium : la protection de l'environnement et la sauvegarde des matières fossiles. Le fonctionnement de la batterie lithium-ion est décrit sur la figure I-2 :

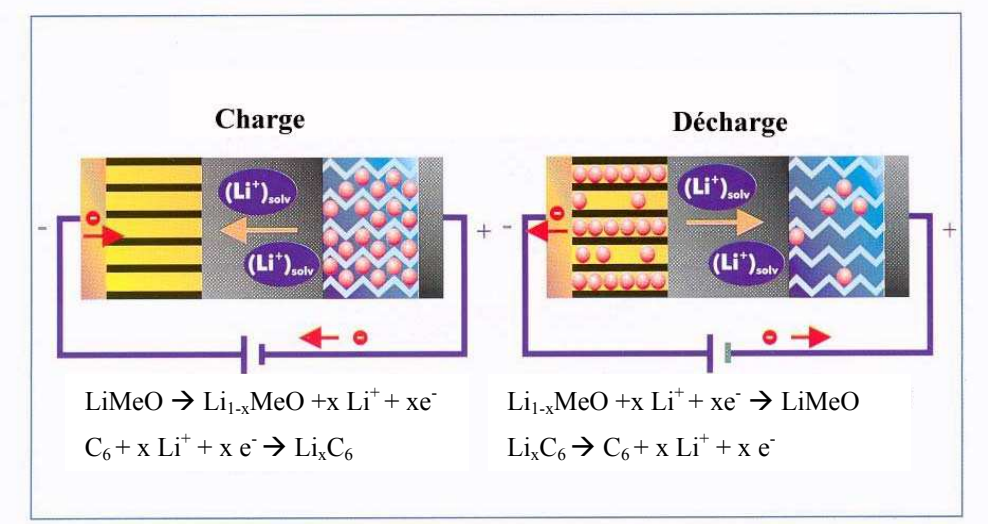


Figure I-2 : Mécanisme de charge/décharge dans les batteries lithium – ion (Me = Ni, Co, Mn…).

Ce type d'accumulateur rechargeable à haute tension (OCV=3 V à 4V) est caractérisé par une longue durée de vie grâce à la présence d'une couche de passivation et peut être utilisé dans une large gamme de température. Nous avons reporté sur la figure I-3 la densité d'énergie des batteries rechargeables dont celle au lithium.

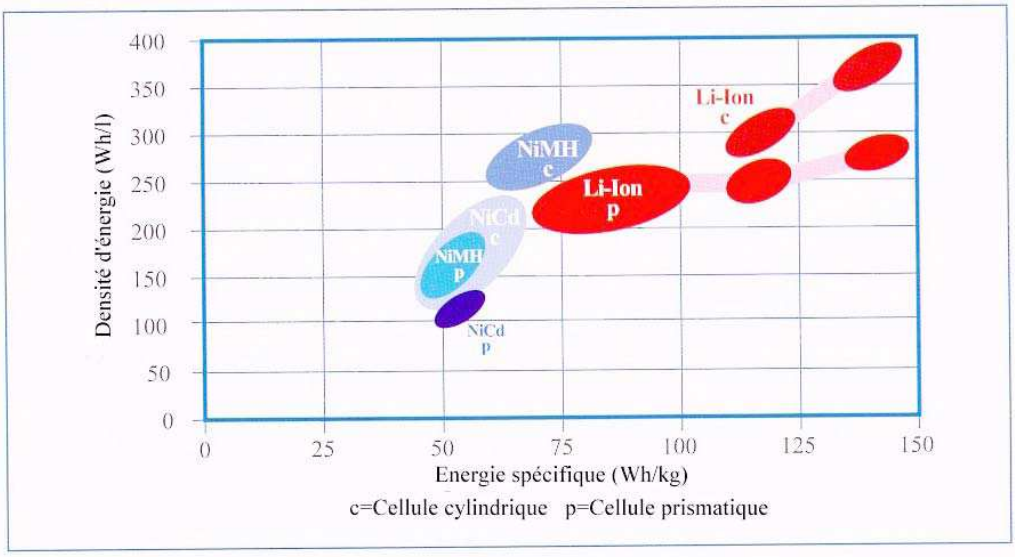


Figure I-3 : Comparaison (1995-2000) des densités d'énergie des batteries rechargeables.

Nous pouvons remarquer que les propriétés de stockage de ce type de batteries rechargeables sont très intéressantes comparées aux autres accumulateurs existant sur le marché.

II. La technologie lithium – ion

1. L'anode

Les matériaux d'électrode négative des batteries lithium-ion fonctionnent à bas potentiel c'est à dire proche de 0 V vs Li/Li^+ (figure I-4). Ce sont des alliages avec le lithium (LiAl), des composés d'insertion du carbone, des oxydes mixtes de vanadium amorphes, des oxydes mixtes à base d'étain et des oxydes mixtes à base de titane [23].

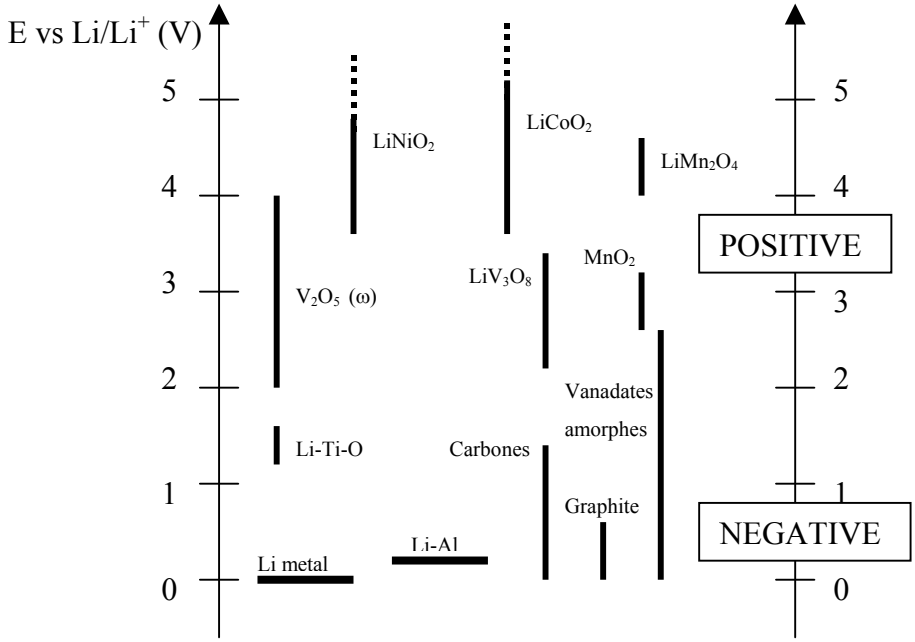


Figure I-4 : Fenêtre de potentiel des matériaux d'électrodes les plus utilisés [23].

Nous nous intéresserons essentiellement aux composés carbonés. Deux types de carbone existent : le graphite hautement ordonné par un traitement thermique à haute température (3000°C) et le carbone non graphitisable obtenu par un traitement thermique à basse température (1100°C). Le matériau précurseur contient du coke, des fibres de carbones… [24]. Les recherches ont pour but d'augmenter la capacité spécifique, le rendement des cycles, la durée de vie en cyclage et de diminuer la capacité irréversible. Ces propriétés dépendent du traitement thermique, de la morphologie, de la microstructure, de la texture et de la cristallinité du graphite. L'électrode de graphite donne une capacité réversible de 280 à 330 mAh/g. Les carbones désordonnés, élaborés à basse température sont également capables de stocker réversiblement des quantités de lithium supérieures à celle du graphite [25]. Le

graphite est composé d'un empilement tripériodique parfaitement ordonné de couches aromatiques planes à structure bipériodique appelées feuillets de graphène [26] (figure I-5).

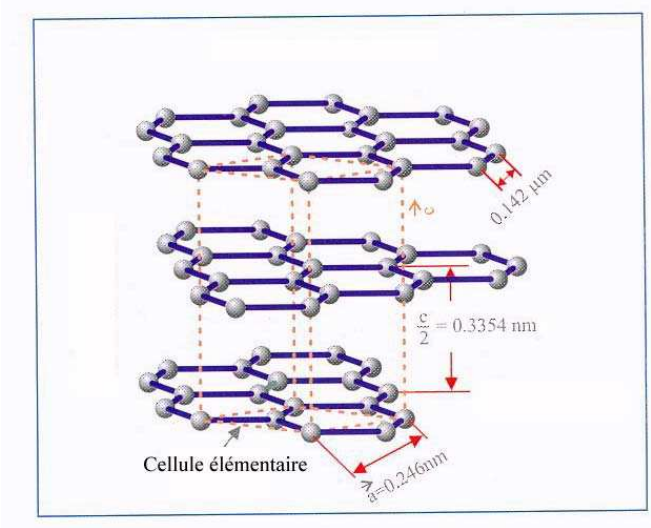


Figure I-5 : Structure du graphite.

Entre ces plans de graphène, des ions lithium peuvent être intercalés par voie chimique [27]. Cette intercalation de lithium dans les plans de graphène conduit à des composés de formule Li_xC_6 avec x compris entre 0 et 1 selon la valeur du stade qui représente le nombre de couche de carbone séparant deux couches d'intercalat successives (LiC_6 représente donc un composé d'intercalation de stade 1) [28]. Les différents stades d'intercalation sont observés en mode galvanostatique par la présence de paliers lorsque le potentiel est reporté en fonction du taux de lithium inséré (figure I-6). Les stades d'intercalation du lithium dans le graphite sont visibles aux potentiels suivants [16] :

- ✓ Stade I : 85 mV.
- ✓ Stade II : 120 mV.
- ✓ Stade III : 122 mV.
- ✓ Stade IV : 210 mV.

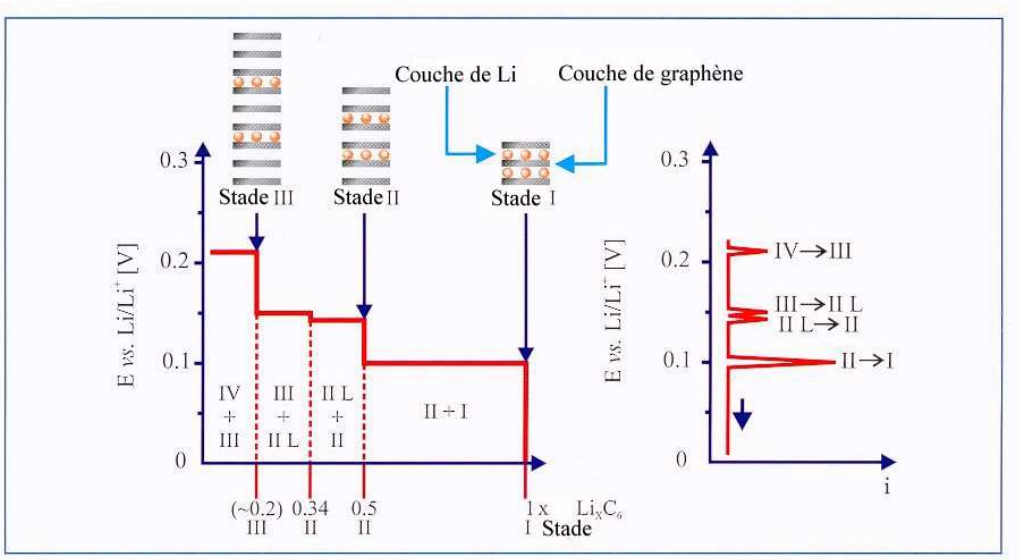


Figure I-6 : Potentiel électrochimique en fonction de la quantité de lithium intercalé dans le graphite montrant les différents stades d'intercalation.

L'insertion du lithium dans les feuillets de graphite est accompagnée par la formation d'une couche de passivation obtenue par réduction électrochimique irréversible des espèces électrolytiques. La décomposition du ou des solvants et du sel forme des composés qui précipitent à la surface du graphite ou du lithium métal pour former un film protecteur appelé couche de passivation. Ce film passivant fut étudié par *Peled* [29,30] qui utilisa l'expression " *Solid electrolyte interphase (SEI)* " pour nommer ce film. Il démontra que l'étape déterminante n'est pas le transfert de charge mais la migration des ions lithium à travers le film. Cette SEI doit être fine et conductrice des ions lithium. En utilisant un mélange de solvants on peut obtenir un électrolyte qui garantisse un bon fonctionnement de l'électrode [31].

Ainsi, le développement d'électrodes basées sur l'insertion ou l'intercalation de lithium permettant des cycles de charges et de décharges profonds sans perte importante de capacité a permis la commercialisation de batteries rechargeables au lithium.

2. La cathode

Depuis l'idée d'électrodes en solution solide provenant de *Steele* [32], *Whittingham*, *Huggins* [33] et *Armand* [34], il a été établit que de nombreux oxydes de métaux de transition peuvent intercaler du lithium réversiblement sans modifier la structure hôte. De très

nombreuses études portent sur $LiCoO_2$ [35], $LiNiO_2$ [36], $LiNi_{1-y}Co_yO_2$ [37], $LiMn_2O_4$, $LiMnO_2$ et $LiFeO_2$ qui sont des matériaux fonctionnant à des potentiels élevés de l'ordre de 4V de façon à être compatible avec un électrolyte liquide (figure I-4). Pour les batteries lithium ion, le matériau le plus utilisé est $LiCoO_2$ [23] mais il est cher à cause du prix élevé du cobalt. $LiNiO_2$ est moins cher mais plus difficile à synthétiser pour une performance égale et un potentiel inférieur à $LiCoO_2$. Les études récentes se focalisent sur d'autres types d'électrodes comme $LiNi_{1-y}CoO_2$ pour des raisons de sécurité puisque le composé $Li_{0.5}NiO_2$ se décompose à une température de 200°C [38]. $LiMnO_2$ est également utilisé comme cathode car ce matériau n'est pas trop cher et plus stable que les oxydes de cobalt ou de nickel [39]. Pour les batteries au lithium métal, les électrodes positives utilisées sont des oxydes de vanadium et des oxydes de manganèse opérant autour de 3V et compatibles avec un électrolyte polymère sec.

3. L'électrolyte

L'électrochimie des solvants non aqueux est devenue essentielle à la fin des années 50 et le début des années 60 avec le concept des batteries au lithium [40]. Plusieurs combinaisons sel – solvant ont été étudiées et des maxima de conductivité ont été observés pour des solutions de sels de lithium dans l'acétonitrile (AN), la γ-butyrolactone (BL), le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate d'éthylène (EC), le carbonate de propylène (PC)… Des mélanges de solvants ont également permis d'améliorer les propriétés des électrolytes (EC/PC, EC/DMC…). L'électrolyte utilisé dans les batteries au lithium se compose habituellement d'un mélange (binaire ou ternaire) de solvants organiques et d'un sel de lithium.

L'objectif est d'améliorer cet électrolyte en agissant sur la formulation du mélange de solvants en fonction du sel de lithium utilisé de manière à mieux remplir le cahier des charges :

- ✓ Faible viscosité pour faciliter la mobilité des ions.
- ✓ Conductivité élevée à température ordinaire et suffisante à froid pour diminuer la chute ohmique.

- ✓ Liquide dans une large gamme de température (température de cristallisation basse et température d'ébullition élevée).
- ✓ Résistant à l'oxydation à la cathode.
- ✓ Pouvoir solubilisant pour les sels de lithium.
- ✓ Formation d'une couche de passivation pour éviter l'exfoliation du graphite.
- ✓ Produit écologiquement acceptable et ne présentant pas de danger de manipulation.

a) Les solvants

De nombreux solvants organiques permettant la dissolution des sels de lithium ont été étudiés comme constituants des solutions électrolytiques pour batteries rechargeables au lithium. Le tableau I-1 rassemble les propriétés physico-chimiques de quelques solvants utilisés dans les batteries rechargeables au lithium [41-44].

Tableau I-1 : Propriétés physico-chimiques de solvants à 25°C (sauf précision contraire) T_F : température de fusion, T_E : température d'ébullition, ε_r permittivité relative, η viscosité dynamique, μ moment dipolaire, D.N et A.N respectivement le nombre accepteur et le nombre donneur de Guttmann. [a] : à 30°C ; [b] : à 40°C ; [c] : à 20°C.

Solvant	T_F (°C)	T_E(°C)	ε_r	η(cP)	μ(D)	D.N	A.N
Acétonitrile (AN)	-45,7	81,8	38,0	0,345	3,94	14,1	18,9
γ-Butyrolactone (BL)	-42,0	206,0	39,1	1,751	4,12	_	_
Diéthyléther (DEE)	-116,2	34,6	4,3	0,224	1,18	19,2	3,9
1,2-Diméthoxéthane (DME)	-58,0	84,7	7,2	0,455	1,07	24,0	_
Diméthylsulfoxyde (DMSO)	18,4	189,0	46,5	1,991	3,96	29,8	19,3
1,3-Dioxalane (DOL)	-95,0	78,0	6,8[a]	0,580	_	_	_
Carbonate d'éthylène (EC)	39-40	248,0	89,6[b]	1,860[b]	4,80	16,4	_
Methylformate (MF)	-99,0	31,5	8,5[c]	0,330	1.77	_	_
2-Méthyltétrahydrofurane)	_	80,0	6,2	0,457	_	_	_
Carbonate de propylène (PC)	-49,2	241,7	64,4	2,530	5,21	15,1	18,3
Sulfonale (S)	28,9	287,3	42,5[a]	9,870[a]	4,70	14,8	19,3
Tétrahydrofurane (THF)	-108,5	65,0	7,25[a]	0,460[a]	1,71	20,0	8,0
Diméthyl Carbonate (DMC)	3.0	90,0	3,12	0,585	_	_	_
Diethyl Carbonate (DEC)	-43,0	127,0	2,82	0,750	_	_	_
Diglime (DG)	-64,0	162,0	6,25	0,98	_	_	_

Les solvants doivent être aprotiques et stables aux bas potentiels (ou ne pas réagir avec le lithium métal) et avoir une forte polarité afin de dissoudre facilement les sels. La permittivité relative et la viscosité du solvant sont les propriétés les plus importantes car elles déterminent la conductivité ionique de la solution électrolytique.

Les carbonates d'alkyles sont souvent utilisés comme solvant dans les batteries au lithium. Le carbonate de propylène, le carbonate d'éthylène ont une haute permittivité qui est attribuée à la forte polarité mais ils sont aussi très visqueux à cause des fortes interactions intermoléculaires. Par contre le carbonate de diméthyle (DMC) et le carbonate de diéthyle (DEC) ont une faible permittivité et une faible viscosité car ils ont une structure moléculaire qui permet d'augmenter le degré de liberté (rotation des groupes alkyles). Les mélanges de ces différents solvants (PC+DEC, EC+DMC…) sont souvent employés dans les batteries rechargeables au lithium.

b) Les sels de lithium

Les sels de lithium utilisés dans les batteries au lithium ont des anions monovalents afin de maintenir un haut degré de dissociation du sel et une meilleure mobilité de l'ion [41].

Les sels utilisés dans les électrolytes pour les batteries au lithium sont [19,45] :

- ✓ Le perchlorate de lithium ($LiClO_4$) mais il n'est pas utilisé industriellement car il est explosif.
- ✓ L'hexafluoroarséniate de lithium ($LiAsF_6$) mais il n'est pas stable thermiquement, peut initialiser la polymérisation d'ester cyclique et présente une forte toxicité.
- ✓ Le tétrafluoroborate de lithium ($LiBF_4$) qui a une conductivité plus faible que les autres sels en solution.
- ✓ Le triflate de lithium ($LiCF_3SO_3$) est peu conducteur et agressif vis à vis du collecteur de courant en aluminium.
- ✓ Le bis-(trifluoromethyl sulfonyl)-imidure de lithium (LiTFSI) est bon conducteur mais agressif vis à vis du collecteur de courant en aluminium.

c) Les différents électrolytes utilisés dans les batteries au lithium

Actuellement, il existe sur le marché différents systèmes de générateurs électrochimiques avec divers électrolytes et électrodes à insertion. Quelques systèmes sont énumérés dans les tableaux I-2 et I-3 pour les batteries de type lithium métal et lithium-ion [9].

Tableau 1-2 : Exemples de cathodes, d'anodes et d'électrolytes utilisés dans les batteries au lithium métal [9].

Batterie primaire Négative / positive	Electrolyte (sel/solvant)
Li/MnO_2	$LiClO_4/PC$
$Li/(CF)_n$	$LiBF_4$ /BL
Li/CuO	$LiClO_4$/DOL
$Li/SOCl_2$	$LiAlCl_4/SOCl_2$

Tableau I-3: Exemples de cathodes, d'anodes et d'électrolytes utilisés dans les batteries lithium-ion [9].

Batteries secondaires Négative/positive	Electrolyte (sel/solvant)	Compagnie ou institut
$Li\text{-}C/LiCoO_2$	$LiPF_6$/PC+EC	Sony Energytec (Japon)
$Li\text{-}C/LiCoO_2$	$LiBF_4$/PC+EC+BL	A&T battery (Japon)
$Li\text{-}C/LiCoO_2$	$LiPF_6$/EC+DEC+additif	Matsushita battery (Japon)
$Li\text{-}C/LiCoO_2$	$LiPF_6$/EC+ additif	Sanyo (Japon)
$Li\text{-}C/Li_{1+x}Mn_2O_4$	$LiPF_6$/EC+DMC	Bellcore (USA)
$Li\text{-}C/LiNiO_2$	$LiPF_6$ ou $LiN(CF_3SO_2)_2$/EC+ additif	Rayovac (USA)
$Li\text{-}C/LiCoO_2$	$LiPF_6$/EC+PC+3DMC	SAFT (France)

Comme nous l'avons vu précédemment, les batteries au lithium tiennent une place de plus en plus importante sur le marché des batteries car elles permettent une utilisation dans les ordinateurs et les téléphones portables, les caméras…. Les batteries rechargeables au lithium sont aussi susceptibles d'être utilisées dans l'exploration planétaire car ce sont des batteries de faible volume, de faible masse (200 kg d'économisé sur une navette peut permettre une économie maximale de 30 millions de dollars [46]) et qui fonctionnent aux basses températures. Les batteries lithium-ion ont une énergie spécifique deux à trois fois plus importante que les batteries de l'aérospatiale Ni-Cd et $Ni\text{-}H_2$.

Avant d'aborder les différentes théories concernant la viscosité puis la conductivité des solutions ioniques nous allons exposer les différentes forces qui sont mises en jeu dans ces électrolytes et qui sont directement liées avec la viscosité et la conductivité.

III. Les forces intermoléculaires dans les électrolytes liquides

La cohésion d'un liquide ionique ou non est assurée par les forces d'interaction intermoléculaires. Ce sont des liaisons physiques s'exerçant entre atomes, molécules ou ions. Voici quelques exemples de liaisons chimiques faisant intervenir les forces intramoléculaires :

Tableau I-4 : Comparaison des énergies de liaison en kJ/mol pour différentes liaisons chimiques [47].

Molécule	Liaison	Énergie de liaison
HCN	C-N	870
HCHO	C=O	690
F_2	F-F	150
Li_2	Li-Li	60
Lithium métal	Li-Li	180

Les liaisons intermoléculaires ont des énergies bien inférieures aux liaisons chimiques, c'est à dire de l'ordre de 1 kJ/mol à quelques dizaines de kJ/mol. On peut voir dans le tableau I-4 que les énergies de liaison varient de 50 kJ/mol à 900 KJ/mole.

Les deux états condensés de la matière sont l'état solide et l'état liquide où les molécules sont soumises à :

- Des forces attractives qui attirent les unes vers autres à la limite de l'interpénétration.
- Des forces répulsives qui imposent des structures d'empilement respectant leur forme.

L'état liquide est le plus complexe des trois états de la matière. L'état solide est un état condensé ordonné alors que l'état liquide est un état condensé désordonné par l'agitation qui rend la position des molécules insaisissable. On construit donc des fonctions statistiques qui décrivent l'énergie du système (fonction de partition), sa structure moyenne (fonction de distribution radiale) et les mouvements moléculaires (fonction de corrélation temporelle).

L'énergie potentielle intermoléculaire se définit comme l'énergie U(r) résultant des interactions entre des molécules séparées d'une distance r tel que U(r)=0 quand r tend vers l'infinie. La force intermoléculaire F(r) est reliée à l'énergie par la relation F(r) = -dU(r)/dr.

Nous nous intéresserons aux différentes forces qui sont mises en jeu dans les électrolytes que nous étudions c'est à dire composés d'un sel de lithium dissous dans un solvant organique dipolaire aprotique.

1. Forces répulsives

Elles ont la même origine que les interactions covalentes mais de signes opposés. Elles résultent du recouvrement des orbitales électroniques lorsque les molécules se rapprochent à très courte distance. Selon le principe d'exclusion de *Pauli*, les électrons ne peuvent pas occuper toute la région de recouvrement et la densité électronique devient alors plus faible. Les noyaux chargés positivement sont moins écrantés et se repoussent mutuellement. C'est ce type de force qui avec l'agitation thermique sont utilisées dans le modèle du pseudo-réseau ionique pour éviter que le pseudo-réseau se condense de nouveau en un réseau cristallin.

Pour des convenances de calcul on représente l'énergie de répulsion selon :

$$U_{rep} = \psi \exp(-r/o) \qquad \textbf{(I-I)}$$

avec ψ et o des paramètres ajustables.

Elles est aussi représentée par l'équation suivante :

$$U_{rep} = (\sigma/r)^n \qquad \textbf{(I-2)}$$

Où n est compris entre 9 et 16 et rend compte de la compressibilité des atomes.

2. Forces coulombiennes

En phase liquide, elles commandent les processus de solvatation dans les solutions électrolytiques, c'est pourquoi par la suite nous nous intéresserons davantage à ces forces.

a) Forces entre ions

C'est une force à longue portée qui est souvent diminuée par des phénomènes de solvatation c'est à dire que cette force décroît plus rapidement dans un milieu dense que lorsque l'ion est isolé. Pour deux ions de charge z_1e et z_2e situés à une distance r, l'énergie inter-ionique peut être calculée par l'expression I-3 :

$$U(r) = \frac{-z_1 z_2 e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r} \qquad \textbf{(I-3)}$$

avec z_1 et z_2 le nombre de charges portées par les ions 1 et 2 respectivement, $e=1{,}602.10^{-19}$ C la charge élémentaire d'un électron et $\varepsilon_0=8{,}85.10^{-12}$ $C^2.J^{-1}.m^{-1}$ la permittivité du vide.

b) Forces entre ions et dipôles fixes

Le moment dipolaire apparaît quand les barycentres des charges positives et négatives d'une molécule ne coïncident pas. On définit alors un moment dipolaire qui est un vecteur orienté vers les charges positives et dont la norme μ est égale à Ql avec l la distance séparant les charges +Q et –Q du dipôle.

L'énergie d'interaction entre un ion de charge ze et le centre d'une molécule polaire est donnée par l'expression suivante :

$$U(r) = \frac{-ze\mu.\cos\theta}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r^2} \qquad \textbf{(I-4)}$$

où r représente la distance entre l'ion et le centre de la molécule et θ l'angle décrivant l'orientation de la molécule par rapport à la droite joignant l'ion à la molécule. Cette interaction est à longue portée, son signe et son intensité dépendent fortement de l'orientation du dipôle par rapport à l'ion.

c) Forces entre ions et dipôles mobiles

Pour certaines distances entre l'ion et le dipôle ou encore selon les charges mises en jeu, l'énergie d'interaction ion-dipôle peut être proche de kT c'est à dire de l'énergie thermique. Dans ce cas, le dipôle reste en état de rotation thermique naturelle et l'énergie d'interaction ion-dipôle est donnée par la relation I-5 :

$$U(r) = -\frac{(ze)^2 \mu^2}{6(4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r)^2 kTr^4} \qquad \textbf{(I-5)}$$

3. Forces dipolaires

L'interaction entre deux molécules polaires proches l'une de l'autre est semblable à celle de deux petits aimants :

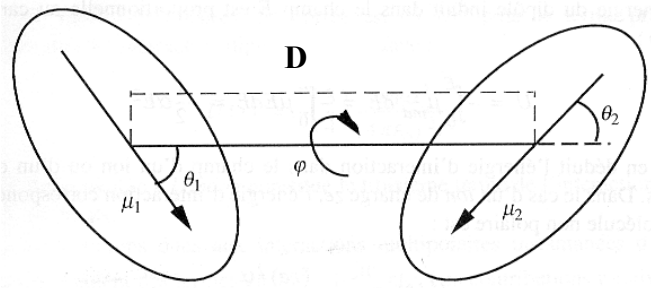


Figure I-7 : Représentation de deux dipôles en interaction.

L'énergie correspondante est :

$$U(r) = -\frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r D^3}\left[2\cos\theta_1 \cos\theta_2 - \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\varphi\right] \qquad \textbf{(I-6)}$$

Où θ_1, θ_2 et φ qui définissent l'orientation des molécules et μ_1, μ_2 les moments dipolaires des deux molécules distantes de D.

L'interaction dipôle-dipôle est une interaction à longue portée mais l'intensité est plus faible que pour les interactions ion-ion et ion-dipôle. En phase liquide, l'alignement d'un dipôle dans le champ d'un dipôle voisin est rare. Bien plus souvent l'énergie d'interaction est celle correspondant à des dipôles en rotation thermique naturelle (équation I-7 dite de Keesom).

$$U(r) = -\frac{\mu_1 \mu_2}{3(4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r)^2 kTr^6} \qquad \textbf{(I-7)}$$

Le tableau I-5 résume les différentes forces présentes dans les électrolytes que nous étudions :

Tableau I-5 : Tableau récapitulatif des interactions au sein des électrolytes étudiés.

Origine	Intensité	Portée
Répulsive	Très intense	$1/r^9$ à $1/r^{16}$ Très courte
Coulombienne		
Ion-ion	≈300 kT Très intense	1/r Très longue
Ion-dipôle	≈100 kT Intense	$1/ r^2$ Longue
Ion-dipôle mobile	≈kT Moyenne	$1/ r^4$ Moyenne
Dipolaire		
2 dipôles fixes	≈kT Moyenne	$1/ r^3$ Longue
2 dipôles mobiles	<kT Faible	$1/ r^6$ Courte
dipôle induit-dipôle induit	≈kT Moyenne	$1/ r^6$ Courte

Les forces intermoléculaires interviennent principalement dans les phénomènes de transport (viscosité, conductivité et énergie d'activation). L'objectif de la thèse est de comprendre et de modéliser ces phénomènes dans les électrolytes concentrés afin de mettre en évidence de nouvelles relations. Peu d'études ont été effectuées dans les électrolytes organiques. Nous allons voir dans la partie suivante, les différents travaux qui ont été faits sur la viscosité et la conductivité dans les électrolytes dilués et concentrés.

IV. Théories de la viscosité des solutions ioniques

1. Expression rhéologique de la viscosité

a) Définition

La grandeur qui mesure la résistance d'un liquide à l'écoulement, appelée viscosité, est définie par la loi de Poiseuille [48]. L'analyse de l'écoulement visqueux (appelé aussi laminaire) montre que la vitesse de déplacement du liquide varie de la périphérie au centre d'une section droite d'un tube cylindrique. Elle est nulle à la périphérie et maximale au centre. Si on décompose le liquide en une multitude de couches concentriques à partir de la paroi, il apparaît que la viscosité traduit la résistance qui s'oppose au déplacement relatif d'une couche par rapport à sa voisine. On comprend ainsi que la viscosité d'un liquide est d'autant plus élevée que les molécules qui le composent sont plus grosses ou que les interactions entre molécules sont plus fortes. La viscosité décroît lorsque la température s'élève. Quand un fluide entre en contact avec une paroi solide, son écoulement est profondément modifié. Considérons une couche de fluide s'approchant d'une paroi et supposons qu'avant d'atteindre celle-ci, la couche de fluide possède la même vitesse v_0 dans toute son épaisseur. Dès que le fluide atteint la paroi, la couche immédiatement en contact avec celle-ci y adhère et à cet endroit la vitesse devient nulle. La couche de fluide glissant juste au dessus de la couche arrêtée est alors fortement freinée, puis elle freine à son tour la couche qui repose sur elle. La vitesse du fluide diminue donc au fur et à mesure qu'on se rapproche de la paroi. A faible distance de la paroi les vitesses sont suffisamment ralenties pour que l'écoulement soit laminaire.

b) Viscosité dynamique (ou absolue)

La viscosité caractérise la résistance opposée au glissement de deux couches de substances proches quand elles sont soumises à une contrainte appliquée dans leur plan [47,48]. Nous avons vu que la vitesse des couches de fluide qui glissent les unes sur les autres diminue quand la distance entre la couche de fluide considérée et la paroi diminue. Il existe donc un gradient de vitesse.

Sur la figure I-8, on considère deux points, A d'altitude e et B d'altitude (e+de) situés sur la même verticale au même instant. Au bout d'un temps t, A se situe en A' et B en B'.
On pose alors : AA'=x et BB'=x+dx.

A l'état stationnaire, on définit au bout d'un temps t la déformation de cisaillement par ε=dx/de.

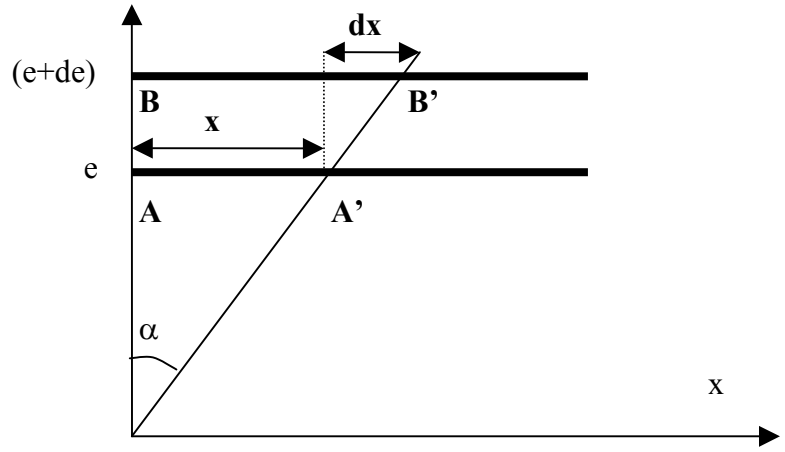


Figure I-8 : Définition de la déformation de cisaillement

Le gradient de vitesse est donné par définition comme égal à dV/de. On peut démontrer la relation suivant : dV/de=dε/dt=ζ avec ζ le taux de cisaillement.

D'une façon analogue, la grandeur fondamentale de la rhéologie est la contrainte de cisaillement σ=F/S avec F la force nécessaire pour produire le cisaillement sur une surface S. On appelle σ la force ou contrainte de cisaillement ou encore tension de cisaillement.

c) Loi de Newton

Un fluide est dit newtonien, normal ou parfait si la résistance qu'il oppose à la déformation est constante pour une température et une pression donnée. Dans ce cas le rapport de la contrainte de cisaillement au taux de cisaillement est constant et exprime la viscosité dynamique (ou absolue) η (en Pa.s) du fluide considéré. On a alors la loi de *Newton* qui s'écrit σ=ηζ.

On voit que pour un fluide newtonien, η est indépendant de ζ. La représentation de la loi de *Newton* c'est à dire σ en fonction de ζ constitue une courbe d'écoulement. Pour un fluide newtonien la relation est linéaire et passe par l'origine. Le coefficient directeur représente la viscosité dynamique. Les liquides de *Newton* sont représentés en pratique par des liquides purs, de l'eau, des solvants organiques, des huiles pour moteurs…

Par contre pour les fluides non newtonien il y a un changement de la viscosité en fonction du taux de cisaillement et dans la relation de *Newton* on définira une viscosité apparente pour un gradient de vitesse donné.

2. Variation de la viscosité avec la concentration en sel

a) Expressions de la viscosité

Plusieurs expressions de la viscosité en fonction de la concentration ont été proposées depuis la fin du XIX^{ème} siècle. Ce fut *Arrhénius* qui dans les années 1880 commença à étudier les phénomènes de viscosité dans les solutions électrolytiques aux faibles concentrations [49]. En 1906, *Einstein* [50] proposa une relation valable pour la viscosité dans le cas où le soluté est constitué de particules sphériques non chargées et incompressibles de tailles bien supérieures à celles des molécules d'eau :

$$\eta_r = \eta/\eta_0 = 1 + 2{,}5\ \Phi + o\ (\Phi^2) \qquad \textbf{(I-8)}$$

où η_r représente la viscosité relative de la solution, η la viscosité de la solution, η_0 la viscosité du solvant pur et Φ la fraction volumique des particules de soluté dans la solution.

Plus tard, *Falkenhagen* et *Dole* [51] proposèrent une relation valable à très faible concentration en solution aqueuse (C<0,01 M) :

$$\eta_r = 1 + A\sqrt{C} \qquad \textbf{(I-9)}$$

où A est une constante toujours positive dépendant des propriétés du solvant.

Pour pouvoir modéliser à plus forte concentration, *Jones* et *Dole* ajoutèrent de façon empirique à l'équation I-9 un terme supplémentaire proportionnel à la concentration [52] :

$$\eta_r = 1 + A\sqrt{C} + BC \qquad \textbf{(I-10)}$$

où A est la même constante que dans l'équation I-9 et B dépend de l'électrolyte et de la température.
Un autre terme fut également ajouté par *Kaminski* [53] afin de modéliser la viscosité à des concentrations plus importantes (C>0,1 M) :

$$\eta_r = 1 + A\sqrt{C} + BC + DC^2 \qquad \textbf{(I-11)}$$

Cette dernière relation dans laquelle le terme $A\sqrt{C}$ est faible devant les autres termes est très utilisée actuellement pour l'étude de la viscosité dans les milieux organiques concentrés.

Il est possible de relier l'équation I-10 à l'équation de l'hydrodynamique proposée par *Einstein* (équation I-8) en considérant tous les ions comme sphériques dans le déplacement laminaire et en considérant que la relation I-8 est toujours valable à l'échelle moléculaire [54] :

$$\Phi = \frac{4\pi R_{IS}^3}{3N_A} C \qquad \textbf{(I-12)}$$

avec R_{IS} le rayon de l'ion solvaté, N_A le nombre d'*Avogadro* et C la concentration en soluté.

En remplaçant Φ dans l'équation (I-8) on retrouve l'équation (I-10) si on néglige le terme $A\sqrt{C}$ devant BC.

En utilisant un développement limité au terme d'ordre supérieur, il a été montré par *Einstein* [50] que la viscosité du milieu est une fonction quadratique de la fraction volumique des particules soit :

$$\eta_r = 1 + 2{,}5\,\Phi + 4\,\Phi^2 \qquad \textbf{(I-13)}$$

En considérant que la relation I-13 est toujours valable à l'échelle moléculaire et par identification des différents termes des équations I-11 et I-13, on obtient $B=2{,}5V_h$ et $D=4V_h^2$ où V_h est le volume hydrodynamique molaire. Il a été démontré que la théorie d'*Einstein* pouvait être appliquée dans certaines conditions aux sels ioniques en assimilant V_h au volume molaire du sel solvaté noté V_i [56].

Une modification de l'équation I-13 a été proposée par *Thomas* [55] sous la forme :

$$\eta_r=1 +2,5V_iC+10,05V_i^2C^2 \qquad \textbf{(I-14)}$$

Au voisinage de la température de transition vitreuse T_0, la viscosité des liquides suit la relation proposée par *Vogel Tamman Fulger* (VTF) [57-59] :

$$\eta = A' T^{1/2} \exp\left(\frac{B'}{R(T-T_0)}\right) \qquad \textbf{(I-15)}$$

A', B' et T_0 sont des fonctions de la concentration en sel et sont associés à la réorganisation du volume libre. *Mahiuddin* et *Ismail* ont relié T_0 à la probabilité de trouver une molécule de solvant dans la coquille de solvatation d'un ion [60]. A partir d'approximations, ils sont arrivés à une autre expression de la viscosité en fonction de la concentration en sel [61,62] :

$$\eta = A_0' \exp (b'm + c'm^2) \qquad \textbf{(I-16)}$$

où A_0', b' et c' sont des constantes pour une température donnée.

b) Expression des coefficients de l'équation de Jones et Dole

Chaque coefficient de l'équation (I-11) est lié aux interactions présentes au sein du milieu électrolytique.

- Le coefficient A

Dans cette équation, le coefficient A qui est lié aux interactions anion-cation à grande distance (effet d'atmosphère ionique) a été calculé à partir de la théorie de *Debye* et *Hückel* par *Falkenhagen* et *Vernon* en 1932 (équation I-17) [63,64].

$$A = \frac{0,2577\ \Lambda_0}{\eta(\varepsilon_r T)^{1/2}\lambda_0^+\lambda_0^-}\left[1 - 0,6863\left(\frac{\lambda_0^+\lambda_0^-}{\Lambda_0}\right)^2\right] \qquad \textbf{(I-17)}$$

où Λ_0 est la conductivité molaire à dilution infinie de l'électrolyte, η la viscosité de la solution électrolytique, ε_r la constante diélectrique du solvant, T la température absolue, λ_0^+ et λ_0^- la conductivité molaire à dilution infinie respectivement du cation et de l'anion dans le solvant considéré.

Ce premier terme apporte une contribution toujours positive à la viscosité, mais est généralement faible devant les autres termes en solution aqueuse et généralement nul dans les solvants organiques dès que la concentration en sel dépasse 0,1 M.

- Le coefficient B

Ce terme est prédominant dans les solutions ioniques moyennement concentrées (de 0,1 à 1 M). Le coefficient B n'a pas pu être calculé de manière rigoureuse mais certains auteurs ont montré qu'il est relié aux interactions ion-solvant et solvant-solvant. Il donne des informations sur la solvatation, sur l'influence des ions sur la structure du solvant et sur les effets hydrodynamiques qui sont conditionnés par la taille et la forme des ions [65]. Ainsi, les valeurs de B peuvent être considérées comme la représentation des interactions ion-solvant qui ont les effets suivants sur la viscosité [66] :

- Une augmentation de la viscosité due à la solvatation ionique c'est à dire l'association des molécules de solvant avec l'ion.
- Une augmentation de la viscosité car l'ion produit un champ électrique qui interagit à longue distance avec les molécules de solvant.
- Une diminution de la viscosité des milieux déjà structurés (tels que l'eau ou les alcools) qui est la conséquence de la déstructuration du solvant par le champ électrique créé par les ions de grande taille (K^+, Cs^+).

Plus la valeur de B est grande, plus les ions sont solvatés. En effet, les ions qui ont une grande densité de charge surfacique ont les plus grandes valeurs de B ainsi que les plus grands volumes hydratés [62]. Ceci est en accord avec la théorie d'*Einstein* sur la viscosité (équation I-18).

$$B = 2{,}5V_i \qquad \textbf{(I-18)}$$

où V_i est assimilé au volume de l'ion solvaté.

Différents auteurs ont montré que le coefficient B présente des propriétés additives [65,67,68] :

$$B = B_+ + B_- \qquad \textbf{(I-19)}$$

L'hypothèse $B_+=B_-$ est souvent faite quand les conductivités molaires à dilution infinie sont égales dans le solvant considéré (par exemple $B_{K+}=B_{CL-}$ dans l'eau).

Dans les solvants associés comme l'eau ou les alcools, ce terme peut prendre des valeurs positives ou négatives selon la nature des ions en présence. Les ions à effet déstructurant (Cs^+, ClO_4^-...) ont une contribution négative. Au contraire, les ions à effet structurant (Mg^{2+}, SO_4^{2-}, Li^+…) ont une contribution positive. La valeur de B dépend de la taille de l'ion et de son interaction avec les molécules de solvant environnantes. *Nightingale* [69] a proposé de classer les électrolytes selon deux critères : ceux à effet structurant (B>0) et ceux à effet déstructurant (B<0). Notons que dans les solvants dipolaires aprotiques les valeurs de B sont essentiellement positives ce qui est caractéristique de solvants peu organisés.

- Le coefficient D

Peu d'études ont été faites sur le coefficient D de l'équation de *Jones* et *Dole*. En effet, la plupart des études effectuées sur la viscosité ont été faites aux faibles concentrations c'est à dire dans une gamme de concentration où le coefficient D n'intervient pas dans la viscosité. Celui-ci n'intervient qu'aux fortes concentrations en sels (C>0,5M) et on sait seulement qu'il est lié aux interactions ion-solvant et solvant-solvant. Dans l'étude de l'évolution de la viscosité avec la température nous verrons les conséquences de la variation de la température sur D.

3. Variation de la viscosité avec la température

a) La théorie d'Eyring

La variation de la viscosité avec la température fut exprimée de façon empirique par *Andrade* (équation I-20) en utilisant une loi de type *Ahrrénius*.

$$\eta = A' \exp (E/RT) \qquad \textbf{(I-20)}$$

A partir de la théorie des processus activés, *Eyring* a proposé une relation liant la viscosité à la température [70].

$$\eta = \frac{hN_A}{V_m} \exp\left(\frac{\Delta G^{\neq}}{RT}\right) \qquad \textbf{(I-21)}$$

avec V_m le volume molaire du liquide, N_A le nombre d'*Avogadro* et $\Delta G^{\neq}$ l'enthalpie libre d'activation du flot visqueux.

Dans sa théorie, *Eyring* a considéré des couches de molécules glissant les unes sur les autres sous l'effet d'une contrainte de cisaillement (figure I-9-a).

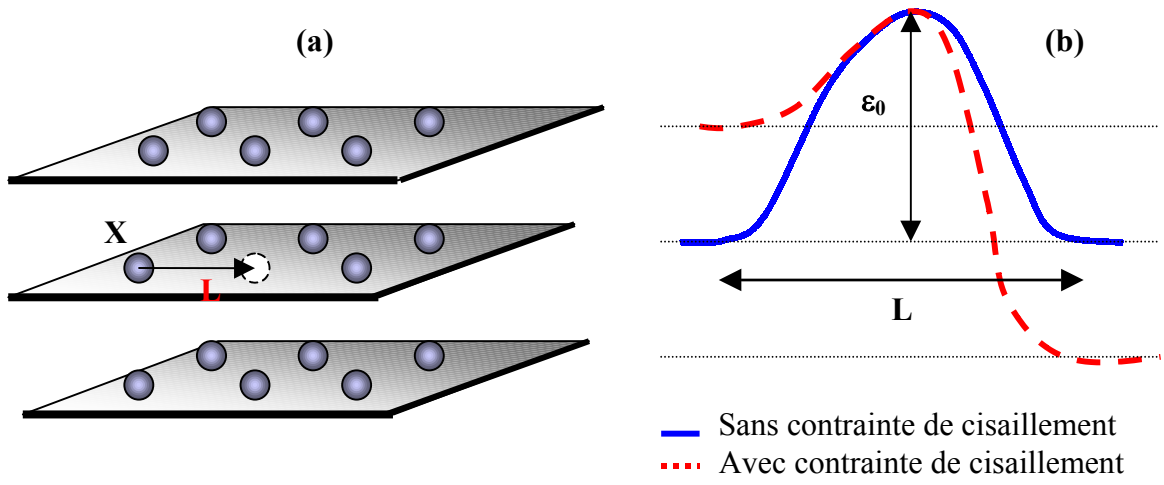


Figure I-9 : Modèle d'*Eyring* pour la viscosité (a) : déplacement d'une molécule de solvant X appartenant à une couche de fluide ; (b) : Barrière d'énergie dans la théorie d'Eyring avec et sans contrainte de cisaillement. ε_0 représente l'énergie d'activation à 0 K.

Dans cette théorie, le flot visqueux est considéré comme le saut activé d'un agrégat composé d'une ou de plusieurs molécules d'une configuration initiale normale à une autre configuration normale. En terme de réaction chimique, les configurations normales sont considérées comme étant séparées par un intermédiaire dans un état activé correspondant à un complexe activé. La molécule X (figure I-9-a) se déplace vers un trou par un saut d'une distance L. Le saut d'une molécule vers le trou exige de dépasser une barrière d'énergie qui est représentée figure I-9-b (énergie de création du trou et énergie d'activation supplémentaire pour le saut). Seules les molécules qui ont une énergie thermique suffisante peuvent effectuer un saut en l'absence d'une contrainte appliquée. Dans le cas où une contrainte de cisaillement est appliquée, la barrière énergétique est plus faible dans la direction de la contrainte et on a alors un déplacement privilégié des couches dans cette direction.

Afin de déterminer l'expression de l'enthalpie libre d'activation du flot visqueux, *Eyring* a utilisé la proposition suivante [71] : " La quantité d'énergie nécessaire pour faire une cavité de la taille d'une molécule est égale à l'énergie de vaporisation ". Une grande cavité nécessitera plus d'énergie pour sa formation qu'une petite cavité mais l'énergie de formation de la cavité n'est pas strictement proportionnelle à la taille de la cavité.

Les liaisons intermoléculaires qui doivent être rompues sont de même natures que celles qui sont rompues dans le procédé de vaporisation.

$$\Delta G_{vap} + T\,\Delta S_{vap} - RT = \Delta H_{vap} - RT = \Delta E_{vap} \qquad \textbf{(I-22)}$$

où RT représente le travail dû à l'expansion du gaz lors de la vaporisation à pression constante.

$\Delta G^{\neq} = f(\Delta E_{vap})$ a été tracé pour 93 solvants organiques et inorganiques [71] et il a été mis en évidence que :

$$\Delta G^{\neq} = \Delta E_{vap}/2{,}45 \qquad \textbf{(I-23)}$$

Ainsi l'équation I-21 peut se réécrire :

$$\eta = \frac{hN_A}{V_m} \exp\left(\frac{\Delta E_{vap}}{2{,}45RT}\right) \qquad \textbf{(I-24)}$$

En présence d'ions, le mouvement laminaire du liquide sous la force de cisaillement se décompose en une série d'événements dans lesquels chaque molécule se déplace d'une position d'équilibre à une autre. Les ions affectent le mouvement laminaire en se déplaçant eux mêmes et en modifiant le mouvement des molécules de solvant [72]. La formation d'une cavité implique la coupure des liaisons ion-solvant. De la même façon le déplacement d'une molécule de solvant proche d'un ion d'une position à une autre implique la coupure des liaisons ion-solvant. Selon le modèle de *Feakins* et *coll* [73], dans l'état de transition les liaisons solvant-solvant sont plus faibles que dans l'état initial ce qui diminue l'opposition à la coordination des ions par les molécules de solvant. Le nombre de molécules coordinées par l'ion augmente alors dans l'état de transition. Ainsi, un ion déstructurant peut augmenter la fluidité d'une solution aqueuse non pas en cassant les liaisons solvant-solvant dans l'état initial mais en créant des liaisons ion-solvant dans l'état de transition.

En utilisant $\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq}$, l'équation I-21 peut s'écrire :

$$\eta = \frac{hN_A}{V_m} \exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H^{\neq}}{RT}\right) \qquad \textbf{(I-25)}$$

Par identification avec la relation d'Andrade, on a $\Delta H^{\neq} = E_{a,\eta}$ avec $E_{a,\eta}$ l'énergie d'activation du flot visqueux.

Dans le cas de liquides associés, Ln η = f(1/T) n'est pas une fonction affine car l'énergie d'activation varie avec la température [74].

La théorie d'*Eyring* a été vérifiée dans de nombreux cas mais l'extension de cette théorie aux polymères ou aux états vitreux fait plutôt appel à la théorie VTF [57-59]. Quand la température diminue, l'agitation moléculaire diminue et la constante diélectrique du solvant doit augmenter. L'orientation des moments dipolaires n'est plus contrariée par l'agitation thermique ce qui entraîne la formation de chaines et l'organisation du solvant jusqu'à la température de transition vitreuse. On a alors une variation de l'énergie d'activation avec la

température au voisinage de la température de transition vitreuse (comportement VTF). La variation de la viscosité avec la température est alors décrite par la relation I-15.

b) Le coefficient B de l'équation de Jones et Dole

Les termes A, B et D de l'équation de *Jones* et *Dole* dépendent de la température. En ce qui concerne le coefficient B, plusieurs relations ont été proposées.

D'après l'équation électrohydrodynamique I-26 de *Onsager* [75] le terme B peut être exprimé en fonction de la viscosité η, de la constante diélectrique du milieu ε_r et du temps de relaxation diélectrique τ.

$$B = (\tau/\eta\varepsilon_r)^{3/4} = f(T,P) \qquad \textbf{(I-26)}$$

Ou encore selon *Clark* [76] :

$$B = \tau/\eta\varepsilon_r = f(T,P) \qquad \textbf{(I-27)}$$

La variation de B en fonction de la température nous renseigne sur l'influence des ions sur la structure du solvant. Si dB/dT>0 alors les ions ont un effet déstructurant et dans le cas contraire ils ont un effet structurant [77].

Out et *Los* [54] ont donné une relation empirique concernant l'évolution du coefficient B avec la température :

$$B = B_E + B_S \exp[-K(T-273{,}15)] \qquad \textbf{(I-28)}$$

Où B_E peut s'identifier au coefficient B de l'équation (I-18). K est une constante indépendante de la température et T représente la température en Kelvin.

$$B_E = 2{,}5V_i \qquad \textbf{(I-18)}$$

Où V_i est le volume de l'ion solvaté.

Pour tenir compte des interactions ion-solvant, il est apparu nécessaire d'ajouter un terme :

$$B = 2{,}5\ V_i + \beta\mu \qquad \textbf{(I-29)}$$

Où μ est le moment dipolaire du solvant.

Une autre relation reliant B à la température a été obtenue par *Feakins* et *Lawrence* [78] :

$$B = \frac{V_1^0 - V_2^0}{1000} + \frac{V_1^0}{1000}\frac{(\Delta G_2^{0\neq} - \Delta G_1^{0\neq})}{RT} \qquad \textbf{(I-30)}$$

avec V_1^0 et V_2^0 les volumes partiels à dilution infinie respectivement du solvant et du sel. $\Delta G_1^{0\neq}$ et $\Delta G_2^{0\neq}$ sont respectivement l'enthalpie libre d'activation du flot visqueux du solvant pur et du sel.

c) Le coefficient D de l'équation de Jones et Dole

Nous avons vu précédemment d'après *Einstein* qu'en identifiant l'équation I-11 à l'équation I-13, on obtient la relation suivante concernant le coefficient D de *Jones* et *Dole* :

$$D = 4V_i^2 \qquad \textbf{(I-30)}$$

Cette relation nous conduit à l'équation I-31 :

$$D = 4 \times \left(\frac{4}{3}\pi R_{IS}^3\right)^2 N_A^2 = \frac{4}{2.5^2} B^2 \qquad \textbf{(I-31)}$$

où R_{IS} représente le rayon de l'ion solvaté.
Pour expliquer une quelconque dépendance de D à la température il faut donc que B dépende également de la température.

V. Théorie de la conductivité des solutions ioniques

1. Théorie de Debye et Hückel

a) Détermination de la longueur réciproque de Debye

La modélisation des interactions au sein des électrolytes fut étudiée par *Born* en considérant les ions comme des sphères rigides portant une charge et le solvant comme une structure continue caractérisée par une constante diélectrique.

La théorie de *Debye* et *Hückel* aussi appelée *théorie de l'atmosphère ionique* s'applique à des solutions électrolytiques diluées [79-81]. Dans cette théorie, un ion est pris comme référence et le reste du milieu (les autres ions et le solvant) comme un diélectrique de constante ε_r ayant une densité de charge d'excès ρ_r (figure I-10).

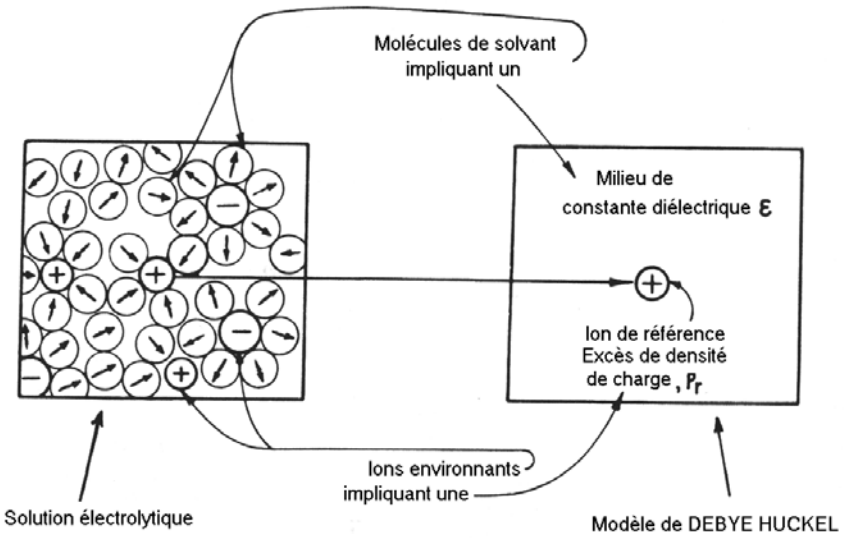


Figure I-10 : Modèle de Debye et Hückel.

En effet, un ion chargé par exemple positivement pris comme référence exerce une attraction pour les ions de charge opposée ce qui entraîne un excès de densité de charge négative localement dans la région de l'ion.

La répartition de l'excès de charge autour de l'ion de référence suit une symétrie sphérique.

L'équation de Poisson peut être écrite :

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi}{dr}\right)=\frac{-\rho_r}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \qquad \textbf{(I-32)}$$

Où ε_r est la constante du milieu prise égale à celle de l'ensemble et ρ_r l'excès de densité de charge égale à $\sum_i n_i z_i e$ (e représente la charge électronique élémentaire, z_i le nombre de charge porté par l'ion i et n_i le nombre d'ions par unité de volume).

n_i est donné par la loi de la distribution de *Boltzman* dans la mécanique statistique classique :

$$n_i=n_i^0 \exp(-U/kT) \qquad \textbf{(I-33)}$$

avec U l'énergie potentielle d'un ion de charge $z_i e$ dans un volume élémentaire dV :

$$U=z_i e\psi_r \qquad \textbf{(I-34)}$$

ψ_r représentant le potentiel à la distance r de l'ion de référence.

On a ainsi :

$$\rho_r=\sum_i n_i^0 z_i e.\exp\left(\frac{-z_i e\psi_r}{kT}\right) \qquad \textbf{(I-35)}$$

Après un développement mathématique nécessaire à la résolution de l'équation de *Poisson* et comportant la linéarisation de l'exponentielle ($z_i e\psi_r<kT$), *Debye* et *Hückel* ont pu démontrer qu' en solution diluée, on pouvait considérer qu'un ion pris comme référence est entouré d'une charge antagoniste $-z_i e$ reportée sur une sphère. Cette charge excédentaire constitue l'atmosphère de l'ion et χ^{-1} son rayon (figure I-11).

$$\chi^{-1}=\left(\frac{\varepsilon_0\varepsilon_r kT}{\sum n_i^0 z_i^2 e^2}\right)^{1/2} \qquad \textbf{(I-36)}$$

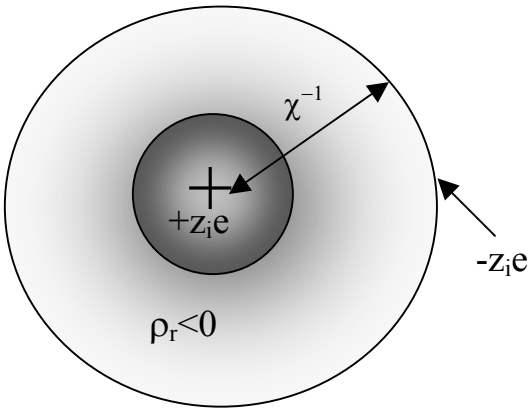


Figure I-11 : Modèle de l'atmosphère ionique dans la théorie de *Debye* et *Hückel*.

b) Equation de Debye-Hückel-Onsager

A partir du modèle précédent décrivant la distribution des ions autour d'un ion de référence et du traîtement de *Debye-Hückel-Onsager* incluant les équations hydrodynamiques de déplacement des ions dans un champ électrique, la relation I-37 a été démontrée.

$$\Lambda = \Lambda^0 - (S_1\Lambda^0 + S_2)\chi / 3 \qquad \textbf{(I-37)}$$

avec $$\chi = \left(\frac{2{,}10^3 e^2 C}{\varepsilon_0 \varepsilon_r kT} \right)^{1/2} \qquad \textbf{(I-38)}$$

$$S_1 = \frac{0{,}293 e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r kT} \qquad \textbf{(I-39)}$$

$$S_2 = \frac{N_A e^2}{\pi\eta} \qquad \textbf{(I-40)}$$

e représente la charge élémentaire, ε_0 la permitivité du vide, ε_r la contante diélectrique du solvant , k la constante de *Boltzmann*, N_A le nombre d'*Avogadro*, T la température en Kelvin, η la viscosité en $Pa.s^{-1}$, C la concentration en sel (en mol/L). Dans la relation I-37, les termes S_1 et S_2 correspondent respectivement au terme électrophorétique et de relaxation de l'atmosphère ionique qui contribuent à freiner le déplacement des ions.

Ainsi, la théorie de *Debye* et *Hückel* permet d'établir une relation valable pour les solutions diluées entre la conductivité et la racine carrée de la concentration en sel. Une relation similaire a été trouvée de façon empirique par *Kohlrausch* (équation I-41).

$$\Lambda = \Lambda^0 - (A' + B'\Lambda^0)C^{1/2} \qquad \textbf{(I-41)}$$

A' et B' sont des constantes empiriques.

2. Théorie de Bjerrum sur l'association ionique

Dans la théorie de *Debye* et *Hückel*, la possibilité que l'ion de référence soit assez proche d'un ion de charge opposé n'est pas prise en compte. *Bjerrum* a défini pour la première fois les paires d'ions dans un modèle d'association ionique [82].

Considérons une coquille sphérique d'épaisseur dr et à une distance r de l'ion de référence. La probabilité P_r que les ions de charge opposée soient dans la coquille sphérique est donnée par la relation I-42 :

$$P_r = \frac{4\pi r^2 dr n_i}{V} \exp\left(\frac{-U}{kT}\right) \qquad \textbf{(I-42)}$$

n_i/V représentant la concentration en ions de l'espèce i dans la solution (en molécule.m^{-3}) et U représentant l'énergie potentielle d'un ion i à une distance r de l'ion de référence j.

$$U = \frac{-z_i z_j e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r} \qquad \textbf{(I-43)}$$

On a ainsi $P_r = \frac{4\pi N_i}{Vr^2}\exp\left(\frac{z_i z_j e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r kTr}\right)dr$.

Posons $\lambda = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r kT}$ et $n_i^0 = N_i/V$, on a alors $P_r = 4\pi n_i^0 r^2 \exp\left(\frac{\lambda}{r}\right)dr$.

La fonction P_r passe par un maximum pour une valeur critique de r. Pour former une paire d'ions, il faut que les deux ions de charge opposée soient à une distance assez proche pour que l'énergie d'attraction coulombienne soit supérieure à l'agitation thermique. Cette distance sera notée q. On peut donc dire que deux ions de charge opposée formeront une paire d'ions si la distance r entre les deux ions est inférieure à q. La probabilité de former une paire d'ions est donc donnée par la relation I-44 :

$$\omega = \int_a^q P_r dr = \int_a^q 4\pi n_i^0 \exp(\lambda / r) r^2 dr \qquad \textbf{(I-44)}$$

a étant la distance minimale d'approche des ions (figure I- 12).

La valeur de q correspond à la distance entre l'ion de référence et l'ion de charge opposée pour laquelle la fonction P_r est minimale :

$$q = \frac{z_+ z_- e^2}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon_r kT} = \lambda/2 \qquad \textbf{(I-45)}$$

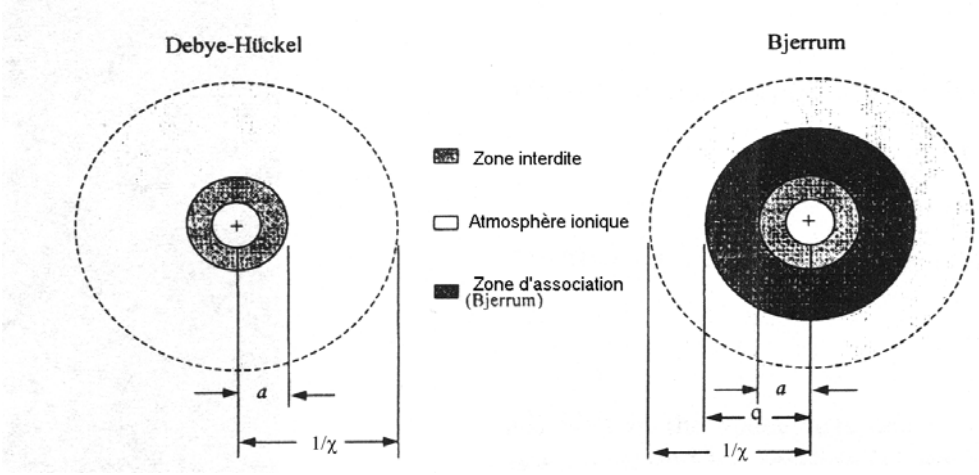
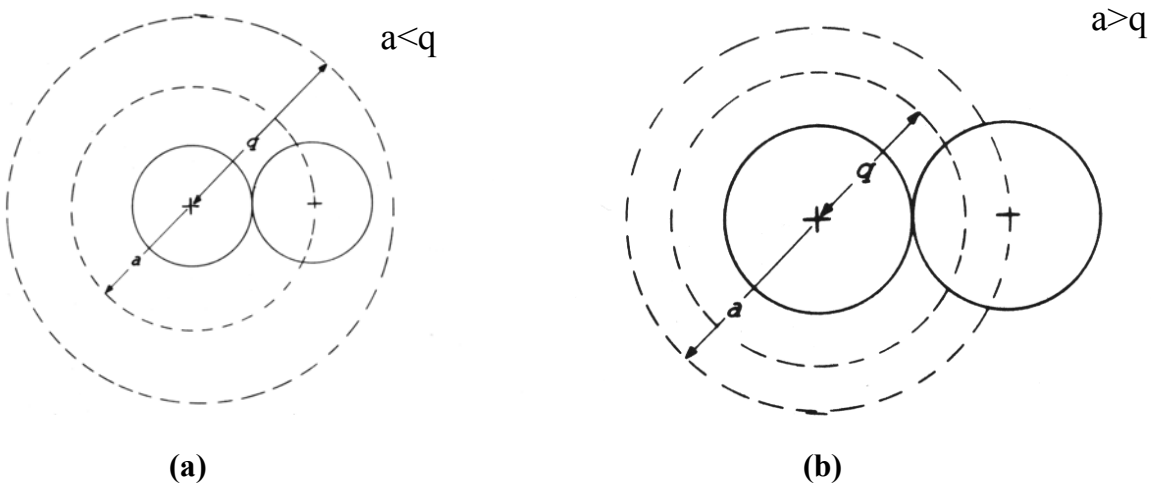


Figure I-12 : comparaison du modèle de *Debye* et *Hückel* au modèle de *Bjerrum*.

Ainsi, si deux ions sont à une distance l'un de l'autre supérieure à q, ils sont considérés comme des ions libres. Si a<q la formation de paire d'ions est possible (figure I-13-a) et si a>q la formation de paire d'ions est impossible (figure I-13-b).



(a) **(b)**

Figure I-13 : Formation de paire d'ions au sens de *Bjerrum* (a) possible (b) impossible.

On obtient ainsi à partir de la relation (I-44) et d'un traitement mathématique :

$$\omega = 4\pi n_i^0 \left(\frac{z_+ z_- e^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon_r kT} \right)^3 \int_2^b e_y y^{-4} dy \qquad \textbf{(I-46)}$$

avec b=λ/a=2q/a et y= λ/r=2q/r.

A partir de ω, la fraction d'ions sous forme de paires d'ions, on peut déduire une expression de la constante d'association en paires d'ions K_{PI} :

$$M^+ + A^- \underset{}{\overset{K_{PI}}{\rightleftharpoons}} (M^+, A^-)$$

$$K_{PI} = \frac{a_{PI}}{a_{M+} a_{A-}} = \frac{\omega C \gamma_{PI}}{(1-\omega)C\gamma_+ (1-\omega)C\gamma_-} = \frac{\omega \gamma_{PI}}{(1-\omega)^2 C \gamma_+ \gamma_-} \qquad \textbf{(I-47)}$$

Avec γ_i le coefficient d'activité de l'espèce i et C la concentration en ions dans la solution.

γ_{PI}=1 car les paires d'ions sont considérées comme des espèces neutres.

A très faible dilution γ_i tend vers 1 et ω<<1 (très peu de paires d'ions aux faibles concentrations) ce qui implique que K_{PI} est proportionnel à ω/C :

$$K_{PI} = \frac{4\pi N_A}{1000}\left(\frac{z_+ z_- e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r kT}\right)^3 \int_2^b e^y y^{-4} dy \qquad \textbf{(I-48)}$$

D'après l'expression I-48 les paires d'ions sont favorisées pour les solutions de faibles constantes diélectriques et pour les ions de faibles rayons ioniques portant une charge élevée.

Malgré le bon accord observé entre la théorie de *Bjerrum* et certaines mesures, le modèle de *Bjerrum* n'est pas complètement satisfaisant car il considère des paires d'ions même quand il n'y a pas de contact physique puisque la paire d'ions est considérée comme telle quand r<q. De plus, le choix de la borne supérieure de l'intégrale (équation I-44) prise par *Bjerrum* n'est pas très claire puisque cette borne supérieure correspond à la distance pour laquelle la probabilité P_r est minimale. Cependant la valeur de K_A n'est pas très sensible à la valeur de la borne supérieure de l'intégrale.

Basée sur le même modèle, *Fuoss* [83] a déterminé une autre expression de la constante de formation de paires d'ions en posant $b = \frac{z_+ z_- e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r kT}$:

$$K_{PI} = \frac{4\pi N_A a^3}{1000}\frac{\exp(b)}{b} \qquad \textbf{(I-49)}$$

Dans son modèle de paires d'ions, le cation est considéré comme une sphère chargée de rayon a et l'anion comme un point chargé. Une autre relation provenant également du concept de *Bjerrum* pour l'association ionique mais en utilisant un cycle de *Born* a été établie par *Denison* et *Ramses* [84] pour la détermination de la constante d'association :

$$Log(K_{PI}) = \Gamma + \frac{\upsilon . z_A z_B}{2{,}3\varepsilon_0\varepsilon_r kTd_m} \qquad \textbf{(I-50)}$$

avec d_m la distance minimale d'approche et $\upsilon/(2,3kT)=240$ Å.

3. *Théorie du pseudo-réseau ionique*

a) Présentation du modèle

L'interprétation théorique de la non idéalité des solutions électrolytiques a été un challenge pendant de nombreuses années. L'idée d'un réseau comme modèle des solutions dans lesquelles les forces coulombiennes joueraient un rôle dans l'abaissement du coefficient d'activité ionique a précédé la théorie de *Debye* et *Hückel* [85]. Cependant le succès de la théorie de *Debye* et *Hückel* expliquant les propriétés des solutions électrolytiques diluées a retardé le modèle du pseudo réseau ionique pendant près de 40 ans [86].

Gosh [85] fut le premier à proposer que lorsqu'un cristal est dissous dans l'eau, les ions conservent leur position correspondant à celle du réseau ionique. Dans ce modèle, malgré l'agitation thermique qui détruit l'organisation à grande distance, on considère qu'il subsiste autour de chaque ion de référence un environnement (premiers et seconds voisins) qui est proche de celui du cristal si l'on moyenne la position des ions dans le temps (figure I-14).

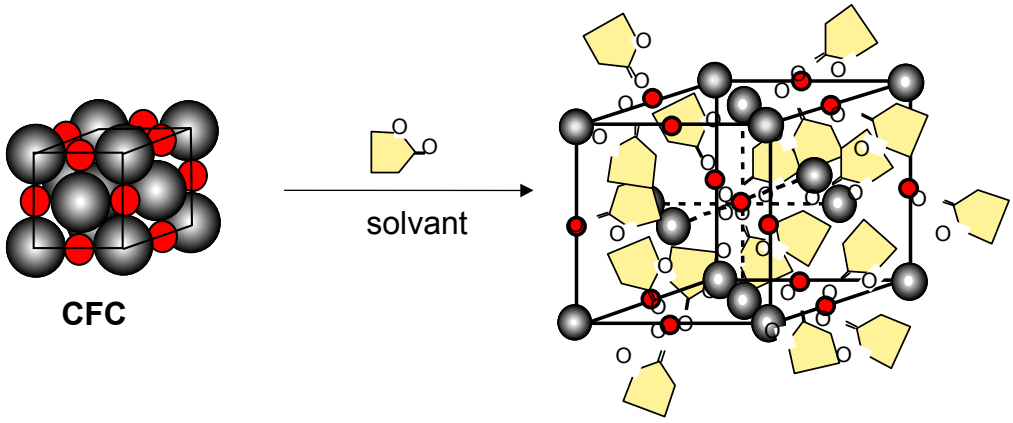


Figure I-14 : Modèle du pseudo réseau ionique.

La combinaison de forces attractives colombiennes et des forces répulsives qui sont inversement proportionnelles à la distance séparant les ions et qui agissent relativement à

longue distance, permettent de stabiliser le pseudo-réseau ionique pour éviter qu'il ne se condense de nouveau en un cristal.

Bahe [87,88] et *Enderby* [89] ont observé par diffraction X et diffraction au neutron dans les solutions électrolytiques concentrées que les spectres pouvaient être interprétés par un arrangement cubique des ions en considérant le pseudo-réseau ionique applicable sur deux ou trois voisins.

Franck et *Thompson* [90] ont fait remarquer qu'un arrangement régulier des ions selon un réseau est thermodynamiquement préférable à des ions entourés d'une atmosphère ionique dans les solutions électrolytiques où la distance de *Debye* χ^{-1} est inférieure à la distance moyenne entre les ions de charges opposées dans un réseau cubique. Deux choix ont été faits en ce qui concerne le type de réseau. *Bahe* a choisi le cubique à faces centrées pour des considérations de stabilité et parce qu'il donne pour les électrolytes 1-1 dans l'eau un bon accord entre la théorie et l'expérience pour le coefficient d'activité ionique. *Ruff* quant à lui a préféré le cubique centré [91,97].

b) Effet du gradient diélectrique

Dans tout modèle représentant un ion contenu dans un milieu diélectrique continu, il faut considérer que la constante diélectrique macroscopique du milieu est en fait la limite supérieure de la constante diélectrique autour d'un ion [92]. En effet, l'approximation du continuum qui est correcte à l'échelle macroscopique n'est plus valable à l'échelle atomique ou moléculaire [93]. Dans le cas d'un ion solvaté, il paraît peu réaliste de penser qu'une couche discrète de molécules puissent interagir dans le champ ionique comme dans un milieu isotrope. Les dipôles au voisinage de l'ion subissent le champ ionique et sont moins libres que les dipôles éloignés d'un ion, ce qui implique une constante diélectrique plus faible au voisinage de l'ion que dans le milieu d'où l'existence d'un gradient diélectrique. Différents modèles ont été publiés concernant le comportement des molécules de solvant dans un champ diélectrique [95-98]. *Laidler* [98] est arrivé à une expression donnant l'allure de la constante diélectrique (dite microscopique) en fonction de la distance qui sépare un point considéré d'un ion voisin (figure I-15).

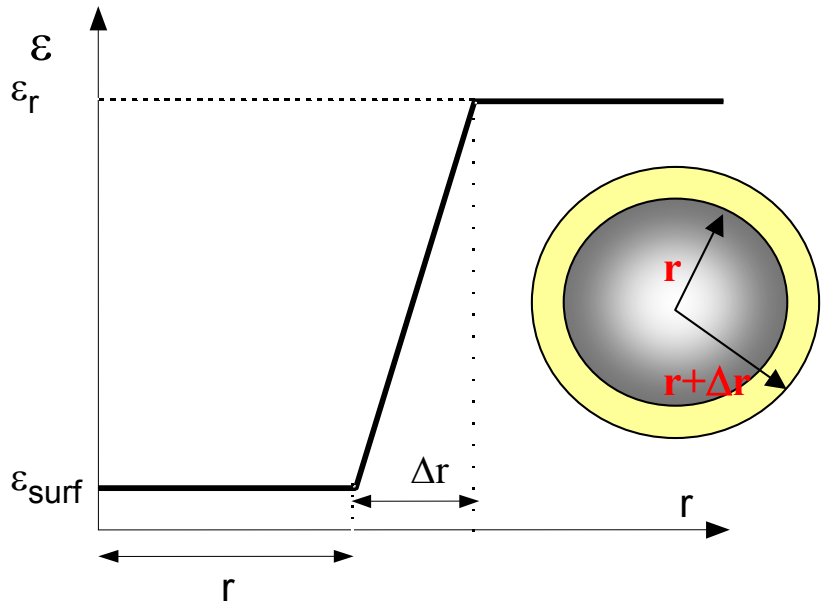


Figure I-15 : Constante diélectrique au voisinage d'un ion.

Dans le modèle du pseudo-réseau ionique, les ions sont considérés comme des sphères dures chargées positivement et négativement de même rayon et immergées dans un milieu incompressible non associé, de constante diélectrique ε_r et qui possède un gradient diélectrique au voisinage des ions dû à l'effet polarisant du champ électrique [86,99].

Bahe a déterminé l'expression de l'énergie potentielle de deux ions et a ainsi montré que la formation des paires d'ions est liée au gradient diélectrique [96] :

$$E = \frac{-q_+|q_-|}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r}\frac{1}{r} + \frac{1}{8\pi}\frac{q_+^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{surf}^2}\left|\frac{d\varepsilon_r}{dr}\right|\frac{1}{r^3}V \qquad \textbf{(I-55)}$$

ε_{surf} représente la constante diélectrique à la surface de l'ion et V le volume perturbé par le gradient diélectrique (entre 0 et r+Δr). Ce volume est proportionnel à r^2.

Si dε/dr a une valeur moyenne ou faible et que V est grand (c'est à dire que l'ion est gros) il y a compensation entre dε/dr et V, ce qui implique des ions libres en solution. Au contraire si V est petit il se forme des paires d'ions.

c) Conductivité des électrolytes concentrés

La compréhension des phénomènes de transport dans les solutions électrolytiques organiques concentrées est également très importante notamment pour l'application des générateurs électrochimiques. La théorie du pseudo-réseau ionique est un modèle permettant d'expliquer les variations de la conductivité des électrolytes à des concentrations allant de 0,1M à 1,5M.

Nous avons vu précédemment que la relation de *Debye-Hückel-Onsager* valable pour les solutions électrolytiques diluées conduit à l'équation I-37 avec χ provenant de la théorie de *Debye-Hückel* (équation I-38) :

$$\Lambda = \Lambda^0 - (S_1\Lambda^0 + S_2)\chi / 3 \qquad \textbf{(I-37)}$$

Murphy et *Smith* [100] ont proposé l'expression d'une distance similaire à la longueur de *Debye* qui dans le modèle du pseudo-réseau est proportionnelle à la racine cubique de la concentration en sel. Par contre, *Devanathan* [99,101,102] a ajouté un terme en racine carré de la concentration en sel similaire à celui de *Debye* et *Hückel*.

La longueur réciproque de l'atmosphère ionique $\chi = \left(\frac{2.10^3 e^2 C}{\varepsilon_0 \varepsilon_r kT}\right)^{1/2}$ peut être remplacée par le paramètre χ_L du modèle du pseudo-réseau ionique :

$$\chi_L = \mathcal{M}(2000NC)^{1/3} \qquad \textbf{(I-56)}$$

Avec $\mathcal{M}$ la constante de Madelung qui est égale à 1.7476 pour un système cubique à faces centrées.

Nous pouvons ainsi obtenir une nouvelle expression du coefficient d'activité ionique valable aux fortes concentrations en sel :

$$Ln(\gamma_\pm) = \frac{\mathcal{M}e^2}{8\pi\varepsilon_0\varepsilon_r kT}\left(2000N_A C\right)^{1/3} \qquad \textbf{(I-46)}$$

De même en utilisant les relations I-37 à I-40 on obtient une expression de la conductivité molaire valable pour les solutions électrolytiques concentrées :

$$\Lambda=\Lambda^{0\prime}-(S_1\Lambda^0+S_2)\chi_L/3 \qquad \textbf{(I-57)}$$

$$S_1=\frac{0{,}293e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r kT} \qquad \textbf{(I-58)}$$

$$S_2=\frac{N_A e^2}{\pi\eta} \qquad \textbf{(I-59)}$$

$\Lambda^{0\prime}$ est obtenue en extrapolant à dilution infinie la droite $\Lambda=f(C^{1/3})$ alors que Λ^0 est obtenue par extrapolation à dilution infinie de $\Lambda=f(C^{1/2})$.

On peut noter que dans l'équation I-59, le terme électrophorétique S_2 est une fonction inverse de la viscosité. La viscosité augmente avec la concentration en sel mais le terme S_2 étant très petit devant le terme $S_1\Lambda^0$, la pente de $\Lambda=f(C^{1/3})$ reste indépendante de la concentration en sel.

Ainsi, la conductivité molaire est proportionnelle à la racine cubique de la concentration en sel dans les solutions électrolytiques concentrées (équation I-60) :

$$\Lambda=\Lambda^{0\prime}-S'C^{1/3} \qquad \textbf{(I-60)}$$

Par la suite nous vérifierons la théorie du pseudo-réseau ionique dans les électrolytes composés d'un solvant organique et de différents sels de lithium.

Chapitre II : Phénomènes de transport dans les électrolytes concentrés.

L'optimisation des électrolytes pour accumulateur rechargeable au lithium nécessite l'étude de la viscosité qui doit être la plus faible possible afin d'améliorer la mobilité des ions en solution et de la conductivité qui doit être maximale afin de diminuer la résistance interne.

Nous nous sommes intéressés à la modélisation de la viscosité et de la conductivité dans la γ-butyrolactone (BL) en présence de différents sels de lithium en fonction de la concentration en sel et de la température.

I. Étude de la viscosité

1. Effet du sel et de la température sur les coefficients de l'équation de Jones et Dole

La variation de la viscosité avec la concentration en sel (C) est généralement décrite par la relation semi-empirique de *Jones* et *Dole* étendue (équation I-11).

$$\eta_r = \eta / \eta_0 = 1 + A\sqrt{C} + BC + DC^2 \qquad \textbf{(I-11)}$$

où η et η_0 représentent respectivement la viscosité de la solution électrolytique et la viscosité du solvant pur.

Le premier terme proportionnel en $C^{1/2}$ est relié à l'interaction entre un ion de référence et son atmosphère ionique et peut être calculé par la théorie de *Falkenhagen*. Généralement, dans les solvants organiques où la concentration en sel dépasse 0,1 M, ce terme peut être supprimé. Le terme BC est prédominant pour des concentrations en sel supérieures à 0,1 M et a été attribué aux interactions ion-solvant et aux effets de volume. Le troisième terme proportionnel en C^2 apparaît pour des concentrations comprises entre 0,5 et 2 M c'est à dire lorsque la distance interionique diminue et devient de l'ordre de quelques

diamètres de molécules de solvant. Il est principalement lié aux interactions ion-ion et/ou ion-dipôle et n'apparaît pas dans les électrolytes faibles.

Afin de calculer la viscosité relative de *Jones et Dole* ($\eta_r=\eta/\eta_0$) pour différentes températures, nous avons déterminé les variations de la viscosité dynamique pour la BL pure (η_0) à différentes températures (figure II-1). L'énergie d'activation du flot visqueux ($E_{a,\eta}$) a été également calculée pour la BL sans sel en utilisant la relation I-25. Elle est de 10,7 kJ/mol.

$$\eta = \frac{hN_A}{V_m}\exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right)\exp\left(\frac{\Delta H^{\neq}}{RT}\right) \qquad \textbf{(I-25)}$$

où h représente la constante de Planck, N_A le nombre d'Avogadro, R la constante des gaz parfaits, V_m le volume molaire du solvant, T la température en Kelvin, $\Delta S^{\neq}$ l'entropie d'activation du flot visqueux et $\Delta H^{\neq}=E_{a,\eta}$ avec $E_{a,\eta}$ l'énergie d'activation du flot visqueux.

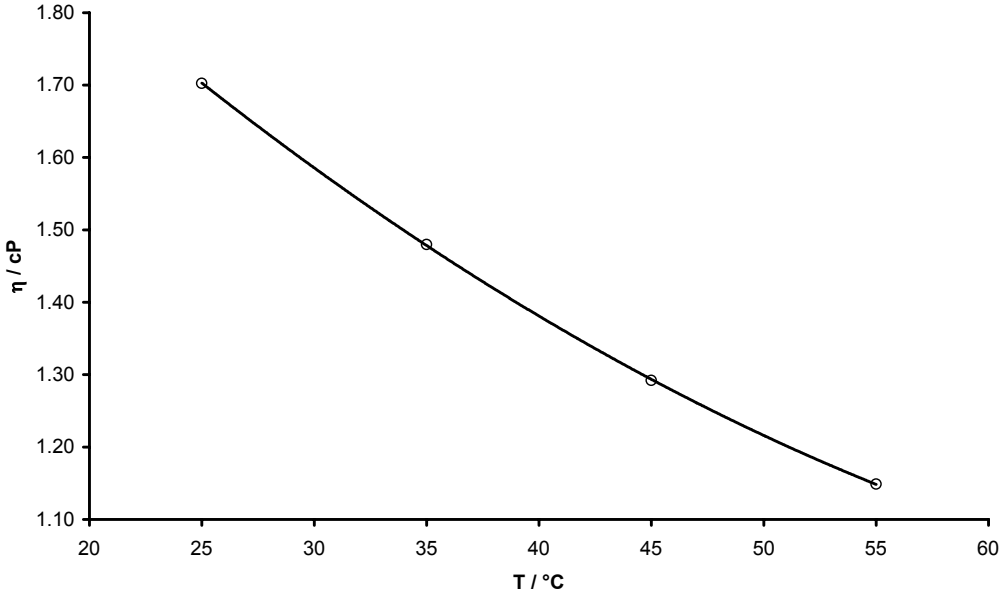


Figure II-1 : Variation de la viscosité avec la température pour la BL pure.

Nous avons reporté dans les figures II-2 (a) et II-2 (b), la variation de la viscosité relative η_r-1 en fonction de la concentration en sel à 25°C pour la BL en présence de tétrafluoroborate de lithium ($LiBF_4$), d'hexafluorophosphate de lithium ($LiPF_6$), de perchlorate de lithium ($LiClO_4$), d'hexafluoroarséniate de lithium ($LiAsF_6$) et de bis-(trifluorométhylesulfonyl)-imidure de lithium (LiTFSI).

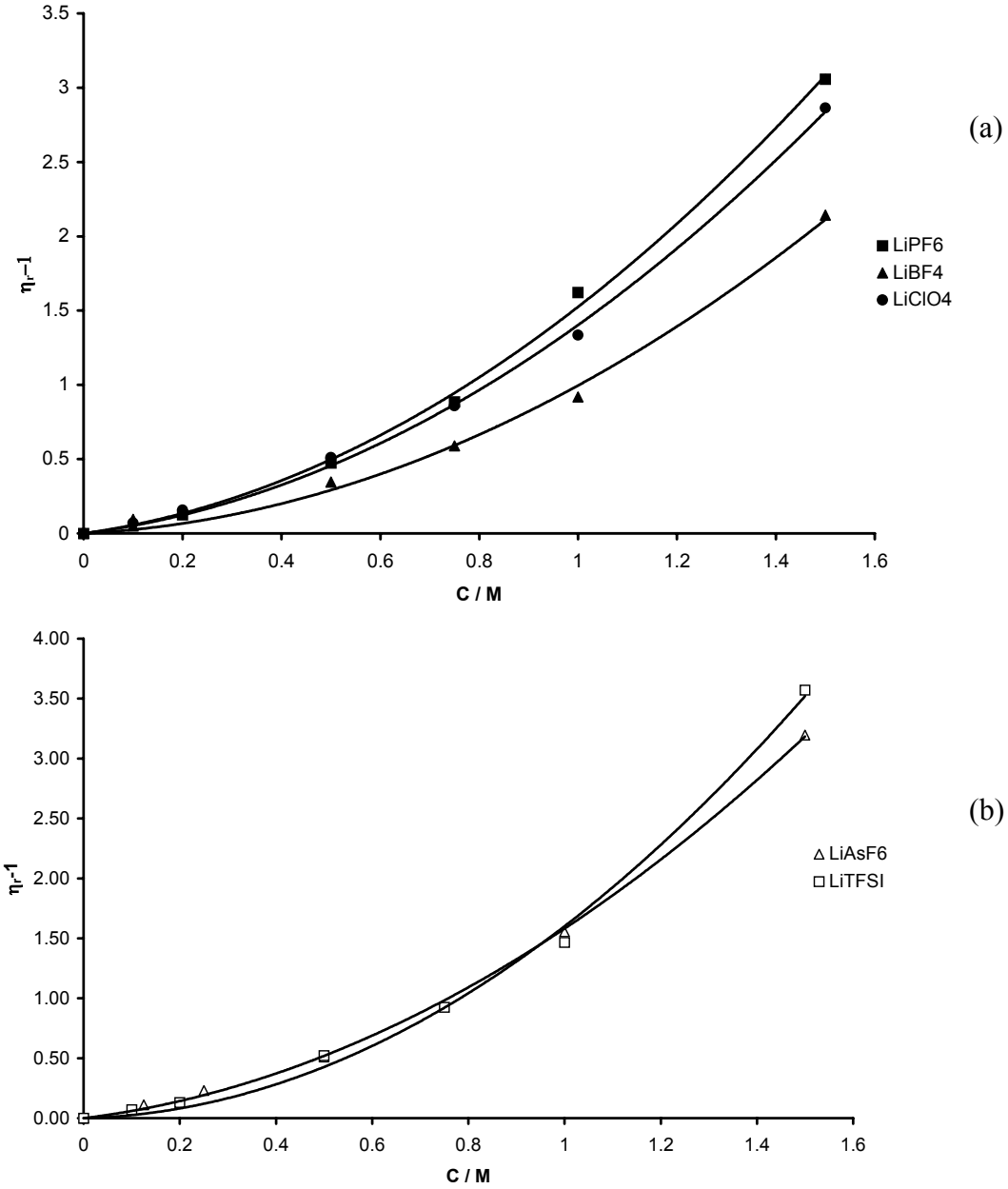


Figure II-2 : Variation de la viscosité dans la BL en fonction de la concentration en sel pour la BL en présence de (a) $LiPF_6$, $LiBF_4$, et $LiClO_4$; (b) $LiAsF_6$ et LiTFSI.

A partir d'une régression polynomiale du second ordre, nous avons pu déterminer pour les différents électrolytes les valeurs des coefficients B et D à différentes températures. Ces valeurs sont reportées dans le tableau II-1.

Tableau II-1 : Coefficients B (M^{-1}) et D (M^{-2}) de l'équation de *Jones et Dole* et pente P (M^2 K) de la relation linéaire D=f(1/T) pour différents sels dans la BL.

	$LiBF_4$		$LiClO_4$		$LiPF_6$		$LiAsF_6$		LiTFSI	
T/ °C	B	D	B	D	B	D	B	D	B	D
25	0,30	0,75	0,42	0,98	0,40	1,10	0,40	1,15	0,50	1,20
35	0,30	0,70	0,46	0,80	0,40	0,95	0,42	1,00	0,47	1,10
45	0,30	0,65	0,44	0,75	0,38	0,85	0,42	0,85	0,46	1,05
55	0,25	0,55	0,37	0,69	0,42	0,68	0,41	0,75	0,50	0,90
B_{moy}	0,29	_	0,42	_	0,40	_	0,41	_	0,48	_
	±0,01		±0,04		±0,01		±0,01		±0,01	
B_{Calc}	0,33	_	0,35		0,36	_	0,37	_	0,48	_
P		630		907		1330		1320		930

Les variations de la viscosité avec la concentration en sel dans les solutions électrolytiques étudiées sont similaires exceptées pour $LiBF_4$ qui est le sel ayant le plus petit anion et qui est le plus susceptible de former des paires d'ions.

Le terme BC de l'équation de *Jones et Dole* peut être déduit de l'équation hydrodynamique proposée par *Einstein* pour la viscosité relative de particules sphériques non solvatées (équation I-8).

$$\eta_r = 1 + 2{,}5\,\Phi + o(\Phi^2) \qquad \textbf{(I-8)}$$

Dans l'équation I-8, Φ est la fraction volumique des particules de fluide. Φ peut être exprimée comme une fonction de la concentration (C) et du volume molaire hydrodynamique V_h des particules. L'équation (I-8) peut être réécrite : $\eta_r = 1 + 0{,}0025 V_h C + o(\Phi^2)$ où V_h est en $cm^3.mol^{-1}$ et le terme en C^2 peut être considéré comme négligeable. En supposant que cette relation est toujours valable à l'échelle moléculaire, par identification de l'équation I-8 et de l'équation I-11, nous pouvons déduire $B_{calc} = 0{,}0025 V_h$. En utilisant cette relation, nous pouvons calculer B_{calc} à partir du volume molaire du sel solvaté V_i.
V_i a été déterminé en prenant le rayon de l'anion et le rayon du cation solvaté considéré égal à la somme des rayons cristallographiques du cation et de la molécule de solvant [103].

Les valeurs de B sont affectées par la nature de l'ion mais ne varient pas avec la température dans la gamme de température étudiée. Pour chaque sel, une valeur moyenne a

été calculée. Les valeurs expérimentales et calculées du coefficient B sont voisines ce qui montre que l'effet de volume est prédominant, au moins pour les gros anions et les cations fortement solvatés. Le coefficient D diminue régulièrement avec la température et afin de déterminer la nature exacte de la dépendance de D à la température, nous avons tracé la variation de D en fonction de l'inverse de la température (figure II-3).

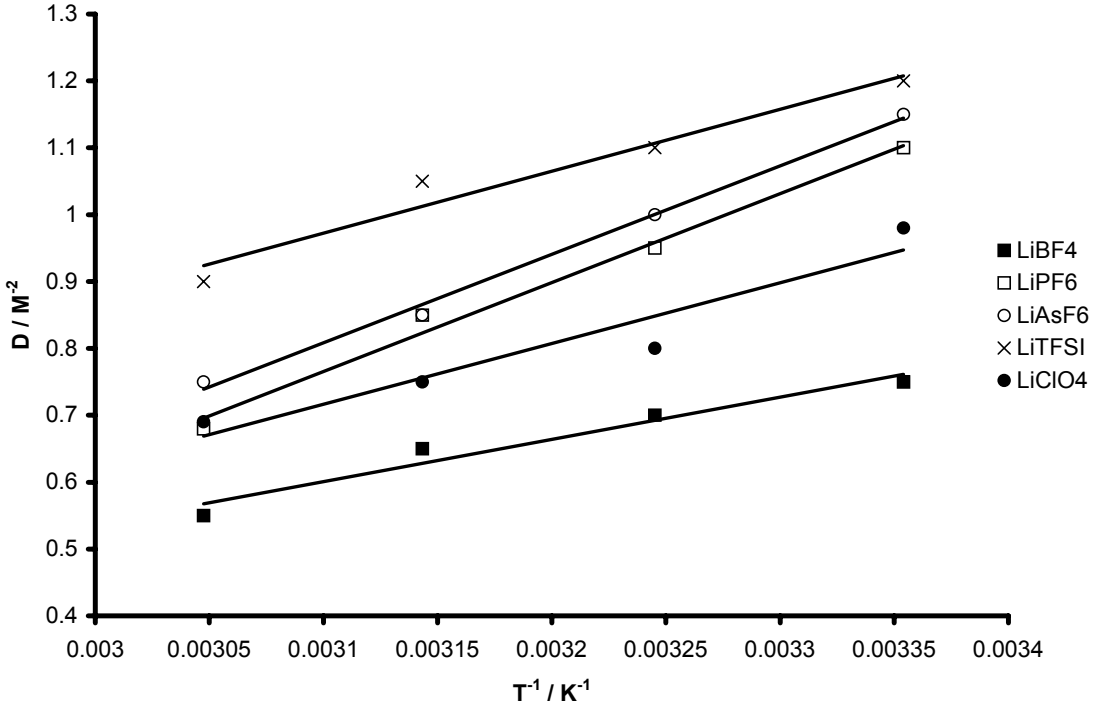


Figure II-3 : Dépendance de D avec la température pour les différents électrolytes étudiés.

Pour tous les électrolytes étudiés, la fonction D=f(1/T) est une fonction affine dont la pente P est reportée pour les différents électrolytes dans le tableau II-1. La sensibilité plus importante de D à l'agitation thermique par rapport à B n'est pas surprenant puisque B est principalement relié au volume hydrodynamique (incluant l'effet de solvatation) alors que D représente les interactions ion-dipôle et les interactions à longue distance ion-ion.
Nous pouvons également remarquer que D est d'autant plus grand que l'anion est volumineux.

2. Énergie et entropie d'activation du flot visqueux

Dans les électrolytes que nous avons étudiés, la viscosité varie avec la température selon la relation démontrée par *Eyring* (équation I-25). Nous avons reporté dans le tableau II-2, les énergies d'activation et les entropies d'activation des différents électrolytes étudiés à différentes concentrations en sel.

Tableau II-2 : Énergie d'activation et entropie d'activation du flot visqueux pour les électrolytes étudiés.

C / M	0	0.1	0.2	0.5	1.0	1.5
$LiClO_4$						
$E_{a,\eta}$ / kJ.mol^{-1}	10,7	11,1	11,5	12,6	14,8	16,3
$\Delta S^{\neq}$ /J.K^{-1} mol^{-1}	-12,2	-11,4	-10,8	-9,3	-5,5	-4,7
$LiBF_4$						
$E_{a,\eta}$ / kJ.mol^{-1}	10,7	13,1	13,3	14,4	15,5	17,2
$\Delta S^{\neq}$ /J.K^{-1} mol^{-1}	-12,2	-4,4	-2,8	-2,3	-1,3	-0,4
$LiPF_6$						
$E_{a,\eta}$ / kJ.mol^{-1}	10,7	11,1	12,0	14,0	17,7	19,5
$\Delta S^{\neq}$ /J.K^{-1} mol^{-1}	-12,2	_	-8,9	-4,4	1,9	5,3
LiTFSI						
$E_{a,\eta}$ / kJ.mol^{-1}	10,7	11,3	11,7	12,5	14,5	17,5
$\Delta S^{\neq}$ /J.K^{-1} mol^{-1}	-12,2	-9,4	-4,5	-2,5	0,2	5,6
$LiAsF_6$						
$E_{a,\eta}$ / kJ.mol^{-1}	10,7	12,0	12,4	12,7	15,6	17,3
$\Delta S^{\neq}$ /J.K^{-1} mol^{-1}	-12,2	-8,8	-8,1	-9,0	-3,6	-2,0

Nous avons considéré l'énergie d'activation du flot visqueux comme une fonction affine de la fraction molaire en sel :

$$E_{a,\eta} = E_{a,\eta}^{0} + x_i E_{a,\eta}^{sel} \qquad \textbf{(II-1)}$$

$E_{a,\eta}^{0}$ représente l'énergie d'activation pour le flot visqueux du solvant pur, x_i la fraction molaire en sel et $E_{a,\eta}^{sel} = E_{a,\eta}^{+} + E_{a,\eta}^{-}$ la contribution du sel à l'énergie d'activation.

Si on considère que $E_{a,\eta}^{sel}$ est indépendante de la fraction molaire en sel et que le nombre de moles de sel est bien inférieur au nombre de moles de solvant, l'équation précédente peut être réécrite selon l'équation II-2:

$$E_{a,\eta} = E_{a,\eta}^{0} + V_m E_{a,\eta}^{sel} C \qquad \textbf{(II-2)}$$

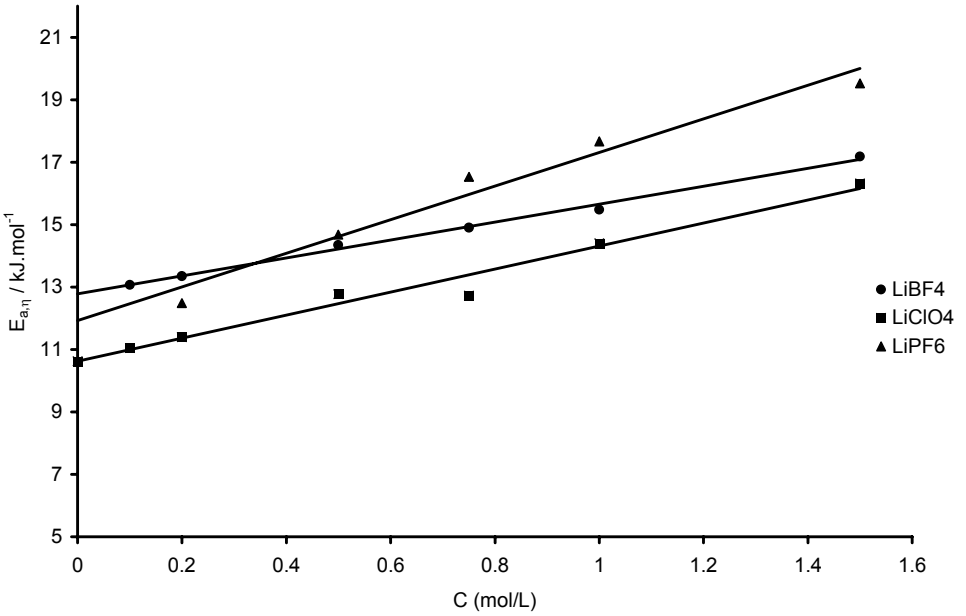
où V_m est le volume molaire du solvant.

Dans la figure II-4, nous avons reporté la variation de $E_{a,\eta}$ avec la concentration en sel pour les différents sels étudiés dans la BL. Nous pouvons remarquer qu'avec $LiBF_4$, l'ordonnée à l'origine est différente de l'énergie d'activation de la BL pure ($E_{a,\eta}^{0}$=10,7 kJ.mol^{-1}).

A partir du calcul des pentes des droites $E_{a,\eta}$ = f(C), nous avons pu déterminer les valeurs des contributions à l'énergie d'activation des sels étudiés en prenant le volume molaire de la BL ègal à 76,6 cm^3.mol^{-1} [103]. Les valeurs de $E_{a,\eta}^{sel}$ en kJ.mol^{-1} pour les sels étudiés sont : 49,3 ($LiClO_4$), 38 ($LiBF_4$), 81 ($LiPF_6$), 60 ($LiAsF_6$) et 56 (LiTFSI).

Il apparaît que la nature de l'anion influence beaucoup la valeur de la contribution du sel à l'énergie d'activation. $LiBF_4$ possède la plus faible valeur de $E_{a,\eta}^{sel}$ et $LiPF_6$ la plus élevée. On peut remarquer que $E_{a,\eta}$ est d'autant plus faible que le sel est susceptible de former des paires d'ions, c'est à dire que l'anion soit petit et que la charge soit moins délocalisée.

(a)



(b)

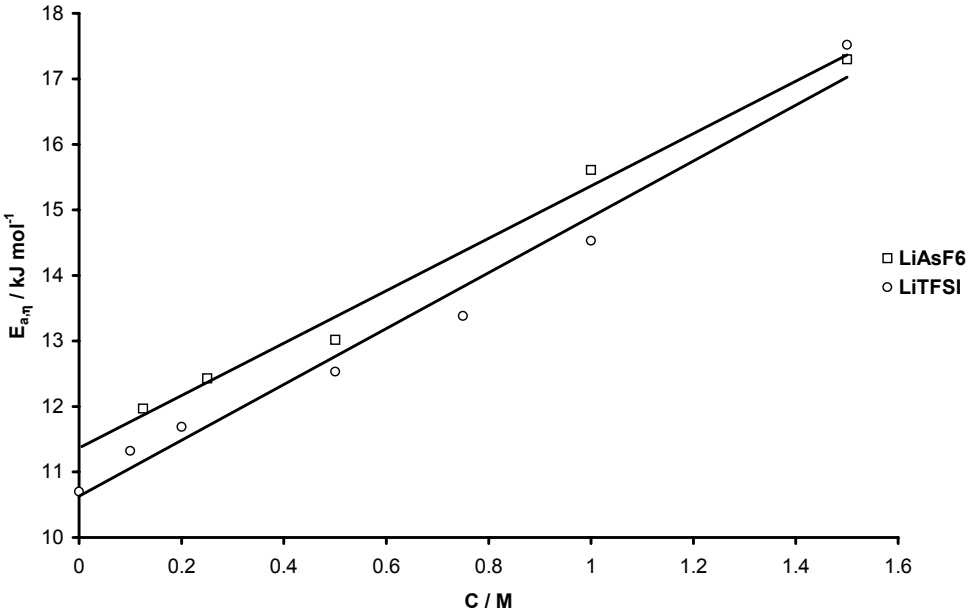


Figure II-4 : Energie d'activation du flot visqueux dans la BL en fonction de la concentration en sel (a) $LiBF_4$, $LiClO_4$, $LiPF_6$; (b) $LiAsF_6$, LiTFSI.

L'entropie d'activation du flot visqueux $\Delta S^{\neq}$ peut être déduit expérimentalement des valeurs de viscosité en utilisant l'équation I-25. Comme nous pouvons le voir dans le tableau II-2, toutes les valeurs d'entropie d'activation diminuent quand on ajoute un sel et se classent à 1.5 M suivant l'ordre :

$$\Delta S^{\neq}(LiPF_6) \approx \Delta S^{\neq}(LiTFSI) > \Delta S^{\neq}(LiBF_4) > \Delta S^{\neq}(LiAsF_6) > \Delta S^{\neq}(LiClO_4).$$

Dans tous les cas, une augmentation de l'entropie d'activation du flot visqueux quand le sel est ajouté au solvant pur est observée, ce qui signifie que la présence de sel entraîne une diminution de l'ordre dans l'état de transition relativement à l'état initial. En considérant que la présence de sel à haute concentration est responsable de la formation d'un pseudo-réseau ionique, une diminution de l'entropie et donc une augmentation de l'ordre dans l'état initial est attendue. Cependant, on ne peut pas exclure que l'entropie dans l'état de transition soit elle même affectée par la variation de la force ionique (figure II-5).

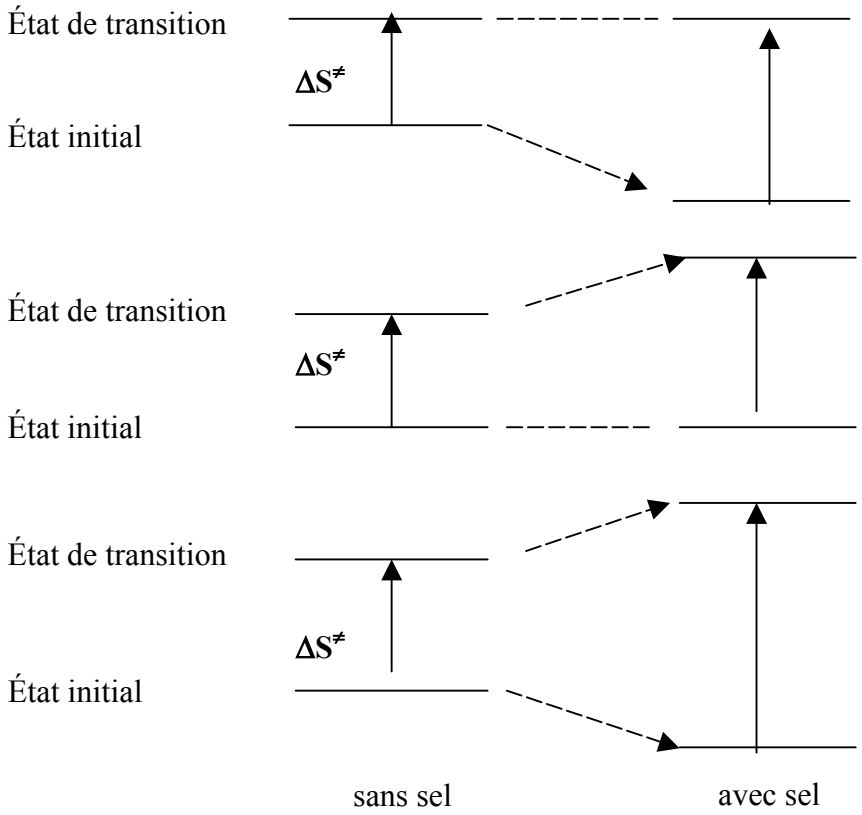


Figure II-5 : Variations possibles de l'entropie d'activation en présence de sel.

Les coefficients de *Jones et Dole* nous permettent de relier la viscosité aux interactions ion-ion et ion-dipôle qui sont prédominantes dans nos électrolytes concentrés. L'énergie d'activation du flot visqueux est un moyen de connaître la sensibilité de la viscosité d'un électrolyte à la température.

Nous allons maintenant nous intéresser au phénomène de conductivité ionique qui joue un rôle important dans le fonctionnement des accumulateurs rechargeables au lithium et qui est également relié aux interactions.

II. Étude de la conductivité

La prévision des variations de la conductivité dans les électrolytes concentrés en fonction de la concentration en sel et de la température sont utiles pour optimiser la formulation des électrolytes. Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, la théorie de *Debye* et *Hückel* est valable seulement aux faibles concentrations. La théorie du pseudo-réseau ionique permet de modéliser la conductivité en fonction de la concentration pour des concentrations en sel élevées (à partir de 0,1M). Nous avons appliqué et étendu ce modèle aux électrolytes organiques concentrés composés de γ-butyrolactone et de sel de lithium. Ce modèle implique une relation linéaire entre la conductivité et la racine cubique de la concentration (équation I-60).

1. Variation de la conductivité avec la concentration en sel

a) Conductivité molaire

Les variations de conductivité molaire ($\Lambda=\kappa/C$) pour les électrolytes étudiés ont été tracées en fonction de la racine cubique de la concentration en sel à 25°C (figure II-6).

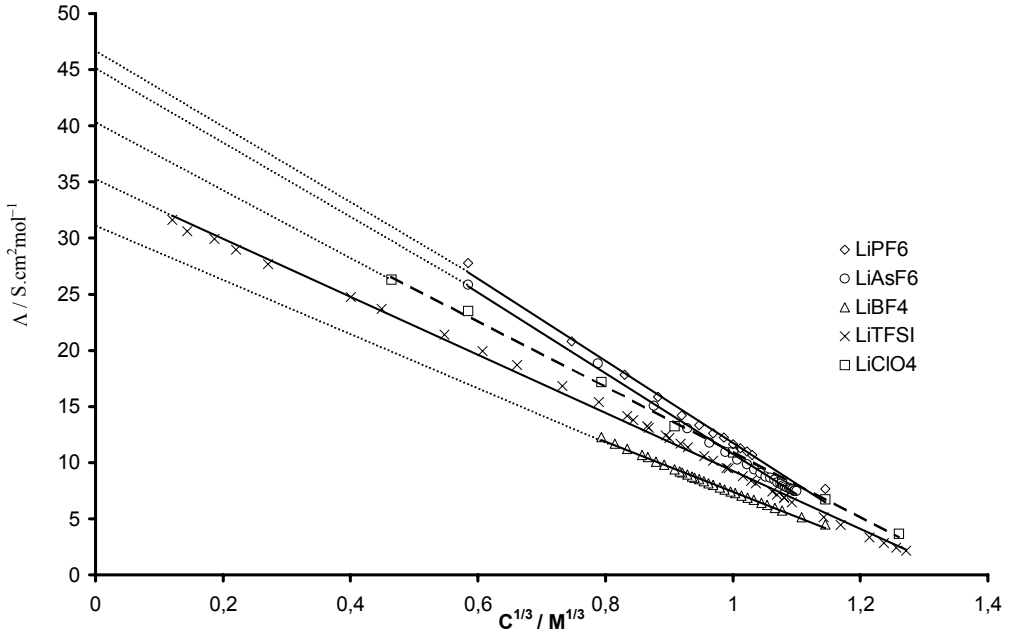


Figure II-6 : Variation de la conductivité molaire en fonction de la racine cubique de la concentration en sel à 25°C pour $LiBF_4$, $LiClO_4$, $LiPF_6$, $LiAsF_6$, LiTFSI.

La conductivité molaire suit la loi linéaire prévue par le modèle du pseudo-réseau ionique (équation I-60). Nous pouvons remarquer que les électrolytes à base de $LiPF_6$ et $LiAsF_6$ sont les plus conducteurs et que l'électrolyte à base de $LiBF_4$ est le moins conducteur malgré sa faible viscosité sans doute à cause des paires d'ions qui sont plus nombreuses.

En utilisant les équations I-56 à I-59 issues du modèle du pseudo-réseau ionique, nous avons calculé les valeurs théoriques des pentes notées S'_{calc} de $\Lambda=f(C^{1/3})$ qui sont reportées dans le tableau II-3.

$$\chi_L=\mathcal{M}(2000NC)^{1/3} \qquad \textbf{(I-56)}$$

$$\Lambda=\Lambda^{0'}-(S_1\Lambda^0+S_2)\chi_L/3 \qquad \textbf{(1-57)}$$

$$S_1=\frac{0{,}293e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r kT} \qquad \textbf{(I-58)}$$

$$S_2=\frac{N_{av}e^2}{\pi\eta} \qquad \textbf{(I-59)}$$

Les valeurs des pentes calculées S'_{calc} et expérimentales S' sont proches. Les différences observées peuvent être expliquées par le fait que nous ne tenons pas compte de l'existence de paires d'ions et d'autres interactions comme les interactions ion-dipôle dans le modèle du pseudo-réseau ionique.

Tableau II-3 : Pente expérimentale (S') et ordonnée à l'origine ($\Lambda^{0'}$) pour $\Lambda=f(C^{1/3})$ avec $LiBF_4$, $LiClO_4$, $LiPF_6$, $LiAsF_6$ et LiTFSI à 25°C. S'_{calc} représente la pente calculée et $\mathcal{M}$ représente la valeur optimisée de la pseudo-constante de *Madelung*. [a] : [103]

	$LiBF_4$	$LiClO_4$	$LiPF_6$	$LiAsF_6$	LiTFSI
S'	22,92	29,02	36,55	36,00	26,47
S'_{calc}	23,54	30,50	37,55	36,34	27,77
$\Lambda^{0'}$	30,29	40,04	48,32	46,77	35,74
Λ^0	42,64[a]	41,90[a]	40,73[a]	39,31[a]	33,77[a]
$\Lambda^0/\Lambda^{0'}$	0,71	1,05	1,18	1,17	1,06
$\mathcal{M}$	1.48	1.74	2.40	2.12	1.86

Pour le calcul de S'_{calc}, nous avons utilisé la constante de *Madelung* d'un réseau cubique à faces centrées (M=1,74). Cependant, il n'y a pas de raison particulière pour que les ions adoptent un réseau cubique à faces centrées et la constante M peut être considérée plutôt comme un paramètre ajustable. En utilisant les données expérimentales, nous avons ajusté les valeurs de M (tableau II-3). Elles varient entre 1,5 et 2,4 avec une valeur moyenne de 2,0 qui est proche de 1,74 correspondant au réseau cristallin cubique à faces centrées. Les valeurs de $\Lambda^{0'}$ et Λ^0 sont voisines exceptées pour $LiBF_4$. Dans la littérature, le coefficient de dissociation de $LiBF_4$ dans la γ-butyrolactone à 1 M et à 25°C a été estimé à 0,34 [104]. Ce sel dissous dans la γ-butyrolactone forme selon toute probabilité des paires d'ions de contact qui sont responsables d'une possible sous-estimation de l'ordonnée à l'origine de $\Lambda=f(C^{1/3})$.

b) Conductivité maximale

La figure II-7 représente les variations de la conductivité des sels de lithium étudiés dans la γ-butyrolactone à 25°C. La conductivité augmente aux faibles concentrations, passe par un maximum à environ 1M puis diminue. Les mêmes phénomènes ont été observés dans d'autres solvants organiques (carbonates, éthers…).

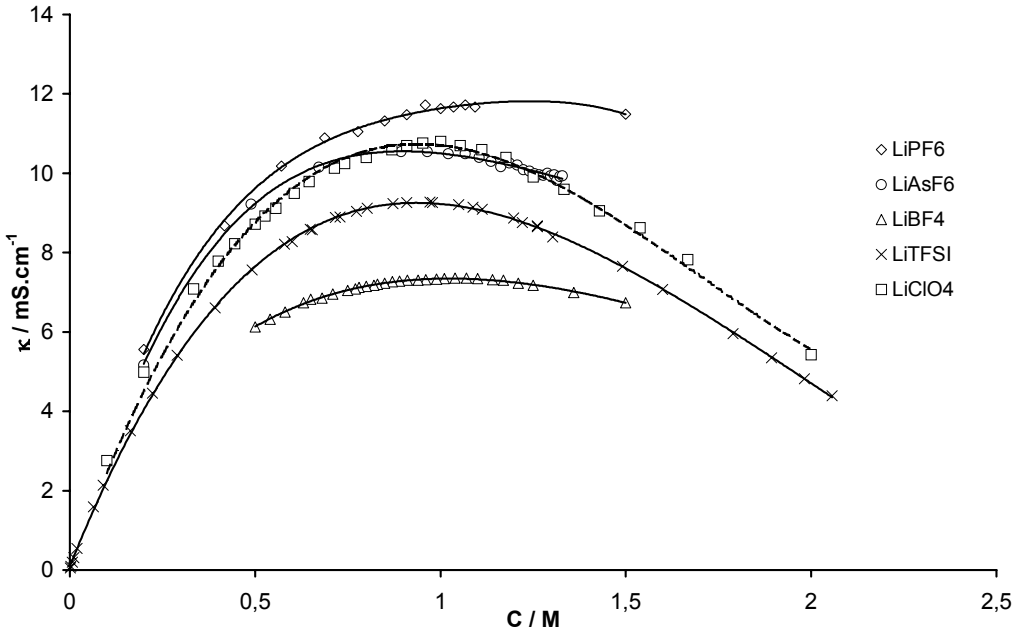


Figure II-7 : Variation de la conductivité dans les solutions électrolytiques étudiées en fonction de la concentration en sel (25°C).

La forme de la courbe (courbe en cloche) peut être expliquée par une compétition entre le nombre de transporteurs de charge et l'augmentation de la viscosité principalement due à l'augmentation des interactions ion-solvant et ion-ion lorsque les ions sont proches les uns des autres. La détermination de la conductivité maximale est utile pour la formulation d'un électrolyte pour les batteries.

En utilisant la loi en racine cubique de la concentration en sel pour les variations de la conductivité molaire (équation I-60) et en dérivant cette équation par rapport à la concentration en sel, l'expression de la concentration pour laquelle la conductivité est maximale peut être facilement déduite :

$$\kappa = \Lambda C = \Lambda^{0\prime} - S' C^{4/3} \qquad \textbf{(II-3)}$$

La valeur maximale correspondant à $d\kappa/dC=0$ est donnée pour :

$$C_{max} = \left(\frac{3\Lambda^{0\prime}}{4S'} \right)^3 \qquad \textbf{(II-4)}$$

Une autre façon de déterminer la concentration pour laquelle la conductivité est maximale consiste à introduire le produit de *Walden* et l'équation de *Jones* et *Doles* étendue (équation I-11) dans l'expression de la conductivité en considérant $AC^{1/2}$ comme négligeable dans nos milieux concentrés :

$$W = \Lambda\eta \qquad \textbf{(II-5)}$$

$$\kappa = \Lambda C = \frac{WC}{\eta} = \frac{WC}{\eta^0 (1 + BC + DC^2)} \qquad \textbf{(II-6)}$$

Dans nos électrolytes, le produit de *Walden* est pratiquement indépendant de la concentration en sel comme le montre la figure II-8 qui représente $Ln(\eta)$ en fonction de $Ln(\Lambda)$ pour différentes concentrations. Les pentes obtenues pour les différentes solutions électrolytes varient de –0,8 à –1 quand la concentration en sel varie de 0,2M à 1,5M.

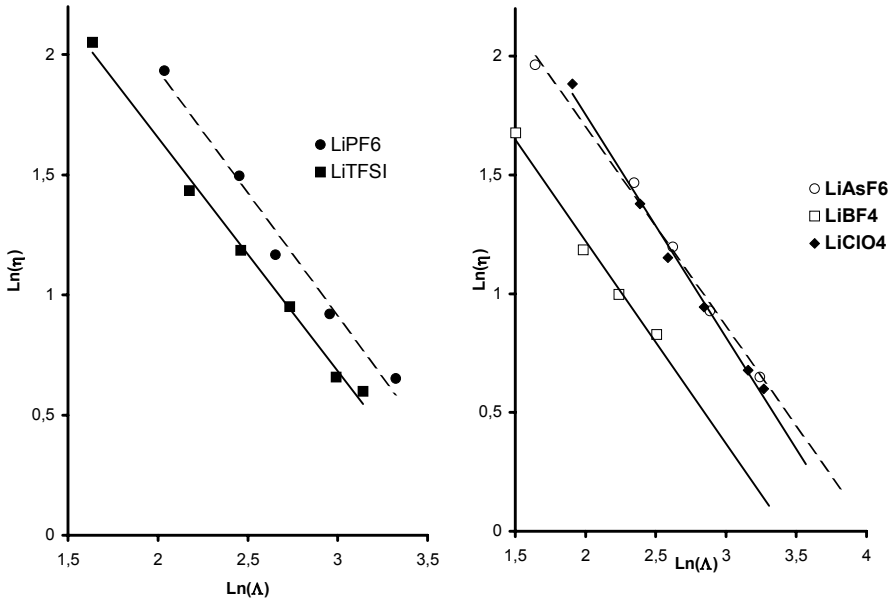


Figure II-8 : Variation de Ln(η) en fonction de Ln(Λ) pour $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiPF_6$, $LiAsF_6$, LiTFSI dans la γ-butyrolactone à 25°C.

Compte tenu de la valeur constante du produit de *Walden* avec la concentration, on obtient C_{max} en utilisant dκ/dC=0 ce qui conduit à une nouvelle expression de C_{max} :

$$C_{max}=1/D^{1/2} \qquad \textbf{(II-7)}$$

Dans le tableau II-4, nous avons reporté les valeurs des concentrations C_{max} calculées à partir des équations (II-4) et (II-7).

Tableau II-4 : Concentration en sel (en M) déterminée expérimentalement avec les équations (II-4) et (II-7) pour laquelle la conductivité à 25°C est maximale.

Sels	C_{max}	C_{max} (eq.II-4)	C_{max} (eq.II-7)	κ_{max} (mS/cm)
$LiBF_4$	1,02	0,90	1,15	7,33
$LiClO_4$	1,00	0,90	1,01	10,90
$LiPF_6$	0,98	0,90	0,97	11,63
$LiAsF_6$	1,01	0,90	0,93	10,48
LiTFSI	0,97	0,90	0,91	9,21

Les valeurs expérimentales et calculées pour la concentration C_{max} sont voisines exceptée pour $LiBF_4$ sans doute à cause de la formation des paires d'ions de contact qui sont importantes avec ce sel dans la γ-butyrolactone. Nous pouvons noter que la conductivité de $LiPF_6$ 1 M dans la BL est supérieure à celle des autres sels comme cela a été trouvé dans d'autres milieux (carbonates). Bien que les solutions à base de $LiBF_4$ soient les moins visqueuses, la conductivité de ce sel dans la BL est la plus faible car il est relativement peu dissocié.

c) Association ionique

En présence de paires d'ions, la relation $\Lambda = \Lambda^{0\prime} - S'C^{1/3}$ devrait s'écrire $\Lambda = \Lambda^{0\prime} - S'(\alpha C)^{1/3}$ avec α le coefficient de dissociation du sel dans le solvant. Cette dernière relation est une fonction affine si α varie peu avec la concentration étudiée. Nous allons étudier l'association ionique dans nos électrolytes en utilisant la spectroscopie Raman afin de déterminer l'évolution du coefficient de dissociation α avec la concentration en sel.

Dans les solutions diluées, la constante d'association K_{PI} est déterminée en utilisant le traitement de *Debye-Hückel-Onsager* pour α et la loi de *Debye* et *Hückel* pour le coefficient d'activité. Pour les hautes forces ioniques, les équations précédentes ne peuvent pas être utilisées et la détermination à la fois du coefficient de dissociation et du coefficient d'activité est problématique. Les espèces associées comme les paires d'ions ($Li^+ \ldots X^-$) peuvent être détectées par spectroscopie Raman [105] mais l'existence de paires d'ions séparées par une molécule de solvant ($Li^+ \ldots S \ldots X^-$) est beaucoup plus difficile à mettre en évidence. Par exemple, $LiAsF_6$ est complètement dissocié dans le carbonate de propylène [105] mais dans le carbonate de diméthyle, les espèces suivantes ont été détectées : Li^+ et AsF_6^- libres, paires d'ions de contactes [$Li^+ \ldots AsF_6^-$], paires d'ions solvatées [$\{Li(DMC)_4\}^+ \ldots AsF_6^-$] et paires d'ions polymèriques [$Li \ldots AsF_6^-]_x$. Même avec les solvants à haute constante diélectrique, les paires d'ions de contact peuvent se former quand la concentration en sel augmente. C'est le cas pour $LiClO_4$ dans le PC [106].

Nous n'avons étudié l'association ionique dans la γ-butyrolactone que pour $LiPF_6$ et $LiClO_4$ car aucune association n'est attendue pour LiTFSI [107] du fait de la charge fortement

délocalisée de l'anion. Seuls des ions libres et des paires d'ions séparées par des molécules de solvant sont présents dans les solutions électrolytiques de LiTFSI dans la BL [107].

Dans la figure II-9, nous avons reporté le spectre Raman de $LiPF_6$ à l'état solide et de $LiPF_6$ à 0,5M et 1,5M dans la γ-butyrolactone. Tous les spectres Raman ont été normalisés avec l'élongation C-H de la BL à 3000 cm^{-1} et la contribution de la BL aux spectres Raman a été soustrait.

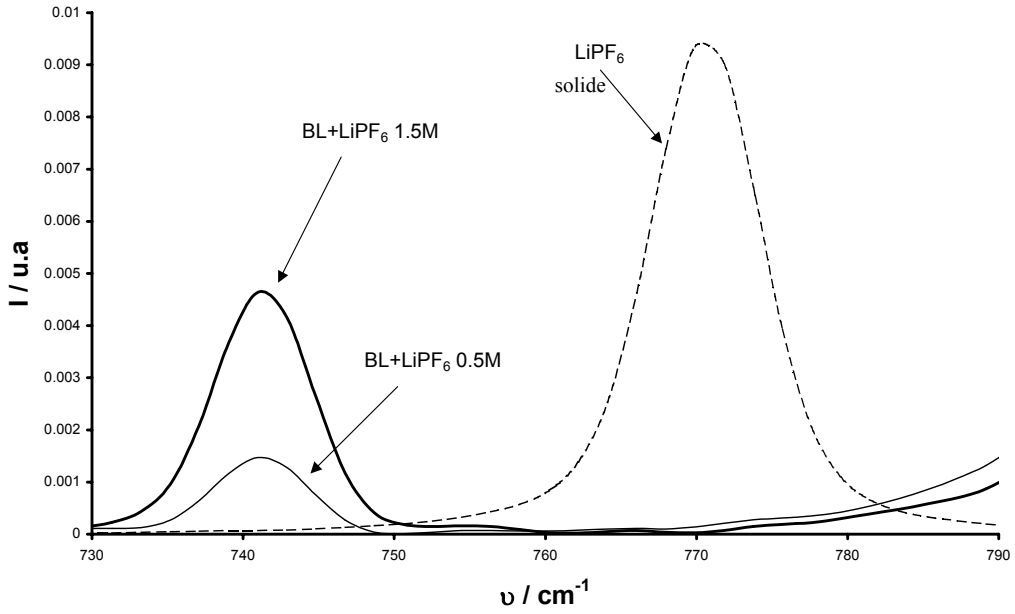


Figure II-9 : Spectre Raman de $LiPF_6$ solide et $LiPF_6$ en solution à 0,5M et 1,5M dans la γ-butyrolactone.

Les pics ont une allure gaussienne et l'aire des pics est une fonction linéaire de la concentration en sel (C) : Aire=0,0285C avec un coefficient de régression de 0,91. Aucune bande appartenant à une contribution des paires d'ions n'est observée. Si des paires d'ions se forment aux fortes concentrations avec ce sel, elles seront séparées par une ou deux molécules de solvant.

Sur la figure II-10, nous avons tracé le spectre Raman d'une solution de γ-butyrolactone avec $LiClO_4$ à des concentrations de 1M et 1,5M. L'anion perchlorate non perturbé possède une géométrie tétraédrique appartenant au groupe de symétrie T_d. Les neuf degrés de liberté de vibration sont divisés en quatre modes de vibration [108] : $\upsilon_1(A_1)$=931 cm^{-1}, $\upsilon_2(A_2)$=458 cm^{-1}, $\upsilon_3(F_2)$=1100 cm^{-1}, $\upsilon_4(F_2)$=624 cm^{-1}. Ces quatre modes sont visibles en

Raman. Dans une solution de $LiClO_4$ dans l'acétone, les espèces suivantes ont été détectées par Raman [109] : ClO_4^- libre (933 cm^{-1}), paires d'ions de contact [Li^+…ClO_4^-] (955 cm^{-1}) et paires d'ions séparées par une molécule de solvant (948 cm^{-1}). Les spectres Raman reportés sur la figure II-10 montrent après déconvolution des pics, la présence de deux bandes qui peuvent être attribuées aux ions libres et aux paires d'ions. La nature exacte des paires d'ions n'est pas connue.

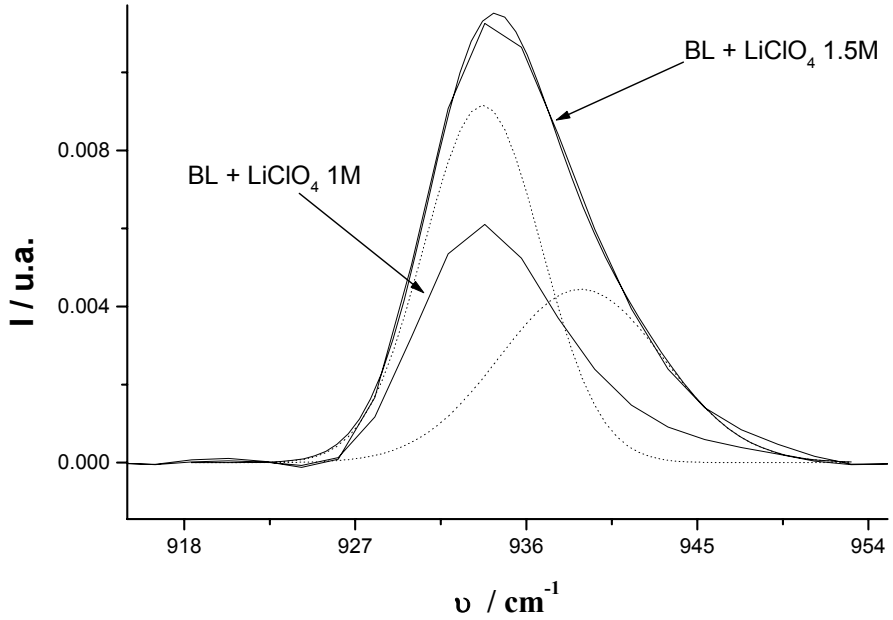


Figure II-10 : Spectre Raman d'une solution de γ -butyrolactone et de $LiClO_4$ à 1M et 1,5M.

A partir des spectres Raman intégrés et déconvolués, nous avons pu déterminer le coefficient de dissociation α de $LiClO_4$ dans la γ-butyrolactone à différentes concentrations (tableau II-5). Celui-ci correspond au rapport entre l'aire du pic des paires d'ions et l'aire totale du pic.

Tableau II-5 : Coefficients de dissociation déterminés par Raman de $LiClO_4$ dans la γ-butyrolactone en fonction de la concentration en sel.

C (M)	0,10	0,20	0,50	0,75	1,00	1,50
α	0,54	0,46	0,67	0,64	0,65	0,55

Le coefficient de dissociation de $LiClO_4$ dans la γ-butyrolactone varie peu avec la concentration en sel de 0,1M à 1,5M (coefficient de dissociation moyen = 0,59) puisque la

précision de la mesure est estimée à ±0,05. Comme la concentration en paires d'ions dans la γ-butyrolactone reste constante avec la concentration en sel, la loi en racine cubique de la concentration (équation I-60) reste valable et seule la pente de la droite $\Lambda=f(C^{1/3})$ est affectée par la présence des paires d'ions.

La formation de paires d'ions séparées par une ou deux molécules de solvant est probable dans les milieux électrolytiques organiques à haute constante diélectrique mais leur détection par spectroscopie Raman n'est pas toujours réalisable puisque les bandes des anions ne sont que légèrement affectées par les paires d'ions. Ceci n'est pas en contradiction avec la structure d'un pseudo-réseau ionique dans les électrolytes concentrés car les paires d'ions ont un faible temps de vie et peuvent être considérées comme des défauts dans la structure du pseudo-réseau.

2. Variation de la conductivité avec la température

Nous allons maintenant nous intéresser à la variation de la conductivité avec la température. La théorie d'*Eyring* sur les processus activés que nous avons exposé au premier chapitre (équation I-18) est également applicable à la conductivité à condition de se situer à une température bien supérieure à la température de transition vitreuse. Dans le cas de la conductivité, la force agissant sur le déplacement des ions est la force électrique provenant d'un champ électrique appliqué. L'expression de la conductivité molaire selon la théorie d'*Eyring* est [110]:

$$\Lambda=\frac{FL^2z_+z_-e}{h}\exp\left(\frac{\Delta S_\Lambda^{\neq}}{R}\right)\exp\left(\frac{-\Delta H_\Lambda^{\neq}}{RT}\right) \qquad \textbf{(II-8)}$$

Dans cette équation, F est le Faraday, z_+ et z_- les charges portées par les ions, L la distance moyenne de saut pour un ion, $\Delta S_\Lambda^{\neq}$ et $\Delta H_\Lambda^{\neq}$ respectivement l'entropie et l'enthalpie d'activation pour la conductivité. Quand on se situe dans un intervalle de température où l'entropie d'activation pour la conductivité est indépendante de la température, la variation de conductivité molaire avec la température est parfaitement décrite par une loi de type *Arrhénius* :

$$\Lambda = A_\Lambda \exp\left(\frac{-E_{a,\Lambda}}{RT}\right) \qquad \textbf{(II-9)}$$

où $E_{a,\Lambda}$ (l'énergie d'activation pour la conductivité) s'identifie à $\Delta H_\Lambda^{\neq}$ introduit précédemment.

En traçant Ln(Λ) en fonction de 1/T pour des températures variant de 5 à 60°C, nous avons pu déterminer l'énergie d'activation pour la conductivité des différents électrolytes étudiés à des concentrations en sel variant de 0,1 à 1M.

La variation de l'énergie d'activation pour la conductivité avec la concentration en sel peut être modélisée dans le cadre de la théorie du pseudo-réseau ionique. La contribution du sel à l'énergie d'activation pour la conductivité est supposée comme dépendante de la fraction molaire en solution x_i :

$$E_{a,\Lambda} = E_{a,\Lambda}^{0} + x_i E_{a,el} \qquad \textbf{(II-10)}$$

où $E_{a,\Lambda}^{0}$ est la contribution du solvant pur quand les interactions coulombiennes ne sont pas présentes et représente ainsi les interactions dipôle-dipôle. Le second terme de l'équation II-10 représente la contribution du sel et $E_{a,el}$ l'énergie molaire relative aux interactions ioniques.

En utilisant comme approximation $x_i = V_m C$ où V_m est le volume molaire du solvant, nous pouvons réécrire l'équation II-10 :

$$E_{a,\Lambda} = E_{a,\Lambda}^{0} + V_m E_{a,el} C \qquad \textbf{(II-11)}$$

Nous allons maintenant déterminer l'expression de l'énergie d'activation molaire relative aux interactions interionique $E_{a,el}$:

Soit U l'énergie électrostatique d'interaction entre un anion et un cation et d la distance moyenne entre l'anion et le cation :

$$U = \frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r d} \qquad \textbf{(II-12)}$$

En considérant Z comme le nombre d'ions dans une maille de sous-réseau de cations et d'anions et a comme le paramètre du réseau cubique (distance anion-anion ou cation-cation), le nombre de cellules élémentaires dans un volume V de solution est donné par $n_{cell}=V/a^3$ et le nombre d'ions (anion et cation) à une concentration C en sel est égal à VN_AC.

Puisque $n_{cell}Z=VN_AC$ et $n_{cell}=V/a^3$, on en déduit une relation reliant le paramètre de maille à la concentration en sel :

$$a = \sqrt[3]{\frac{Z}{N_A C}} \qquad \textbf{(II-13)}$$

Pour un réseau cubique à faces centrées d=a/2 et Z=4. On a alors l'énergie électrostatique E_p du réseau ionique qui est égale à :

$$E_p = \frac{-e^2 \left| z_A z_B \right| \mathcal{M}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r d} \qquad \textbf{(II-14)}$$

avec $z_A=z_B=1$ les charges portées respectivement par A et B.

Pour une mole d'ions on a alors :

$$U = \frac{-N_A e^2 \mathcal{M}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r d} = \frac{-2N_A^{4/3} e^2 \mathcal{M}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r Z^{1/3}} C^{1/3} \qquad \textbf{(II-15)}$$

En prenant $E_{a,el}=|U|$, l'équation II-11 peut être réécrite selon :

$$E_{a,\Lambda}=E_{a,\Lambda}^{\,0} + \frac{2N_A^{4/3} e^2 \mathcal{M} V_m}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r Z^{1/3}} C^{4/3} \qquad \textbf{(II-16)}$$

Sur la figure II-11, nous avons reporté l'énergie d'activation pour la conductivité en fonction de la concentration en sel à la puissance 4/3 afin de vérifier l'équation II-16 avec les électrolytes étudiés. Nous pouvons observer que la relation linéaire en $C^{4/3}$ est vérifiée

qualitativement. Dans cette équation, la pente est indépendante de la nature du sel et nous devrions donc retrouver la même pente quelque soit le sel. Nous pouvons déterminer la valeur théorique de la pente soit pour $\mathcal{M}$=1.74 et Z=4, nous trouvons k_{theo}=500 $J.M^{-4/3}$.

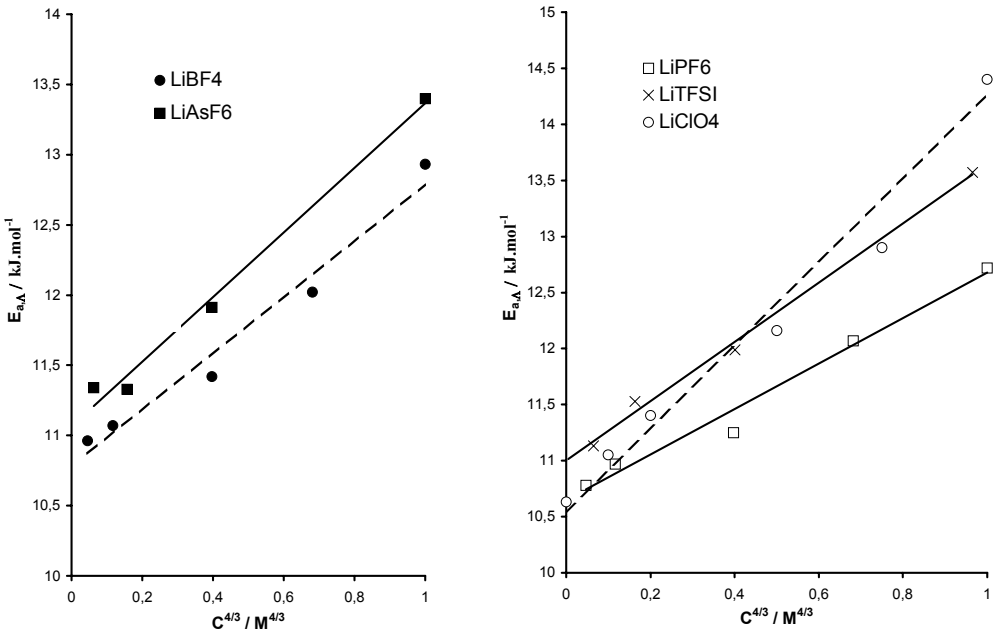


Figure II-11 : Énergie d'activation pour la conductivité en fonction de la concentration en sel à la puissance 4/3 pour différents sels de lithium dans la γ-butyrolactone.

Nous avons reporté dans le tableau II-6 les valeurs des pentes expérimentales pour les électrolytes étudiés.

Tableau II-6 : Valeur des pentes expérimentales (k_{exp}) de $E_{a,\Lambda}$ =f($C^{4/3}$) et énergie d'activation à dilution infinie ($E_{a,\Lambda}^0$) pour $LiBF_4$, $LiClO_4$, $LiPF_6$, $LiAsF_6$ et LiTFSI dans la γ-butyrolactone.

Sel	$LiBF_4$	$LiClO_4$	$LiPF_6$	$LiAsF_6$	LiTFSI
k_{exp} / $J.M^{-4/3}$	1870	3235	2120	2300	2690
$E_{a,\Lambda}^0$ / kJ mol^{-1}	10,8	10,8	10,7	11,0	10,9

L'ordonnée à l'origine de $E_{a,\Lambda}$=f($C^{4/3}$) notée $E_{a,\Lambda}^0$ qui représente l'énergie d'activation pour la conductivité à dilution infinie tend vers une valeur proche de l'énergie d'activation du

flot visqueux du solvant pur (10,7 kJ/mol). A dilution infinie, l'énergie d'activation pour la conductivité représente les interactions d'une mole d'ions non chargés. Leur distance est considérée comme trop grande pour que des interactions coulombiennes à longues distances existent.

Il n'y a pas d'accord entre les valeurs de pentes calculées k_{calc} et expérimentales k_{exp}. La plus petite valeur de pente est obtenue pour $LiBF_4$. Ce désaccord entre les valeurs expérimentales et calculées indique que d'autres types d'interactions que les forces coulombiennes entre les ions de charges opposés doivent être pris en compte pour obtenir un accord entre la théorie et l'expérience. En effet, les énergies d'interaction ion-dipôle doivent être importantes dans les milieux fortement dipolaires comme les carbonates cycliques ou les lactones.

Dans le but de prendre en compte ces interactions, nous les avons modélisées et nous les avons inclus dans le calcul de l'énergie d'activation pour la conductivité. En raison de la complexité du problème, "interaction entre une assemblée de dipôles et un quasi-réseau ionique", il sera nécessaire d'utiliser une méthode numérique.

III. Mise en équation des interactions ion-dipôle

Nous allons tout d'abord étudier les configurations d'orientation de dipôles moléculaires en interaction avec les ions de la maille du pseudo-réseau. Ces dipôles sont introduits de façon aléatoire dans la maille et on cherche à déterminer leur orientation. Pour cela nous commencerons par un modèle simple constitué de deux ions et un dipôle puis nous étendrons l'étude au cas de quatre ions et un dipôle et enfin au cas de 8 ions représentant la sous-maille d'un système cubique à faces centrées (1/8 de maille) et un dipôle. Par la suite nous introduirons N dipôles dans la sous-maille. Dans chacun des cas nous écrirons un algorithme qui sera validé par la résolution mathématique. Enfin, l'effet de l'agitation thermique sur les interactions ion-dipôle sera considéré.

1. Approche incrémentale

a) Cas d'un ion et un dipôle fixe

Pour le cas d'un seul ion et d'un dipôle, on peut arranger le système de coordonnées afin que l'ion soit à l'origine et le dipôle sur l'axe Oz (figure II-12).

On trouve que : $$U = -e_1 \mu \frac{\vec{n}.\vec{r}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r^3} = -e_1 \mu \frac{\cos\theta}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r z^2} \qquad \textbf{(II-17)}$$

avec $\vec{n}(\sin\theta\cos\varphi; \sin\theta\sin\varphi; \cos\theta)$ et $\vec{r}(0,0,z)$.

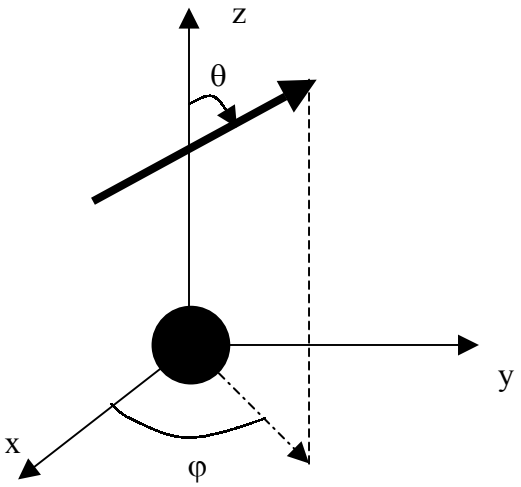


Figure II-12 : Le modèle le plus simple – cas d'un ion et un dipôle.

Le résultat ne dépend pas de l'angle φ (l'angle azimutal de la direction du dipôle). On trouve deux extréma possibles pour le dipôle : θ=0 (minimum pour $e_1>0$) et θ=π (minimum pour $e_1<0$).

b) Cas de deux ions et un dipôle fixe

Avec deux ions, les choses sont plus complexes et on peut noter que l'énergie dépend de θ et φ :

$$U = -e_1\mu\frac{\cos\theta}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r z^2} - e_2\mu\frac{z\cos\theta - a\sin\theta\cos\varphi}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r (a^2+z^2)^{3/2}} \qquad \textbf{(II-18)}$$

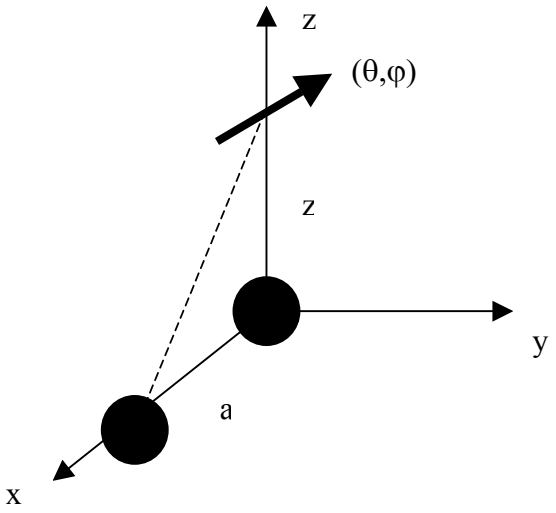


Figure II-13 : Cas de deux ions et un dipôle.

Les équations pour l'extrémisation de U(θ,φ) sont :

$$\begin{cases} f_1(\theta,\varphi) = \dfrac{dU}{d\theta} = \dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r}\left[e_1\dfrac{\sin\theta}{z^2} + e_2\dfrac{a\cos\theta\cos\varphi}{(a^2+z^2)^{3/2}} + e_2\dfrac{z\sin\theta}{(a^2+z^2)^{3/2}}\right] = 0 & \textbf{(II-19)} \\ f_2(\theta,\varphi) = \dfrac{dU}{d\varphi} = \dfrac{ae_2\sin\theta\sin\varphi}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r (a^2+z^2)^{3/2}} = 0 & \textbf{(II-20)} \end{cases}$$

On trouve immédiatement les classes de solutions suivantes de l'équation II-20 :

θ	φ	θ	φ	θ	φ
0	0	π	0	θ	0
0	π	π	π	θ	π
0	φ	φ	φ	–	–

En remplaçant les solutions potentielles de l'équation II-20 dans l'équation II-19, on en déduit les solutions :

θ	φ	θ	φ	θ	φ
0	π/2	π	π/2	π-θ*	0
0	3π/2	π	3π/2	θ*	π

$$\text{Où } \theta^* = \tan\left(-\frac{e_2 a z^2}{e_1 (a^2+z^2)^{3/2} + e_2 z^3}\right) \qquad \textbf{(II-21)}$$

Il faut maintenant contrôler la *stabilité* de ces solutions. A cette fin, on développe le potentiel U(θ,φ) jusqu'à l'ordre 2 autour de chacune de ces solutions. La solution des équations d'extrémisation est (θ_0,φ_0).

$$U(\theta,\varphi) = U(\theta_0,\varphi_0) + \frac{1}{2}(\theta-\theta_0)^2 \left.\frac{\partial^2 U}{\partial \theta^2}\right|_{\theta_0,\varphi_0} + (\theta-\theta_0)(\varphi-\varphi_0)\left.\frac{\partial^2 U}{\partial\theta\partial\varphi}\right|_{\theta_0,\varphi_0} + \frac{1}{2}(\varphi-\varphi_0)^2 \left.\frac{\partial^2 U}{\partial \varphi^2}\right|_{\theta_0,\varphi_0}$$

On peut écrire cette équation sous la forme matricielle : $U(\theta,\varphi)=U(\theta_0,\varphi_0)+1/2\ \delta^T M(\theta_0,\varphi_0)\delta$

Où $\delta = \begin{pmatrix} \theta-\theta_0 \\ \varphi-\varphi_0 \end{pmatrix}$, $\delta^T=(\theta-\theta_0,\varphi-\varphi_0)$ et $M(\theta_0,\varphi_0)$ est la matrice suivante :

$$M(\theta_0,\varphi_0) = \begin{pmatrix} \left.\frac{\partial^2 U}{\partial\theta^2}\right|_{\theta_0,\varphi_0} & \left.\frac{\partial^2 U}{\partial\theta\partial\varphi}\right|_{\theta_0,\varphi_0} \\ \left.\frac{\partial^2 U}{\partial\theta\partial\varphi}\right|_{\theta_0,\varphi_0} & \left.\frac{\partial^2 U}{\partial\varphi^2}\right|_{\theta_0,\varphi_0} \end{pmatrix} \qquad \textbf{(II-22)}$$

La stabilité du point d'équilibre (θ_0,φ_0) est contrôlée par la matrice $M(\theta_0,\varphi_0)$: si elle est positive alors l'équilibre est stable. Comme la matrice est symétrique, ses valeurs propres sont réelles et il suffit de contrôler leur signe. Toutes les deux seront positives pourvu que la trace et le déterminant de M le soient. On en déduit que les solutions avec $\varphi_0=\pi/2$ ou $\varphi_0=3\pi/2$ sont instables car le déterminant de M est négatif.

Restent les deux solutions avec $\theta_0=\pm\theta^*$ et $\varphi_0=0$ ou π. Pour celles-ci on trouve que :

$$Tr(M) = \left(\frac{e_1}{z^2} + \frac{e_2 z}{(a^2+z^2)^{3/2}} \right) \cos\theta^* \pm 2 \frac{e_2 a}{(a^2+z^2)^{3/2}} \sin\theta^* \qquad \textbf{(II-23)}$$

$$Det(M) = \sin\theta^* \frac{e_2 a}{(a^2+z^2)^{3/2}} \left(\pm \left(\frac{e_1}{z^2} + \frac{e_2 z}{(a^2+z^2)^{3/2}} \right) \cos\theta^* + \frac{e_2 a}{(a^2+z^2)^{3/2}} \sin\theta^* \right) \qquad \textbf{(II-24)}$$

Signe + pour $\varphi_0=\pi$ et signe - pour $\varphi_0=0$.

Le signe de la trace et du déterminant nous permet de vérifier les solutions stables (Tr>0 et Det>0)

c) Généralisation de l'expression pour l'énergie d'interactions ion-dipôle fixe

A ce stade du calcul, une approche systématique s'impose si on veut éviter les expressions illisibles. Pour un seul dipôle, on peut facilement se rendre compte que l'expression pour l'énergie d'interaction la plus générale entre un dipôle et un nombre arbitraire d'ions peut s'écrire sous la forme :

$$U(\theta,\varphi) = \frac{\mu e}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r} [F_1(x,y,z,a)\sin\theta\cos\varphi + F_2(x,y,z,a)\sin\theta\sin\varphi + F_3(x,y,z,a)\cos\theta] \qquad \textbf{(II–25)}$$

où F_1, F_2 et F_3 sont des fonctions dépendantes de la position des centres des dipôles repérés par (x,y,z). θ et φ sont respectivement les angles polaire et azimutale du dipôle dans le système de coordonnées global.

On en déduit les équations :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial U}{\partial \theta} = \dfrac{\mu e}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r} \left[\cos\theta (F_1(x,y,z,a)\cos\varphi + F_2(x,y,z,a)\sin\varphi) - F_3(x,y,z,a)\sin\theta \right] = 0 & \textbf{(II-26)} \\ \dfrac{\partial U}{\partial \varphi} = \dfrac{\mu e \sin\theta}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r} \left[F_2(x,y,z,a)\cos\varphi - F_1(x,y,z,a)\sin\varphi \right] = 0 & \textbf{(II-27)} \end{cases}$$

De l'équation II-26, on en déduit que $\sin\theta=0$ si $\theta=0$ ou $\theta=\pi$ et $\tan\varphi = \dfrac{-F_1(x,y,z,a)}{F_2(x,y,z,a)}$.

L'égalité de l'expression II-26 est également vérifiée pour : $\tan\varphi = \dfrac{F_2\ (x,y,z,a)}{F_1\ (x,y,z,a)}$.

On a donc $F_3(x,y,z,a)\sin\theta=\cos\theta[F_1(x,y,z,a)\cos\varphi+F_2(x,y,z,a)\sin\varphi]$ soit :

$$\tan\theta = \frac{F_1\ (x,y,z,a)\cos\varphi + F_2\ \sin\varphi}{F_3} = \frac{F_1\ \tan\varphi\sin\varphi + F_1\ \cos\varphi}{F_3\ (x,y,z,a)} = \frac{F_1(x,y,z,a)\left(\dfrac{\sin^2\varphi}{\cos\varphi}+\cos\varphi\right)}{F_3\ (x,y,z,a)}$$

D'où $\tan\theta = \dfrac{F_1\ (x,y,z,a)}{F_3\ (x,y,z,a)\cos\varphi}$

On détermine ainsi les solutions possibles :

θ^*	φ^*
0	$\tan^{-1}\varphi = \dfrac{-F_1\ (x,y,z,a)}{F_2\ (x,y,z,a)}$
π	$\tan^{-1}\varphi = \dfrac{-F_1\ (x,y,z,a)}{F_2\ (x,y,z,a)}$
$\tan^{-1}\theta = \dfrac{F_1\ (x,y,z,a)}{F_3\ (x,y,z,a)\cos\varphi}$	$\tan^{-1}\varphi = \dfrac{F_2\ (x,y,z,a)}{F_1\ (x,y,z,a)}$

Le calcul du déterminant et de la trace nous permettra de déterminer l'unique solution stable.

Pour le cas de deux ions, on a :

$$\begin{cases} F_1\ (x,y,z,a) = \dfrac{e_2 a}{(a^2+z^2)^{3/2}} & \textbf{(II-28)} \\ F_2\ (x,y,z,a) = 0 & \textbf{(II-29)} \\ F_3\ (x,y,z,a) = -\left(\dfrac{e_1}{z_2} + \dfrac{e_2 z}{(a^2+z^2)^{3/2}}\right) & \textbf{(II-30)} \end{cases}$$

Pour celui de quatre ions (figure II-14) :

$$\begin{cases} F_1(x,y,z,a) = -\left(\dfrac{e_1(x-a)}{r_1^3} + \dfrac{e_2 x}{r_2^3} + \dfrac{e_3(x+a)}{r_3^3} + \dfrac{e_4 x}{r_4^3}\right) & \textbf{(II-31)} \\ F_2(x,y,z,a) = -\left(\dfrac{e_1 y}{r_1^3} + \dfrac{e_2(y-a)}{r_2^3} + \dfrac{e_3 y}{r_3^3} + \dfrac{e_4(y+a)}{r_4^3}\right) & \textbf{(II-32)} \\ F_3(x,y,z,a) = -z\left(\dfrac{e_1}{r_1^3} + \dfrac{e_2}{r_2^3} + \dfrac{e_3}{r_3^3} + \dfrac{e_4}{r_4^3}\right) & \textbf{(II-33)} \end{cases}$$

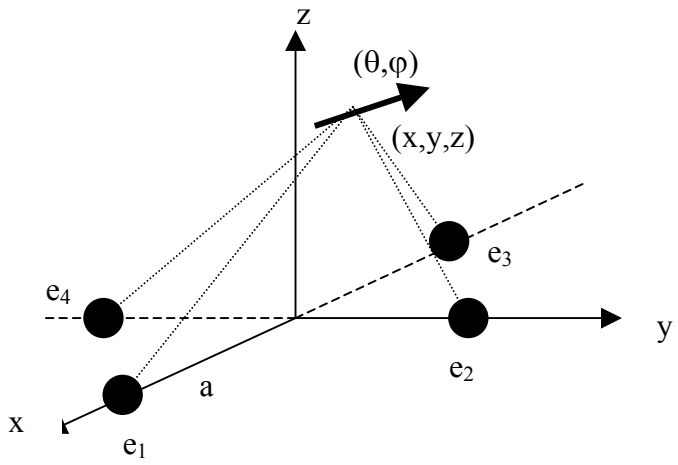


Figure II-14 : Cas de 4 ions et 1 dipôle.

Dans le cas de 8 ions et un dipôle, nous avons réparti les 8 ions selon un cube de paramètre d=a/2 (équation II-13). L'origine des coordonnées est prise au centre du cube (figure II-15).

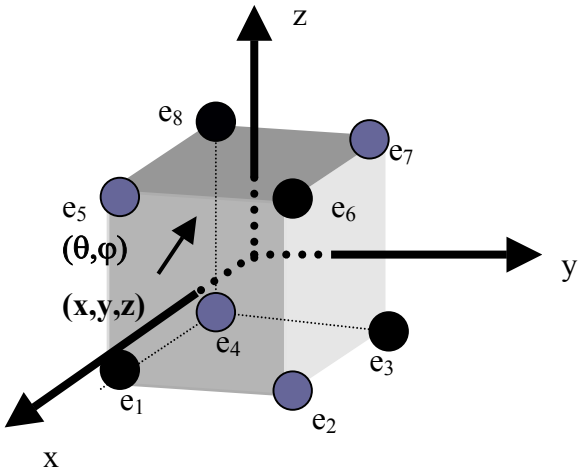


Figure II-15 : Cas de 8 ions et un dipôle.

$$F_1(x,y,z,a) = \frac{-e_1(x-a/2)}{\left[(x-a/2)^2+(y+a/2)^2+(z+a/2)^2\right]^{3/2}} - \frac{e_2(x-a/2)}{\left[(x-a/2)^2+(y-a/2)^2+(z+a/2)^2\right]^{3/2}}$$
$$- \frac{e_3(x+a/2)}{\left[(x+a/2)^2+(y-a/2)^2+(z+a/2)^2\right]^{3/2}} - \frac{e_4(x+a/2)}{\left[(x+a/2)^2+(y+a/2)^2+(z+a/2)^2\right]^{3/2}}$$
$$- \frac{e_5(x-a/2)}{\left[(x-a/2)^2+(y+a/2)^2+(z-a/2)^2\right]^{3/2}} - \frac{e_6(x-a/2)}{\left[(x-a/2)^2+(y-a/2)^2+(z-a/2)^2\right]^{3/2}}$$
$$- \frac{e_7(x+a/2)}{\left[(x+a/2)^2+(y-a/2)^2+(z-a/2)^2\right]^{3/2}} - \frac{e_8(x+a/2)}{\left[(x+a/2)^2+(y+a/2)^2+(z-a/2)^2\right]^{3/2}}$$

$$F_2(x,y,z,a) = \frac{-e_1(y+a/2)}{\left[(x-a/2)^2+(y+a/2)^2+(z+a/2)^2\right]^{3/2}} - \frac{e_2(y-a/2)}{\left[(x-a/2)^2+(y-a/2)^2+(z+a/2)^2\right]^{3/2}}$$
$$- \frac{e_3(y-a/2)}{\left[(x+a/2)^2+(y-a/2)^2+(z+a/2)^2\right]^{3/2}} - \frac{e_4(y+a/2)}{\left[(x+a/2)^2+(y+a/2)^2+(z+a/2)^2\right]^{3/2}}$$
$$- \frac{e_5(y+a/2)}{\left[(x-a/2)^2+(y+a/2)^2+(z-a/2)^2\right]^{3/2}} - \frac{e_6(y-a/2)}{\left[(x-a/2)^2+(y-a/2)^2+(z-a/2)^2\right]^{3/2}}$$
$$- \frac{e_7(y-a/2)}{\left[(x+a/2)^2+(y-a/2)^2+(z-a/2)^2\right]^{3/2}} - \frac{e_8(y+a/2)}{\left[(x+a/2)^2+(y+a/2)^2+(z-a/2)^2\right]^{3/2}}$$

$$F_3(x,y,z,a) = \frac{-e_1(z+a/2)}{\left[(x-a/2)^2+(y+a/2)^2+(z+a/2)^2\right]^{3/2}} - \frac{e_2(z+a/2)}{\left[(x-a/2)^2+(y-a/2)^2+(z+a/2)^2\right]^{3/2}}$$
$$- \frac{e_3(z+a/2)}{\left[(x+a/2)^2+(y-a/2)^2+(z+a/2)^2\right]^{3/2}} - \frac{e_4(z+a/2)}{\left[(x+a/2)^2+(y+a/2)^2+(z+a/2)^2\right]^{3/2}}$$
$$- \frac{e_5(z-a/2)}{\left[(x-a/2)^2+(y+a/2)^2+(z-a/2)^2\right]^{3/2}} - \frac{e_6(z-a/2)}{\left[(x-a/2)^2+(y-a/2)^2+(z-a/2)^2\right]^{3/2}}$$
$$- \frac{e_7(z-a/2)}{\left[(x+a/2)^2+(y-a/2)^2+(z-a/2)^2\right]^{3/2}} - \frac{e_8(z-a/2)}{\left[(x+a/2)^2+(y+a/2)^2+(z-a/2)^2\right]^{3/2}}$$

$F_1(x,y,z,a)$, $F_2(x,y,z,a)$ et $F_3(x,y,z,a)$ sont respectivement notés équations **II-34**, **II-35** et **II-36**.

2. L'approche numérique

Nous allons utiliser la méthode de *Newton-Raphson* pour résoudre le système et contrôler quelles solutions correspondent à un minimum d'énergie.

Posons $f_1 = \frac{\partial U}{\partial \theta}$ et $f_2 = \frac{\partial U}{\partial \varphi}$.

On écrit ainsi :

$$\begin{cases} f_1(\theta+\partial\theta,\varphi+\partial\varphi)=f_1(\theta,\varphi)+\delta\theta\dfrac{\partial f_1}{\partial\theta}+\partial\varphi\dfrac{\partial f_1}{\partial\varphi} \\ f_2(\theta+\partial\theta,\varphi+\partial\varphi)=f_2(\theta,\varphi)+\delta\theta\dfrac{\partial f_2}{\partial\theta}+\partial\varphi\dfrac{\partial f_2}{\partial\varphi} \end{cases} \quad \textbf{(II-37)}$$

Ce système peut se mettre sous la forme matricielle suivante quand on est proche de la solutions :

$$\begin{pmatrix} -f_1(\theta_n,\varphi_n) \\ -f_2(\theta_n,\varphi_n) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left.\dfrac{\partial f_1}{\partial\theta}\right|_{\theta_n,\varphi_n} & \left.\dfrac{\partial f_1}{\partial\varphi}\right|_{\theta_n,\varphi_n} \\ \left.\dfrac{\partial f_2}{\partial\theta}\right|_{\theta_n,\varphi_n} & \left.\dfrac{\partial f_2}{\partial\varphi}\right|_{\theta_n,\varphi_n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta\theta \\ \delta\varphi \end{pmatrix} \text{ avec } \begin{pmatrix} \delta\theta \\ \delta\varphi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \theta_{n+1}-\theta_n \\ \varphi_{n+1}-\varphi_n \end{pmatrix}$$

On en déduit alors :

$$\theta_{n+1} = \theta_n + \frac{\dfrac{\partial^2 U}{\partial\varphi\partial\theta}\cdot\dfrac{\partial U}{\partial\varphi} - \dfrac{\partial^2 U}{\partial\varphi^2}\cdot\dfrac{\partial U}{\partial\theta}}{\dfrac{\partial^2 U}{\partial\theta^2}\dfrac{\partial^2 U}{\partial\varphi^2} - \left(\dfrac{\partial^2 U}{\partial\theta\partial\varphi}\right)^2} \quad \textbf{(II-38)}$$

$$\varphi_{n+1} = \varphi_n + \frac{\dfrac{\partial^2 U}{\partial\varphi\partial\theta}\cdot\dfrac{\partial U}{\partial\theta} - \dfrac{\partial^2 U}{\partial\theta^2}\cdot\dfrac{\partial U}{\partial\varphi}}{\dfrac{\partial^2 U}{\partial\theta^2}\dfrac{\partial^2 U}{\partial\varphi^2} - \left(\dfrac{\partial^2 U}{\partial\theta\partial\varphi}\right)^2} \quad \textbf{(II-39)}$$

Par incrémentation, on peut alors approcher la solution, la condition finale étant :

$$\begin{cases} \sqrt{\delta\theta^2+\delta\varphi^2} < \varepsilon \\ \left|f_1(\theta_n,\varphi_n)\right| < \varepsilon \\ \left|f_2(\theta_n,\varphi_n)\right| < \varepsilon \end{cases}$$

Bien entendu le couple de solutions doit être stable et on le vérifie en contrôlant les valeurs du déterminant et de la trace. L'algorithme a été validé par la résolution mathématique. On s'aperçoit immédiatement que tant que l'on ne tient pas compte de

l'interaction entre dipôles, le problème de N dipôles se simplifie à N problèmes à un dipôle. Même les trois fonctions F_1, F_2 et F_3 (équations II-34 à II-36) ne changent pas de forme !

Par conséquent, on doit maintenant contrôler sous quelles conditions cette simplification est valable c'est à dire quand les minimisations successives de l'énergie pour l'orientation des dipôles donnent les mêmes résultats que la minimisation simultanée de l'orientation de chaque dipôle. Le cas le plus simple est celui de deux dipôles dans un champ ionique créé par 8 ions formant un cube.

3. *Influence des interactions dipôle fixe – dipôle fixe*

a) Mise en équation des interactions dipôle fixe – dipôle fixe

Les dipôles peuvent être considérés comme deux charges infiniment proches l'une de l'autre. Nous allons définir un premier dipôle formé de deux charges ±e séparées d'une distance d et un deuxième dipôle de charges ±Q séparées d'une distance d' (figure II-16).

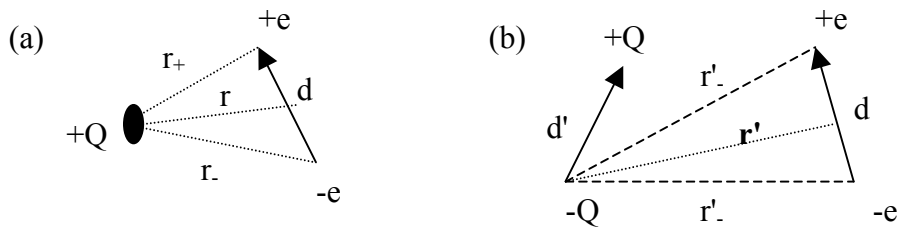


Figure II-16 : Interaction entre (a) une charge et un dipôle ; (b) deux dipôles.

Dans un premier temps, nous allons considérer l'interaction entre les deux charges ±e et la charge +Q. Pour cela, nous avons déterminé l'expression de r_+ et r_- (figure II-16) :

$$\left\|\vec{r}_+\right\| = \left\|\vec{r} - \vec{n}\frac{d}{2}\right\| = \sqrt{\left(\vec{r} - \vec{n}\frac{d}{2}\right)\left(\vec{r} - \vec{n}\frac{d}{2}\right)} = r\left[1 - \left\{\frac{\vec{n}.\vec{r}d}{r^2} - \left(\frac{d}{2r}\right)^2\right\}\right]^{1/2}$$

$$\left\|\vec{r}_-\right\| = \left\|\vec{r} + \vec{n}\frac{d}{2}\right\| = \sqrt{\left(\vec{r} + \vec{n}\frac{d}{2}\right)\left(\vec{r} + \vec{n}\frac{d}{2}\right)} = r\left[1 + \left\{\frac{\vec{n}.\vec{r}d}{r^2} + \left(\frac{d}{2r}\right)^2\right\}\right]^{1/2}$$

On en déduit $\frac{1}{r_+}=\frac{1}{r}\left(\frac{1}{1-\frac{1}{2}a}\right)$ et $\frac{1}{r_-}=\frac{1}{r}\left(\frac{1}{1+\frac{1}{2}b}\right)$ avec $a=\frac{\vec{n}.\vec{r}d}{r^2}-\left(\frac{d}{2r}\right)^2$ et $b=\frac{\vec{n}.\vec{r}d}{r^2}+\left(\frac{d}{2r}\right)^2$

Ainsi $b+a=2\frac{\vec{n}.\vec{r}}{r}\frac{d}{r}$, $b-a=\frac{1}{2}\left(\frac{d}{r}\right)^2$ et $ab=\left(\frac{\vec{n}.\vec{r}}{r}\frac{d}{r}\right)^2-\frac{1}{16}\left(\frac{d}{r}\right)^4$

d'où $\frac{1}{r_+}-\frac{1}{r_-}=\frac{\frac{1}{2}(a+b)}{r\left(1-\frac{1}{2}(b-a)-\frac{1}{4}ab\right)}$

On trouve finalement que : $\frac{1}{r_+}-\frac{1}{r_-}=\frac{\vec{n}.\vec{r}.d}{r^3}\left[1+O\left(\left(\frac{d}{r}\right)^2\right)\right]$.

Si on définit le moment dipolaire $\vec{\mu}$ par $\vec{\mu}=e\vec{n}d$

Dans la limite e→∞, d→0 et ed fini on trouve $U=-Q\frac{\vec{\mu}.\vec{r}}{r^3}$.

On introduit maintenant une autre charge –Q distante de d' de la charge +Q dans la direction $\vec{n}'$ de celle-ci (figure II-16). On trouve ainsi :

$$U^{Q,e}=-Qe\left[\frac{1}{r_+}-\frac{1}{r_-}\right]+Qe\left[\frac{1}{r_+'}-\frac{1}{r_-'}\right]$$

$$\frac{1}{r_+}-\frac{1}{r_-}=\frac{\frac{1}{2}(a_++b_+)}{r\left(1+\frac{1}{2}(b_+-a_+)-\frac{1}{4}a_+b_+\right)}=\frac{\vec{n}.\vec{r}d}{r^3}\left[1+O\left(\left(\frac{d}{r}\right)^2\right)\right]$$

$$\frac{1}{r'_+}-\frac{1}{r_-'}=\frac{\frac{1}{2}(a_-+b_-)}{r'\left(1+\frac{1}{2}(b_--a_-)-\frac{1}{4}a_-b_-\right)}=\frac{\vec{n}.\vec{r}'d}{r'^3}\left[1+O\left(\left(\frac{d}{r'}\right)^2\right)\right]$$

avec r la distance entre la charge +Q et le dipôle ±e et r' la distance entre –Q et le dipôle ±e.

On a donc $U^{q,e}=-Qe\vec{n}d\left[\frac{\vec{r}}{r^3}-\frac{\vec{r}'}{r'^3}\right]$.

Dans la limite Q→∞, d'→0 et Qd' fini, on a r et r' qui tendent vers D la distance entre les centres des deux dipôles.

On a alors $U^{q,e} = -\frac{Qe\vec{n}d}{D^3}\left[\vec{r} - \vec{r}'\right] = -\frac{Qe\vec{n}dd'\vec{n}'}{D^3}$.

On trouve ainsi :

$$U_{d-d} = -\frac{\vec{\mu}.\vec{\mu}'}{D^3} \qquad \textbf{(II-40)}$$

Nous allons nous intéresser aux interactions entre deux dipôles fixes caractérisés par leurs coordonnées respectives (x_1,y_1,z_1) et (x_2,y_2,z_2), leurs angles polaire et azimutale respectifs (θ_1,φ_1) et (θ_2,φ_2).

La relation (II-40) conduit à :

$$U_{d-d} = -\mu_1\mu_2 \frac{\vec{n}_1.\vec{n}_2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r^3} = -\mu_1\mu_2 \frac{\sin\theta_1 \sin\theta_2[\cos\varphi_1 \cos\varphi_2 + \sin\varphi_1 \sin\varphi_2] + \cos\theta_1 \cos\theta_2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r\left[(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2\right]^{3/2}}$$

soit $U_{d-d} = \frac{-\mu_1\mu_2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r^3}\left[\sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos(\varphi_2 - \varphi_1) + \cos\theta_1 \cos\theta_2\right]$ **(II-41)**

avec μ_1 et μ_2 les moments dipolaires des deux dipôles considérés.

b) L'approche numérique

En ajoutant l'expression II-41 à l'équation II-16 représentant l'énergie d'interaction ion-dipôle fixe, nous obtenons l'expression de l'énergie d'interaction de 8 ions et de deux dipôles en tenant compte des interactions dipôle-dipôle :

$$\begin{aligned} U = \frac{\mu e}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r} & [F_1(x_1,y_1,z_1,a)\sin\theta_1\cos\varphi_1 + F_2(x_1,y_1,z_1,a)\sin\theta_1\sin\varphi_1 + F_3(x_1,y_1,z_1)\cos\theta_1) \\ & + (F_1(x_2,y_2,z_2,a)\sin\theta_2\cos\varphi_2 + F_2(x_2,y_2,z_2,a)\sin\theta_2\sin\varphi_2 + F_3(x_2,y_2,z_2)\cos\theta_2] \\ & - \frac{\mu^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r_3}\left[\sin\theta_1\sin\theta_2\cos(\varphi_2 - \varphi_1) + \cos\theta_1\cos\theta_2\right] \end{aligned} \qquad \textbf{(II–42)}$$

Nous allons minimiser l'expression II-42 qui représente l'énergie d'interaction du système composé de 8 ions et de deux dipôles et qui tient compte à la fois des interactions ion-dipôle et des interactions dipôle-dipôle. Nous verrons ainsi si l'orientation des dipôles est

fortement influencée par les interactions dipôle-dipôle. De même que dans le cas des interactions ion-dipôle, nous pouvons utiliser la méthode de *Newton-Raphson* pour résoudre le système ainsi que contrôler les solutions qui correspondent à un minimum d'énergie :

$$\begin{pmatrix} -\frac{\partial U}{\partial \theta_1}(\theta_n^{(1)},\varphi_n^{(1)},\theta_n^{(2)},\varphi_n^{(2)}) \\ -\frac{\partial U}{\partial \theta_2}(\theta_n^{(1)},\varphi_n^{(1)},\theta_n^{(2)},\varphi_n^{(2)}) \\ -\frac{\partial U}{\partial \varphi_1}(\theta_n^{(1)},\varphi_n^{(1)},\theta_n^{(2)},\varphi_n^{(2)}) \\ -\frac{\partial U}{\partial \varphi_2}(\theta_n^{(1)},\varphi_n^{(1)},\theta_n^{(2)},\varphi_n^{(2)}) \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial \theta_1^2}\Big|_{(\theta_n^{(1)},\varphi_n^{(1)},\theta_n^{(2)},\varphi_n^{(2)})} & \frac{\partial^2 U}{\partial \theta_1 \partial \theta_2}\Big|_{(\theta_n^{(1)},\varphi_n^{(1)},\theta_n^{(2)},\varphi_n^{(2)})} & \frac{\partial^2 U}{\partial \theta_1 \partial \varphi_1}\Big|_{(\theta_n^{(1)},\varphi_n^{(1)},\theta_n^{(2)},\varphi_n^{(2)})} & \frac{\partial^2 U}{\partial \theta_1 \partial \varphi_2}\Big|_{(\theta_n^{(1)},\varphi_n^{(1)},\theta_n^{(2)},\varphi_n^{(2)})} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial \theta_1 \partial \theta_2}\Big|_{(\theta_n^{(1)},\varphi_n^{(1)},\theta_n^{(2)},\varphi_n^{(2)})} & \frac{\partial^2 U}{\partial \theta_2^2}\Big|_{(\theta_n^{(1)},\varphi_n^{(1)},\theta_n^{(2)},\varphi_n^{(2)})} & \frac{\partial^2 U}{\partial \theta_2 \partial \varphi_1}\Big|_{(\theta_n^{(1)},\varphi_n^{(1)},\theta_n^{(2)},\varphi_n^{(2)})} & \frac{\partial^2 U}{\partial \theta_2 \partial \varphi_2}\Big|_{(\theta_n^{(1)},\varphi_n^{(1)},\theta_n^{(2)},\varphi_n^{(2)})} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial \theta_1 \partial \varphi_1}\Big|_{(\theta_n^{(1)},\varphi_n^{(1)},\theta_n^{(2)},\varphi_n^{(2)})} & \frac{\partial^2 U}{\partial \theta_2 \partial \varphi_1}\Big|_{(\theta_n^{(1)},\varphi_n^{(1)},\theta_n^{(2)},\varphi_n^{(2)})} & \frac{\partial^2 U}{\partial \varphi_1^2}\Big|_{(\theta_n^{(1)},\varphi_n^{(1)},\theta_n^{(2)},\varphi_n^{(2)})} & \frac{\partial^2 U}{\partial \varphi_1 \partial \varphi_2}\Big|_{(\theta_n^{(1)},\varphi_n^{(1)},\theta_n^{(2)},\varphi_n^{(2)})} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial \theta_1 \partial \varphi_2}\Big|_{(\theta_n^{(1)},\varphi_n^{(1)},\theta_n^{(2)},\varphi_n^{(2)})} & \frac{\partial^2 U}{\partial \theta_2 \partial \varphi_2}\Big|_{(\theta_n^{(1)},\varphi_n^{(1)},\theta_n^{(2)},\varphi_n^{(2)})} & \frac{\partial^2 U}{\partial \varphi_1 \partial \varphi_2}\Big|_{(\theta_n^{(1)},\varphi_n^{(1)},\theta_n^{(2)},\varphi_n^{(2)})} & \frac{\partial^2 U}{\partial \varphi_2^2}\Big|_{(\theta_n^{(1)},\varphi_n^{(1)},\theta_n^{(2)},\varphi_n^{(2)})} \end{pmatrix}}_{M(\theta_n^{(1)},\varphi_n^{(1)},\theta_n^{(2)},\varphi_n^{(2)})} \begin{pmatrix} \delta\theta_1 \\ \delta\theta_2 \\ \delta\varphi_1 \\ \delta\varphi_2 \end{pmatrix}$$

avec $\begin{pmatrix} \delta\theta_1 \\ \delta\theta_2 \\ \delta\theta_1 \\ \delta\theta_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \theta_{n+1}^{(1)} - \theta_n^{(1)} \\ \theta_{n+1}^{(2)} - \theta_n^{(2)} \\ \varphi_{n+1}^{(1)} - \varphi_n^{(1)} \\ \varphi_{n+1}^{(2)} - \varphi_n^{(2)} \end{pmatrix}$

Nous pouvons réécrire le système matriciel précédent sous la forme :

$$M\vec{\theta}_{n+1} = M\vec{\theta}_n + \vec{\partial} \text{ avec } \vec{\partial} = \begin{pmatrix} -\frac{\partial U}{\partial \theta_1}(\theta_n^{(1)},\varphi_n^{(1)},\theta_n^{(2)},\varphi_n^{(2)}) \\ -\frac{\partial U}{\partial \theta_2}(\theta_n^{(1)},\varphi_n^{(1)},\theta_n^{(2)},\varphi_n^{(2)}) \\ -\frac{\partial U}{\partial \varphi_1}(\theta_n^{(1)},\varphi_n^{(1)},\theta_n^{(2)},\varphi_n^{(2)}) \\ -\frac{\partial U}{\partial \varphi_2}(\theta_n^{(1)},\varphi_n^{(1)},\theta_n^{(2)},\varphi_n^{(2)}) \end{pmatrix}$$

Cela revient donc à résoudre un système linéaire de la forme **MX**=**B** avec **X**=$\vec{\theta}_{n+1}$ et **B**=$M\vec{\theta}_n + \vec{\partial}$. Pour cela nous avons utilisé la méthode de décomposition *LU* qui consiste à construire une matrice triangulaire inférieure *L* (*Lower*) et une matrice triangulaire supérieure *U* (*Upper*) tel que *M=LU*. On résout ensuite séparément deux systèmes *Ly=b* et *Ux=y* ce qui nous conduit aux solutions du système de départ.

Si la méthode de *Newton-Raphson* converge c'est à dire si les conditions de départ ne sont pas trop éloignées de la solution, quelques itérations permettent alors d'approcher rapidement la famille de solutions du système. Pour être sûr de se trouver sur le minimum de la fonction mais non pas sur un minimum local, nous appliquerons l'algorithme sur l'ensemble de l'espace hypercube défini par $\theta_1, \theta_2, \varphi_1, \varphi_2$ qui sont les angles décrivant l'orientation des dipôles 1 et 2.

La stabilité de la solution $(\theta_n^{(1)}, \varphi_n^{(1)}, \theta_n^{(2)}, \varphi_n^{(2)})$ est contrôlée par la matrice $M(\theta_n^{(1)}, \varphi_n^{(1)}, \theta_n^{(2)}, \varphi_n^{(2)})$. Si elle est positive l'équilibre est stable. Comme la matrice est symétrique, ses valeurs propres sont réelles et il suffit de contrôler leur signe. Nous allons donc calculer les valeurs propres de la matrice $M(\theta_n^{(1)}, \varphi_n^{(1)}, \theta_n^{(2)}, \varphi_n^{(2)})$. Pour calculer numériquement ces valeurs propres, nous avons utilisé la méthode de décomposition *QR*. Cette méthode consiste à décomposer la matrice M en deux matrices *Q* et *R* respectivement orthogonale et triangulaire supérieure ($M=QR$). On calcule ensuite la matrice *RQ* et on réitère ce calcul sur la matrice obtenue. On obtient une suite matricielle qui, lorsqu'elle est convergente, tend vers une matrice triangulaire supérieure semblable à M dont les éléments diagonaux sont les valeurs propres de M. La famille de solutions du système devra correspondre à un minimum de la fonction et non à un minimum local et être stable (les valeurs propres de la matrice M doivent être positives).

En appliquant l'algorithme pour différentes positions des deux dipôles, nous trouvons que l'orientation des dipôles n'est pas modifiée par les interactions dipôle-dipôle car les interactions dipôle-dipôle sont en fait négligeables devant les interactions ion-dipôle.

Par la suite nous considérerons donc N dipôles indépendants en interaction dans la maille du pseudo-réseau ionique. La prochaine étape de cette étude consiste à écrire un algorithme répartissant dans la maille les dipôles de façon aléatoire et compacte. Cette maille du pseudo-réseau est caractérisée par le paramètre *a* (équation II-13) qui correspond à deux fois la distance entre un anion et un cation dans le modèle du pseudo-réseau ionique.

4. Algorithme de positionnement des dipôles dans la pseudo-maille

En 1831, dans son étude sur la compacité d'un système de sphères intégrées dans un cube, *Gauss* démontre la conjecture de *Kepler* : "si les centres des sphères d'un empilement forment un réseau, la densité de l'empilement est inférieure à 0,74 avec égalité si et seulement si l'empilement est cubique à faces centrées". Pour un empilement aléatoire, la compacité est de 0,58. Dans un premier temps, nous allons positionner les dipôles de la couche primaire de solvatation selon une géométrie octaédrique autour des cations (figure II-17). L'interaction anion-dipôle étant plus faible que l'interaction cation-dipôle du fait de la différence de densité de charge de surface, nous n'avons pas considéré une solvatation des anions selon une géométrie préférentielle.

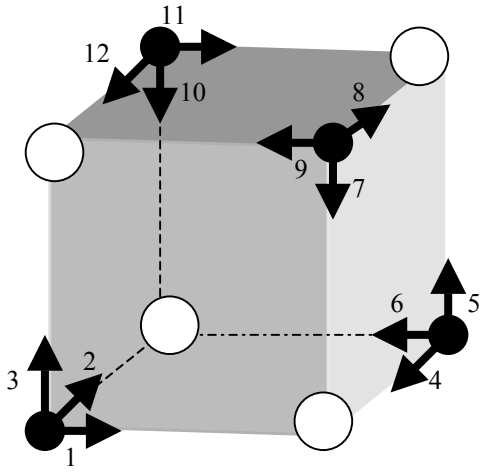


Figure II-17 : Disposition des dipôles de la couche primaire de solvatation dans la maille du pseudo-réseau ionique.

Les coordonnées des dipôles numérotés selon la figure II-15 sont les suivantes :

1 : $(a/4;-a/4+2^{1/2}r_{BL};-a/4)$	2 : $(a/4-2^{1/2}r_{BL};-a/4;-a/4)$	3 : $(a/4;-a/4;-a/4+2^{1/2}r_{BL})$
4 : $(-a/4+2^{1/2}r_{BL};a/4;-a/4)$	5 : $(-a/4;a/4;-a/4+2^{1/2}r_{BL})$	6 : $(-a/4;a/4-2^{1/2}r_{BLi};-a/4)$
7 : $(a/4;a/4;a/4-2^{1/2}r_{BL})$	8 : $(a/4-2^{1/2}r_{BL};a/4;a/4)$	9 : $(a/4;a/4-2^{1/2}r_{BL};a/4)$
10 : $(-a/4;-a/4;a/4-2^{1/2}r_{BL})$	11 : $(-a/4;-a/4+2^{1/2}r_{BL};a/4)$	12 : $(-a/4+2^{1/2}r_{BL};-a/4;a/4)$

Nous remplirons ensuite la pseudo-maille de dipôles en considérant les dipôles comme des sphères dures indéformables de rayon r_{BL}=0,27 nm [103]. Les dipôles ne pourront pas

s'interpénétrer et pénétrer dans l'espace réservé aux ions considérés également comme des sphères dures dont les rayons sont reportés dans le tableau ci-dessous.

Tableau II-7 : Rayons des ions utilisés dans la modélisation en nm [103].

Anion	$TFSI^-$	AsF_6^-	PF_6^-	ClO_4^-	BF_4^-
R_i	0,326	0,259	0,254	0,236	0,227

Nous avons divisé la pseudo maille en couches selon l'axe z. Dans chaque couche, les centres des dipôles sont répartis en déterminant aléatoirement les coordonnées x, y et z (tel que z appartienne à la couche considérée). Le dipôle ajouté ne doit pas interpénétrer un autre dipôle ou un ion appartenant à l'ensemble de la pseudo-maille. Pour chaque couche, nous ajouterons un dipôle jusqu'à ce qu'aucun autre dipôle ne puisse être ajouté au bout d'un certain nombre d'itérations (par exemple 50000 itérations). Lorsqu'il est impossible d'ajouter un autre dipôle, on passe alors à la couche suivante.

Dans le tableau II-8, nous avons reporté la compacité de la maille du pseudo-réseau remplie de dipôles avec l'algorithme précédent pour différentes concentrations en perchlorate de lithium.

Tableau II-8 : Compacité dans la maille du pseudo-réseau pour différentes concentrations (C) en $LiClO_4$ dans la BL.

C / M	d / nm	Compacité
0.1	2,025	0,64
0.2	1,607	0,65
0.5	1,184	0,57
1	0,940	0,47
1.5	0,820	0,70

La valeur moyenne de la compacité est de 0,61 avec des variations dépendant du nombre de molécules introduites dans la maille. On peut remarquer que les différentes mailles du

pseudo-réseau ionique obtenues à partir de l'algorithme introduit précédent sont suffisamment compactes compte tenu du fait que la compacité aléatoire est de 0,58.

La figure II-18 représente des dipôles répartis avec l'algorithme précédent pour du perchlorate de lithium dans la γ-butyrolactone à une concentration de 0,5 M.

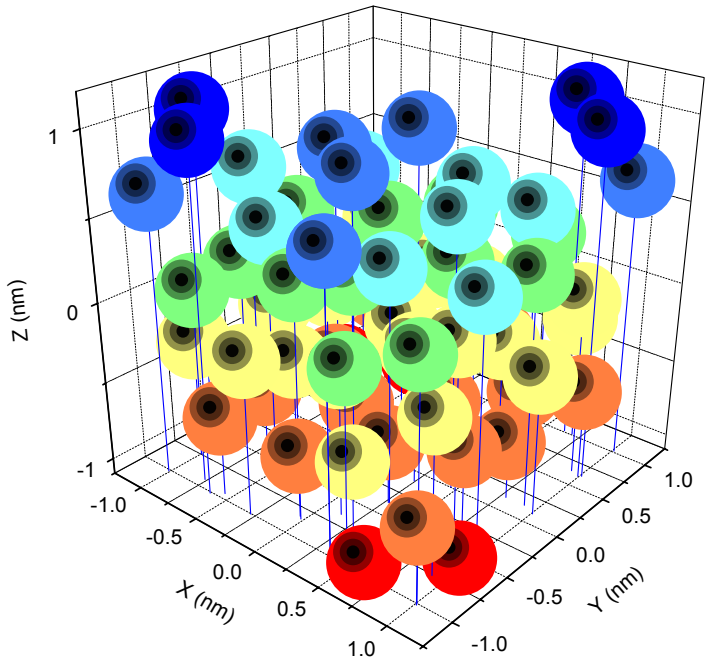


Figure II-18 Répartition des dipôles dans la maille du pseudo-réseau ionique pour a=4.05 nm (distance anion-cation : 2,025 nm). Les ions ne sont pas représentés dans la maille.

Nous avons maintenant tous les outils pour tenir compte des interactions ion-dipôle dans le modèle du pseudo-réseau ionique.

5. Intégration des interactions ion-dipôle dans le modèle

a) Gradient diélectrique

Nous avons défini dans le premier chapitre (paragraphe V-3-b) le gradient diélectrique au voisinage d'un ion. Ce gradient diélectrique est responsable d'une force répulsive empêchant les ions de se rapprocher. C'est également l'un des facteurs régissant la formation des paires

d'ions. Dans le modèle du pseudo-réseau ionique, c'est également lui avec l'agitation thermique, qui empêchent le pseudo-réseau ionique de se condenser de nouveau en un cristal.

Afin de calculer l'énergie d'interaction ion-dipôle, nous avons considéré le gradient diélectrique avec un profil ε_r=f(distance ion-dipôle) similaire à celui de la figure II-19. Ce profil est caractérisé par un paramètre ε_{surf} correspondant à la constante diélectrique à la surface de l'ion et d_{lim} correspondant à la distance entre le centre du dipôle et le centre de l'ion à partir de laquelle la constante diélectrique microscopique est égale à la constante diélectrique du milieu (constante diélectrique macroscopique). La figure II-19 montre deux cas illustrant le profil de la constante diélectrique au voisinage de deux ions séparés d'une distance a selon que $a<2d_{lim}$ ou $a\geq 2d_{lim}$.

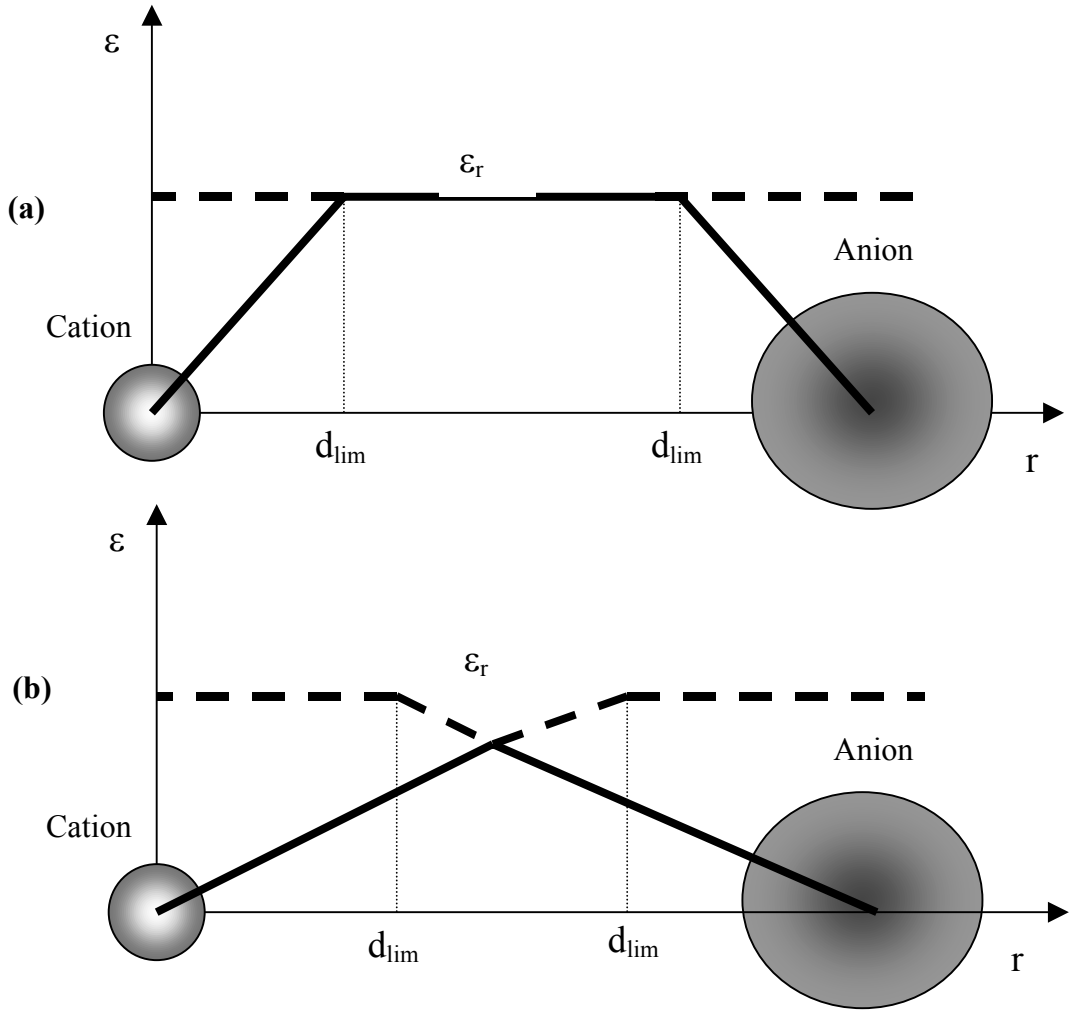


Figure II-19 : Exemple de profil de la constante diélectrique microscopique au voisinage de deux ions (courbe en trait plein) (a) $a<2d_{lim}$ (b) $a\geq 2d_{lim}$

Par souci de simplification, nous considérerons que le gradient diélectrique à la surface de l'anion est le même que le gradient diélectrique à la surface du cation. Les paramètres du gradient diélectrique sont des paramètres ajustables et caractéristiques du sel.

La constante diélectrique microscopique ε(r) est définie ainsi, R_i étant le rayon de l'ion :

$$\begin{cases} \text{Si } r=R_i \text{ alors } \varepsilon(r) = \varepsilon_{surf} \\ \text{Si } r \geq d_{lim} \text{ alors } \varepsilon(r) = \varepsilon_r \\ \text{Si } R_i < r < d_{lim} \text{ alors } \varepsilon(r) = \dfrac{\varepsilon_r - \varepsilon_{surf}}{d_{\lim} - R_i}(r - R_i) + \varepsilon_{surf} \end{cases} \qquad \textbf{(II-43)}$$

b) Énergie ion-dipôle

Nous pouvons maintenant calculer l'énergie d'interaction ion-dipôle à 0 K dans la maille du pseudo-réseau ionique selon la concentration en sel et pour les différents électrolytes.

Dans le tableau II-9, nous avons reporté les résultats fournis par le programme utilisant les algorithmes précédemment introduits pour un électrolyte composé de γ-butyrolactone et de $LiClO_4$ à une concentration de 0,5M. Les dipôles 1 à 12 appartiennent à la couche de solvatation (cf. figure II-17).

En additionnant toutes les énergies d'interaction ion-dipôle déterminées dans le tableau II-9 et en se ramenant à une mole d'électrolyte, nous trouvons pour le système précédent une énergie d'interaction ion-dipôle de 1372,6 J/mol. La valeur de la constante diélectrique à la surface des ions est de ε_{surf}=3 et la distance limite est de 0,6 nm. Nous pouvons remarquer que l'orientation des dipôles de la couche primaire de solvatation de Li^+ est bien radiale et dirigée vers l'extérieur comme nous pouvions nous y attendre.

Tableau II-9 : Calcul de l'orientation des dipôles et de l'énergie ion-dipôle pour $LiClO_4$ 0,5M dans la γ-butyrolactone à 0K. ε_{surf}=3 et d_{lim}=0.6 nm.

Dipôle	X (nm)	Y (nm)	Z (nm)	θ (rad)	ϕ (rad)	ε_r	U_{i-d} (J/molec)
1	-0,592	0,21016	-0,592	1,5498	4,7334	22,235	-6,8231e-021
2	-0,21016	0,592	-0,592	1,5498	6,2621	22,235	-6,8231e-021
3	-0,592	0,592	-0,21016	0,0297	5,4978	22,235	-6,8231e-021
4	0,592	-0,21016	-0,592	1,5498	1,5918	22,235	-6,8231e-021
5	0,21016	-0,592	-0,592	1,5498	3,1205	22,235	-6,8231e-021
6	0,592	-0,592	-0,21016	0,0297	2,3562	22,235	-6,8231e-021
7	-0,21016	-0,592	0,592	1,5918	0,0210	22,235	-6,8231e-021
8	-0,592	-0,21016	0,592	1,5918	1,5497	22,235	-6,8231e-021
9	-0,592	-0,592	0,21016	3,1118	0,7854	22,235	-6,8231e-021
10	0,21016	0,592	0,592	1,5918	3,1626	22,235	-6,8231e-021
11	0,592	0,21016	0,592	1,5918	4,6913	22,235	-6,8231e-021
12	0,592	0,592	0,21016	3,1118	3,927	22,235	-6,8231e-021
13	1,98e-004	-7,81e-002	-0,26956	1,5701	3,139	39,1	-2,1979e-022
14	0,22999	0,41826	-0,27638	2,2177	0,39763	26,957	-2,7187e-021
15	-0,53925	-0,20401	-0,23678	2,2774	4,5839	28,521	-2,4239e-021
16	-0,16072	-0,58779	-0,18334	2,2922	3,1743	34,231	-1,4841e-021
17	0,56508	0,02872	-0,10808	1,8338	1,5588	39,1	-5,4246e-022
18	-0,19365	0,32097	0,05240	0,3018	2,6398	39,1	-6,8028e-022
19	0,23855	-0,35018	0,15522	0,64748	5,7383	35,761	-1,2566e-021
20	0,23855	-0,35018	0,15522	0,64748	5,7383	35,761	-1,2566e-021

Bien entendu, ce modèle est un modèle ponctuel et simple car il considère les ions et les dipôles comme des sphères dures, le pseudo-réseau ionique sans défaut (sans paire d'ions) et il ne tient pas compte de l'agitation thermique.

c) Effet de la température

Si on considère notre système en contact avec un « bain thermique » de température T, alors les dipôles pourrons vibrer autour de leur position d'équilibre déterminée pour 0 K. Dans ce cas, on calcule les valeurs moyennes des énergies en utilisant les techniques de la mécanique statistique :

$$\langle U \rangle = \frac{\int U e^{-U(\theta,\varphi)/kT} d\Omega}{\int e^{-U(\theta,\varphi)/kT} d\Omega} \qquad \textbf{(II-44)}$$

où $U(\theta,\varphi)$ est l'énergie totale de tous les dipôles et $d\Omega=\sin(\theta).d\theta.d\varphi$.

On note que si l'on néglige l'interaction dipôle-dipôle il suffit de faire la somme des énergies moyennes de chaque dipôle pour obtenir l'énergie moyenne du système.

$$U(\theta,\varphi)=\sum_{j=1}^{N_{dip}}U(\theta_j,\varphi_j) \qquad \textbf{(II-45)}$$

Nous allons déterminer l'expression du numérateur de l'équation II-44 en utilisant l'expression générale de l'énergie ion-dipôle (équation II-25).

$$\int U e^{-\beta U(\theta,\varphi)}d\Omega=\int_0^{\pi} I_1(\theta)e^{-\beta F_3\cos\theta}\sin^2\theta d\theta+\int_0^{\pi} I_2(\theta)e^{-\beta F_3\cos\theta}\sin\theta\cos\theta d\theta \qquad \textbf{(II-46)}$$

avec
$$\begin{cases} \beta=\dfrac{\mu e}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r kT} \\ I_1(\theta)=\displaystyle\int_0^{2\pi}(F_1\cos\varphi+F_2\sin\varphi)e^{-\beta\sin\theta(F_1\cos\varphi+F_2\sin\varphi)}d\varphi \\ I_2(\theta)=F_3\displaystyle\int_0^{2\pi}e^{-\beta\sin\theta(F_1\cos\varphi+F_2\sin\varphi)}d\varphi \end{cases}$$

Pour ce qui est du dénominateur :

$$\int e^{-\beta U(\theta,\varphi)}d\Omega=\int_0^{\pi}e^{-\beta F_3\cos\theta}\left[\int_0^{2\pi}e^{-\beta\sin\theta(F_1\cos\varphi+F_2\sin\varphi)}d\varphi\right]\sin\theta d\theta=\int_0^{\pi}I_3(\theta)e^{-\beta F_3\cos\theta)}\sin\theta d\theta \qquad \textbf{(II-47)}$$

Où on a défini $I_3(\theta)=\displaystyle\int_0^{2\pi}e^{-\beta\sin\theta(F_1\cos\varphi+F_2\sin\varphi)}d\varphi$

La stratégie numérique est claire : il faut calculer $I_1(\theta)$, $I_2(\theta)$ et $I_3(\theta)$ par la méthode de *Simpson* et ensuite calculer l'intégrale sur l'angle polaire θ également par la méthode de *Simpson* (équation II-48) :

$$\int_a^b f(x)dx=\frac{b-a}{N+1}\left(\frac{1}{3}f(a)+\frac{4}{3}\sum_{impairs}f(x_p)+\frac{2}{3}\sum_{pairs}f(x_p)+\frac{1}{3}f(b)\right) \qquad \textbf{(II-48)}$$

Où $x_p=a+p\dfrac{b-a}{N+1}$ avec p=1,2,…N et N impair.

Nous avons calculé l'énergie ion-dipôle moyenne en fonction de la température en tenant compte de l'agitation thermique (Figure II-20). Ce calcul a été effectué pour un dipôle appartenant à la couche de solvatation (dipôle noté 12 dans le tableau II-9) puis pour un dipôle de la pseudo-maille correspondant au numéro 17 dans le tableau II-9.

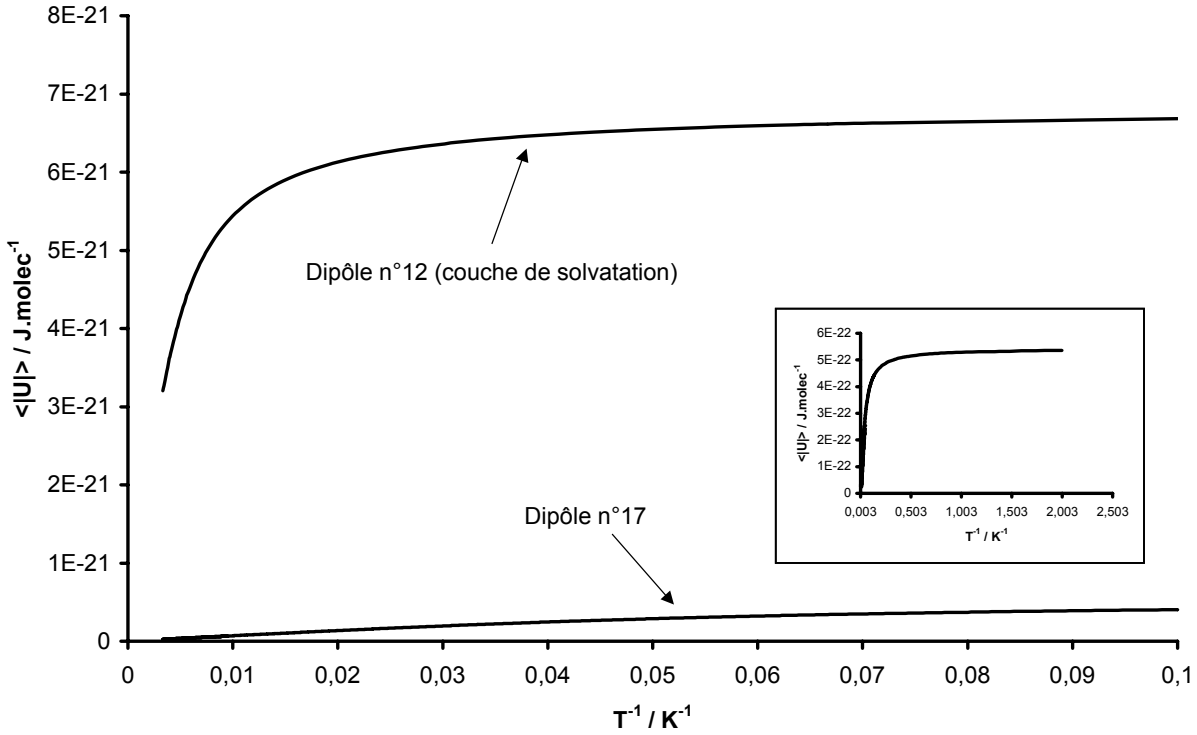


Figure II-20 : Évolution de l'énergie moyenne d'interaction ion-dipôle en fonction de la température pour un dipôle appartenant à la couche de solvatation et un dipôle quelconque de la maille. a=2.368 nm (C=0,5M), ε_{surf}=3 et d_{Lim}=0,6 nm.

Lorsque β tend vers l'infini, c'est à dire quand T tend vers 0 K, l'énergie moyenne tend effectivement vers la valeur d'équilibre calculée pour T=0 K (dipôles n° 12 et 17 du tableau II-9). Ceci est un moyen de vérifier que notre algorithme incluant l'agitation thermique est bien compatible avec les algorithmes précédents qui décrivent l'orientation des dipôles à 0 Kelvin.

6. Énergie d'activation pour la conductivité

A présent, nous pouvons ajouter les interactions ion-dipôle au modèle du pseudo-réseau ionique pour le calcul de l'énergie d'activation pour la conductivité. Les interactions dipôle-dipôle dans l'équation II-16 sont exprimées par $E_{a,\Lambda}{}^0$ et le deuxième terme correspond aux interactions ion-ion. Pour les différents électrolytes étudiés et pour différentes

concentrations en sel, nous pouvons calculer les interactions ion-dipôle et les ajouter à l'équation II-16 :

$$E_{a,\Lambda}=E_{a,\Lambda}^{0}+\frac{2N_A^{4/3}e^2\mathcal{M}V_m}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r Z^{1/3}}C^{4/3}+E_{ID} \qquad \textbf{(II-49)}$$

E_{ID} représente le terme d'interaction ion-dipôle qui peut être calculé à l'aide de notre programme.

a) Variation de l'énergie d'activation avec la température

En utilisant l'algorithme précédemment introduit, nous avons calculé l'énergie d'activation pour différentes concentrations en $LiClO_4$ à 5°C, 25°C et 60°C (tableau II-10). Pour cela, nous avons mesuré les constantes diélectriques macroscopiques : ε_r(5°C)= 44,5, ε_r(25°C)= 39,1 [44] et ε_r(60°C)= 38,6.

Tableau II-10 : Énergie d'activation pour la conductivité (kJ.mol^{-1}) obtenue en mesurant la conductivité de 5 à 60°C et calculée à 5°C, 25°C et 60°C pour différentes concentrations (M) en $LiClO_4$ dans la BL. ε_{surf}=3 et d_{lim}=0.6 nm.

C / M	$E_{a,\Lambda}^{exp}$	$E_{a,\Lambda}^{calc}$(5°C)	$E_{a,\Lambda}^{calc}$ (25°C)	$E_{a,\Lambda}^{calc}$ (60°C)
0.1	11,05	10,85	10,87	10,86
0.2	11,40	11,02	11,07	11,05
0.5	12,16	11,76	11,90	11,85
0.75	12,90	12,74	13,00	12,97
1	14,40	13,80	14,19	14,09
1.5	16,32	15,77	16,34	16,23

En début de chapitre (figure II-11), l'énergie d'activation pour la conductivité a été calculée en effectuant des mesures de conductivité de 5 à 60°C. La relation d'*Ahrrénius* (équation II-9) a été vérifiée dans nos électrolytes, ce qui signifie que dans l'intervalle de températures où nous travaillons l'énergie d'activation pour la conductivité reste constante. Quand on passe d'une température de 5°C à une température de 60°C, nous pouvons voir que l'énergie d'activation pour la conductivité calculée avec l'algorithme décrit précédemment

varie très peu avec la température et peut être considérée comme constante. Ceci confirme que la loi d'*Ahrrénius* peut être appliquée. Nous pouvons également remarquer que les valeurs prévues par le modèle sont très proches des valeurs expérimentales à mieux que 5% près, ce qui correspond à l'incertitude expérimentale.

Il faut noter que pour calculer les valeurs des énergies d'activation, nous avons considéré la constante diélectrique à la surface de l'ion et la distance limite d_{lim} comme indépendantes de la température et de la concentration en sel. Par la suite, nous calculerons les énergies d'activation à une température de 298 K.

b) Variation de l'énergie d'activation avec la concentration en sel

La figure II-21 illustre l'importance des interactions ion-dipôle dans le modèle du pseudo-réseau ionique pour calculer les énergies d'activation pour la conductivité.

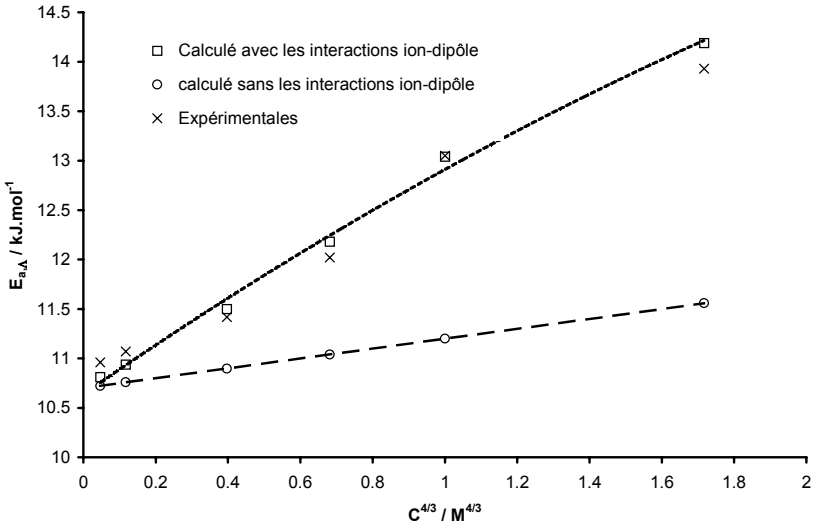


Figure II-21 : Comparaison de $E_{a,\Lambda}=f(C^{4/3})$ calculée sans tenir compte des interactions ion-dipôle et en tenant compte des interactions ion-dipôle pour $LiClO_4$ dans la BL. $\varepsilon_{surf}=3$ et $d_{lim}=0,9$ (T=298 K).

Nous avons également calculé pour les différents électrolytes étudiés précédemment les valeurs des énergies d'activation pour la conductivité à différentes concentrations en sel en prenant comme paramètre ajustable la distance limite d_{lim} (figure II-22).

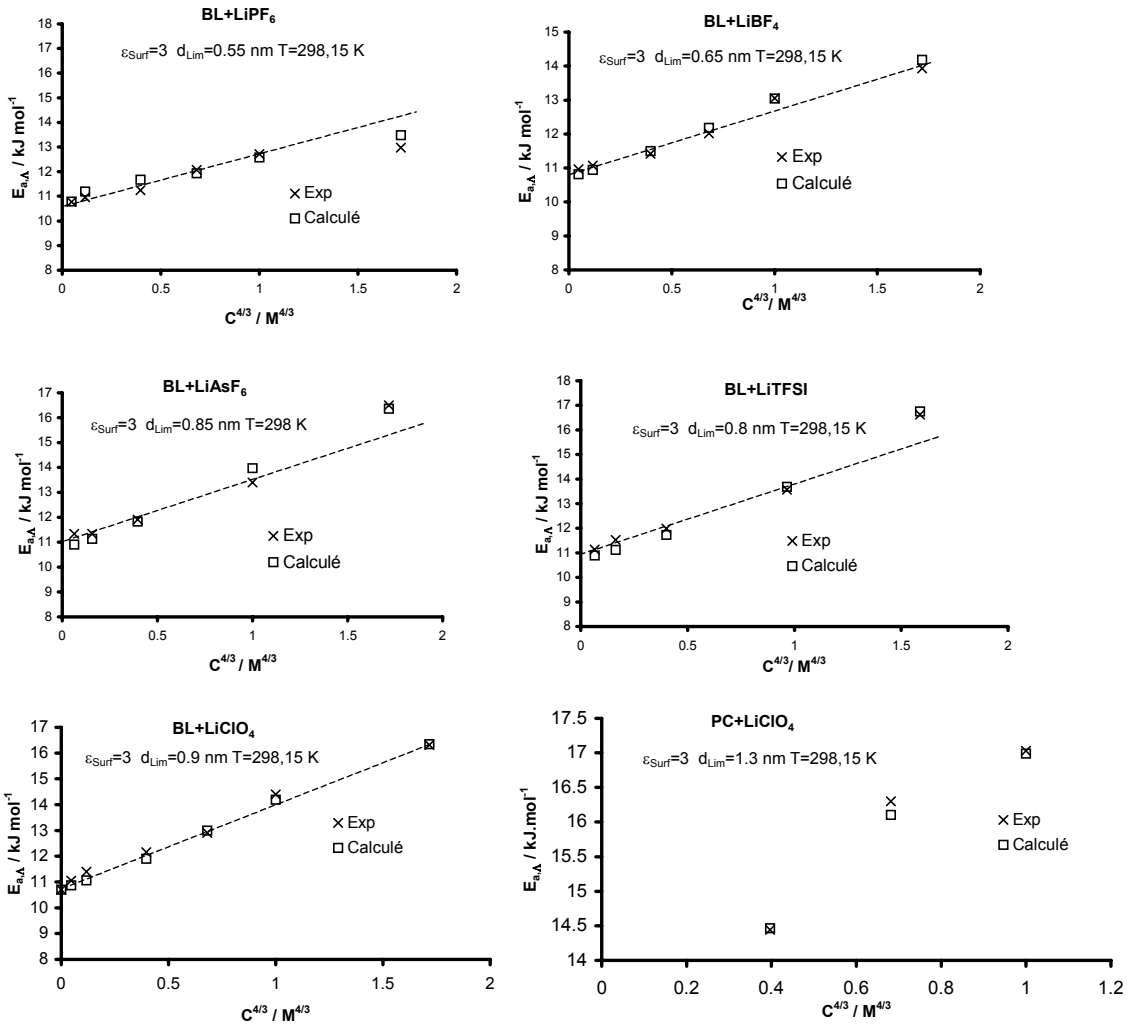


Figure II-22 : Énergies d'activation expérimentales et calculées à 298 K en tenant compte des interactions ion-dipôle pour les différents électrolytes étudiés (ε_{surf} et d_{lim} sont des paramètres ajustables).

Pour éviter l'introduction d'un trop grand nombre de paramètres ajustables, nous avons considéré que les distances limites et les constantes diélectriques à la surface des ions sont les mêmes pour l'anion et pour le cation. Plus l'interaction ion-dipôle est importante, moins les molécules à la surface de l'ion sont libres et plus la constante diélectrique à la surface de l'ion est faible. Du fait de sa petite taille, l'ion Li^+ possède une densité de charge de surface plus importante que les gros anions comme ClO_4^-, $TFSI^-$, BF_4^-… Les interactions entre Li^+ et les molécules de solvant seront donc plus importantes qu'avec ces anions. On peut donc s'attendre à une constante diélectrique à la surface du cation plus faible que celle à la surface de l'anion. Il s'avère que pour le calcul des énergies d'interaction ion-dipôle, la constante diélectrique à la surface de l'ion n'est pas un paramètre déterminant car son influence est minime sur le calcul

de l'énergie. Pour cette raison, la valeur de la constante diélectrique à la surface de l'ion a été prise égale aux valeurs trouvées dans la littérature [111] c'est à dire égale à 3 quelque soit l'électrolyte étudié. La faible valeur de la constante diélectrique à la surface de l'ion est due au manque de degrés de liberté des molécules de solvant à cause du champ électrique important créé par l'ion à sa surface. Les distances limites des électrolytes à base de BL varient entre 0,5 et 0,9 nm. Pour le PC en présence de $LiClO_4$, nous trouvons que la distance limite est de 1,3 nm.

Le modèle que nous avons proposé qui tient compte des interactions ion-dipôle et du gradient diélectrique permet d'obtenir des résultats en accord avec l'expérience. Les valeurs du paramètre ajustable d_{lim} correspondent aux valeurs de la littérature car il a été trouvé dans l'eau par exemple une distance limite de 0,4 nm.

Le modèle simple du pseudo-réseau ionique auquel nous avons ajouté des interactions ion-dipôle quantifiées par la simulation numérique nous permet de prévoir les variations de l'énergie d'activation pour la conductivité avec la concentration en sel.

Nous allons maintenant nous intéresser à la formulation d'un électrolyte pour batteries de type lithium-ion.

Chapitre III : Etude d'un électrolyte à base de γ-Butyrolactone

Les performances des générateurs électrochimiques de type lithium-ion sont liées aux électrodes mais également aux propriétés de l'électrolyte qui doivent satisfaire le cahier des charges que nous avons cité dans le premier chapitre (Chapitre I, paragraphe II-3). Actuellement, aucun électrolyte ne comportant qu'un seul solvant ne satisfait entièrement ce cahier des charges. Le recours à des mélanges de solvants est donc nécessaire. L'optimisation de la formulation de l'électrolyte doit être réalisée pour obtenir de bonnes performances notamment aux basses températures. Nous nous sommes intéressés à un mélange de carbonate d'éthylène (EC) connu pour former une couche de passivation de bonne qualité, et de γ-butyrolactone (BL) en présence de différents sels de lithium, principalement de tétrafluoroborate de lithium ($LiBF_4$) et d'hexafluorophosphate de lithium ($LiPF_6$).

Pour optimiser cette formulation, nous avons été amenés à étudier successivement :

- ✓ La stabilité thermique des mélanges BL-EC par calorimétrie différentielle (DSC) et diffraction des rayons X (XRD), afin de déterminer le diagramme de phase.
- ✓ Les propriétés de transport (conductivité) pour $LiBF_4$ et $LiClO_4$ dans les mélanges BL-EC.
- ✓ La mouillabilité du séparateur en polypropylène (Celgard) utilisé dans les piles complètes.
- ✓ Le domaine d'électroactivité des électrolytes.
- ✓ Les performances en cyclage en demi-pile et pile complète.

I. Étude physico-chimique

1. Stabilité thermique

Les applications spatiales nécessitent des batteries au lithium pouvant fonctionner à de basses températures (autour de -20°C et jusqu'à -40°C pour la mission sur Mars). L'électrolyte doit être liquide et posséder une forte conductivité aux basses températures. L'optimisation de la stabilité thermique de l'électrolyte nécessite un mélange de solvants également stable aux basses températures. Nous nous sommes donc intéressé à la stabilité thermique du mélange BL-EC en utilisant deux techniques complémentaires : la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la diffraction des rayons X aux basses températures (XRD). Ces deux techniques nous ont permis de proposer un diagramme de phase du mélange.

a) Calorimétrie différentielle à balayage

Nous avons effectué des thermogrammes des mélanges BL-EC à différentes fractions molaires en EC. Nous avons reporté sur les figures III-1-a à III-1-d, les thermogrammes des mélanges pour des fractions molaires en EC de 0,05; 0,1; 0,4 et 0,9.

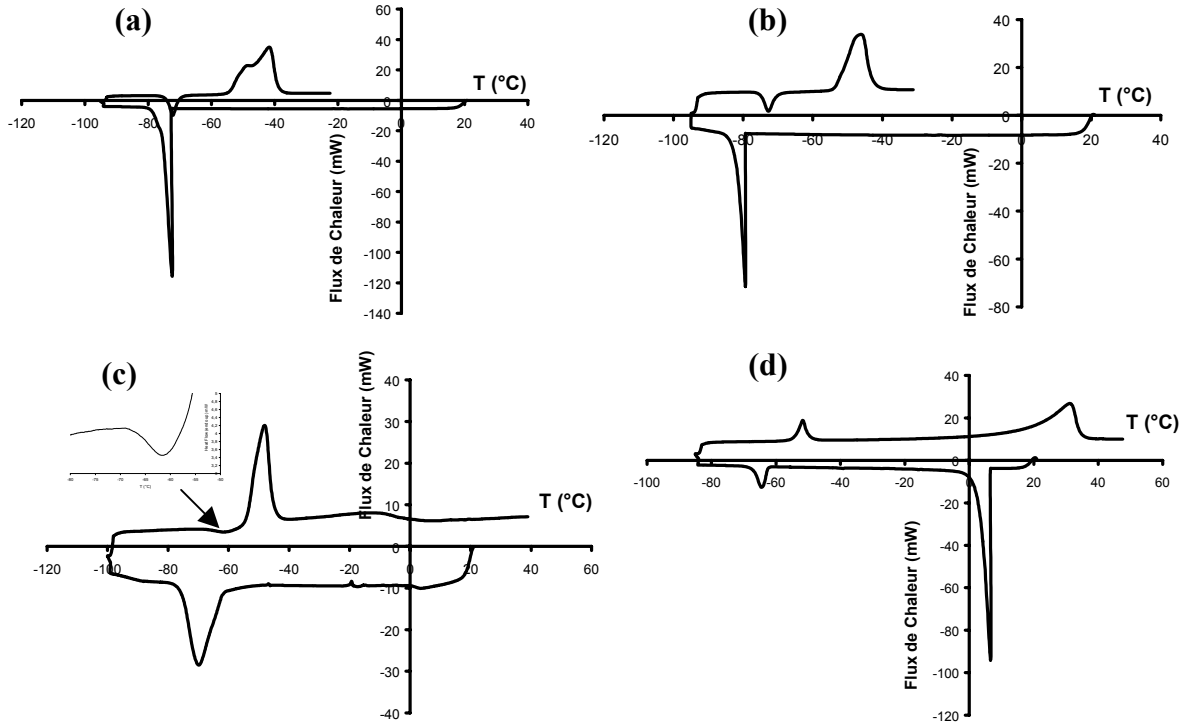


Figure III-1 : Thermogrammes DSC des mélanges BL-EC (a) x_{EC}=0,05 ; (b) x_{EC}=0,1 ; (c) x_{EC}=0,4 et (d) x_{EC}=0,9 à une vitesse de balayage de la température de 5°C/min.

Le thermogramme de la figure III-1-a montre au refroidissement un pic exothermique dont le maximum est à -72,3°C. Ce pic est caractéristique de la cristallisation d'un liquide en surfusion. Lors du réchauffement, le premier pic exothermique dont le maximum est à -72,8°C correspond à une transformation qui n'a pas été observée par XRD (voir paragraphe I-1.b de ce chapitre). Ce pic apparaît pour des fractions molaires situées entre x_{EC}=0,05 et x_{EC}=0,4. Il est probable que ce pic provienne d'une cristallisation d'un domaine amorphe lors du réchauffement [112]. Cependant, aucune transition vitreuse n'a été observée aussi bien par DSC que par XRD. Les deux autres pics endothermiques à un onset de -56,3°C et à un maximum de -41,7°C correspondent respectivement à la fusion de l'eutectique et à la fusion de la BL.

Pour le mélange BL-EC x_{EC}=0,1 (figure III-1-b), nous observons lors du refroidissement un pic exothermique dont le maximum se situe à -72°C. La surfusion est évidente puisqu'au réchauffement la fusion de l'eutectique est observée à un onset de -56,3°C.

Pour x_{EC}=0,4, (figure III-1-c), un pic exothermique dont le maximum est à –70°C est observé au refroidissement. Lors de la montée en température, un pic exothermique étalé apparaît entre –70 et –60°C. Il correspond à la recristallisation de la forme amorphe obtenue pour x_{EC}=0,05 et x_{EC}=0,1. On peut noter la présence de deux pics endothermiques à un onset de –57,5°C et à un maximum de –10°C qui correspondent respectivement à la fusion de l'eutectique et à la fusion de l'EC.

La figure III-1-d représente le thermogramme du mélange BL-EC pour une fraction molaire en EC x_{EC}=0,9. Deux pics exothermiques dont les maxima se situent à 6,4°C et -65,6°C sont observés quand on refroidit l'échantillon. Le premier pic est attribué à la cristallisation de EC qui est le composé principal du mélange et le deuxième pic à la cristallisation de la BL du mélange eutectique. On peut noter que cette cristallisation a lieu à une température inférieure à celle déterminée précédemment. Au réchauffement, on observe successivement la fusion de l'eutectique (onset du pic à -55.6°C) et la fusion du composé majoritaire (EC) à 31,5°C.

Pour compléter l'étude et pour tracer le diagramme de phase, nous allons maintenant étudier par XRD aux basses températures les mélanges BL-EC de même composition que précédemment.

b) Diffraction des rayons X aux basses températures

La diffraction des rayons X aux basses températures est une technique complémentaire de la DSC pour l'étude des phénomènes thermiques aux basses températures dans les électrolytes. Un décalage entre la température de l'échantillon en DSC et la température de l'échantillon en XRD peut être observé car l'échantillon n'est pas soumis aux mêmes conditions. Le mélange est conditionné dans une capsule scellée en aluminium de 10 µL pour l'étude en DSC alors que l'échantillon est placé dans un capillaire scellé en verre de 0,5 mm de diamètre pour l'étude en XRD. Malgré des vitesses de balayage en température identiques pour les deux systèmes (5°C.min^{-1}), il existe un gradient de température non connu dû à la longueur du capillaire. Dans le cas du système *Oxford*, ce gradient de température implique une différence entre la température de consigne et la température de l'échantillon (±10°C au maximum).

Dans un premier temps, nous avons effectué les spectres de diffraction des rayons X de la BL à -93°C (figure III-2).

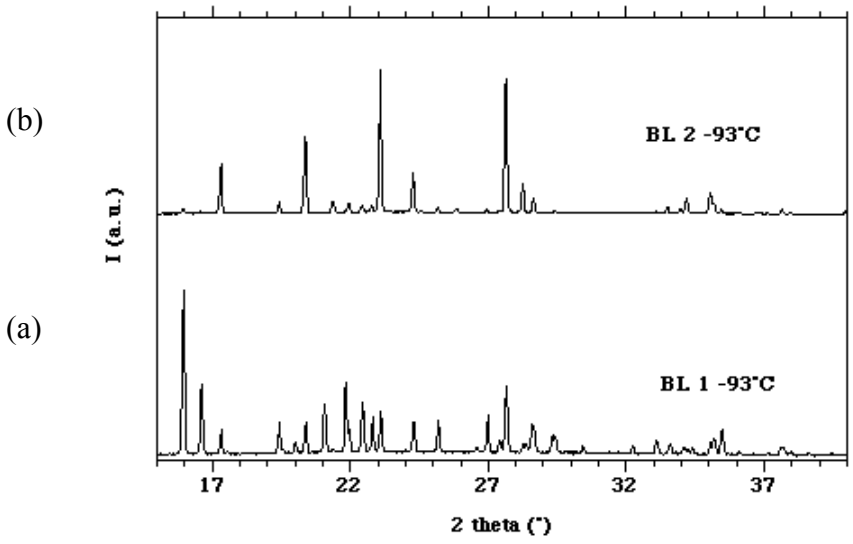


Figure III-2 : Spectres de diffraction X de la BL à -93°C (a) après un premier refroidissement (b) après un second refroidissement.

La BL est soumise à un premier refroidissement jusqu'à -93°C et un spectre XRD a été effectué à cette température. Après réchauffement de l'échantillon jusqu'à la fusion, un deuxième refroidissement est appliqué et un second spectre est tracé. Les deux spectres obtenus sont différents, ce qui montre que la BL existe sous la forme d'au moins deux polymorphes dont l'un est identifié comme appartenant au système monoclinique. Cette transformation qui fait apparaître deux polymorphes est une transformation monotropique.

Le premier cas de polymorphisme d'une molécule organique fut découvert en 1832 par *Wöhler* et *Liebig*, mais depuis de nombreux cas de polymorphes ont été observés et leur étude reste importante dans l'industrie pharmaceutique (80% des molécules d'intérêt pharmaceutique présente le phénomène de polymorphisme [113]). Le polymorphisme cristallin traduit la tendance qu'ont les molécules organiques ou minérales à se structurer dans l'espace suivant différentes formes cristallines [114]. Les polymorphes ont les mêmes propriétés dans l'état liquide ou gazeux mais ont des comportements différents à l'état solide. Les principales propriétés affectées par le polymorphisme sont les températures de fusion et de sublimation, la capacité calorifique, la conductivité, la densité, l'indice de réfraction et la solubilité [112].

A partir des mesures de diffraction des rayons X sur poudre, nous avons déterminé la structure de la forme 1 de la BL (BL_1) à -93°C qui appartient au groupe de symétrie $P2_1/a$.

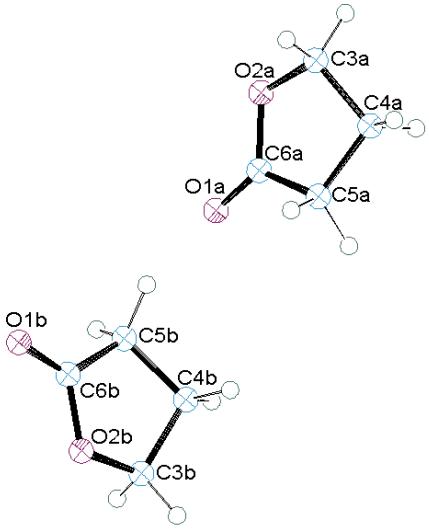


Figure III-3 : Représentation des deux conformères de l'unité asymétrique de BL_1 à -93°C.

La structure de la seconde forme (BL_2) n'a pas été déterminée à cause de problèmes de texture. La forme BL_1 cristallise dans un système monoclinique dont les paramètres de maille sont : a=10,133 Å, b=10,236 Å, c=8,318 Å et β=93,29°. Nous avons deux molécules indépendantes par unité asymétrique (figure III-3) dont les coordonnées sont rassemblées dans le tableau III-1.

Tableau III-1 : Coordonnées des atomes de BL_1.

Atome	x/a	y/b	z/c	Atome	x/a	y/b	z/c
	Molécule A				**Molécule B**		
O1a	0,0764	-0,0500	-0,2182	O1b	-0,0413	-0,4389	-0,2697
O2a	0,0081	0,1532	-0,1550	O2b	0,1604	-0,5119	-0,3315
C3a	0,0499	0,2555	-0,0461	C3b	0,2605	-0,4757	-0,4380
C4a	0,1975	0,2294	-0,0035	C4b	0,2353	-0,3305	-0,4773
C5a	0,2066	0,0806	-0,0200	C5b	0,0857	-0,3184	-0,4628
C6a	0,0928	0,0495	-0,1416	C6b	0,0567	-0,4267	-0,3445
H7a	0,0340	0,3498	-0,1022	H7b	0,3576	-0,4914	-0,3807
H8a	-0,0071	0,2509	0,0597	H8b	0,2507	-0,5353	-0,5453
H9a	0,2286	0,2634	0,1158	H9b	0,2656	-0,3039	-0,5954
H10a	0,2576	0,2767	-0,0896	H10b	0,2875	-0,2692	-0,3889
H11a	0,3010	0,0495	-0,0607	H11b	0,0575	-0,2232	-0,4203
H12a	0,1910	0,0327	0,0931	H12b	0,0327	-0,3364	-0,5772

La figure III-4 représente le spectre expérimental et le spectre calculé :

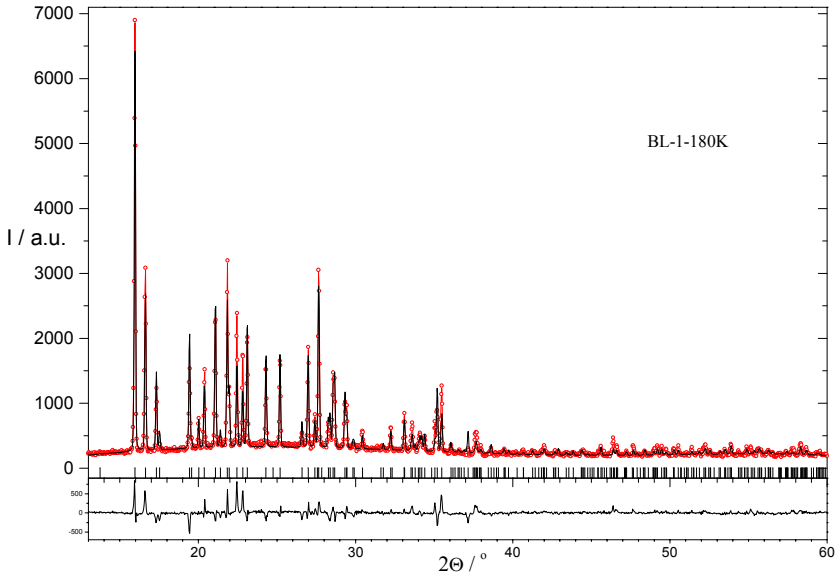


Figure III-4 : Spectres de XRD expérimental et calculé pour la forme 1 de la BL (BL_1).

Les facteurs d'accord sont : R_i=12,20% et R_{wp}=13,5%. L'affinement de la structure a été effectué en bloc rigide c'est à dire en fixant la liaison carbonyle alors que celle-ci vibre de part et d'autre du plan formé par le cycle.

La figure III-5 représente la disposition des molécules de BL_1 dans la maille projetée selon l'axe b à -93°C. Nous pouvons remarquer que les dipôles s'orientent antiparallèlement probablement pour favoriser une compacité plus importante.

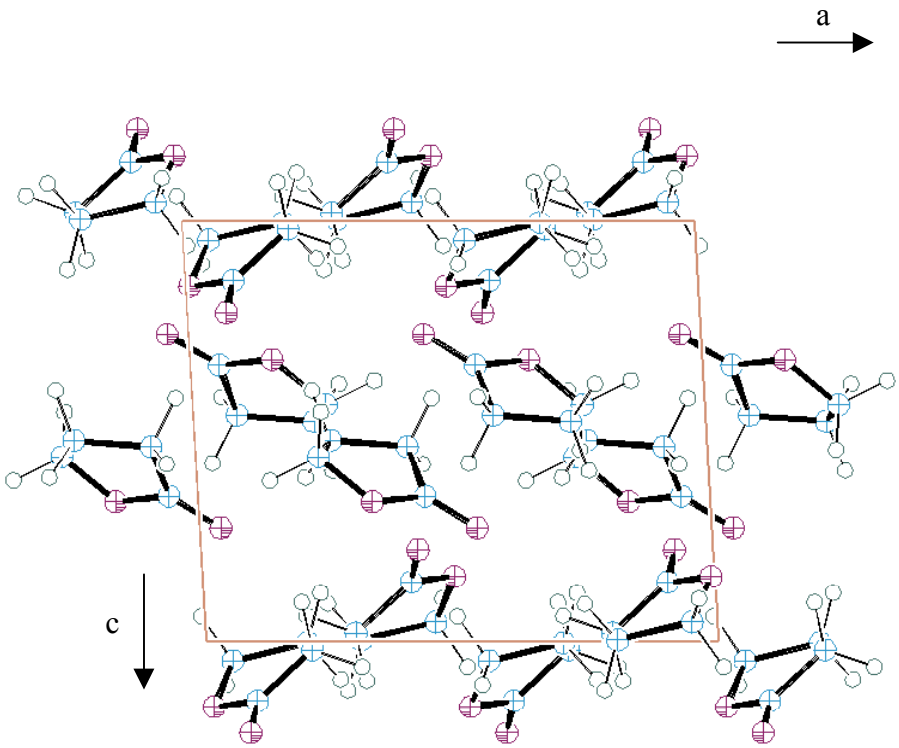
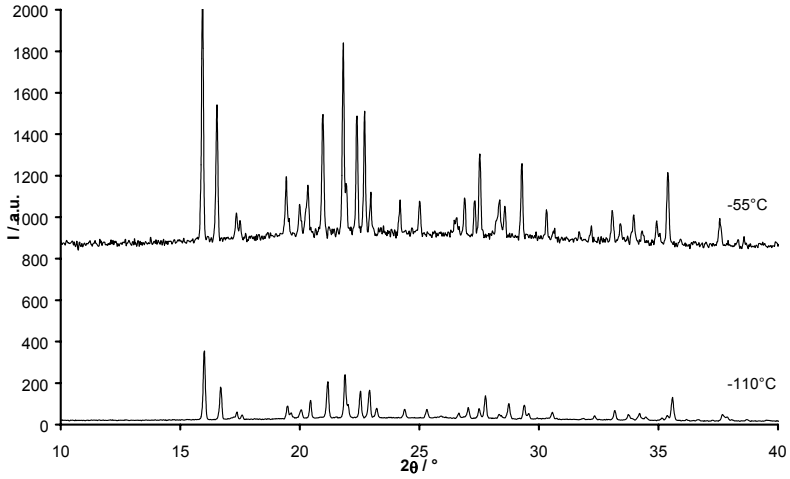


Figure III-5 : Projection de la structure cristalline de BL_1 (-93°C) selon l'axe b.

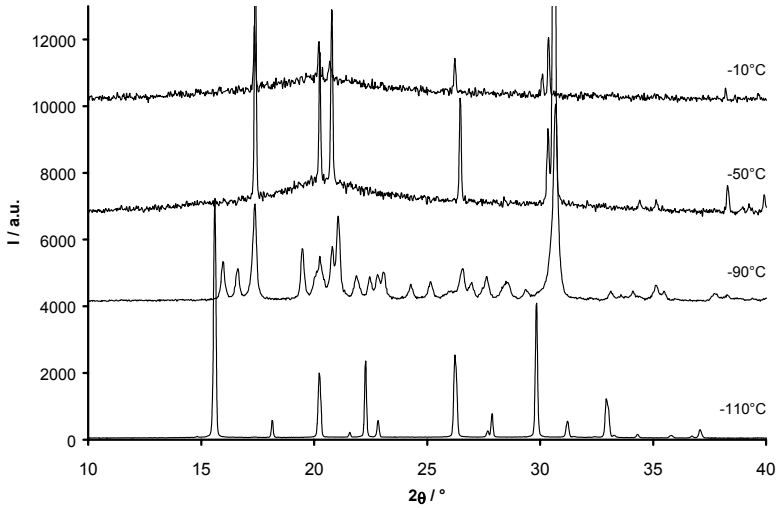
Les figures III-6 a, b et c représentent respectivement les spectres XRD à différentes températures des mélanges BL-EC x_{EC}=0,05 ; 0,4 et 0,9.

Les spectres XRD du mélange contenant x_{EC}=0,05 (figure III-6-a) montrent qu'il n'y a pas de transition de phase entre -110 et -55°C. On observe par contre le début de la fusion de l'eutectique sur le spectre à -55°C.

(a)



(b)



(c)

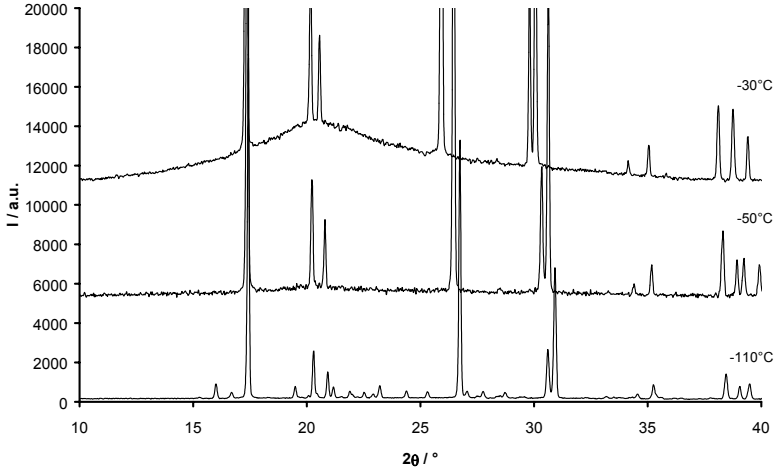


Figure III-6 : Spectres de diffraction des rayons X aux basses températures de BL-EC (a) x_{EC}=0,05 (b) x_{EC}=0,4 (c) x_{EC}=0,9. Vitesse de refroidissement de l'échantillon : 5°/min.

Les spectres de la figure III-6-b relatifs au mélange BL-EC x_{EC}=0,4 montrent la présence d'une solution solide γ_S à –110°C qui se décompose en deux phases $BL_{(s)}$ +$EC_{(s)}$ entre –110°C et –90°C. A –50°C, nous observons le début de la fusion de l'eutectique puis à -10°C la fusion de l'EC.

Pour x_{EC}=0,05 et x_{EC}=0,9 à -110°C, le spectre XRD ne fait apparaître qu'un mélange biphasé $BL_{(s)}$+$EC_{(s)}$ ce qui confirme la nature métastable de $\gamma_{(s)}$. La solution solide n'a pas non plus été observée pour x_{EC}=0,5.

Les spectres de BL-EC x_{EC}=0,9 montrent la présence d'un mélange $BL_{(s)}$+$EC_{(s)}$ à -110°C qui fond vers –50°C (fusion de l'eutectique) et qui n'est pas complètement fondu à -30°C.

c) Diagramme de phase

Peu d'études ont été effectuées en ce qui concernent les diagrammes de phase des mélanges de solvants organiques dipolaires aprotiques. Récemment, *Ding et coll* ont étudié les diagrammes de phase de mélanges de carbonate d'éthylène et de carbonates acycliques comme le carbonate de diméthyle ou le carbonate d'éthyle et de méthyle [115,116]. Les diagrammes de phases obtenus sont simples et caractérisés par un point eutectique dont la composition est voisine du composé ayant le plus bas point de fusion.

A partir des thermogrammes de DSC et des spectres de XRD, nous pouvons proposer le diagramme de phase des mélanges BL-EC (figure III-7). Dans ce diagramme, seules les espèces stables sont reportées. Pour cette raison, la phase $\gamma_{(S)}$ n'apparaît pas sur le diagramme de phase. Nous pouvons remarquer comme *Ding et coll* que le point eutectique se trouve du côté du composé ayant le plus bas point de fusion. Ce diagramme présente un point eutectique pour une fraction molaire en EC de 0,1 et à une température de -56,3°C.

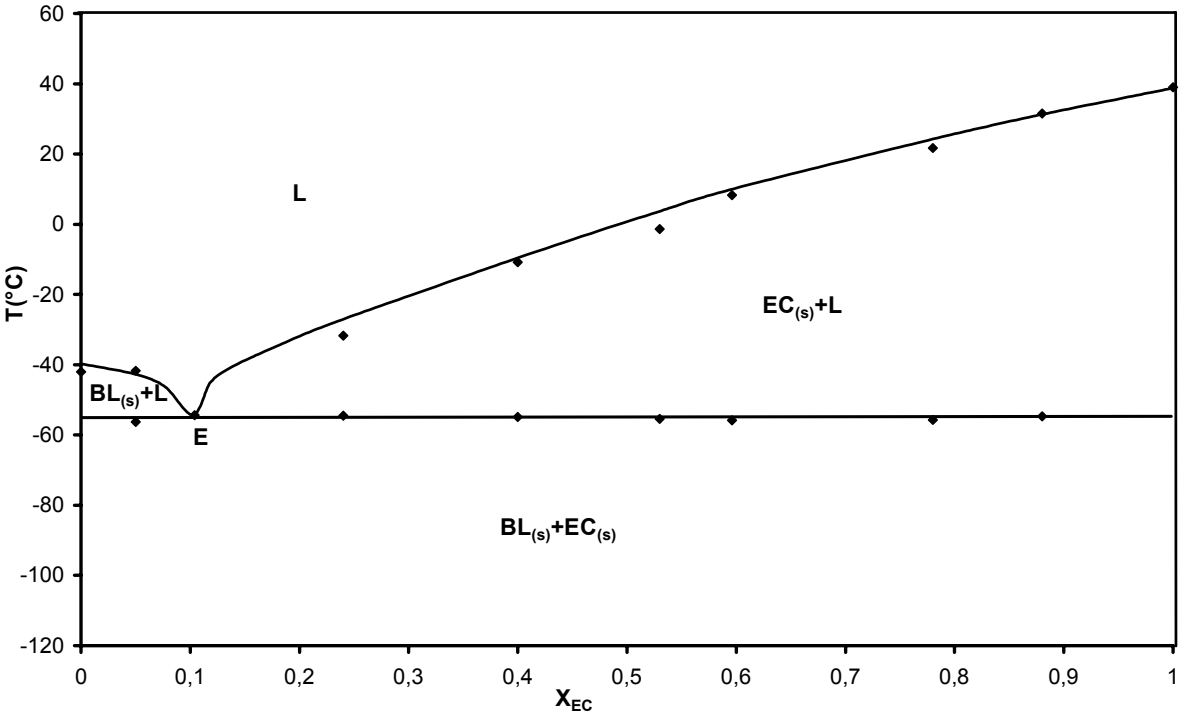


Figure III-7 : Diagramme de phase des mélanges BL-EC.

Récemment, au laboratoire, nous avons étudié le diagramme de phase du mélange BL-DMC (carbonate de diméthyle) en utilisant les mêmes méthodes de caractérisation que précédemment [117].

Ce diagramme de phase (figure III-8), qui présente une transformation énantiotropique du DMC induite par la BL, est également caractérisé par un point eutectique pour une fraction molaire en DMC de 0,12 et une température de –57,5°C. La composition de l'eutectique et sa température de fusion sont voisines de celles du mélange BL-EC. Comme précédemment, on retrouve l'eutectique pour une composition voisine du composé ayant le plus bas point de fusion (DMC).

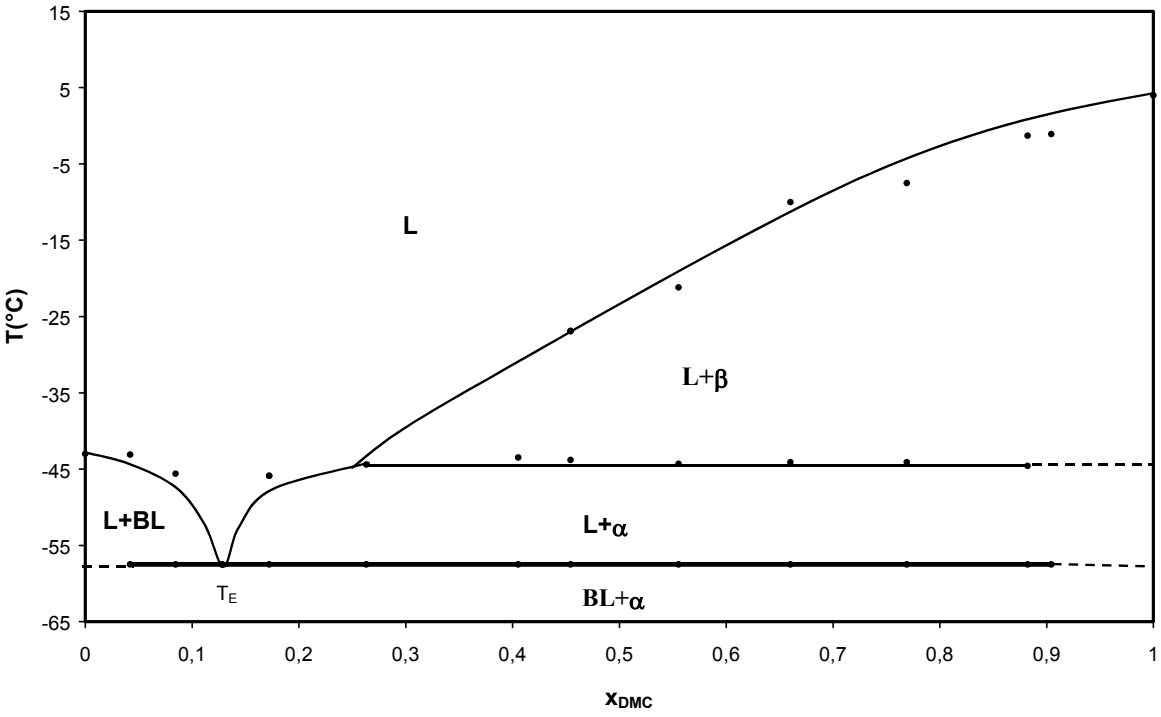


Figure III-8 : Diagramme de phase des mélanges BL-DMC.

L'étude par diffraction des rayons X et par DSC des mélanges BL-EC, nous a permis de mettre en évidence un point eutectique. Ce point eutectique permet d'obtenir des mélanges avec une température de fusion plus basse que celle de la BL pure. C'est cette composition qui est la plus intéressante pour une utilisation en tant qu'électrolyte aux basses températures.

2. Conductivité

a) Effet de la composition du mélange

Une forte conductivité de l'électrolyte permet de diminuer la chute ohmique due à l'électrolyte dans les batteries. Sur la figure III-9, nous avons reporté la variation de la conductivité en fonction de la proportion en EC dans les mélanges à base de $LiPF_6$ et de $LiBF_4$ à une concentration de 1M.

Le comportement des électrolytes à base de $LiPF_6$ et $LiBF_4$ est différent. Dans le cas de $LiPF_6$, la conductivité diminue de manière continue. L'augmentation de la viscosité est

principalement responsable de cette diminution. En effet, $LiPF_6$ est complètement dissocié dans la BL [118] et dans l'EC car les interactions ion-dipole sont favorisées [119].

Dans le cas de $LiBF_4$, la courbe de conductivité passe par un maximum vers x_{EC}=0,2. L'ajout de EC à la BL provoque dans un premier temps une dissociation des paires d'ions qui est ensuite compensée par une augmentation de la viscosité. En effet, $LiBF_4$ forme une grande quantité de paires d'ions [120] et l'addition de EC favorise la dissociation de $LiBF_4$ en ions libres. L'augmentation du nombre de transporteurs de charge compense la diminution de la mobilité des ions quand la proportion en EC augmente.

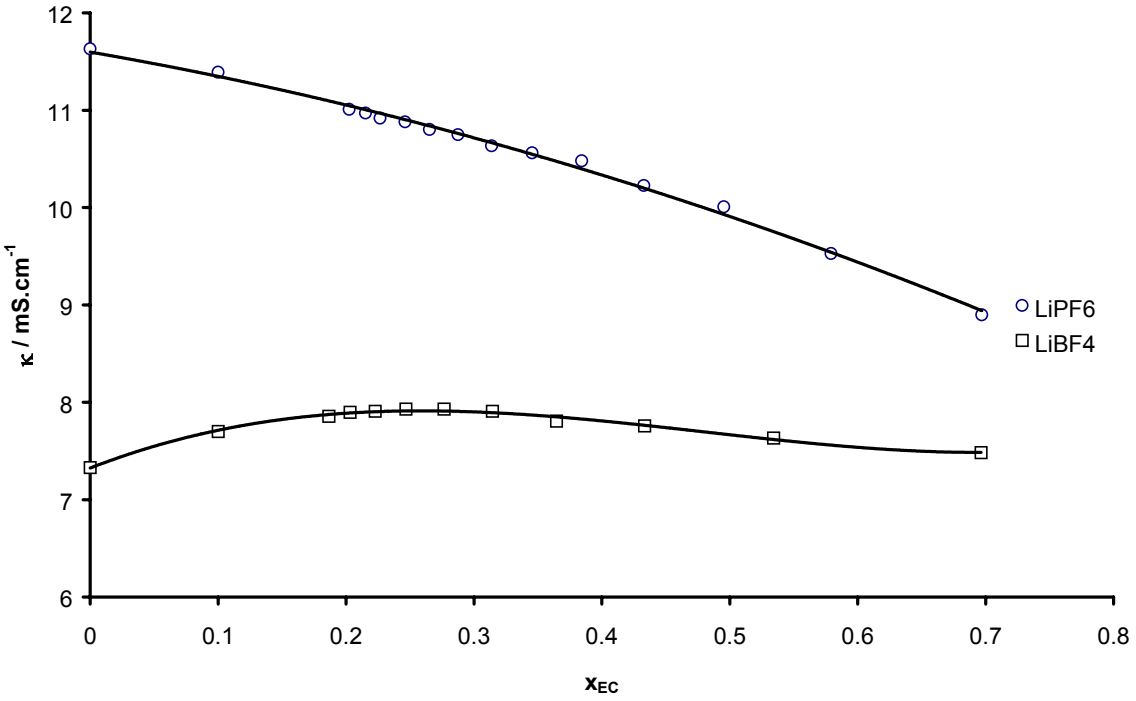


Figure III-9 : Conductivité de $LiBF_4$ et $LiPF_6$ à 1M en fonction de la fraction molaire en EC dans les mélanges BL-EC à 25°C.

En terme de conductivité pure, l'électrolyte le plus intéressant à 25°C est celui constitué de $LiPF_6$. Avec $LiBF_4$, la proportion optimum en EC se situe entre 0,1 et 0,3.

b) Effet de la température

Les variations de la conductivité avec la température sont représentées sur la figure III-10 pour le mélange BL-EC à l'eutectique et en proportion équimolaire en présence de $LiPF_6$ ou $LiBF_4$. Nous pouvons observer une chute brutale de la conductivité à -20°C pour

l'électrolyte à base de $LiPF_6$ contenant une fraction molaire en EC de 0,5. Cet accident ne correspond pas à la transformation de phase des solvants puisque aucun phénomène thermique n'est observé par DSC mais à la recristallisation du sel sursaturé induite par l'agitation lors des mesures de conductivité. Ce phénomène de sursaturation peut être un problème si par la suite cet électrolyte doit être utilisé dans les batteries.

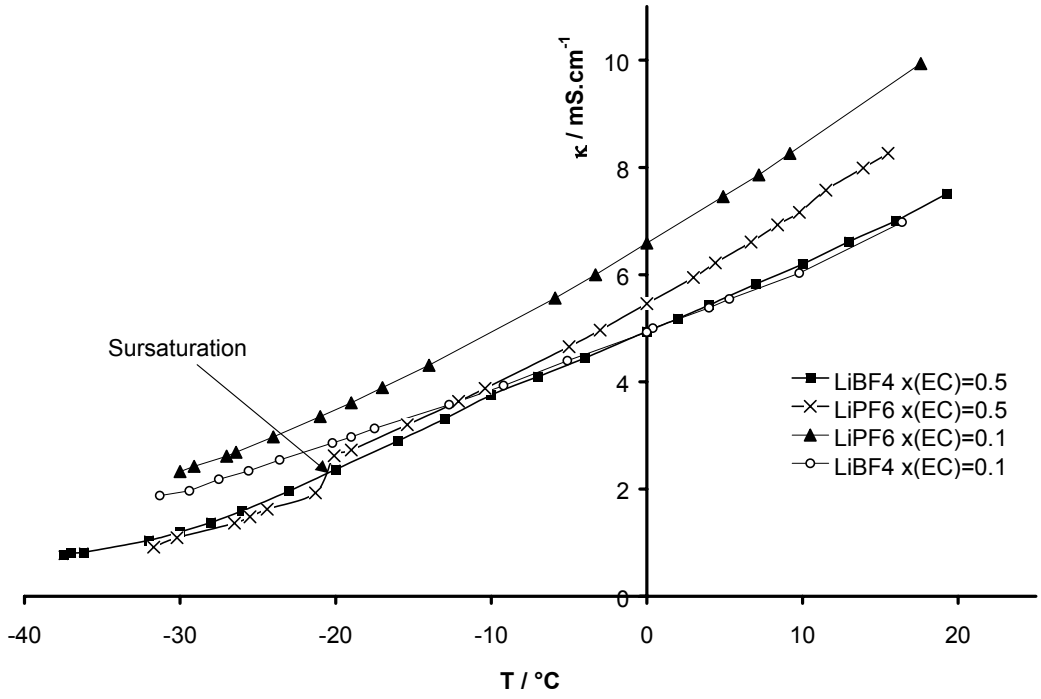


Figure III-10 : Conductivité en fonction de la température pour BL-EC à x_{EC}=0,1 et x_{EC}=0,5 en présence de $LiPF_6$ et $LiBF_4$ à 1M.

Sauf dans le cas de $LiPF_6$ x_{EC}=0,5 pour lequel on observe un point d'inflection à -20°C, la conductivité diminue régulièrement quand la température décroît. Les plus fortes conductivités sont toujours obtenues avec l'utilisation de $LiPF_6$ mais l'écart se réduit aux basses températures. En effet, l'énergie d'activation du flot visqueux est plus grande dans le cas de $LiPF_6$ (tableau III-2) ce qui signifie que la viscosité augmente plus rapidement quand la température diminue si on compare avec celui constitué de $LiBF_4$.

Tableau III-2 : Énergie d'activation du flot visqueux (en kJ/mol) des mélanges et des électrolytes étudiés.

x_{EC}	Sans sel	$LiBF_4$ 1M	$LiPF_6$ 1M
0,2	10,7	_	_
0,5	11,8	14.3	15,2

Avec les deux sels et pour le mélange x_{EC}=0,1, nous avons une conductivité de l'ordre de 2 $mS.cm^{-1}$ à des températures aussi extrêmes que -35°C. A haute température, $LiPF_6$ reste le milieu le plus conducteur.

3. Mouillabilité du séparateur en Celgard

Le Celgard (figure III-11) est une membrane en polypropylène qui est utilisée pour séparer le compartiment anodique du compartiment cathodique.

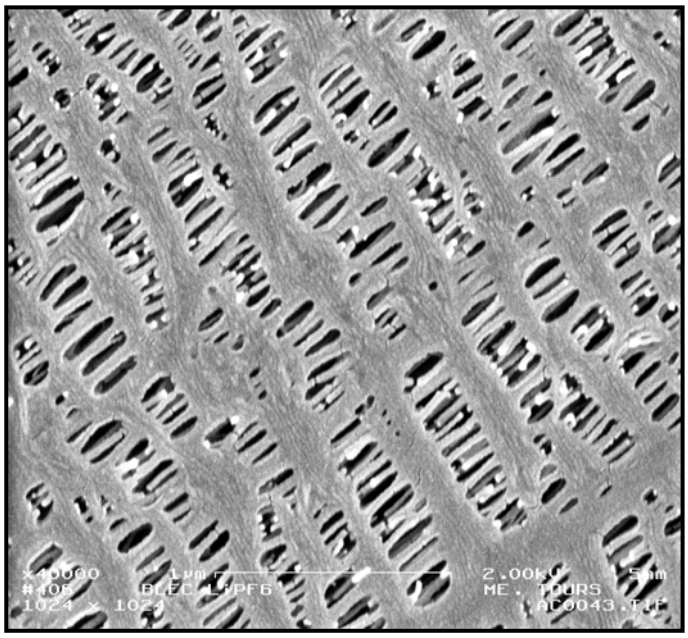


Figure III-11 : Cliché au microscope électronique à balayage du séparateur en Celgard (grossi 40000 x).

Il permet d'éviter un contact entre l'électrode positive et l'électrode négative tout en permettant le transport ionique de par sa porosité. Il permet également de sécuriser la batterie en cas d'augmentation brutale de la température par fermeture des pores de la membrane. La mouillabilité de la membrane limite les performances des batteries, notamment aux basses températures. Pour augmenter la mouillabilité, certains auteurs préconisent l'utilisation de séparateurs greffés avec des monomères hydrophiles [121,122].

L'électrolyte doit mouiller parfaitement le séparateur et pénétrer facilement dans les pores par capillarité. Nous avons donc étudié la mouillabilité du Celgard par nos électrolytes en effectuant des mesures de tension superficielle et d'angle de contact.

Les tensions superficielles γ et les angles de contact statiques (θ_S) et à l'avancée (θ_A) sont reportés dans le tableau III-3. Les mesures de l'angle de contact à l'avancée permettent d'éliminer les problèmes d'hétérogénéité de surface et sont plus représentatifs de la pénétration du liquide dans les pores.

Tableau III-3 : Tension superficielle γ (mN/m) et angle de contact statique θ_S et à l'avancée θ_A (en °) sur Celgard à température ambiante. [a] C_{TEAFOS}=3,8.10^{-3} M, [a] C_{TEAFOS}=1.4.10^{-2} M, [c] C_{TEAFOS}=3,2.10^{-2} M, [d] C_{TEAFOS}=8,9.10^{-2} M.

	γ (mN.m^{-1})	θ_S (°)	θ_A (°)
EC/DMC $LiPF_6$ 1M	38,6	56,4	70,5
BL/EC x_{EC}=0,1 $LiBF_4$ 1M	44,9	68,0	74,0
BL/EC x_{EC}=0,5 $LiBF_4$ 1M	42,8	65,1	74,2
BL/EC x_{EC}=0,1 $LiBF_4$ 1M + TEAFOS [a]	38,4	67,8	73,8
BL/EC x_{EC}=0,1 $LiBF_4$ 1M + TEAFOS [b]	33,3	65,2	70,3
BL/EC x_{EC}=0,1 $LiBF_4$ 1M + TEAFOS [c]	32,3	61,3	65,9
BL/EC x_{EC}=0,1 $LiBF_4$ 1M + TEAFOS [d]	29,6	52,4	55,7

Le mélange électrolytique EC-DMC x_{EC}=0,5 $LiPF_6$ 1M nous sert de référence car cet électrolyte mouille suffisamment le Celgard pour pouvoir être utilisé dans les accumulateurs au lithium. En effet, avec cet électrolyte, la membrane mouillée devient translucide et l'angle de contact ainsi que la tension superficielle sont plus faibles qu'avec les électrolytes à base de

BL. Nous avons donc mesuré θ_S et θ_A pour les deux mélanges BL-EC x_{EC}=0,1 et x_{EC}=0,5 en utilisant $LiBF_4$ comme sel (le choix de $LiBF_4$ comme sel sera justifié par la suite).

La tension superficielle et les angles de contact des mélanges BL-EC x_{EC}=0.1 et x_{EC}=0.5 en présence de $LiBF_4$ 1M sont légèrement supérieures à celle du mélange de référence. Afin de diminuer la tension superficielle du liquide et ainsi améliorer la mouillabilité, nous avons ajouté aux électrolytes à base de BL, le perfluorooctanesulfonate de tetraéthylammonium (TEAFOS) qui est un tensioactif connu pour rendre la couche de passivation plus compacte et plus uniforme sur le lithium métal et ainsi améliorer le cyclage [123]. Les résultats du tableau III-3 montrent que l'ajout du tensioactif au mélange BL-EC ramène les valeurs de θ_S et de θ_A à celle du mélange de référence.

Nous avons également tracé la courbe représentant la tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration en tensioactif (figure III-12). Cette courbe ne possède pas de plateau ce qui montre que la formation de micelle n'a pas lieu dans ce milieu.

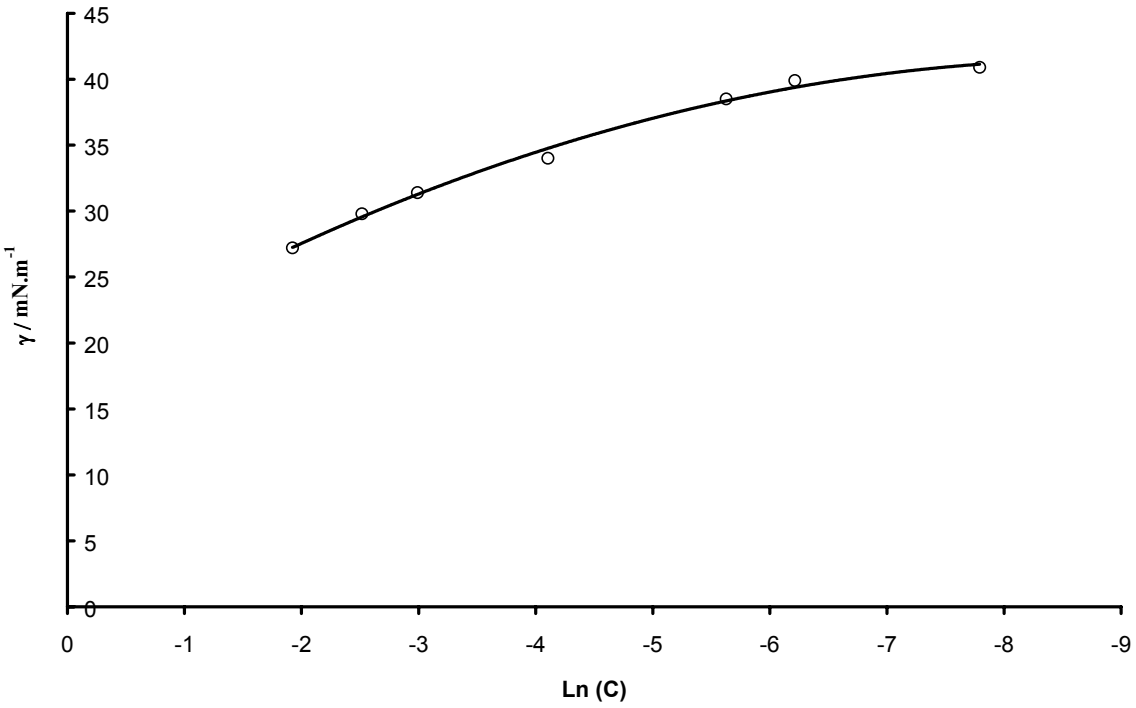


Figure III-12 : Évolution de la tension superficielle de BL-EC x_{EC}=0,1 $LiBF_4$ 1M en fonction du logarithme de la concentration en TEAFOS.

II. Étude électrochimique des mélanges BL-EC

1. Domaine d'électroactivité

Dans une pile ou un accumulateur, l'électrolyte doit être stable vis à vis des électrodes à leur potentiel de fonctionnement. Dans le cas des accumulateurs lithium-ion, l'électrolyte n'est généralement pas stable mais donne lieu à la formation d'une couche de passivation qui limite toute réduction ultérieure du solvant avant l'insertion du lithium. Le domaine d'électroactivité sera donc limité en réduction au dépôt du lithium (système Li/Li^+ qui est pris comme zéro de référence). Il suffit maintenant d'étudier l'oxydation du solvant pour connaître l'étendue du domaine d'électroactivité.

Dans un mélange de solvant, c'est le solvant qui a le plus faible potentiel d'oxydation qui limite le domaine d'électroactivité. Pour cette raison, nous avons choisi d'étudier le mélange BL-EC équimolaire x_{EC}=0,5. Le potentiel d'oxydation par rapport au lithium des deux électrolytes déterminé pour une densité de courant faible égale à 20 $\mu A.cm^{-2}$ est de 5,6 V pour l'électrolyte à base de $LiPF_6$ et de 5,8 V pour celui constitué de $LiBF_4$ (figure III-13).

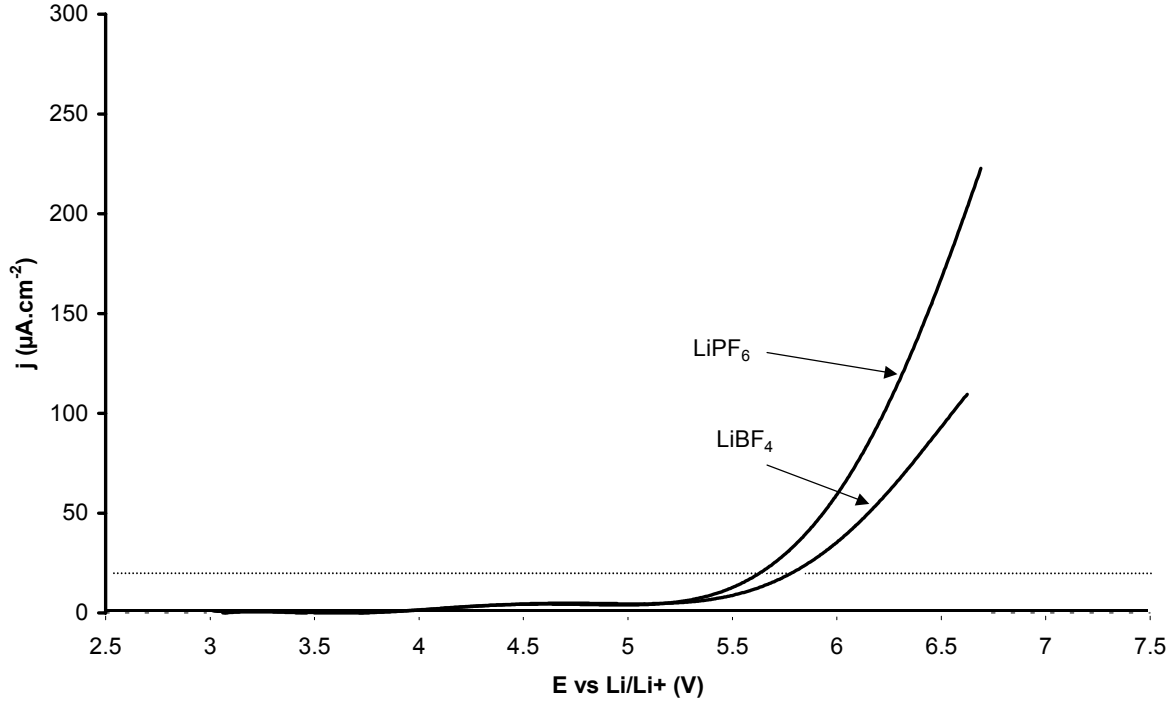


Figure III-13 : Voltamétrie linéaire à 5 mV/s sur électrode de platine à 1000 tr/min des électrolytes BL-EC x_{EC}=0,5 en présence de $LiPF_6$ et $LiBF_4$ à une concentration de 1M.

Ces électrolytes sont donc suffisamment stables pour être utilisés dans les batteries rechargeables au lithium. On peut noter que $LiBF_4$ possède un meilleur comportement en oxydation.

2. Cyclage d'une électrode de graphite

a) Influence de la nature du sel

Deux types de solvants sont disponibles commercialement. L'un fourni par *Aldrich* de pureté supérieure ou égale à 99,9% et l'autre par *Merck* de pureté supérieure ou égale à 99,99%. Nous avons choisi d'étudier l'influence de la nature du sel sur le cyclage avec le solvant de pureté la plus basse.

Nous avons effectué des cyclages sur électrode de graphite pour les électrolytes BL-EC x_{EC}=0,5 avec différents sels de lithium : l'hexafluorophosphate de lithium ($LiPF_6$), le tétrafluoroborate de lithium ($LiBF_4$), le perchlorate de lithium ($LiClO_4$), et l'hexafluoroarséniate de lithium ($LiAsF_6$). Nous avons pour cela utilisé des demi-piles de type *swagelok* constituées d'une électrode en graphite et d'une électrode en lithium (annexe 3). L'électrolyte a été imbibé dans du feutre en polypropylène (villédon®) sans séparateur en Celgard. Nous avons reporté sur la figure III-14, les cycles de charge et de décharge en mode galvanostatique à C/10 (charge et décharge en 10 heures) avec l'électrolyte à base de $LiAsF_6$. Des résultats identiques sont obtenus avec $LiClO_4$ et $LiPF_6$ contrairement à $LiBF_4$ qui permet des cycles de charge et de décharge.

Comme le montre la figure III-14 pour l'électrolyte constitué de $LiAsF_6$, il n'y a pas d'insertion de lithium dans le graphite, la résistance interne est élevée et augmente au cours des cycles. L'allure des courbes électrochimiques traduit soit une exfoliation du graphite [124] soit la formation d'une couche de passivation imperméable aux ions lithium [125].

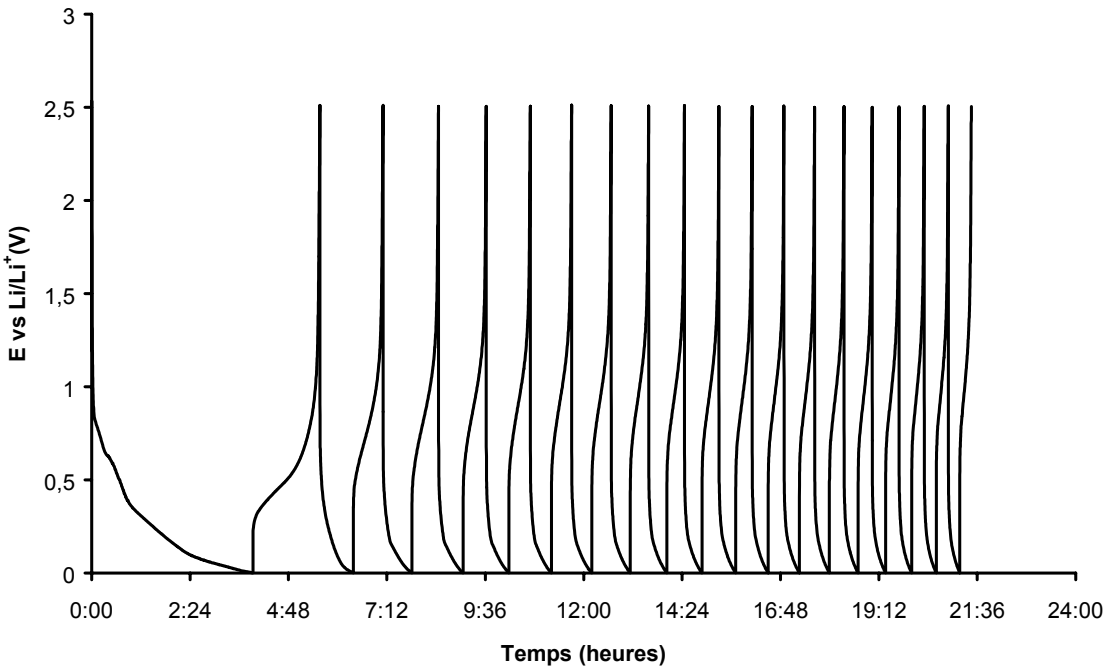


Figure III-14 : Cyclage galvanostatique à C/10 de BL-EC x_{EC}=0,5 en présence de $LiAsF_6$ 1M.

La diffraction des rayons X nous permet de vérifier qu'aucune exfoliation du graphite n'a lieu. La figure III-15 rassemble les spectres de XRD du graphite non passivé et du graphite passivé lors d'un cycle de charge et de décharge à C/10 avec les électrolytes BL-EC x_{EC}=0,5 en présence de $LiPF_6$, $LiBF_4$ et $LiClO_4$.

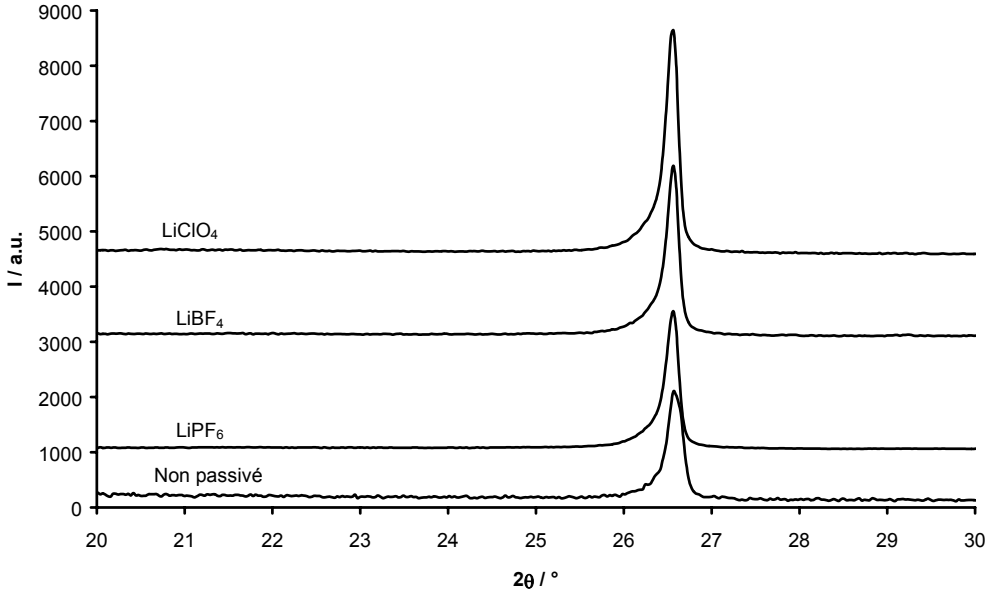


Figure III-15 : Spectres XRD du graphite non passivé, et passivé lors d'un cycle de charge et de décharge à C/10 par BL-EC x_{EC}=0,5 en présence de différents sels de lithium à une concentration de 1M.

La déconvolution de la raie du plan (001) du graphite non passivé et des graphites passivés montre l'existence de deux types de graphite présentant une maille différente. Nous avons reporté dans le tableau III-4, les distances inter-réticulaires des plans (001) du graphite passivé et du graphite non passivé.

Tableau III-4 : Distances inter-réticulaires du plan (001) du graphite non passivé et passivé par BL-EC x_{EC}=0,5 avec $LiClO_4$, $LiPF_6$ et $LiBF_4$.

	d(001) raie 1 (Å)	d(001) raie 2 (Å)
Non passivé	3,349	3,365
$LiClO_4$	3,353	3,372
$LiPF_6$	3,353	3,372
$LiBF_4$	3,353	3,376

L'analyse des spectres XRD montre qu'il n'y a pas de changement avant et après la couche de passivation En effet, les distances inter-réticulaires du graphite ne changent que de manière négligeable après passivation. Il n'y a donc pas destruction du graphite lors de la passivation.

Par la suite, la couche de passivation a été étudiée avec l'électrolyte BL-EC x_{EC}=0,5 en présence de $LiBF_4$ et de $LiPF_6$. La couche de passivation a été formée avec un courant de charge plus faible (charge en 20 heures) afin d'être sûr d'avoir une couche de passivation complètement formée. L'anion a une influence importante sur la morphologie de la couche de passivation (figure III-16).

Comme nous pouvons le voir sur la figure III-16-a, la couche de passivation formée avec l'électrolyte à base de $LiBF_4$ présente un grand nombre de noyaux de nucléation qui conduisent à la formation d'une couche compacte. Elle est probablement moins épaisse que celle obtenue à partir de l'électrolyte constitué de $LiPF_6$ car on distingue la forme des plaquettes de graphite. Au contraire, celle formée à partir de l'électrolyte constitué de $LiPF_6$ (figure III-16-b) présente un faible nombre de noyaux de nucléation ce qui conduit à une

couche moins compacte et présente un nappage sur la totalité du graphite. Ce nappage dissimule la forme des plaquettes.

(a) (b)

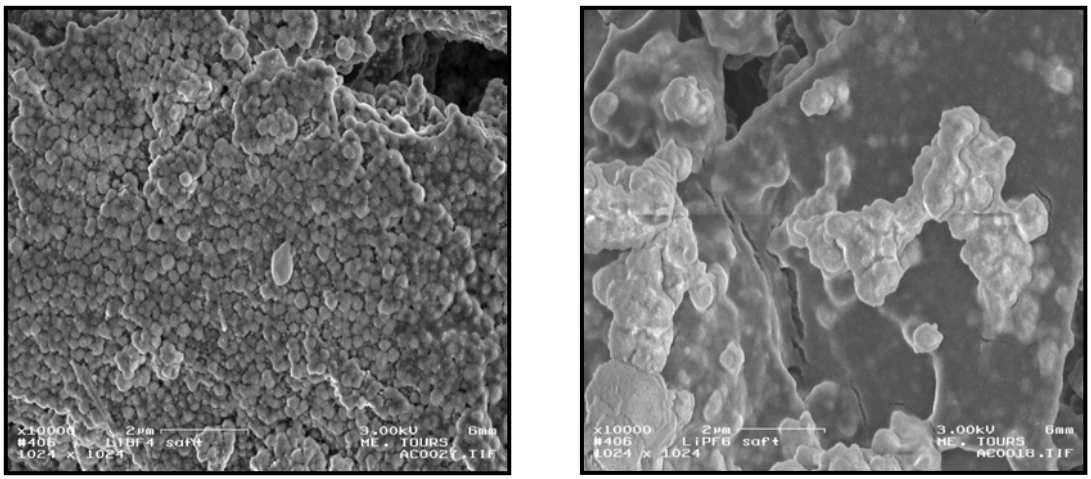


Figure III-16 : Clichés au microscope électronique à balayage de la couche de passivation obtenue lors d'un cycle de charge et de décharge à C/20 avec BL-EC x_{EC}=0,5 en présence de (a) $LiBF_4$ 1M (b) $LiPF_6$ 1M (grossis 10000x).

La figure III-17 présente les résultats des cyclages à C/20 sur graphite avec l'électrolyte BL-EC x_{EC}=0,5 en présence de $LiPF_6$ et de $LiBF_4$.

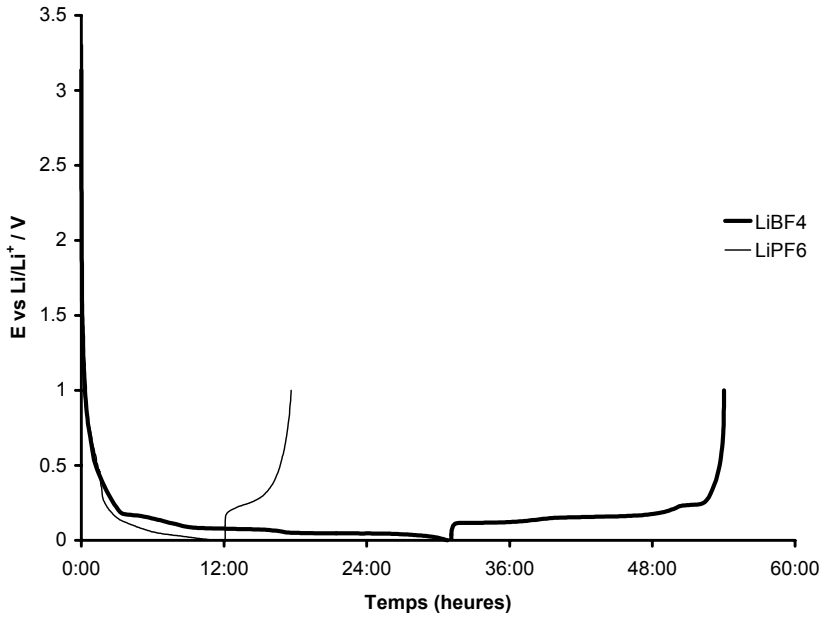


Figure III-17 : Cycle de charge et de décharge à C/20 sur graphite de BL-EC x_{EC}=0,5 en présence de $LiBF_4$ 1M et $LiPF_6$ 1M.

Cette figure montre clairement que seul $LiBF_4$ permet l'insertion du lithium dans le graphite. Le nappage observé au microscope électronique à balayage peut expliquer la résistance de la couche de passivation qui est étanche au passage des ions lithium [126].

L'impédance complexe est une technique qui permet d'étudier les phénomènes de transport aux interfaces et en particulier la résistance de la couche de passivation. Les spectres d'impédance complexe du graphite sont représentés sur la figure III-18 pour les différents sels utilisés dans le mélange BL-EC x_{EC}=0,5. Ces spectres ont été réalisés à circuit ouvert (noté OCV pour *"Open Circuit Voltage"*) et à un potentiel de 0,5 V par rapport au lithium qui correspond au potentiel de formation de la couche de passivation. La couche a été formée pour un régime de charge de C/20 (charge en 20 heures).

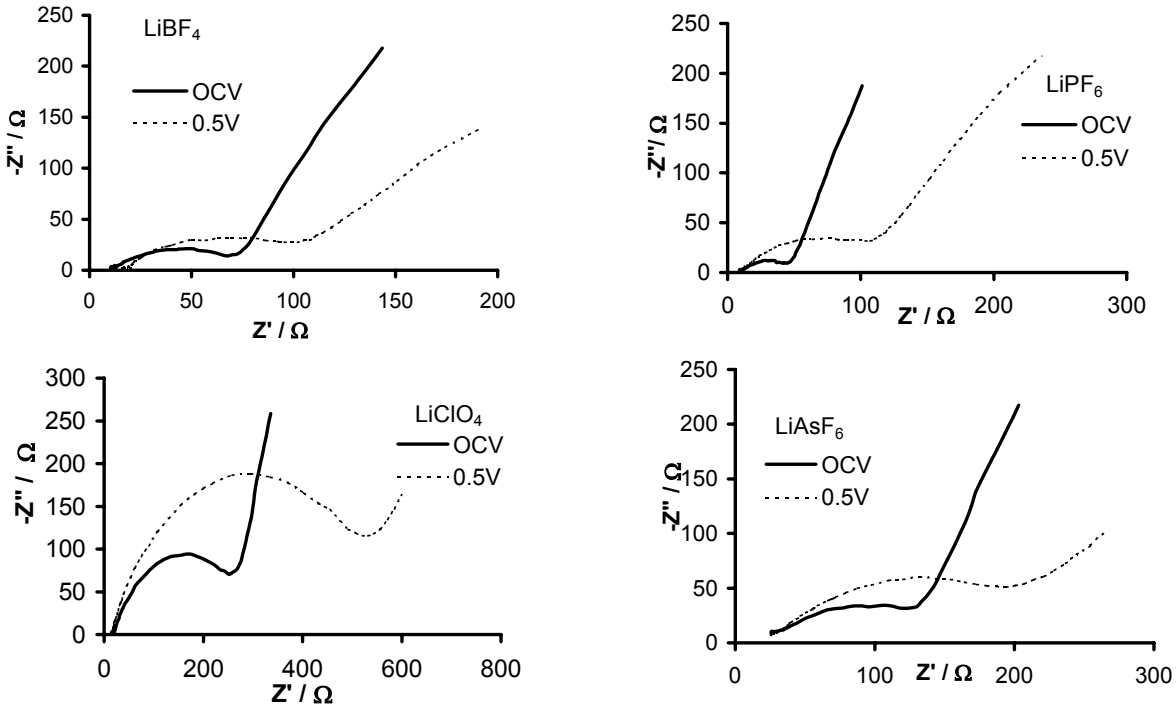


Figure III-18 : Spectres d'impédance complexe du graphite passivé dans BL-EC x_{EC}=0.5.

L'analyse des spectres nous a permis de calculer la résistance de la couche de passivation :

Tableau III-5 : Résistances (R en Ω.cm^{-2}) de la couche de passivation à l'OCV et à 0,5V par rapport au lithium pour différents électrolytes (BL-EC x_{EC}=0,5).

	$LiBF_4$	$LiPF_6$	$LiAsF_6$	$LiClO_4$
OCV	59,67	40,85	132,45	252,70
0,5 V	90,68	115,83	200,18	497,33

Comme attendu, la résistance interfaciale augmente après la formation de la couche de passivation. Nous pouvons remarquer que la résistance de la couche de passivation obtenue avec l'électrolyte à base de $LiBF_4$ est inférieure à celle obtenue avec l'électrolyte à base de $LiPF_6$. Ceci explique partiellement le comportement électrochimique observé lors des cyclages galvanostatiques. La résistance interne est due à une couche de passivation très résistante.

b) Effet de la pureté des solvants

Nous avons utilisé le même protocole que dans le paragraphe précédent (demi-piles de type *swagelok*) pour étudier l'influence de la pureté des solvants lors des cyclages. Les solvants provenant d'*Aldrich* ont été remplacés par des solvants ultra-purs provenant de chez *Merck* (gamme Selectipur®, "*Battery Grade"* de pureté supérieure ou égale à 99,99%). L'électrolyte obtenu à partir des solvants *Aldrich* est noté E_1 (pureté de 99,9%) tandis que l'électrolyte ultra-pur est noté E_2.

La figure III-19 montre un cliché au microscope électronique à balayage de la couche de passivation obtenue avec l'électrolyte ultra-pur (BL-EC x_{EC}=0,5 $LiBF_4$ 1M). La morphologie de cette couche de passivation est différente de celle obtenue avec l'électrolyte E_1 (figure III-16-a). En effet, la couche de passivation est très homogène. Les noyaux de nucléation ne sont plus apparents et la forme des plaquettes de graphite est toujours visible.

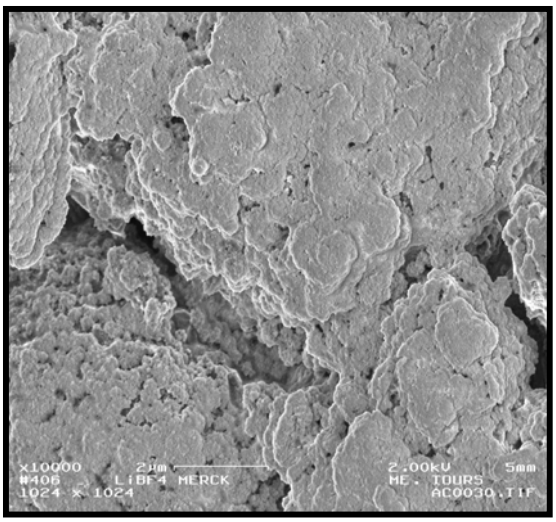


Figure III-19 : Cliché au microscope électronique à balayage de la couche de passivation obtenue avec l'électrolyte E_2 (grossi 10000x). BL-EC x_{EC}=0,5 $LiBF_4$ 1M.

Des essais en cyclage ont été réalisés avec les deux électrolytes E_1 et E_2 afin de voir si la différence de morphologie de la couche de passivation influence la cyclabilité. Sur la figure III-20, nous pouvons noter que la capacité irréversible au premier cycle qui est responsable de la formation de la couche de passivation est élevée mais chute au cours des cycles suivants.

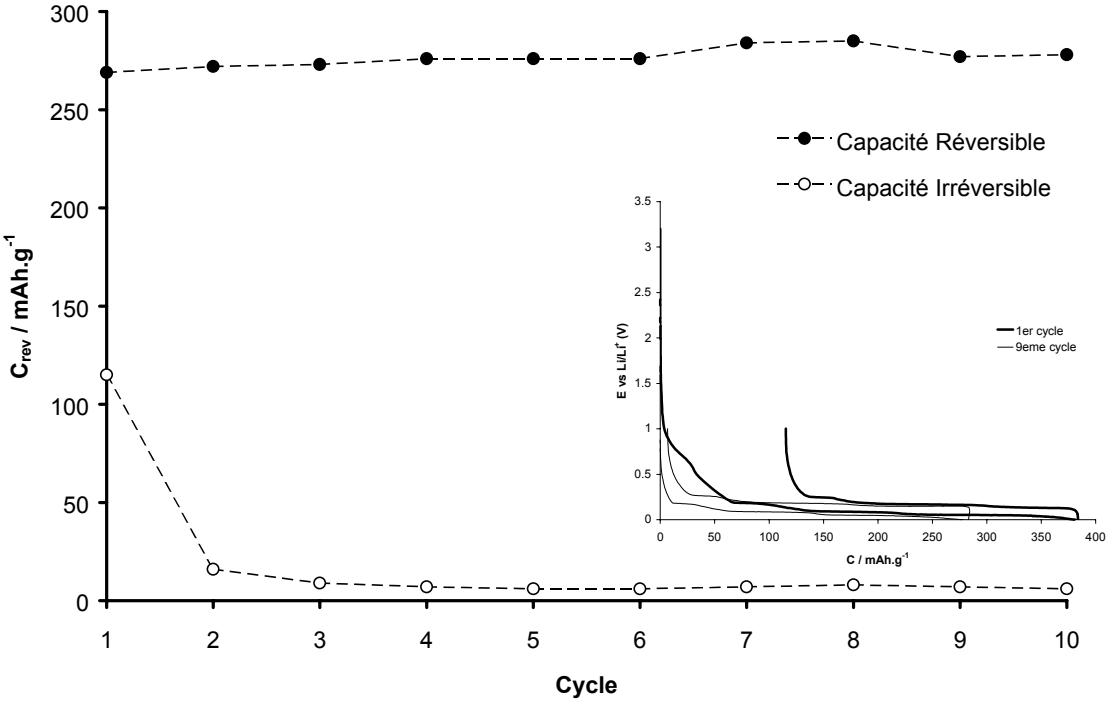


Figure III-20 : Evolution des capacités réversibles et irréversibles au cours des cycles en C/20 pour l'électrolyte E_1.

Les valeurs des capacités réversibles et des capacités irréversibles pour les électrolytes E_1 et E_2 sont rassemblées dans le tableau III-6.

Tableau III-6 : Evolution des capacités réversibles et irréversibles au cours des cycles en mode galvanostatique à C/20 pour les électrolytes E_1 (pureté de 99,9%) et E_2 (pureté>99,99%). σ représente l'écart-type.

	Electrolyte E_1		Electrolyte E_2	
Cycle	C_{rev}	C_{irr}	C_{rev}	C_{irr}
1	269	115	278	98
2	272	16	276	15
3	273	9	284	10
4	276	7	286	8
5	276	6	286	7
10	276	5	284	7
13	276	5	282	7
Moyenne ± σ	274±3	_	282±3	_

La différence de capacité réversible observée entre l'électrolyte E_1 et l'électrolyte E_2 est faible et peut-être due à l'incertitude sur la quantité de matière active utilisée (5% d'erreur) mais comme le résultat apparaît meilleur avec l'électrolyte E_2, nous étudierons par la suite l'électrolyte le plus pur.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'analyse de la couche de passivation par XPS et à sa composition selon l'anion utilisé et la pureté de l'électrolyte.

c) Analyse de la couche de passivation

La spectroscopie à rayonnement X, technique d'extrême surface (≈50Å), est un moyen d'investigation parmi les plus directs de la structure chimique et électronique des matériaux. Elle correspond à l'analyse des électrons émis par un échantillon soumis à un rayonnement X.

On distingue généralement les potentiels de liaison de valence (de 0 à 30 eV) et de cœur (de 30 à 1000 eV). L'intérêt de la détermination des énergies de liaison associées aux pics de cœur réside dans la sensibilité de ces paramètres à l'environnement des atomes. Les variations d'énergie de liaison ou de déplacement chimique peuvent s'interpréter sur la base des propriétés liées à l'état initial et sont fonction de la charge portée par l'atome considéré. Ainsi, l'analyse en haute résolution des potentiels d'ionisation de cœur, qui constitue le mode d'exploitation principal de la technique, fournit des informations sur les environnements chimiques des atomes à l'échelle locale, sur les transferts électroniques, les degrés d'oxydation…

Nous avons analysé par XPS la couche de passivation obtenue sur graphite avec les électrolytes E_1 et E_2 précédents ainsi qu'avec l'électrolyte contenant BL-EC x_{EC}=0,5 en présence de $LiPF_6$ 1M afin d'expliquer les différences observées en cyclage, en impédance complexe et en microscopie électronique. Dans ce travail, nous nous sommes essentiellement attachés à réaliser l'analyse des pics de cœur C_{1s}, O_{1s}, $F_{1s,}$ Li_{1s}, B_{1s} et P_{2p}. Afin d'explorer la couche de passivation en profondeur, nous avons effectué des décapages à l'intérieur de la chambre d'analyse à l'aide d'un canon à ions Ar^+. Les vitesses d'abrasion dans ces conditions opératoires varient de 0,6 à 5 nm/mn en fonction de la dureté du matériau.

Nous allons exposer successivement l'étude par XPS de la couche de passivation obtenue avec les trois électrolytes.

- **Electrolyte BL-EC x_{EC}=0,5 en présence de $LiPF_6$ 1M (pureté 99,9%) :**

  - **Avant décapage**

Comme nous l'observons dans le tableau III-7, au niveau du pic C_{1s} à côté de la composante principale à 284,5 eV caractéristique de liaisons C-C (type carbone graphitique), deux autres composantes sont identifiables : celle à 286,5 eV est attribuable à des fonctions de type C-O-C ou C-OH et celle à 288,9 eV à des fonctions semi-carbonate (RCO_3Li).

Tableau III-7 : Énergies de liaisons et pourcentages atomiques des composés de la couche de passivation obtenue avec BL-EC x_{EC}=0,5 $LiPF_6$ 1M (pureté 99,9%) avant décapage. Entre cochet : pourcentage atomique total.

Pics	Énergies de liaisons et pourcentages atomiques		
C_{1s}	284,5	24 %	[36 %]
	286,5	5 %	
	288,9	7 %	
O_{1s}	531,9	5 %	[22 %]
Li_{1s}	55,5		[28 %]
F_{1s}	685,3	7 %	[12 %]
	687,4	5 %	
P_{2p}	133,5-134,7		[2 %]
	136,7-137,8		

Le pic O_{1s} est large et assez difficile à exploiter. Cependant la position de son maximum vers 531,9 eV est cohérente avec les fonctions identifiées au niveau du carbone (fonction éther, alcool et semi-carbonates).

Le pic P_{2p} recouvre lui aussi deux composantes sous la forme de deux doublets : celui à 133,5 – 134,7 eV peut-être associé à des environnements oxygénés du phosphore (probablement des espèces Li_xPO_y) et celui à 136,7 – 137,8 eV à des environnements fluorés du phosphore (probablement des espèces Li_xPF_y).

Nous pouvons voir sur la figure III-21 que le pic F_{1s} présente deux composantes bien distinctes à 685,3 eV et 687,4 eV. On peut les associer pour la première à LiF et pour la seconde à des espèces de type Li_xPF_y.

Le pic Li_{1s} est centré à 55,6 eV ; ce pic peut en fait recouvrir deux composantes l'une caractéristique de LiF (~ 56 eV) et l'autre vers 55,3 eV attribuable à des espèces de type $ROCO_2Li$.

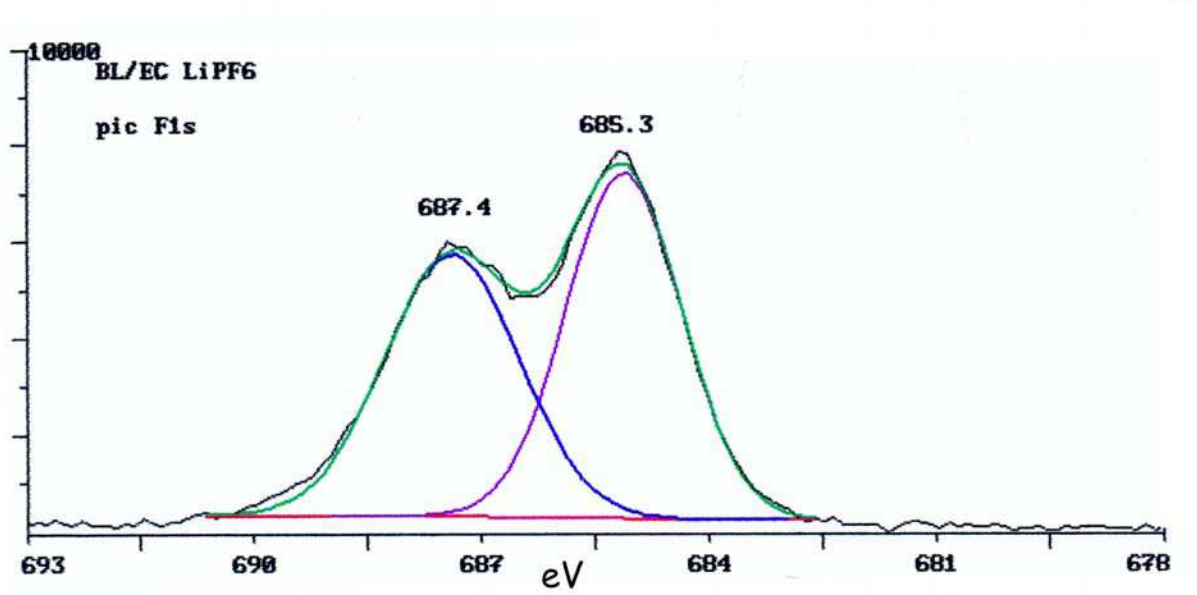


Figure III-21 : Analyse XPS du pic F_{1s} de la couche passivation obtenue avec BL-EC x_{EC}=0,5 en présence de $LiPF_6$ 1M.

Cette analyse avant décapage met en évidence à la fois la présence d'espèces issues de la réduction du solvant de type $ROCO_2Li$, ainsi que d'autres espèces issues de réactions plus complexes (LiF, Li_xPO_y et Li_xPF_y). Ces résultats sont en accord avec ceux reportés par *Aurbach* concernant l'analyse de la couche de passivation sur du lithium métal avec l'électrolyte EC-DMC en présence de $LiPF_6$ [125]. Il faut cependant noter que sur la base de ces seuls résultats, il est difficile de conclure de façon précise quant à l'origine de la composante à 286,5 eV au niveau du pic C_{1s}.

- Après décapage

Comme nous pouvons le voir dans le tableau III-8, les spectres après décapage révèlent de façon continue l'augmentation de la teneur en carbone graphitique, la disparition dès 5 mn de décapage des semi-carbonates, et la diminution des espèces Li_xPF_y. Seul le LiF reste présent sur toute l'épaisseur de la SEI.

Tableau III-8 : Énergies de liaisons et pourcentages atomiques des composés de la couche de passivation obtenue avec BL-EC x_{EC}=0,5 $LiPF_6$ 1M (pureté 99,9%) après décapage. Entre cochet : pourcentage atomique total.

Pics	Après décapage de 5 mn		Après décapage de 20 mn		Après décapage de 40 mn	
C_{1s}	284,3	[57 %]	284,3	[72 %]	284,2	[77 %]
O_{1s}	532,1	[9 %]	532,2	[6 %]	532,0	[5 %]
Li_{1s}	56,2	[22 %]	56,2	[15 %]	56,2	[12 %]
F_{1s}	685,6 9 % [10 %] 687,3 1 %		685,5	[6 %]	685,6	[5 %]
P_{2p}	133,5-134,7 [2%] 136,7-137,8			[1%]		[1%]

Ces résultats sont en accord avec le modèle SEI ("*Solid Electrolyte Interface*") constitué d'une couche minérale en surface du carbone (LiF) et d'une couche organominérale complexe.

- **Electrolyte (E_1) BL-EC x_{EC}=0,5 en présence de $LiBF_4$ 1M (pureté<99,9%) :**

Contrairement aux données précédentes qui sont apparues reproductibles, des résultats différents ont été obtenus lors des divers essais réalisés avec l'électrolyte E_1. Ces différences peuvent être liées à la présence d'une impureté dont la concentration est variable d'un échantillon à l'autre. La tendance générale qui a pu être dégagée correspond à la présence en surface d'une quantité prépondérante de LiF, les autres éléments caractérisés (C, O, B) n'intervenant que dans des proportions beaucoup plus faibles. Ces tendances se maintiennent même après 40 mn de décapage et sont similaires à celles reportées par *Kanamura* pour un électrolyte composé de γ-butyrolactone et de $LiPF_6$ [126].

Avant décapage :

C : 15 % F : 30 % Li : 48 %

O : 6 % B : 1 %

Après 40 mn de décapage :

C : 6 % F : 32 % Li : 58 %

O : 3 %

B : 1 %

- **Electrolyte E_2 ultra-pur BL-EC x_{EC}=0,5 en présence de $LiBF_4$ 1M :**

  - **Avant décapage**

Le tableau III-9 rassemble les résultats obtenus en XPS avant décapage de la couche de passivation.

Tableau III-9 : Énergies de liaisons et pourcentages atomiques des composés de la couche de passivation obtenue avec BL-EC x_{EC}=0,5 $LiBF_4$ 1M (pureté 99,99%) avant décapage. Entre cochet : pourcentage atomique total.

Pics	Énergies de liaisons et pourcentages atomiques		
C_{1s}	284,5	22 %	[38 %]
	286,4	7 %	
	289,3	9 %	
O_{1s}	532,2		[26 %]
Li_{1s}	56		[23 %]
F_{1s}	685,4	3 %	[10 %]
	687,2	7 %	
B_{1s}	193	1 %	[3 %]
	195,5	2 %	

Les mêmes espèces que précédemment sont identifiées au niveau du pic C_{1s} avec toutefois une proportion plus importante des composantes associées à des environnements oxygénés du carbone : 286,4 eV et 289,3 eV (figure III-22).

Il convient de remarquer la position énergétique un peu plus élevée de cette dernière composante (289,3 eV) par rapport au cas précédent (288,9 eV) ; ceci pourrait révéler la présence d'une petite quantité de Li_2CO_3 (sur le spectromètre utilisé, l'analyse de Li_2CO_3 correspond à un pic C1s à 289,7 eV).

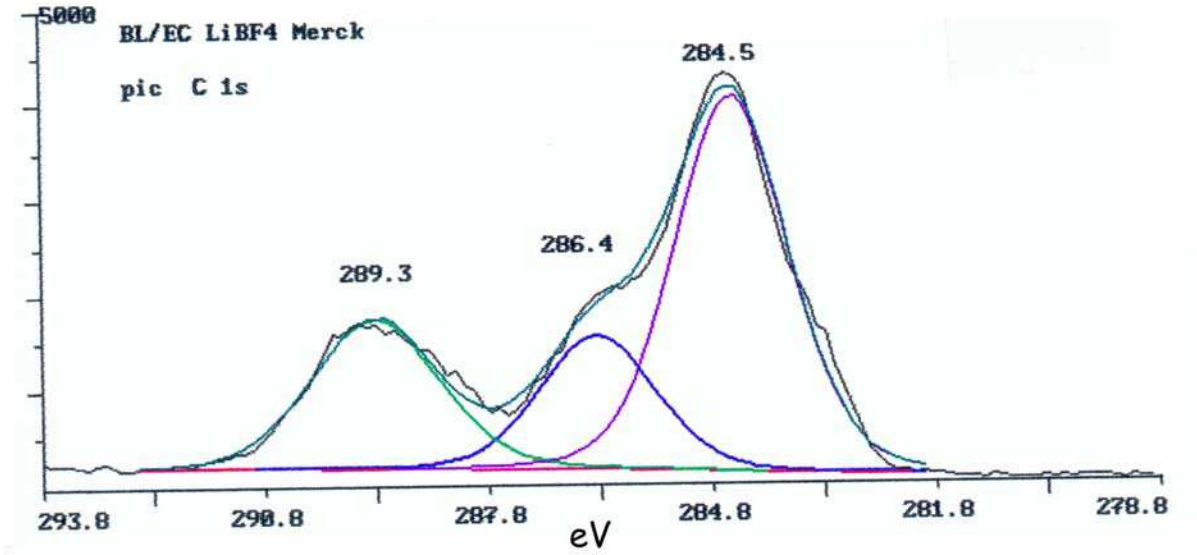


Figure III-22 : Analyse XPS du pic C_{1s} de la couche passivation obtenue avec BL-EC x_{EC}=0,5 en présence de $LiBF_4$ 1M (E_2).

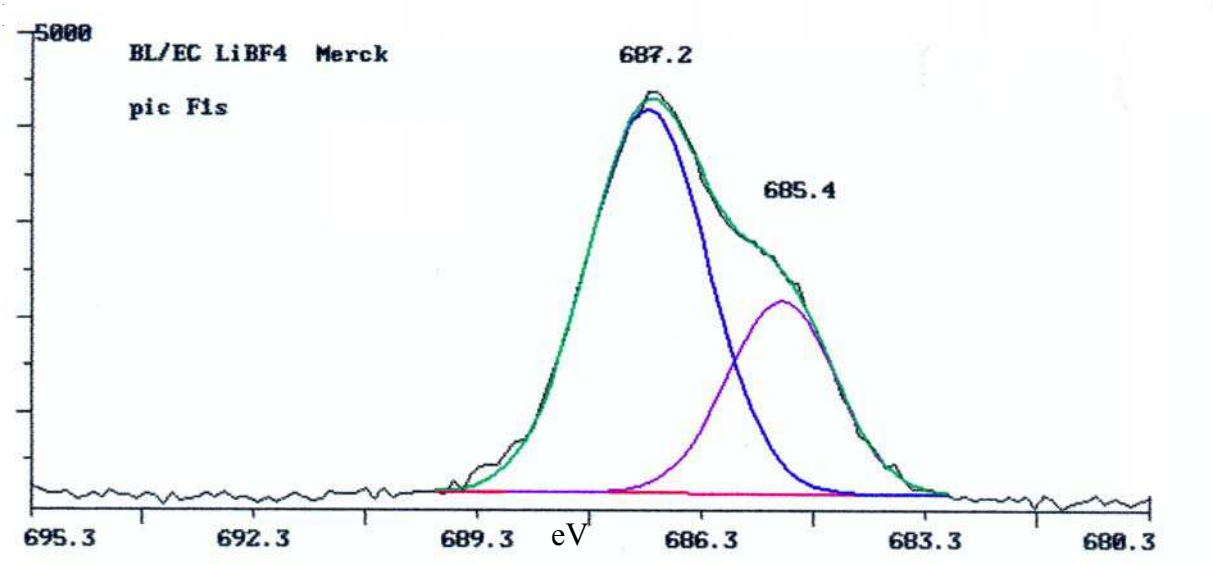


Figure III-23 : Analyse XPS du pic F_{1s} de la couche passivation obtenue avec BL-EC x_{EC}=0,5 en présence de $LiBF_4$ 1M (E_2).

Si l'on observe comme précédemment une composante à 685,4 eV attribuable à LiF et une autre composante à 687,2 eV correspondant à des espèces de type Li_xBF_y les proportions relatives sont inversées (moins de LiF).

Le pic B_{1s} fait également apparaître clairement deux composantes : celle vers 193 eV est associée à des environnements oxygénés du bore (type Li_xBO_y) alors que celle vers 195,5 eV peut être attribuée à des espèces Li_xBF_y.

Cette analyse avant décapage met en évidence comme précédemment des espèces issues de la réduction du solvant et du sel. Quelques différences sont cependant observées comme la présence d'une petite quantité de Li_2CO_3 et des proportions différentes pour les espèces LiF et Li_xBF_y.

- Après décapage

Contrairement au cas précédent après 5 mn de décapage on observe toujours au niveau du pic C_{1s} les composantes vers 286,5 eV et 290 eV (tableau III-10). Les espèces issues de la réduction du solvant interviendraient donc sur une épaisseur un peu plus importante.

Après 40 mn de décapage on note 58 % de carbone graphitique pour l'échantillon dont la couche de passivation a été formée avec l'électrolyte à base de $LiBF_4$ alors que 77 % de carbone graphitique était observé avec celui constitué de $LiPF_6$. Par ailleurs, LiF n'apparaît seul qu'après 40 mn de décapage. On remarque également une inversion des proportions au niveau des composantes des pics F_{1s} et B_{1s}.

Ces résultats montrent que la couche de passivation obtenue avec $LiPF_6$ est beaucoup plus irrégulière, donc moins compacte, que celle obtenue avec $LiBF_4$. L'apparition d'une grande quantité de carbone graphitique est en accord avec une couche de passivation moins homogène.

Tableau III-10 : Énergies de liaisons et pourcentages atomiques des composés de la couche de passivation obtenue avec BL-EC x_{EC}=0,5 $LiBF_4$ 1M (pureté 99,99%) après décapage. Entre cochet : pourcentage atomique total.

Pics	Après décapage de 5 mn			Après décapage de 20 mn			Après décapage de 40 mn	
C_{1s}	284,5 286,9 290	35 % 5 % 4 %	[44 %]	284,3		[50 %]	284,3	[58 %]
O_{1s}	532,5		[13,5 %]	532,6		[12 %]	532,6	[9 %]
Li_{1s}	56,3		[25 %]	56,3		[23 %]	56,3	[20 %]
F_{1s}	685,6 687,3	11 % 3 %	[14 %]	685,6 687,2	10 % 2 %	[12 %]	685,8	[11 %]
B_{1s}	193 195,7	3 % 0,5 %	[3,5 %]	193		[3 %]	193	[3 %]

Les résultats obtenus par XPS confirment les observations faites en électrochimie, en microscopie électronique et en impédance complexe. Des différences importantes sont observées selon la nature du sel. Contrairement à la couche de passivation obtenue avec $LiPF_6$, les produits de réduction des solvants sont présents sur toute l'épaisseur de la couche de passivation avec l'électrolyte composé de $LiBF_4$. Dans les deux cas, la présence de LiF a été mise en évidence sur toute l'épaisseur du film passivant.

Des différences sont également observées selon la pureté des solvants. Avec l'électrolyte E_1 de pureté inférieure à 99,9%, LiF est présent en surface et en profondeur en proportion importante par rapport aux composés constitués de carbone, d'oxygène et de bore. Avec l'électrolyte ultra-pur E_2, la proportion de LiF est plus faible qu'avec l'électrolyte précédent mais LiF est aussi présent sur toute la couche de passivation. La formation de LiF peut être due en partie à une réaction de l'impureté. Les produits de réduction des solvants

sont présents en proportion importante et il semble qu'une petite quantité de Li_2CO_3 ait été détectée.

3. Performances en cyclage

Dorénavant, nous utiliserons des solvants (BL et EC) et du tétrafluoroborate de lithium de qualité *Battery Grade*. Nous avons étudié la cyclabilité sur graphite et sur $LiCoO_2$ de deux électrolytes à base de $LiBF_4$ à une concentration de 1M contenant une fraction molaire en EC respectivement égale à 0,1 et 0,5. L'électrolyte BL-EC x_{EC}=0,1 est le plus intéressant car la présence de l'eutectique le rend plus stable thermiquement. Nous avons également étudié la cyclabilité dans les demi-piles *swagelok* du mélange EC-DMC $LiPF_6$ 1M qui nous servira de référence. Nous n'avons pas utilisé de séparateur en Celgard mais du feutre Villédon® imbibé d'électrolyte afin d'éviter d'éventuels problèmes de mouillabilité.

a) Cyclage sur graphite

Nous avons étudié pour les électrolytes BL-EC x_{EC}=0,1 et x_{EC}=0,5 + $LiBF_4$ (1M), l'évolution des capacités réversibles et irréversibles sur graphite à 25 et 60°C pour un régime de charge et de décharge de 20 heures.

Les capacités réversibles et irréversibles à 25°C des mélanges BL-EC et EC-DMC sont semblables au cours des cycles, mis à part un léger fadding de 5% au $10^{ème}$ cycle pour BL-EC x_{EC}=0,1 (tableau III-11). Nous pouvons remarquer que la capacité irréversible au premier cycle des mélanges BL-EC est deux fois supérieure à celle du mélange EC-DMC ce qui traduit une passivation du graphite plus importante avec les électrolytes BL-EC.

Tableau III-11 : Évolution des capacités réversibles et irréversibles (mAh/g) au cours des cycles en C/20 pour les électrolytes BL-EC x_{EC}=0,1 et x_{EC}=0,5 en présence de $LiBF_4$ et pour l'électrolyte commercial EC-DMC à 25°C.

	BL-EC x_{EC}=0,1		BL-EC x_{EC}=0,5		EC-DMC x_{EC}=0,5	
Cycle	C_{rev}	C_{irr}	C_{rev}	C_{irr}	C_{rev}	C_{irr}
1	282	102	278	98	280	54
2	293	14	276	15	284	4
3	284	6	284	10	284	4
4	271	4	286	8	285	3
5	269	3	286	7	284	2
10	270	5	284	7	_	_
15	_	_	283	8	_	_

Les résultats reportés dans le tableau III-12 montrent que la couche de passivation est stable à 60°C et l'évolution de la capacité irréversible au cours des cycles est la même qu'à 25 °C. Si on compare les capacités réversibles moyennes obtenues à 60°C avec BL-EC à celles obtenues avec EC-DMC, on s'aperçoit que la perte de capacité est faible (5%).

Tableau III-12 : Évolution des capacités réversibles et irréversibles (mAh/g) au cours des cycles en C/20 pour les électrolytes BL-EC x_{EC}=0.1 et en présence de $LiBF_4$ et pour l'électrolyte commercial EC-DMC à 60°C. σ : écart-type.

	BL-EC x_{EC}=0.1		EC-DMC x_{EC}=0.5	
Cycle	C_{rev}	C_{irr}	C_{rev}	C_{irr}
1	269	81	277	91
2	273	12	288	8
3	271	7	289	6
4	271	4	291	5
5	272	3	288	5
15	274	4	_	_
Moyenne±σ	272±2	_	287±5	

Cette étude montre que la couche de passivation formée à 60°C est stable dans notre électrolyte BL-EC x_{EC}=0,1.

b) Cyclage sur $LiCoO_2$

La réponse en cyclage en C/15 des électrolytes à base de BL (x_{EC}=0,1 et x_{EC}=0,5) a été étudiée sur l'électrode positive $LiCoO_2$ à 25°C. La figure III-24 montre l'évolution de la capacité réversible de la cathode en présence de l'électrolyte BL-EC x_{EC}=0,1 + $LiBF_4$ (1M).

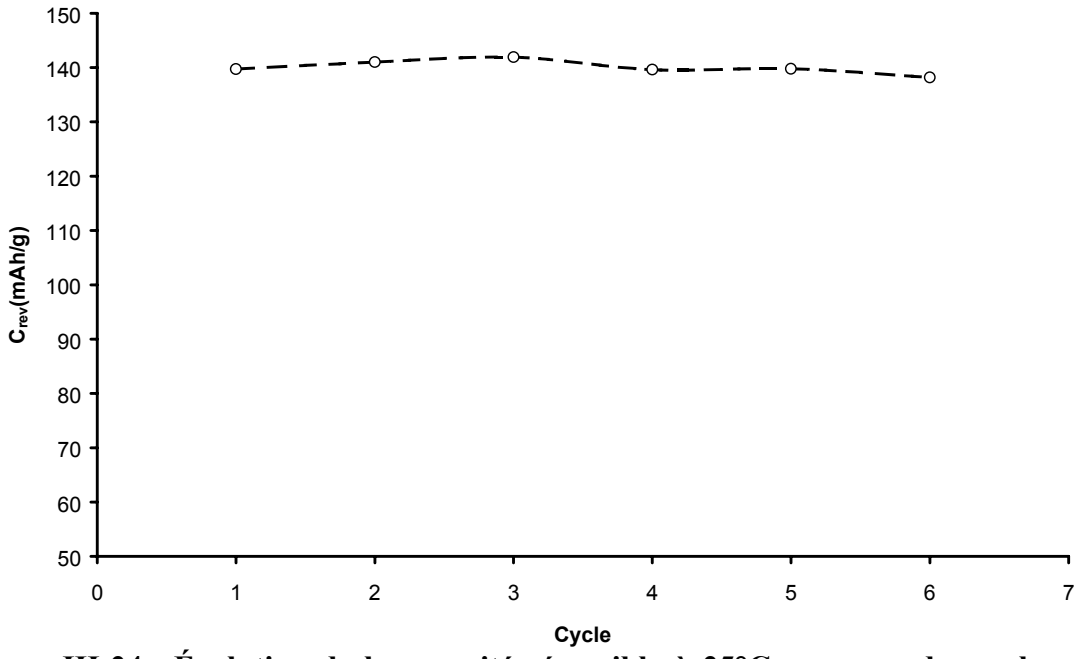


Figure III-24 : Évolution de la capacité réversible à 25°C au cours des cycles pour le mélange BL-EC x_{EC}=0,1 $LiBF_4$ 1M (C/15).

Le comportement en cyclage des électrolytes est satisfaisant sur cathode à 25°C car la capacité réversible est stable au cours des cycles.

c) Tests en puissance sur graphite

Les accumulateurs rechargeables au lithium doivent être capables de fournir de la puissance sans perte de capacité pour des régimes de décharge rapide mais le régime de charge peut être lent.

Nous avons effectué des tests en puissance à 25°C avec ces deux électrolytes à base de BL. Pour réaliser ces tests en puissance, nous avons effectué successivement deux ou trois charges à vitesse lente (C/15) séparées par une décharge à régime plus rapide (C/5 ou C/2) (tableau III-13).

Tableau III-13 : Capacités réversibles lors des tests en puissance à 25°C pour les électrolytes BL-EC x_{EC}=0,1 et x_{EC}=0,5 en présence de $LiBF_4$ 1M. Le régime de charge est fixé à C/15.

Décharge	C/15	C/15	C/5	C/15	C/15	C/15	C/2	C/15
x_{EC}=0.1	270	266	274	288	283	283	282	287
x_{EC}=0.5	278	275	250	244	232	225	227	243

Les tests en puissance montrent que l'électrolyte BL-EC x_{EC}=0,1 est plus apte que le mélange BL-EC x_{EC}=0,5 à subir des décharges rapides. Cependant, le comportement des deux électrolytes lors des tests en puissance est satisfaisant puisque la capacité réversible reste stable même à des régimes de décharge rapides.

L'étude sur les demi-piles C/Li et $LiCoO_2$/Li nous a montré que l'électrolyte BL-EC x_{EC}=0,1 $LiBF_4$ 1M possède un comportement satisfaisant en cyclage aussi bien à 25°C qu'à 60°C. Nous allons maintenant étudier cet électrolyte en pile complète.

III. Étude de l'électrolyte optimisé

Nous avons vu dans le paragraphe I-3 que l'électrolyte de BL-EC mouille moins bien le Celgard que l'électrolyte commercial EC-DMC ce qui est la cause d'un mauvais fonctionnement en pile complète. L'ajout du tensioactif (TEAFOS) nous a permis de faire cycler la pile complète. Dans cette partie, nous avons étudié l'électrolyte optimisé qui se compose de BL, de EC et de tétrafluoroborate de lithium à une concentration de 1M auquel nous avons ajouté du tensioactif TEAFOS à une concentration de 0,014 M. La BL, l'EC et le tétrafluoroborate de lithium utilisés dans cette partie sont de qualité *Battery Grade*.

1. Étude en demi-pile

a) Cyclage sur $LiCoO_2$

De la même façon, des cycles de charge et de décharge à 25°C et à 60°C ont été effectués en C/20 sur $LiCoO_2$. La figure III-26 représente l'évolution de la capacité réversible au cours des cycles de charge et de décharge.

L'ajout de TEAFOS ne change pas le comportement de l'électrolyte en cyclage sur $LiCoO_2$ aussi bien à 25°C qu'à 60°C. Au cour des cycles, les capacités réversibles restent stables et ne présentent pas de différence significative entre les deux températures.

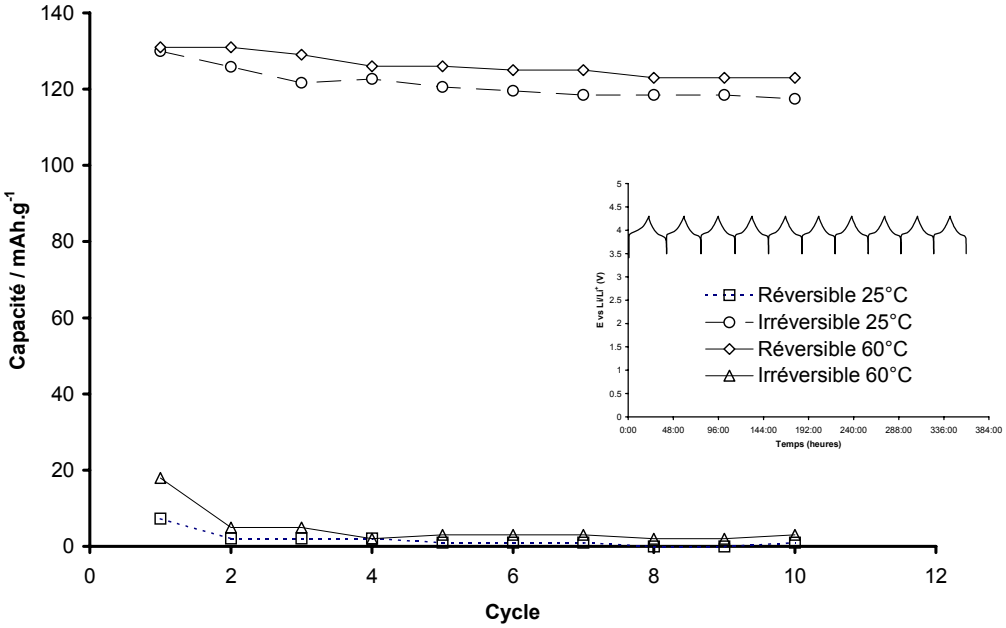


Figure III-26 : Capacités réversibles et capacités irréversibles sur $LiCoO_2$ à C/20 avec BL-EC+TEAFOS au cours des cycles à 25 et 60°C. La concentration en TEAFOS est de 0,014 M.

b) Cyclabilité sur graphite

Nous avons effectué des cycles de charge et de décharge à 25°C et à 60°C du mélange BL-EC+TEAFOS sur électrode de graphite en régime C/20 (figure III-25). Nous avons mesuré dans chaque cas les capacités réversibles et les capacités irréversibles.

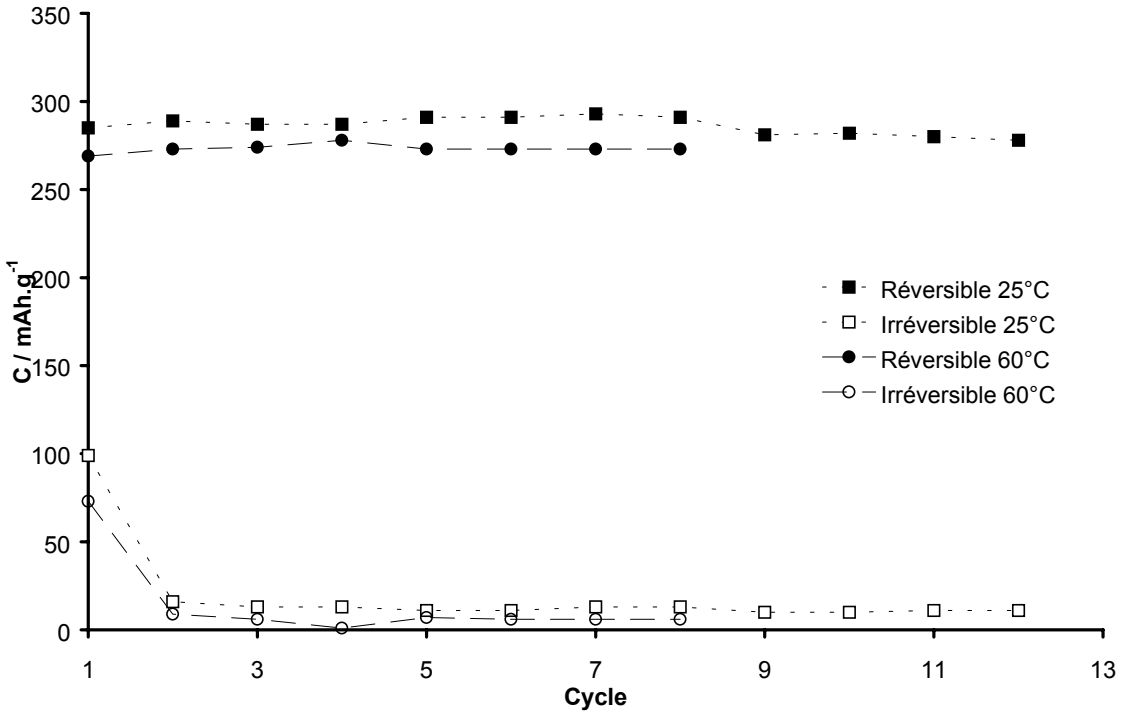


Figure III-25 : Capacités réversibles et irréversibles sur graphite à 25°C et 60°C en fonction des cycles de charge et de décharge en régime C/20 pour BL-EC+TEAFOS (0,014 M).

L'ajout de TEAFOS ne modifie pas la cyclabilité sur l'électrode de graphite de l'électrolyte BL-EC en présence de $LiBF_4$ aussi bien à 25°C qu'à 60°C. Les capacités irréversibles sont très faibles. Les capacités réversibles obtenues à 25 et 60°C sont similaires car la différence observée reste de l'ordre de grandeur de l'incertitude sur la quantité de matière active utilisée.

2. Étude en pile complète

Pour le cyclage en pile complète, nous avons utilisé des piles de type *swagelok* constituées d'une électrode en graphite et d'une électrode en $LiCoO_2$ (figure III-26). Du Villédon® a été imbibé avec l'électrolyte. Un séparateur en Celgard a été utilisé pour se rapprocher des conditions d'utilisation des accumulateurs commerciaux. Pour la pile complète, les capacités réversibles et irréversibles sont calculées par rapport à la masse de graphite présent dans l'anode. La quantité de $LiCoO_2$ à la cathode est deux fois supérieure à la

quantité de graphite à l'anode. La capacité pratique de la cathode est de 140 $mAh.g^{-1}$ de $LiCoO_2$ ce qui correspond à 280 $mAh.g^{-1}$ de graphite.

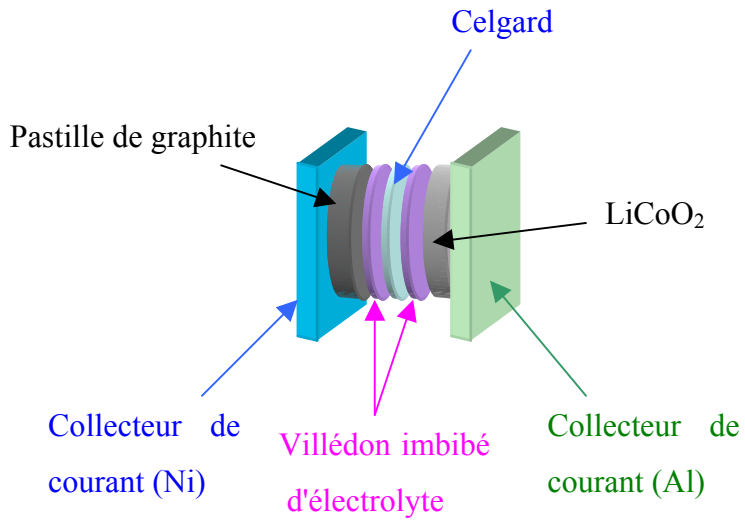


Figure III-26 : Schéma d'une pile complète C/$LiCoO_2$.

a) Influence du TEAFOS sur la cyclabilité

La figure III-27 représente l'évolution de la capacité réversible et de la capacité irréversible au cours des cycles de charge et de décharge pour l'électrolyte BL-EC+TEAFOS à 25°C en pile complète (C/$LiCoO_2$).

La capacité réversible se stabilise à partir du 3ème cycle à 200 $mAh.g^{-1}$ ce qui est nettement inférieure à la capacité attendue à partir de l'étude effectuée en demi-pile (280 $mAh.g^{-1}$). Les valeurs de *cut-off* choisies sont 3,2 et 4,2 V. La différence observée peut être due à l'existence de la chute ohmique à l'intérieur de la pile qui ne permet pas une charge complète au régime étudié et avec les valeurs de *cut-off* choisies.

Le comportement de l'électrolyte contenant une concentration en TEAFOS de 0,014 M au cours des cycles est satisfaisant car la capacité réversible reste constante. Par la suite, nous étudierons l'électrolyte contenant 0,014M de TEAFOS car il donne de meilleurs résultats que celui contenant 0,032 M de TEAFOS.

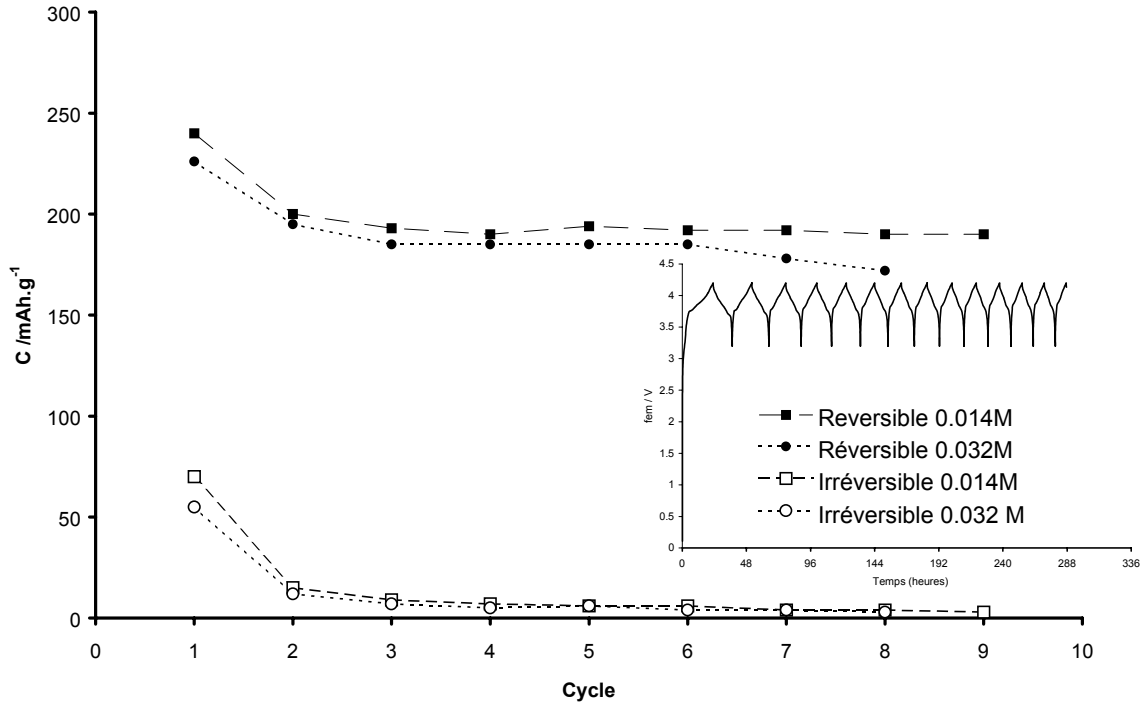


Figure III-27 : Évolution de la capacité réversible et irréversible au cours des cycles de charge et de décharge à 25°C avec l'électrolyte BL/EC + TEAFOS sur pile complète C/$LiCoO_2$ pour une concentration en TEAFOS de 0,014 M et 0,032 M.

b) Cyclabilité aux basses températures

Nous nous sommes intéressés au comportement en cyclage de notre électrolyte à des températures inférieures à l'ambiante et jusqu'à -15°C. Récemment [127], le cyclage à 25°C, 0°C et -4°C sur graphite en demi-pile (contre électrode au lithium) a été testé pour différent mélange ternaire de fluoroesters, de EC et de DEC en présence de $LiClO_4$. Il s'est avéré que le comportement de ces électrolytes est similaire à 0 et -4°C à celui du mélange EC/DEC avec $LiPF_6$.

Nous avons effectué des cycles de charge et de décharge de l'électrolyte BL-EC+TEAFOS à -10°C à un régime de charge et de décharge de C/20 (figure III-28).

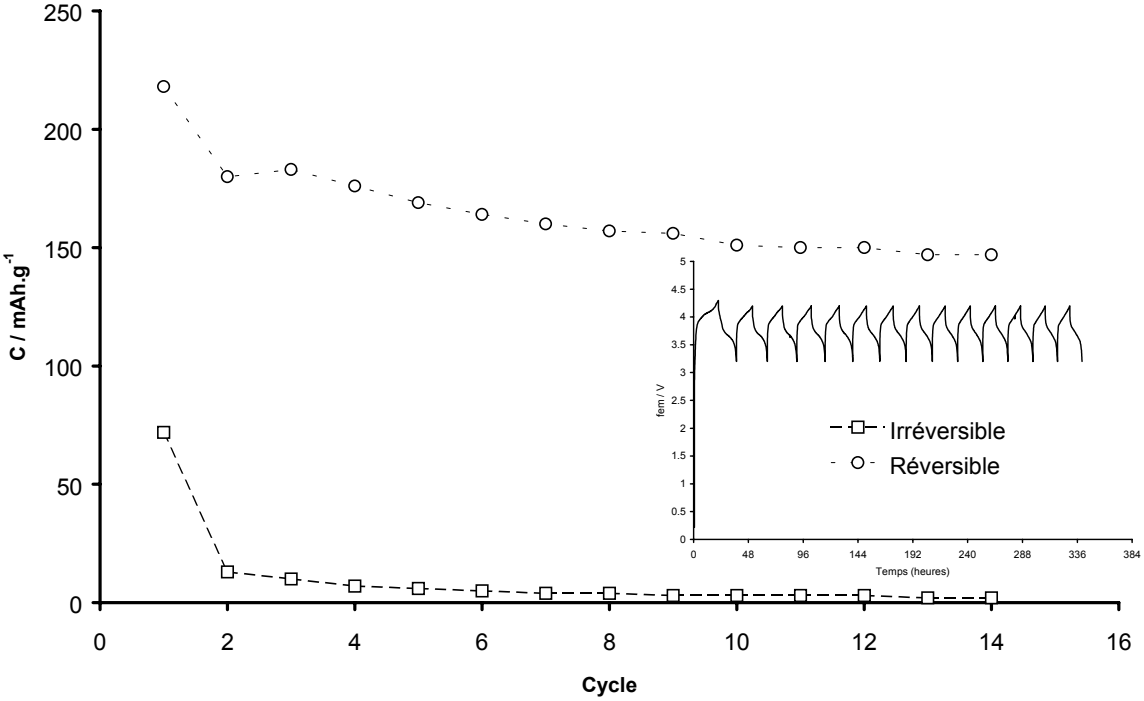


Figure III-28 : Évolution des capacités réversibles et irréversibles au cours des cycles de charge et de décharge à C/20 pour l'électrolyte BL-EC+TEAFOS (0,014M) à -10°C.

La diminution de la température entraîne une augmentation de la viscosité qui diminue la conductivité de l'électrolyte et la diffusion du lithium dans les feuillets de graphite. La diminution de la conductivité entraîne une augmentation de la résistance de la pile. Cette diminution de la diffusion du lithium dans le graphite est responsable de la diminution de la capacité réversible observée entre 25 et -10°C. A -10°C, la diminution de la capacité est importante (200 $mAh.g^{-1}$ à 25°C et 150 $mAh.g^{-1}$ à -10°C soit une baisse de 25% de la capacité). Cette décroissance de la capacité peut avoir plusieurs origines : chute ohmique dans la cellule, résistance interfaciale et diffusion dans la SEI au voisinage des électrodes et dans les matériaux d'électrode.

Pour des températures inférieures à -10°C, nous avons des difficultés à faire cycler la pile. Sur la figure III-29, nous avons reporté les courbes de charge et de décharge en fonction du temps avec et sans séparateur pour l'électrolyte BL-EC+$LiBF_4$ 1M en présence de TEAFOS à une concentration de 0,014 M et à une température de -15°C.

La capacité réversible au cours des cycles chute quand il y a un séparateur alors qu'elle se stabilise lorsque la pile est montée sans Celgard. Le Celgard limite les performances aux

basses températures certainement à cause de la moindre mouillabilité du séparateur malgré la présence de l'additif. Il serait intéressant d'augmenter la concentration en TEAFOS ou d'employer un autre agent tensioactif afin d'améliorer la mouillabilité aux basses températures.

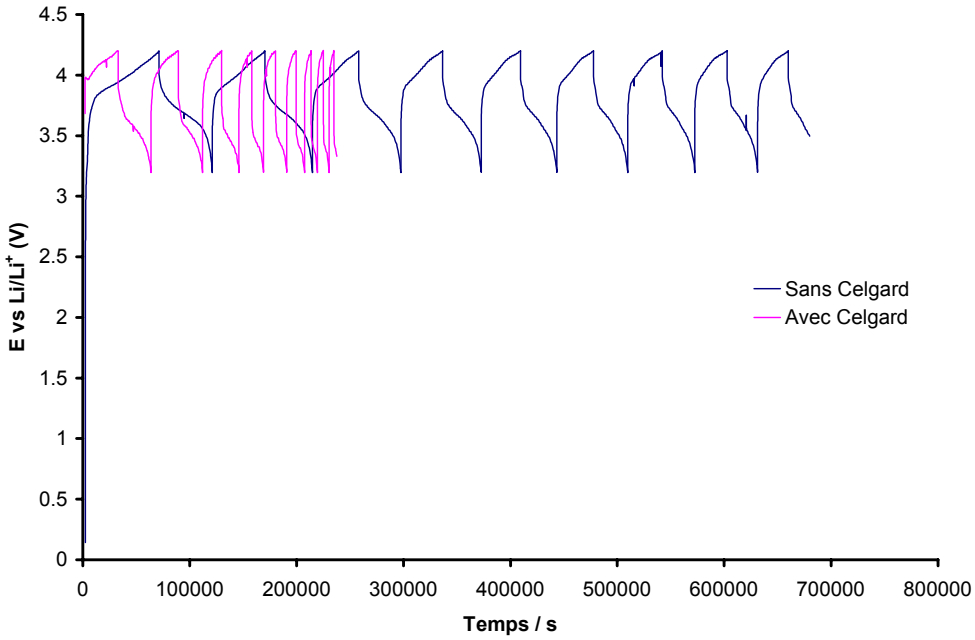


Figure III-29 : Test de cyclabilité à C/20 pour une température de -15°C de l'électolyte à base de TEAFOS sur pile complète (graphite/$LiCoO_2$) avec et sans séparateur en Celgard.

Nous avons reporté sur la figure III-30 l'évolution de la capacité réversible et de la capacité irréversible au cours des cycles de charge et de décharge pour l'électrolyte précédent à -15°C pour une pile complète montée sans Celgard. En l'absence du séparateur, le cyclage a lieu mais avec une perte progressive de capacité au cours des cycles.

Alors qu'à -10°C, la capacité réversible se stabilise vers 150 $mAh.g^{-1}$ au delà du $10^{ème}$ cycle, à -15°C, la capacité réversible décroît régulièrement au cours des cycles. Ce comportement est certainement lié aux problèmes de diffusion du lithium dans le graphite ou dans l'électrolyte qui prend toute son importance à des températures aussi basses.

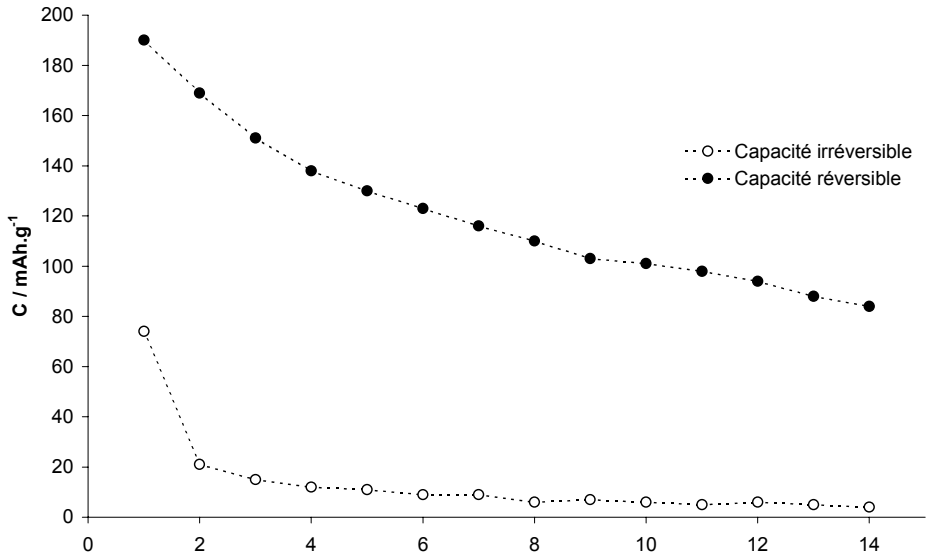


Figure III-30 : Capacités réversibles et irréversibles au cours des cycles pour l'électrolyte à base de TEAFOS sur graphite à -15°C en C/20 en pile complète (graphite/$LiCoO_2$). La pile complète a été montée sans Celgard.

Nous avons reporté l'évolution de la capacité réversible au cours des cycles pour l'électrolyte final à 25°C, -10°C et -15°C. Cette évolution a été quantifiée sous la forme du rapport entre la capacité réversible au $x^{ème}$ cycle (x>2) et la capacité réversible au $2^{ème}$ cycle :

$$\%R_x = \frac{C_{rev}(x^{ème}cycle)}{C_{rev}(2^{ème}cycle)} \times 100$$

Tableau III-14 : Évolution de la capacité réversible de l'électrode de graphite au cours des cycles à 25, -10 et -15 °C pour l'électrolyte final.

Cycle	25°C	-10°C	-15°C
2	100,0	100,0	100,0
3	96,5	96,5	89.3
4	95,0	95,0	81,.7
9	97,0	86,7	60,9
13	_	81,7	52,9
14	_	81,7	49,7

Le fadding de l'électrode de graphite est faible à 25°C mais important à -10°C et à -15°C. A -10°C, les résultats sont tout de même satisfaisants. Il faut noter que nous n'avons pas utilisé de séparateur en Celgard pour le cyclage à -15°C.

IV. Discussion

Dans cette partie, nous avons mené une étude physico-chimique et électrochimique d'un mélange de γ-butyrolactone (BL) et de carbonate d'éthylène (EC) en présence de différents sels de lithium. L'étude de la conductivité en fonction de la température, de la concentration en sel et de la proportion en EC dans le mélange binaire, nous a montré que les mélanges à faible proportion en EC avec l'hexafluorophosphate de lithium ($LiPF_6$) ou le tétrafluoroborate de lithium ($LiBF_4$) à une concentration de 1 mol/L (M) sont les électrolytes les plus intéressants. En utilisant la calorimétrie différentielle à balayage et la diffraction des rayons X aux basses températures, nous avons déterminé le diagramme de phase des mélanges BL-EC qui est caractérisé par un eutectique à -57,3°C. Le mélange eutectique pour une fraction molaire en EC x_{EC}=0,1 est le mélange le plus stable thermiquement.

L'étude électrochimique nous a montré que les électrolytes BL-EC x_{EC}=0,1+$LiBF_4$ ou $LiPF_6$ 1 M possèdent une stabilité électrochimique suffisante pour être utilisable dans les batteries au lithium. Par contre, seul l'électrolyte utilisant $LiBF_4$ permet d'effectuer des cycles de charge et de décharge sur électrode négative de graphite. L'analyse de la couche de passivation par microscopie électronique et XPS montre que la composition de la couche de passivation dépend du sel utilisé ($LiBF_4$ ou $LiPF_6$). Les mesures d'impédance complexe mettent en évidence une résistance plus importante pour la couche de passivation obtenue avec l'électrolyte contenant $LiPF_6$. La microscopie électronique nous a également permis de voir que la couche de passivation obtenue avec la BL de pureté égale à 99,9% est moins homogène qu'avec la BL dite *Battery Grade* (pureté>99,99%). Cependant, la pureté de l'électrolyte ne présente pas de réelle influence sur les propriétés en cyclage.

Les cyclages effectués sur électrode positive $LiCoO_2$ sont satisfaisants aussi bien à 25°C qu'à 60°C. L'utilisation de l'électrolyte en pile complète (système *swagelok*) a nécessité l'ajout d'un surfactant (tetraethylammonium perfluorooctane noté TEAFOS) pour améliorer la

mouillabilité du séparateur en Celgard (polypropylène). Nous avons étudié la cyclabilité de l'électrolyte à -10°C. La capacité réversible se stabilise à partir du dixième cycle à une valeur deux fois inférieure à celle obtenue à 25°C probablement en raison des problèmes liés à la vitesse de diffusion des ions lithium au voisinage des électrodes et du lithium dans les feuillets de graphite qui est plus lente. A -15°C, la capacité réversible diminue de façon importante au cours des cycles de charge et de décharge même en absence du séparateur en Celgard.

- CONCLUSION -

Ce travail est centré sur l'étude des propriétés physico-chimiques de transport d'électrolytes à base de γ-butyrolactone (BL) et sur leur utilisation comme électrolyte dans les accumulateurs au lithium. Nous avons étudié la conductivité en fonction de la nature du sel, de la composition en co-solvant (carbonate d'éthylène noté EC) et de la température. Ces mesures mettent en évidence les bonnes propriétés de transport ionique des mélanges BL-EC (x_{EC}=0,1 à 0,5). La stabilité thermique des phases constituées de BL et de EC a été étudiée par calorimétrie différentielle à balayage et un diagramme de phase binaire a pu être proposé. Ce diagramme montre en particulier que ces mélanges restent liquides à des températures aussi basses que -57°C qui correspond à la composition de l'eutectique. L'étude électrochimique montre que le mélanges eutectique (BL-EC x_{EC}=0,1 auquel est ajouté $LiBF_4$ à une concentration de 1M) présente une stabilité électrochimique remarquable en oxydation et forme à l'électrode négative une couche de passivation de qualité comparable à celle du mélange de référence (EC-DMC). Les électrolytes à base de BL présentent un point flash élevé ce qui contribue à une amélioration de la sécurité. La couche de passivation à l'électrode de carbone a été étudiée par différentes méthodes (XPS, impédance complexe, microscopie électronique à balayage) et il est montré que seuls les mélanges utilisant $LiBF_4$ peuvent conduire à une couche de passivation homogène, couvrante et perméable aux ions lithium. Les résultats en cyclage des demi-piles se sont révélés très satisfaisants. Afin de compléter cette étude, des piles complètes ont été réalisées (anode + cathode $LiCoO_2$ + électrolyte). Le cyclage de ces piles a été effectué de -15°C à 25°C. Les capacités réversibles sont satisfaisantes si on les compare à celles obtenues avec l'électrolyte de référence (EC-DMC-$LiPF_6$) à température ambiante mais diminuent sensiblement avec la température. Pour réaliser ces cyclages, nous avons amélioré la mouillabilité du séparateur par l'ajout du tensioactif perfluorooctanesulfonate de tétraéthylammonium (TEAFOS) au milieu. Cet additif ajouté à faible concentration (0,014M) ne modifie pas la conductivité de l'électrolyte, ni la qualité de la couche de passivation, et permet d'obtenir un mouillage convenable du séparateur en polypropylène.

A partir de l'étude des électrolytes concentrés, nous avons pu valider un modèle théorique décrivant les propriétés de transports (conductivité, viscosité et énergie d'activation) des électrolytes concentrés. Le modèle du pseudo-réseau ionique (interactions

coulombiennes) utilisé nous a permis d'établir de nouvelles relations entre les énergies d'activation pour la conductivité et pour la viscosité, et la concentration molaire en sel de l'électrolyte. Son extension à l'énergie d'activation pour la conductivité met en évidence une dépendance en $C^{4/3}$ de cette grandeur. L'accord entre la théorie et l'expérience n'est réellement quantitatif que lorsque les interactions ion-dipôle sont prises en compte dans le modèle. Nous avons utilisé un algorithme permettant de calculer l'énergie d'interaction ion-dipôle en milieu ionique concentré afin de calculer ainsi l'énergie d'activation pour la conductivité. Il s'est révélé que ces interactions sont de même ordre de grandeur que les interactions coulombiennes dans ces milieux. Cela nous a ainsi permis d'obtenir finalement un bon accord entre la théorie et l'expérience. Le modèle précédent apparaît utile pour prévoir les variations de la conductivité des électrolytes organiques utilisés dans les piles et accumulateurs au lithium avec la concentration en sel et la température.

L'étude des courbes de variation de la conductivité avec la concentration montre que la décroissance observée après le maximum de conductivité est due de manière prépondérante à l'augmentation très rapide de la viscosité qui elle même est liée à la formation du quasi-réseau ionique. Nous avons pu relier la conductivité à la viscosité et ainsi prévoir la concentration en sel pour laquelle la conductivité est maximale. Ce travail nous a permis de mieux comprendre les interactions qui ont lieu au sein des électrolytes concentrés. Pour l'application des accumulateurs rechargeables au lithium, la formulation d'un électrolyte intéressant de par ses propriétés physico-chimiques et électrochimiques a pu être établi aussi bien à température ambiante qu'aux basses températures.

Nous avons pu faire fonctionner correctement une pile complète jusqu'à -15°C compte tenu du fait que l'électrolyte reste liquide à des températures encore plus basses et possède une conductivité suffisante. Il serait maintenant intéressant d'étendre son domaine d'utilisation à des températures encore plus basses et jusqu'à -40°C (mission Mars). A de telles températures, d'autres problèmes devront être résolus comme ceux de la mouillabilité du séparateur et ceux liés à la vitesse de diffusion du lithium en phase solide ou liquide.

- ANNEXE -

Annexe 1 : Nomenclature

μ	Moment dipolaire (D)
a	Distance anion-cation dans le pseudo-réseau (a=d/2)
A ($mol^{-1/2}$), B (mol^{-1}), D (mol^{-2})	Coefficients de l'équation de Jones et Dole
A_i	Charge d'un ion
a_i	Activité de l'espèce i
C	Concentration en sel ($mol.L^{-1}$)
C_{max}	Concentration pour laquelle la conductivité est maximale ($mol.L^{-1}$)
D	Distance entre deux dipôles
d	Distance cation-cation dans le pseudo-réseau
d_{lim}	Distance à partir de laquelle $\varepsilon_{surf}=\varepsilon_r$
e	Charge élémentaire ($e=1,6.10^{-19}$ C)
$E_{a,el}$	Énergie molaire relative aux interactions ion-dipôle
$E_{a,\Lambda}$	Énergie d'activation pour la conductivité ($kJ.mol^{-1}$)
$E_{a,\Lambda}^{sel}$	Contribution du sel à l'Énergie d'activation du flot visqueux ($kJ.mol^{-1}$)
$E_{a,\Lambda}^{0}$	Énergie d'activation pour la conductivité à dilution infinie ($kJ.mol^{-1}$)
$E_{a,\eta}$	Énergie d'activation du flot visqueux ($kJ.mol^{-1}$)
$E_{a,\eta}^{0}$	Énergie d'activation du flot visqueux à dilution infinie ($kJ.mol^{-1}$)
E_{ID}	Énergie d'interaction ion-dipôle
F	Faraday (1 F = 96500 C)
h	Constante de Planck ($h=6,626.10^{-34}$ J.s)
k	Constante de Boltzmann ($k=1,38.10^{-23}$)
k_{exp}	Pente expérimentale de $E_{a,\Lambda}=f(C^{4/3})$
K_{PI}	Constante d'association
k_{theo}	Pente théorique de $E_{a,\Lambda}=f(C^{4/3})$
L	Distance de saut d'une particule dans le processus activé d'Eyring
l	Distance entre deux charges formant un dipôle
l'	Distance entre deux charges formant un dipôle
m	Molalité ($mol.kg^{-1}$)
$\mathcal{M}$	Constante de Madelung
M	Molarité ($mol.L^{-1}$)
N_A	Nombre d'Avogadro ($N_A=6,02.10^{23}$ molec.mol^{-1})
OCV	*"Open Circuit Voltage"* : Tension à circuit ouvert
q	Distance de Bjerrum
Q	Charge du dipôle
R	Constante des gaz parfaits (R=8,31 S.I.)
r_{BL}	Rayon de la γ-butyrolactone
R_i	Rayon cristallographique d'un ion

R_{iS}	Rayon de l'ion solvaté
S'	Pente expérimentale de $\Lambda=f(C^{1/3})$
S'_{calc}	Pente théorique de $\Lambda=f(C^{1/3})$
T	Température (K ou °C)
T_0	Température de transition vitreuse (K)
U	Énergie potentielle
V	Volume perturbé par le gradient diélectrique
V^0	Volume partiel à dilution infinie
V_h	Volume molaire hydrodynamique
V_i	Volume molaire du sel solvaté
V_m	Volume molaire du solvant
W	Produit de Walden
x,y,z	Coordonnées spatial d'un dipôle
x_i	Fraction molaire en espèce i
Z	Multiplicité de la maille ou de la pseudo-maille
Φ	Fraction volumique des particules de soluté en solution
Λ	Conductivité molaire ($S.cm^2.mol^{-1}$)
Λ^0	Conductivité molaire à dilution infinie dans le modèle de Debye et Hückel ($S.cm^2.mol^{-1}$)
$\Lambda^{0'}$	Conductivité molaire à dilution infinie dans le modèle du pseudo-réseau ionique ($S.cm^2.mol^{-1}$)
α	Coefficient de dissociation du sel
χ	Longueur réciproque de Debye
χ_L	Distance moyenne anion-cation
ε_r	Constante diélectrique
ε_{surf}	Constante diélectrique à la surface de l'ion
ε_0	Permittivité du vide ($\varepsilon_0=8,85.10^{-12}$ $C^2.J^{-1}.m^{-1}$)
γ_i	Coefficient d'activité de l'espèce i
η	Viscosité dynamique (cP)
η_0	Viscosité dynamique du solvant sans sel (cP)
φ	Angle azimutal (°)
κ	Conductivité spécifique ($mS.cm^{-1}$)
θ	Angle polaire (°)
θ_A	Angle de contact à l'avancée (°)
θ_S	Angle de contact statique (°)
ω	Probabilité de formation de paire d'ions

Annexe 2 : Les solvants et les sels utilisés

La γ-butyrolactone et le carbonate d'éthylène fournis par *Aldrich* ont été utilisés après distillation sous vide et après avoir été séchés sous alumine activée.

La γ-butyrolactone et le carbonate d'éthylène fournis par *Merck* ont été utilisés sans distillation et sans avoir été séchés du fait de leur pureté (>99,99%). Les sels et les solvants ont été stockés dans une boite à gant sous argon.

Produits	Provenance	Pureté
γ-Butyrolactone	Aldrich	>99,90%
	Merck (Selectipur®)	>99,99%
Carbonate d'éthylène	Aldrich	>99,00%
	Merck (Selectipur®)	>99,99%
$LiClO_4$	Fluka	99,00%
$LiPF_6$	Fluka	99,00%
	Merck (Selectipur®)	>99,99%
$LiBF_4$	Fluka	99,00%
	Merck (Selectipur®)	>99,99%
$LiClO_4$	Fluka	99,00%
$LiAsF_6$	Fluka	99,00%
LiTFSI	Fluka	99,00%

Electrodes

- ✓ Graphite fourni par la SAFT d'une capacité pratique de 280 $mAh.g^{-1}$ (mélange de deux graphites artificiels).
- ✓ $LiCoO_2$ fourni par la SAFT d'une capacité pratique de 140 $mAh.g^{-1}$.

Appareils utilisés

- ✓ **Viscosimètre** *SHOTT AUS 310* - Tube capillaire *Ubbelhode.*

- ✓ **Conductimètre** *Philipps PM6302* à 1000 Hz (cellule conductimétrique de constante 1)

- ✓ **Banc de cyclage** *Arbin.*

- ✓ **Galvanostat-Potentiostat** EG&G *Versastat II.*

- ✓ **Microscope à balayage** *Leo DSM 982 Gemini.*

- ✓ **Calorimétrie différencielle à balayage** DSC 6 *Perkin Elmer* - Échantillon refroidi par azote gaz qui est lui même refroidi par azote liquide.

- ✓ **Diffraction des rayons X** *INEL CPS 120 (cathode Cu raie $K_{\alpha 1}$)* - Echantillon refroidi par le système *Oxford*.

- ✓ **XPS :**

Les mesures de spectroscopie de photoélectrons ont été effectuées au moyen d'un spectromètre SSI (Surface Science Instrument), couplé à un bâti ultravide Méca 2000.
L'émission de photoélectrons résulte de l'irradiation de l'échantillon par la raie $K_{\alpha 1,2}$ de l'aluminium ($h\upsilon$=1486,6 eV). La monochromatisation du rayonnement X brut sur un cristal de quartz permet d'éliminer les raies satellites ($\alpha_{3,4}$ et β) et confère au spectromètre une résolution nécessaire à une étude approfondie des structures électroniques.

Le rayonnement X est focalisé de façon satisfaisante puisque l'irradiation de l'échantillon peut être réduite à une tache de 150 µm de diamètre. Sur un plan pratique, il existe quatre possibilités de dimension pour la surface analysée (150, 300, 600 et 800 µm en terme de diamètre associés à des puissances de radiation respectives d'environ 20 W, 50 W, 100 W et 150 W). La totalité des spectres présentés dans ce travail ont été enregistrés avec un diamètre de tache de 600 µm avec une pression résiduelle dans la chambre d'analyse d'environ 5.10^{-8} Pa.

Le spectromètre a été calibré en utilisant les raies de photoémission de l'or (Au $4f_{7/2}$: 83,9 eV par référence au niveau de Fermi) et du cuivre (Cu $2p_{3/2}$: 932,5 eV) ; pour la raie Au $4f_{7/2}$, ona observé une largeur à mi hauteur du pic décomposé de 0,86 eV dans les conditions d'enregistrement (énergie passante constante de 50 eV).

- ✓ **Spectroscope Raman** Brucker RFS100 :

Laser proche Infra-Rouge opérant à 1064 nm avec une puissance de 100 mW et un spot de 0.1 mm de diamètre. Chaque spectre Raman a été accumulé avec 100 scans. Le détecteur en Germanium est refroidi par azote liquide. Tous les spectres ont été normalisés en utilisant l'élongation C-H de la γ-butyrolactone à 3000 cm^{-1} car cette bande présente une haute intensité et n'interfère pas avec les autres bandes étudiées. Pour chaque spectre, la contribution de la BL a été soustrait.

Annexe 3 : Schéma de la demi-pile de type *Swagelok*

Nous avons choisi d'effectuer notre étude électrochimique avec des cellules de type *Swagelok* car celles ci sont réutilisables et démontables facilement.

Ces cellules électrochimiques ont deux électrodes et sont composées de trois parties :

- ✓ Une électrode de carbone jouant le rôle d'électrode positive.
- ✓ Un séparateur Celgard (polypropylène).
- ✓ Un électrolyte imbibé dans du Villédon® ou du papier Wattman.
- ✓ Une pastille de nickel recouverte de lithium métallique jouant le rôle d'électrode négative.

Cette cellule *Swagelok* est une cellule à deux électrodes (figure A1). Un ressort est utilisé afin d'obtenir un bon contact entre l'électrode et l'électrolyte. Un film en mylar (polyéthylène téraphtalate 0.05 nm d'épaisseur) est utilisé pour isoler le corps du *Swagelok* du piston.

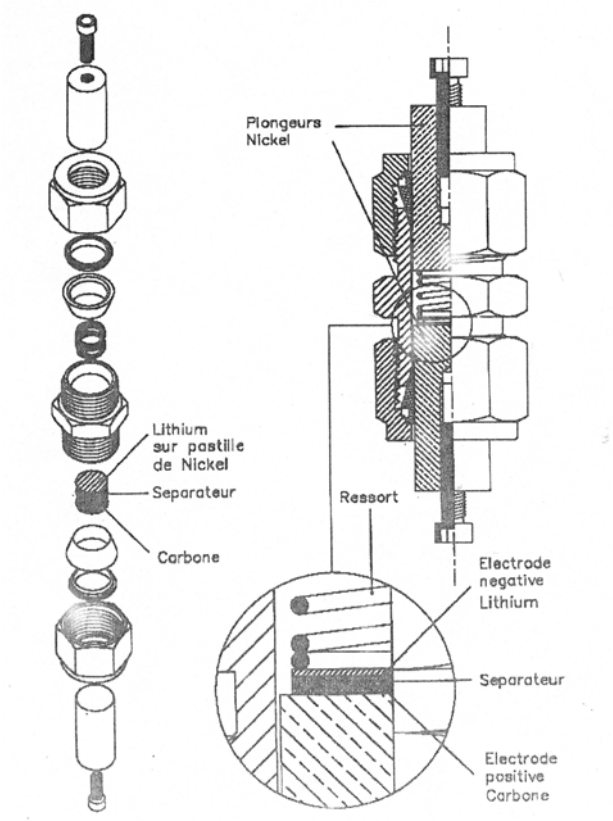


Figure A1 : Schéma d'une cellule Li/C de type *Swagelok*

- BIBLIOGRAPHIE -

1. Susumu Yoda, Kaoru Ishihara, Journal of Power Sources, 81-82 (1999) 162-169.
2. M. Broussely, L'actualité chimique, Janvier-Février 1994, 24-33.
3. J.R. Owen, Chemical Society Review 26 (1997) 259-267.
4. M. Broussely, J.P. Planchat, G. Rigobert, D. Virey, G. Sarre, Journal of Power Sources 68 (1997) 8-12.
5. Bradley A. Johnson, Ralph E. White, Journal of Power Sources, 70 (1998) 48-54.
6. Zen Ichiro Takehara et Kiyoshi Kanumara, Electrochimica Acta, 38, 9 (1993) 1169-1177.
7. B. Kenedy, D. Patterson, S. Canilleri, Journal of Power Sources, 90 (2000) 156-162.
8. D.Brouillette, G.Perron, J.E. Desnoyers, J.Solution Chem, 27 (2) (1998) 151.
9. M.Wakihara, O.Yamamoto, Li-Ion Batteries, Berlin, N.Y. (1998).
10. G. Pistoia, M.De Ross, B. Scorsati, J.Electrochem.Soc, 117 (1970) 500.
11. N. Takami et coll, Journal of Power Sources, 97-98 (2001) 677-680.
12. M. Lanz, P. Novak, Journal of Power Sources 102 (2001) 277-282.
13. F.G.B.Ooms, E.M.Kelder, J.Schoomman, N.Gerrits, J.Smedinga, G.Calis,Journal of Power Sources, 97-98 (2001) 598-601.
14. Colloque Gaston Planté, Paris, *Evolution des batteries Plomb-acide*, X.Muneret (2001).
15. Colloque Gaston Planté, Paris, *Utilisation des batteries Plomb-acide pour les applications de traction de type véhicule électrique ou véhicule hybride*, JP. Smaha (2001).
16. R.M.Dell, Solid States Ionic 134 (2000) 139-158.
17. J.M. Tarascon, A. Percheron-Guégan, Lettre des sciences chimiques n°65, Actualité chimique N°3, Mars 1998.
18. W.B.Gu, C.Y. Wang, S.M. Li, M.M. Geng, B.Y. Liaw, Electrochimica acta 44 (1999) 4525-4541.
19. Collin A. Vincent, Solid State ionics 134 (2000) 159-167.
20. L.Fisher, Z.elecktrochem. 62 (1958), 1.
21. K.Tamura, Journal of Power Sources 81-82 (1999) 156-161.

22. U.Koehler, Proc. 14th electric vehicle symposium, 6B, 1997.
23. D.Guyomard, L'Actualité Chimique (Juillet 1999) 10-18.
24. M.Endo, Carbon 38 (2000) 183-197.
25. Xing et al , J.Electrochem.Soc, 143 (1996) 3046.
26. Bernal J.D., Proc.Roy.Soc., A106 (1924) 749
27. Herold A, Bull.Soc.Chim., France, 187 (1995) 999
28. S. Gautier, *Influence de la structure et de la microtexture sur l'insertion électrochimique du lithium dans les carbones désordonnés*, 146, Th. Physico-chimie des matériaux, Orléans, 1999.
29. E.Peled, J.Electrochem.Soc. 126 (1979) 2047.
30. E.Peled in J.P.Gabano (Ed.), Lithium batteries, Academic Press, London (1943) 43.
31. T.Ohzuku et al., J.Electrochem.Soc, 140 (1993) 2496.
32. B.C.H. Steele dans : W.Van.Gool (Ed.) *Fast ion transport in solids,* North Holland, Amsterdam (1973) 103.
33. M.S. Whinttingham , R.Huggins, *Fast ion transport in solids,* W.Van.Gool(Ed.), North Holland, Amsterdam (1973) 645.
34. M.B. Armand, *Fast ion transport in solids*, W.Van.Gool (Ed.), North Holland, Amsterdam (1973) 665.
35. M.S.Whinttingham, R.A.Huggins, N.B.S. Special Publications, 364 (1972) 139 .
36. M.Armand, P.Touzan, Mater.Sci.Eng., 31 (1977) 319 .
37. M.S. Whinttingham, U.S. Patent 4009052 (1973) et U.K. Patent 1468416 (1973).
38. Dahn J.R., Solid State Ionics, 69 (1994) 265.
39. M.M. Thackeray et al. , J.Electrochem.Soc, 139 (1992) 363.
40. Collin A. Vincent, Solid State Ionics, 134 (2000) 159-167.
41. K.Hayashi et al., Electrochimica Acta 44 (1999) 2337-2344.
42. M.C. Smart, B.V Ratnakumar, S.Surampudi, Journal of the Electrochemical Society 146 2 (1999) 486-492.
43. V. Gutman, *The donor acceptor approach to molecular interaction*, The Electrochem. Soc., N.Y. (1980) 13.
44. M.Wakihara, A Yahamoto (Ed), *Lithium Ion Batteries-Fundamentals and Performance.*
45. L.A.Dominey , G. Pistoia (Ed.), *Lithium batteries elsevier, Amsterdam* (1994) 137.

46. B.V. Ratnakumar, Electrochimica Acta 45 (2000) 1513-1517.
47. Alain Gershel *Liaisons intermoleculaires*, Savoirs Actuels Interedition et CNRS-Editions (1995) 73.
48. Techniques d'ingénieurs, P2, 2, 4, *Analyse et caractérisation* (1996) 1465; G. Couarraze, J.L Grossiord, *Initiation, à la rhéologie*, Ed. Lavoisier, 2ème édition (1991).
49. E. Douglas, Can.Chem. (1977) 55 1062.
50. A.Einstein, Ann. Phys 19 (1966) 289 et Ann. Phys 34 (1911) 591.
51. R.H.Stokes et R.Mills, *Viscosity of Electrolytes and related properties*, Pergamo Press, N.Y. (1971).
52. G. Jones et M. Doles, J.Am.Chem.Soc 51 (1928) 2950-2964.
53. M.Kaminski, Disc Faraday Soc. 24 (1957) 171.
54. D.J.P.Out et J.M. Los, J.Sol.Chem 1 (1980) 9.
55. Thomas, J.Coll. Interface Sci. 20 (1965) 267.
56. R.A. Robinson et R.Stokes, "Electrolyte Solutions", Butter Worth, London, 2nd Edition.
57. H.Vogek, Phys.Z 22 (1921) 645.
58. G.Tamman et W.Hesse, Z Anorg Allg.Chem. 156 (1926) 245.
59. S.Mahiuddin, K.Ismail, Can.J.Chem 60, 23 (1982) 2883-2888.
60. G.S. Fulcher, J.Am.Ceram.Soc, 8 (1925) 339.
61. G. Adam, J.H. Gibbs, J.Chem.Phys, 43 (1965) 139.
62. M.Azfal, Collec.Czech, Chem.Commun (1994) 59.
63. Kacperska A., J.Chem.Faraday.Trans 1, 85 (1989) 4147-4155.
64. H.Falkenhagen, Physik Z , 33 (1932) 140.
65. B.S. Krumgalz, J.C.S.Faraday, 76 (1980) 1275-1286.
66. Kaminsky M. Ionic Processes in Solution, Mc Graw Book Co, Inc., N.Y. (1953).
67. Robert S.D., W.DROST-HANSEN, J.Phys.Chem, 85 (1981) 1086.
68. B.S. Krumgalz, J.Phys.Chem., 83 (1979) 763.
69. Nightindale, Chemical Physic of ionic solutions, N.Y. 87 (1966).
70. H.Eyring, Ind.Eng.Chem., 33 (1941) 430.
71. F. Kincaid, H. Eyring, A.E. Stearn, Chem.Rev, 28 (1941).
72. G. Kumer, Buges.Phys.Chem , 94 (1992) 4.
73. D.Feakins et Coll., J.Chem.Soc.Faraday Trans 1, 1, 82 (1986) 563.
74. Nightindale, J.Phys.Chem, 63 (1959) 1770-1781.

75. S.Sawamura, J.Phys.Chem, 96 (1992) 5526.
76. Clark G., J.Chem.Phys, 65 (1976) 1403.
77. M.M. Lencka et Coll., International Journal of Thermophysic, 19 (1998) 2.
78. K.G. Lawrence, J.Chem.Soc.Faraday.Trans 1, 70 (1974) 795.
79. P. Debye et E. Hückel, Z. Physik, 24, (1923) 185 .
80. R.A. Robinson et B.B. Owen, *The physical properties of electrolytic solutions*, 3rd Ed., Reinhold Publishing Corp., N.Y. (1958).
81. J.OM. Bockris et A.K.N. Reddy, *Modern electrochemistry*, Plenum Press, Vol.1, N.Y.
82. N. Bjerrum, Kgl. Danske Videnskab. Selskab., 4, 26 (1906) et Kgl. Danske Videnskab. Selskab., 7, 9 (1926)
83. R.M. Fuoss, J.Chem.Phys., 79 (1957) 3301.
84. J.T. Denison et J.B. Ramsey, J.Am.Chem.Soc, 77 (1955) 2615.
85. J.C.Gosh, J.Chem.Soc, 113 (1918) 449-707.
86. I.Ruff, Chem.Soc.Faraday Trans 2, 23 (1977) 1859.
87. L.W.Bahe, J.Phys.Chem 76 (1972) 1062.
88. L.W.Bahe, J.Phys.Chem , 76 (1972) 1608.
89. J.E. Enderby, G.W. Neilson, Adv.Phys. 29 (1980) 323.
90. H.S. Franck, P.T. Thompson, *The Structure of Electrolytic Solutions*, Ed.W.J. Hamer, J.Wiley, N.Y. (1959) 113.
91. G.W.Murphy, J.Chem.Soc.Faraday Trans 2, 78 (1982) 891-892.
92. D.M. Ritson, J.B.Hasted - Aqueous ionic solutions, Part II.
93. A.Gershel, "Liaisons intermoléculaires", Savoirs actuels, CNRS Editions (1995).
94. I.Ruff, J.Chem.Soc.Faraday Trans 2, 73 , 75-1 (1977) 1858.
95. T.Erdey-Gruz, *Transport Phenomene in Aqueous Solutions* (Akadémiai Kiado, Budapest, 1974), 395-492.
96. F.Booth, J.Chem.Phys, 19, 391, 1327 (1951) 1615
97. R.R. Dogonadze, *Progress in Surface Science*, Pergamon Press, Londre, 6, (1975) 1-42.
98. K.J. Laidler, Can.J.Chem 37 (1959) 138.
99. M.A.V. Devanathan, J.Sci.Industr.Res., Part.1 20B (1961).
100. G.W. Murphy, F.W. Smith, J.Chem.Phys. 31 (1959) 1086.
101. M.A.V. Devanathan, J.Sci.Industr.Res., Part.2 20B (1961).
102. M.A.V. Devanathan, J.Sci.Industr.Res., Part.3 20B (1961).

103. M. Ue, J.Electrochem Soc. 141 (1994) 336.
104. K. Hayamizu, Solid State Ionics, 107 (1998) 1.
105. L.Doucey, Coll., Electrochemica Acta 44 (1999) 2371.
106. D.Battisti, G.A Nazri, B.Klassen, R.Acorsa, J.Phys.Chem, 92 (1993).
107. M. Caillon Caravanier, communication personnelle, sous presse, Electrochimica Acta
108. Z.Wang, J.Electrochem Soc., 145 (1998) 3346.
109. D.W. James, Aust.J.Chem, 35 (1982) 1775.
110. S.Glasstone, K.J. Laider, H.Eyring, The Theory of Rate Processes, Mc Graw Hill, New-York (1941).
111. L.W. Bahe, J. Phys. Chem, 76 (1972) 7.
112. D.Giron, Thermochimica Acta, 248 (1995) 1-59.
113. A. Grunenberg, Pharmazie in unserer Zeit, 26 (1997) 224-231.
114. M. Bauer, STP Pharma Pratiques 9 (5) (1999) 354-362.
115. M.S.Ding et coll., J.Electrochem.Soc, 147 (2000), 1688.
116. M.S.Ding and coll, J.Electrochem.Soc 148, 4, (2001) A299-A304.
117. A.Chagnes, C.Mialkowski, B.Carré, D.Lemordant, V.Agafonov, et P.Willmannn J.Phys IV **11** (2001) 10-27.
118. A Chagnes, B.Carré, P.Willmann, D.Lemordant, Power Sources, 4767 (2002), sous presse.
119. Geoffroy, P.Willmann, K. Mesfar, B.Carré, D. Lemordant, Electrochimica Acta 45 13 (2000) 2019-2027.
120. K. Hayamizu, Solid State Ionics 107 (1998) 1.
121. J.L.Gineste, G.Pourcelly, Journal of Membrane Science 107 (1995) 155-164 .
122. F.G.B. Ooms et coll. Journal of Power Sources 97-98 (2001) 598-601.
123. A.Tudelas Ribes, P.Beaunier, P.Willmann, D.Lemordant, J.Power Sources 58 (1996) 189-195.
124. D.Aurbach, Y.Ein Eli, J.Electrochem.Soc, 142, 9 (1995) 2882-2889.
125. D.Aurbach, Journal of Power Sources, 68 1 (1997) 91-98.
126. Kiyoshi Kanumara, Hiroshi Tamura, Soshi Shiraishi, Zen-Ichiro Takehara, Electrochimica Acta, 40 7 (1995) 913-921
127. T. Nakajima, Koh-ichi Dan, Meiten Koh, Journal of fluorine Chemistry (1998) 221-227.