



HAL
open science

Synthèse de (poly)électrolytes pour accumulateur Li-ion à haute densité d'énergie

Mélody Leclere

► **To cite this version:**

Mélody Leclere. Synthèse de (poly)électrolytes pour accumulateur Li-ion à haute densité d'énergie. Matériaux. Université de Lyon, 2016. Français. NNT : 2016LYSEI001 . tel-01496692

HAL Id: tel-01496692

<https://theses.hal.science/tel-01496692>

Submitted on 27 Mar 2017

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.



NNT : 2016LYSEI001

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

Ecole Doctorale : Matériaux de Lyon

Spécialité : Matériaux Polymères et Composites

Soutenue publiquement le 7 janvier 2016, par :
Mélody LECLERE

***Synthèse de (poly)électrolytes pour accumulateur
Li-ion à haute densité d'énergie***

Devant le jury composé de :

SINTUREL Christophe (Université d'Orléans)	Professeur	Rapporteur
VIOUX André (Université de Montpellier)	Professeur	Rapporteur
ARMAND Michel (CIC-Energigune)	Directeur de Recherche	Président
DESCHAMPS Marc (Blue Solutions)	Docteur	Examineur
BOUCHET Renaud (Université de Grenoble)	Professeur	Examineur
RANNOU Patrice (CEA-LEMOH, OMNT)	Directeur de Recherche	Examineur
DUCHET-RUMEAU Jannick (INSA Lyon)	Professeur	Directrice de thèse
PICARD Lionel (CEA, LITEN)	Docteur	Co-encadrant
LIVI Sébastien (INSA Lyon)	Maître de Conférences	Co-encadrant

Thèse de doctorat

présentée devant

l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

pour obtenir

le grade de Docteur

École Doctorale : Matériaux de Lyon
Spécialité : Matériaux Polymères et Composites

Par

Mélody LECLERE

Synthèse de (poly)électrolytes pour accumulateur Li-ion à haute densité d'énergie

Soutenue le 7 janvier 2016 devant le jury :

SINTUREL Christophe (Université d'Orléans)	Professeur	Rapporteur
VIOUX André (Université de Montpellier)	Professeur	Rapporteur
ARMAND Michel (CIC-Energigune)	Directeur de Recherche	Examineur
DESCHAMPS Marc (Blue Solutions)	Docteur	Examineur
BOUCHET Renaud (Université de Grenoble)	Professeur	Examineur
RANNOU Patrice (CEA-LEMOH, OMNT)	Directeur de Recherche	Examineur
DUCHET-RUMEAU Jannick (INSA Lyon)	Professeur	Directrice de thèse
PICARD Lionel (CEA, LITEN)	Docteur	Co-encadrant
LIVI Sébastien (INSA Lyon)	Maître de Conférences	Co-encadrant

INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2011-2015

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	CHIMIE DE LYON http://www.edchimie-lyon.fr Sec : Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3 ^e etage 04 72 43 80 46 Insa : R. GOURDON secretariat@edchimie-lyon.fr	M. Jean Marc LANCELIN Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE http://edeea.ec-lyon.fr Sec : M.C. HAVGOUDOUKIAN Ecole-doctorale.eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60.97 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION http://e2m2.universite-lyon.fr Sec : Bat Atrium- UCB Lyon 1 04.72.44.83.62 Insa : S. REVERCHON secretariat.e2m2@univ-lyon.fr	M. Fabrice CORDEY Laboratoire de Géologie de Lyon Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Géode – Bureau 225 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.44.83.74 Sylvie.reverchon-pescheux@insa-lyon.fr fabrice.cordey@univ-lyon1.fr
EDISS	INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES- SANTÉ http://www.ediss-lyon.fr Sec : Bat Atrium – UCB Lyon 1 04 72 44 83 62 Insa : secretariat.ediss@univ-lyon1.fr	Mme Emmanuelle CANET-SOULAS INSERM U1060, CarMeN lab, Univ. Lyon 1 Bâtiment IMBL 11 avenue Jean Capelle INSA de Lyon 696621 Villeurbanne Tél : 04.72.11.90.13 Emmanuelle.canet@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES http://infomaths.univ-lyon1.fr Sec : Renée EL MELHEM Bat Blaise Pascal 3 ^e etage infomaths@univ-lyon1.fr	Mme Sylvie CALABRETTO LIRIS – INSA de Lyon Bat Blaise Pascal 7 avenue Jean Capelle 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 43. 80. 46 Fax 04 72 43 16 87 Sylvie.calabretto@insa-lyon.fr
Matériaux	MATERIAUX DE LYON http://ed34.universite-lyon.fr Sec : M. LABOUNE-DAHMANI PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Direction 1 ^{er} et. Ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 71.70 Fax 04 72 43 85 28 Ed.materiaux@insa-lyon.fr
MEGA	MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE http://mega.universite-lyon.fr Sec : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Direction 1 ^{er} et. mega@insa-lyon.fr	M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72 .43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr
ScSo	ScSo* http://recherche.univ-lyon2.fr/scso/ Sec : Viviane POLSINELLI Brigitte DUBOIS Insa : J.Y. TOUSSAINT viviane.polsinelli@univ-lyon2.fr	Mme Isabelle VON BUELTZINGLOEWEN Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.77.23.86 Fax : 04.37.28.04.48 isavonb@dbmail.com

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

À Romain...

Leonard de Vinci

*« Tout obstacle renforce la détermination.
Celui qui s'est fixé un but n'en change pas. »*

Remerciements

Il est difficile de réaliser que je suis au stade des remerciements et je sais que de nombreuses personnes aiment lire ce passage où l'on peut constater que ces trois ans sont intenses, certes professionnellement mais surtout humainement. J'espère que je vais réussir cet exercice où l'ensemble des personnes qui ont contribué de près ou de loin à ce travail verront toute la reconnaissance et l'affection que je leur porte.

Ce travail est le fruit d'une collaboration entre l'UMR 5223 Ingénierie des Matériaux Polymères à l'INSA de Lyon et le laboratoire des Générateurs Innovants (CEA-LITEN/DEHT/SCGE/LGI) à Grenoble. Je tiens tout d'abord à remercier les responsables de ces établissements pour leur accueil. Merci à Etienne Fleury, directeur du laboratoire de l'IMP@INSA et à Sébastien Patoux, chef de Service au CEA, de m'avoir accueillie et permis de réaliser ce travail dans les meilleures conditions possibles.

Je souhaite vivement remercier ma directrice de thèse, Jannick Duchet-Rumeau, pour son investissement tout au long de cette thèse, pour sa disponibilité ainsi que pour nos discussions. Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent à Lionel Picard qui m'a encadré et supporté quotidiennement. J'exprime ma gratitude pour sa patience et le temps qu'il a su m'accorder à maintes reprises. Merci également à mon co-encadrant de l'IMP@INSA à Lyon, Sébastien Livi, pour sa disponibilité et ses conseils. Je leur suis particulièrement reconnaissante de la chance qu'ils m'ont donnée de pouvoir travailler avec une totale autonomie sur ces deux laboratoires.

Je souhaite témoigner ma gratitude aux membres du jury, qui ont accepté d'évaluer ce travail. Un grand merci aux rapporteurs, André Vioux et Christophe Sinturel, pour la qualité et la précision de leurs remarques scientifiques. Je remercie également Michel Armand, directeur de recherche au CIC Energigune, pour avoir accepté la présidence de ce jury mais également pour ses précieux conseils. Je souhaite remercier Renaud Bouchet et Marc Deschamps pour avoir permis d'élargir les discussions. Enfin, je voudrais adresser un remerciement particulier à Patrice Rannou, qui a régulièrement suivi et participé à ce travail ainsi que pour son aide durant la rédaction du manuscrit.

Je tiens tout d'abord à remercier l'équipe du SPram de l'INAC. En commençant par Manuel Maréchal pour la réalisation des mesures SANS sur les électrolytes gélifiés et pour son aide sur l'interprétation de ces résultats. Je tiens également à remercier Dominic Bresser, Hakima Mendil-Jakani, Sandrine Lyonnard pour les mesures SAXS réalisées sur les électrolytes

Remerciements

polymères auto-organisés ainsi que pour notre collaboration fructueuse. Je remercie Clément Auffret, Timothy Verheyen et Laurent Bernard que j'ai eu l'opportunité et le plaisir d'encadrer au cours de leur stage. Je tiens aussi à remercier l'équipe RMN de l'INAC, Michel Bardet, Armel Guillermo et Pierre-Alain Bayle, pour toutes les expériences RMN liquide et solide réalisées et aussi pour nos discussions.

Un travail de thèse est avant tout un travail d'équipe, et je souhaite remercier tous le personnel de mes deux laboratoires d'accueil qui m'ont aidé de près ou de loin tout au long de ces trois années. Je pense particulièrement à mes différents co-bureaux : Aurélie, Justin et Céline (mon chameau). Céline, ce fût un plaisir de partager ce bureau avec toi, tu es la « co-bureau » rêvée. J'ai pu travailler grâce à toi dans une atmosphère studieuse mais aussi avec des moments de rire et de partage que je n'oublierai jamais. Je souhaite aussi remercier Greg', Dan', Laura, les Caroles, Agnès, Jean-Fred, Loïc, Fred', Djamel, Joëlle, les Davids, J.B, Cédric, Thibault & Elise, Virginie, P.E., Alice, Anaïg, Eric, Séb. S... grâce à qui j'ai pu travailler dans une super ambiance. Merci pour tous ces bons moments de joies et de discussions animées en salle café, autour d'un repas, pendant nos soirées... Je garderai en mémoire la sortie canoë...où je n'ai arrosé personnes ;-p...ou presque.

Certains de mes collègues sont devenus bien plus : des amis en particulier Barbara L. (euh P. !) Hanaa, Adriana, Barbara B., Léa, Sylwia, Céline, Benoît et comment oublier ma kiki... Je n'oublierai jamais le soutien que vous m'avez apporté pendant ces trois années : j'ai eu grâce à vous « une équipe de choc » pour me soutenir pendant la rédaction. Barbara. L., je suis vraiment ravie d'avoir partagé cette expérience qu'est la thèse et bien plus avec toi ! Ma kiki, tu es comme une « grande sœur » pour moi ;-p. Tu n'imagines pas à quel point je te suis reconnaissante de ton soutien. Je n'oublierai pas tous les moments de folie que nous avons partagé (les cours de gym, les discussions dans ton bureau, le shopping, ...). Mais au-delà de tout ça, tu as été à mon écoute et tu m'as soutenu pendant les moments les plus difficiles : un grand merci.

Je terminerai par remercier la personne, qui compte énormément pour moi, sans qui je ne serai jamais arrivée jusque-là : Romain, mon mari. Je ne te remercierai jamais assez pour ton soutien en tout instant, ta patience surtout pendant la rédaction et pour le bonheur que tu m'apportes chaque jour.

Table des matières

<u>Glossaire</u>	6
-------------------------------	----------

<u>Introduction et contexte de l'étude</u>	10
---	-----------

1. Vers le développement des batteries Lithium	11
2. Principe de fonctionnement des technologies Lithium	12
3. L'électrolyte	16
3.1. Le rôle critique de l'électrolyte	16
3.2. Propriétés de conduction	17
3.3. Critères de l'électrolyte idéal	18
4. Amélioration de la sécurité des batteries	18
5. Positionnement de l'étude	19

Partie A : Electrolytes gélifiés

Chapitre 1 : Etude bibliographique

1.1. Utilisation des Liquides Ioniques	26
1.1.1. Définition et Historique	26
1.1.2. Structure et propriétés physicochimiques des LIs	27
1.1.3. Propriétés électrochimiques des LIs	30
1.2. Electrolytes gélifiés	34
1.2.1. Les polymères linéaires non ioniques	34
1.2.2. Les polymères liquides ioniques	38
1.2.3. Polymères tridimensionnels	42
1.3 Réseau Epoxy/Amine	47
1.3.1. Réaction époxy-amine	47
1.3.2. Notions de défauts du réseau	50
1.3.3. Polyaddition en solution	51
1.3.4. Interactions polymère/LI	52
1.4 Conclusions	55

Chapitre 2 : Gélification de liquides ioniques phosphonium

2.1. Systèmes étudiés	64
2.1.1. Matériaux	64

2.1.2.	<i>Préparation des gels : DGEBA-D2000 / LI</i>	65
2.2.	Influence de la nature chimique du LI	66
2.2.1.	<i>Etude de la compatibilité des LI avec le réseau époxy/amine</i>	66
2.2.2.	<i>Influence de la nature de l'anion sur le temps de gel</i>	68
2.2.3.	<i>Effet du LI sur la cinétique de polymérisation</i>	70
2.3.	Influence du LI sur les propriétés finales des gels	76
2.3.1.	<i>Effet du LI sur la structuration</i>	76
2.3.2.	<i>Effet du LI sur la stabilité thermique</i>	78
2.3.3.	<i>Effet du LI sur le comportement mécanique</i>	80
2.3.4.	<i>Conclusions</i>	84
2.4.	Optimisation du système : DGEBA-D2000/[P₆₆₆₁₄][TMP]	85
2.4.1.	<i>Effet du LI sur l'avancement de la réaction</i>	85
2.4.2.	<i>Influence du LI sur les propriétés thermomécaniques</i>	87
2.5.	Etude du système : DGEBA-D2000 / [P₆₆₆₁₄][TMP] / Sels de Lithium	90
2.5.1.	<i>Préparation des électrolytes gélifiés</i>	90
2.5.2.	<i>Etude de la mobilité du Li</i>	91
2.5.3.	<i>Caractérisations électrochimiques des électrolytes gélifiés</i>	95
2.6.	Conclusions	100

Chapitre 3 : Gélification d'un liquide ionique phosphonium imide

3.1.	Etude de l'électrolyte : [P₆₆₆₁₄][TFSI] / LiTFSI	103
3.1.1.	<i>Préparation de l'électrolyte</i>	103
3.1.2.	<i>Caractérisations électrochimiques</i>	104
3.2.	Etude des électrolytes gélifiés	113
3.2.1.	<i>Préparation du réseau PPO-D2000</i>	113
3.2.2.	<i>Compatibilité polymère/électrolyte</i>	115
3.2.3.	<i>Influence sur la cinétique de polymérisation</i>	116
3.2.4.	<i>Effet sur les propriétés finales</i>	118
3.3.	Caractérisations électrochimiques des électrolytes gélifiés	121
3.3.1.	<i>Conductivité ionique</i>	121
3.3.2.	<i>Stabilité électrochimique</i>	122
3.3.3.	<i>Interface électrolyte gélifié/Lithium</i>	123
3.3.4.	<i>Application en batterie</i>	125

3.4. Conclusions	129
<u>Conclusions de la partie A</u>	131

Partie B : Electrolyte polymère

Chapitre 4 : Etude bibliographique

4.1. Historique des électrolytes polymères	136
4.2. Mécanisme de transport ionique.....	139
4.2.1. Dans les électrolytes liquides organiques	139
4.2.2. Dans les électrolytes solides inorganiques	140
4.2.3. Dans les électrolytes polymères	140
4.3. Développement des électrolytes polymères	142
4.3.1. A base de POE	142
4.3.2. A base de copolymères à bloc.....	143
4.3.3. A base de polyélectrolytes	148
4.4. Conclusions	155

Chapitre 5 : Synthèse et caractérisations de l'ANLi-BDGE

5.1. Choix du système	160
5.1.1. Choix du design	160
5.1.2. Design de la structure moléculaire	160
5.1.3. Stratégie de synthèse du composé.....	160
5.2. Synthèse et caractérisations de l'ANLi.....	163
5.2.1. Description de la synthèse	163
5.2.2. Caractérisations de l'ANLi	163
5.3. Synthèse du composé anionique : ANLi-BDGE	170
5.3.1. Protocole de synthèse	171
5.3.2. Suivi réactionnel	171
5.3.3. Caractérisations chimiques de l'ANLi-BDGE.....	174
5.4. Caractérisations de l'ANLi-BDGE	178
5.4.1. Analyse thermique.....	178
5.4.2. Analyse rhéologique	179

5.4.3.	<i>Analyse thermomicroscopique</i>	180
5.4.4.	<i>Analyse Structurale</i>	182
5.5.	Proposition de modèle d'organisation structurale	184
5.6.	Propriétés de transport ionique de l'ANLi-BDGE	186
5.6.1.	<i>Spectres d'impédances</i>	186
5.6.2.	<i>Conductivité ionique</i>	189
5.7.	Tests électrochimiques de l'ANLi-BDGE	190
5.7.1.	<i>Chronopotentiométrie</i>	190
5.7.2.	<i>Cyclage galvanostatique</i>	191
5.8.	Conclusions	191

Chapitre 6 : Synthèse et caractérisations de l'ANLi-PDMSDGE

6.1.	Synthèse du composé anionique : ANLi-PDMSDGE	195
6.1.1.	<i>Protocole</i>	195
6.1.2.	<i>Suivi réactionnel</i>	196
6.1.3.	<i>Caractérisations chimiques de l'ANLi-PDMSDGE</i>	196
6.2.	Caractérisations de l'ANLi-PDMSDGE	200
6.2.1.	<i>Analyse thermique</i>	200
6.2.2.	<i>Analyse thermomicroscopique</i>	201
6.2.3.	<i>Analyse structurale</i>	203
6.3.	Proposition de modèle d'organisation structurale	207
6.4.	Propriétés de transport ionique de l'ANLi-PDMSDGE	209
6.4.1.	<i>Spectres d'impédances</i>	209
6.4.2.	<i>Conductivité ionique</i>	212
6.5.	Conclusions	213
6.6.	Perspectives	214
<u>Conclusions de la partie B</u>		218

Conclusions générales

Annexes

<u>Annexe 1</u> : Principales techniques de caractérisation.....	224
<u>Annexe 2</u> : Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	231
<u>Annexe 3</u> : Etude de la mobilité du lithium	233
<u>Annexe 4</u> : Résultats RMN	238
<u>Annexe 5</u> : Données cristallographiques issues de l'ANLi.....	243



Glossaire

Glossaire

CPE : Constant Phase Element

EAC : Elastically Active Crosslink

EANC : Elastically Active Network Chain

ENH : Electrode Normale à Hydrogène

LI : Liquides Ioniques

Li-ion : Lithium-ion

Li-Po : Lithium-polymère

Ni-Cd : Nickel-Cadmium

NiMH : Nickel-Métal Hydrure

PILs : Polymères Liquides Ioniques (Polymeric Ionic Liquid)

Phr : partie pour cent de résine

RTILs : Room Temperature Ionic Liquids

SEI : Solid Electrolyte Interface

SPE : Solid Polymer Electrolyte

Techniques de caractérisation

AFM : Atomic Force Microscopy

ATR : Attenuated Total Reflexion

ATG : Analyse thermogravimétrique

CV : Voltampérométrie cyclique

DSC : Differential Scanning Calorimetry

DMA : Dynamical Mechanical Analysis

EIS : Electrochemical Impedance Spectroscopy

FTIR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy

MEB: Microscopie Electronique Balayage

NIR : Near Infrared Spectroscopy

POM : Polarized Optical Microscopy

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

SEC : Size Exclusion Chromatography

SANS : Small-angle Neutron scattering

SAXS : Small-angle X-ray scattering

TEM : Transmission electron microscopy

WAXD : Wide-angle X-ray scattering

Notation

Couple d'électrodes pour batterie : Electrode positive| Electrode négative

[Réf] : Référence

C/N ou D/N : charge totale (C) ou décharge totale (D) en N heures

Electrodes

LFP : LiFePO_4

LMO : LiMn_2O_4

LTO : $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Glossaire

Solvant

EC : Ethylene carbonate
PC : Propylene carbonate
DMAc : Dimethylacetamide
DMC : Dimethyl carbonate
DMF : Dimethylformamide
DMSO : Dimethylsulfoxide
THF : Tetrahydrofurane
VC : Vinylene carbonate

Monomère

2HEA : 2-Hydroxyethyl acrylate
AEC : 2-Allyloxymethyl-2-ethyltrimethylene carbonate
AN : acrylonitrile
APTES : aminopropyltriethoxysilane
BADGE : DGEBA : bisphenol A diglycidyl ether
Bis(AEA4) : ethoxylated bisphenol A diacrylate
D230 : polyetheramines ($M_w = 230 \text{ g.mol}^{-1}$)
D2000 : polyetheramines ($M_w = 2000 \text{ g.mol}^{-1}$)
D400 : polyetheramines ($M_w = 400 \text{ g.mol}^{-1}$)
EGDMA : Ethylene glycol dimethacrylate
GTMATFSI : glycidyl trimethylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide
HEMA : 2-hydroxyethyl methacrylate
HEC : 2-Heptyloxymethyl-2-ethyltrimethylene carbonate
IBVE : isobutyl vinyl ether
IPDI : Isophorone diisocyanate
LiGPSI : Lithium 3-glycidyoxypropanesulfonyl-trifluoromethanesulfonylimide
MALi: lithium methacrylate
MCDEA : 4,4'-Methylenebis-3-Chloro-2,6-Diethylaniline
MMA : methylmethacrylate
OEGMA : (Oligoethylene glycol) methyl ether methacrylate
PA6 : hexakis(methacryloyl ethoxyethoxy) cyclotriphosphazene
PEA : polyether amine
PEG : polyethylene glycol
PEGBA : poly(ethylene glycol) bis(3-aminopropyl) terminated
PEGMA : poly(ethylene glycol) monomethyl ether methacrylate
PEGDM = PEGDMA : polyethylene glycol dimethacrylate
PEGDME : polyethylglycol dimethyl ethers
PEGGE : poly(ethylene glycol) diglycidyl ether
PEGME : polyethylene glycol methylether
PPO : polypropylene oxide
PTMG : poly(tetramethylene glycol)
PVBBA : Poly(4-vinylbenzeneboronic acid)
TEPA : tetraethylenepentamine

Glossaire

Polymère

POE : Poly(oxyéthylène)

PAN : Poly(acrylonitrile)

PEC : Poly(ethylene) carbonate

PET : Polyéthyle terephthalate

PHEMO : Poly(3-(2-(2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy)ethoxy)methyl-3'-methyloxetane

PMA Poly(methylacrylate)

PMMA : Poly(methyl methacrylate)

PS : Polystyrène

PVA : Poly(vinyl alcohol)

PVA : Polyvinylanisole

PVDF : Polyvinylidene fluoride

PVDF-HFP : Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)

PEO-*b*-PMA/CB : Poly(ethylene oxide-*b*-6-(4'-cyanobiphenyl-4-yloxy)-hexyl methacrylate)

Cation

BMIM = BMI :

1-Butyl-3-methylimidazolium

BMPy:B4MePy :

1-Butyl-4-methylpyridinium

BMPyrr = PYR₁₄ :

1-Butyl-1-methylpyrrolidinium

Bu₃HP :

Tributylphosphonium

BMPip :

1-Butyl-1-methylpiperidinium

DodIm :

N,N'-dioctadecylimidazolium iodide

DEME :

Diethylmethyl(2-methoxyethyl)ammonium

EMI = EMIM :

1-ethyl-3-methylimidazolium

Et₃S :

triethylsulfonium

EVIM :

1-ethyl-3-vinylimidazolium

Ig3 :

Guanidinium

IM(2o2)₁₁ :

1,2-dimethyl-3-ethoxyethyl imidazolium

HTMA :

Hexyltrimethylammonium

MPPip :

1-methyl-1-propyl piperidinium

N₁₈₈₈ :

Methyltrioctylammonium

N₈₈₈₈ :

Tetraoctylammonium

P₁₄₄₄ :

Tributylmethylphosphonium

P₂₂₂₅ :

Triethylpentylphosphonium

P₂₂₂₍₂₀₁₎ :

(2-methoxyethyl)trimethyl phosphonium

P₆₆₆₁₄ :

Trihexyl(tetradecyl)phosphonium

PIP₁₃ :

1-Propyl-1-methylpiperidinium

Pyrr₁₃ :

1-propyl-1-methylpyrrolidinium

PYR₁₂₀₁ :

1-ethyl(methylether)-1-methylpyrrolidinium

PYR₂₄ :

1-ethyl-butylpyrrolidinium

Glossaire

Anion

Ace :	MePO ₂ (OMe) :
Acesulfamate	methyl methylphosphonate
BETI :	N(CN) ₂ ⁻ = dca :
Bis(perfluoroethylsulfonyl)imide	Dicyanamide
BOB :	NO ₃ ⁻ :
bis(oxalate)borate	Nitrate
BF ₄ :	PO ₂ F ₂ :
Tetrafluoroborate	Difluorophosphate
CH ₃ CO ₂ :	PhSTFSI :
Ethanoate	Phenylsulfonylimide
Cl :	PF ₆ ⁻ :
Chlorure	Hexafluorophosphate
ClO ₄ :	Sacc :
Chlorate	Saccharinate
Cyc :	SO ₄ ²⁻ :
Cyclamate	Sulfate
dbsa :	SO ₃ OHex :
Dodecylbenzenesulfonate	Hexylsulfate
DEP :	Tf = CF ₃ SO ₃ :
Diethylphosphate	Triflate
EHP :	Trifluoromethane =sulfonate
Bis(2-ethylhexyl)phosphate	TFSI = NTf ₂ :
EPC :	bis(trifluoromethyl)sulfonylimide
2-ethylhexanoate	TMP :
FSI :	Bis-2,4,4-(trimethylpentyl) phosphinate
Bis(fluorosulfonyl)imide	
I :	
Iodure	



Introduction

Contexte de l'étude

La croissance de la consommation énergétique suit une logique exponentielle due à l'explosion démographique et à la forte croissance économique des pays en voie de développement. (**Figure 1**). Les avancées technologiques considérables réalisées en à peine 200 ans expliquent l'augmentation de la consommation d'énergie. Pour répondre aux besoins énergétiques futurs (14 TW d'ici 2050), il faut doubler le taux actuel de production d'énergie tout en préservant l'environnement. Depuis longtemps, ce sont les énergies fossiles (pétrole, charbon et gaz) qui fournissent l'essentiel de l'énergie primaire (68 % du mix énergétique aujourd'hui ^[1]).

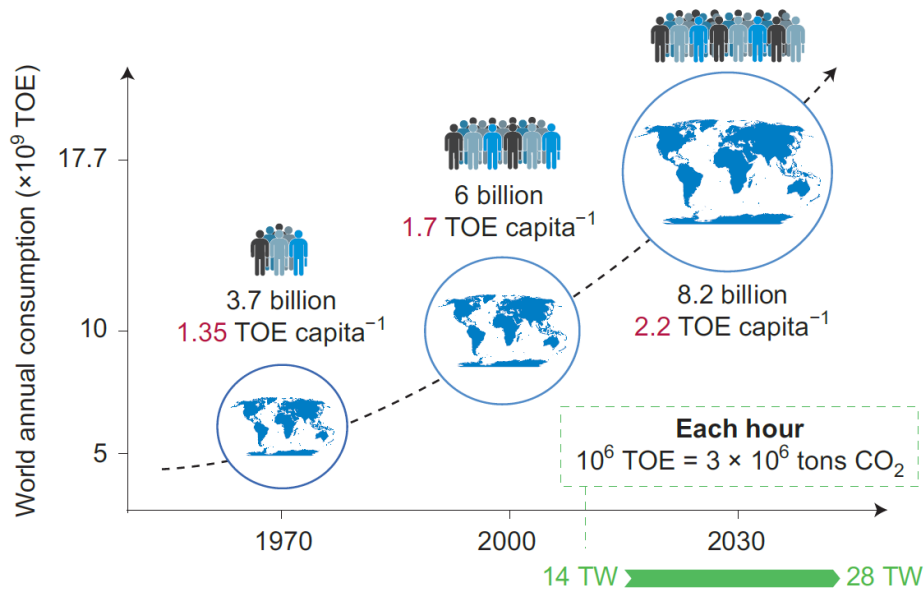


Figure 1 : Besoin énergétique mondiale de 1970 à 2050. TOE capita⁻¹ : tonnes d'équivalent pétrole par habitant ^[2]

La raréfaction programmée des réserves énergétiques fossiles incite la recherche d'autres solutions d'énergies durables. Pour diminuer le recours aux énergies fossiles, il est nécessaire de concevoir un mix énergétique qui soit respectueux de l'environnement pour réduire durablement les émissions de CO₂. Il existe plusieurs sources d'énergies renouvelables comme l'éolien, l'hydraulique, le solaire, la biomasse, la géothermie, l'énergie des marées mais elles sont intrinsèquement intermittentes ce qui complique la gestion du réseau électrique.

Pour un meilleur usage de ces sources d'énergie, nous avons besoin de systèmes de stockage d'énergie. Pour faire le tampon, il existe plusieurs approches suivant les besoins. Parmi elles, les générateurs électrochimiques (piles ou accumulateurs), qui sont basés sur la conversion d'énergie chimique en énergie électrique, présentent des fonctionnalités intéressantes comme des possibilités de miniaturisation pour les équipements portables et électroniques.

L'explosion du marché de l'électronique « nomade », associée au regain d'intérêt pour les véhicules produisant peu ou pas de gaz polluants, a provoqué une intensification de la recherche dans le domaine des accumulateurs, en particulier des accumulateurs de type Li-ion. L'attrait de la technologie Li-ion se trouve dans sa polyvalence, permettant d'être utilisée pour un large éventail d'applications allant de l'électronique portable (~10 Wh), au véhicule électrique (~10 kWh) et aux applications de réseau (~10 MWh). Elle répond aux exigences d'augmentation des performances en termes de densité d'énergie, de cyclabilité, de durée de vie et de sécurité. D'autres critères importants comme le procédé de mise en œuvre des matériaux de la batterie et le recyclage doivent aussi être pris en compte dans une logique de développement durable.

1. Vers le développement des batteries Lithium

Les dispositifs de stockage électrochimique sont constitués de deux électrodes différentes séparées par un électrolyte et un séparateur. Ils sont classés selon deux catégories : les systèmes ayant une « forte » densité d'énergie comme les accumulateurs au plomb, Nickel-Métal Hydrure (NiMH) et Lithium-ion (Li-ion) et les systèmes ayant une forte densité de puissance tels que les supercondensateurs. La **Figure 2** présente la densité d'énergie massique des différentes technologies de batteries disponibles ou en cours de développement.

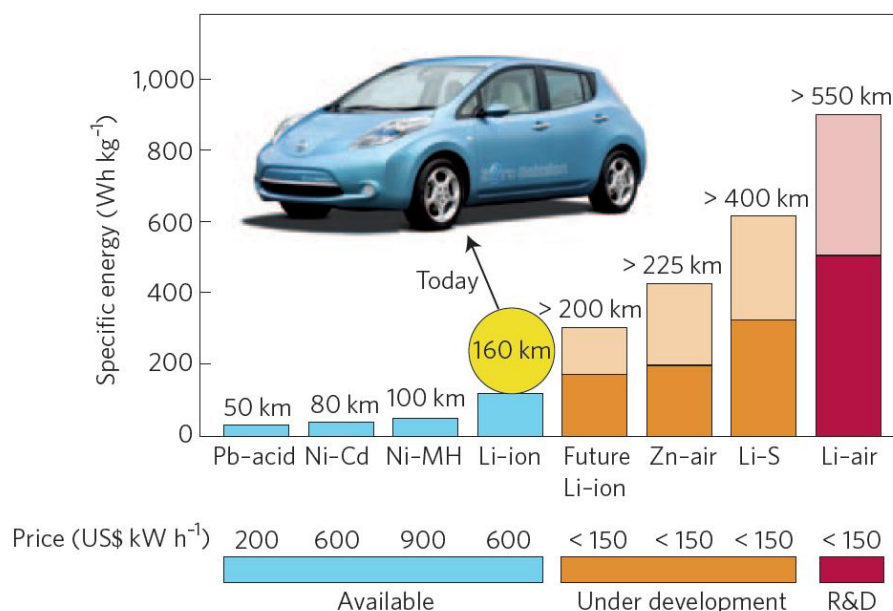


Figure 2: Comparaison des différentes technologies de batteries en fonction de la densité d'énergie massique^[3]

C'est en 1859 que le premier accumulateur au plomb a été mis au point par Gaston Planté ^[4]. En 1900, Jungner a réalisé l'accumulateur alcalin : nickel-cadmium (Ni-Cd) qui a été introduit dans des équipements portables en 1955 ^[5]. Jusqu'à la fin des années 80, les accumulateurs au plomb et Ni-Cd étaient les deux technologies les plus répandues même si leur densité d'énergie était relativement faible (30 Wh.kg⁻¹ pour le plomb et 50 Wh.kg⁻¹ pour le Ni-Cd) et requièrent l'utilisation de substances dangereuses. C'est pourquoi à la fin des années 80, on assiste à l'essor de deux nouvelles technologies : les accumulateurs NiMH et les accumulateurs au lithium.

La technologie NiMH permet d'atteindre une densité d'énergie massique de 100 Wh.kg⁻¹ ce qui a permis leur intégration dans les véhicules hybrides comme la Toyota Prius ^[6].

En revanche, l'intérêt du lithium est lié à sa faible masse molaire (6,94 g.mol⁻¹) et à son faible potentiel d'oxydoréduction (-3,04 V vs ENH). Ainsi, les technologies Li-ion sont particulièrement prometteuses car elles possèdent une densité d'énergie bien supérieure pouvant atteindre 300 Wh.kg⁻¹ pour les technologies Li-ion et jusqu'à 500 Wh.kg⁻¹ pour les technologies Li-air et Li-S. Les premières batteries au lithium ont été proposées dans les années 1970 par M.S. Whittingham de l'Université de Binghamton ^[7]. Avec une électrode positive à base d'un composé d'intercalation (TiS₂, MoS₂) et une anode constituée de lithium métal, les batteries Li|MoS₂ ont été les premières à être commercialisées par Moli Energy.

2. Principe de fonctionnement des technologies Lithium

En 1989, les batteries Li|MoS₂ ne sont plus commercialisées à cause d'incidents liés à l'utilisation du lithium métal et d'électrolyte liquide. En effet, l'utilisation directe du lithium métal en tant qu'électrode négative dans un électrolyte organique liquide peut conduire à la formation de dendrites à la surface de l'électrode, engendrant un court-circuit interne au cours du cyclage et pouvant générer à une explosion (**Schéma 1a**). Pour répondre à cette problématique de sécurité, deux alternatives ont été proposées : les technologies Li-ion et Li-polymère (**Schéma 1b** et **Schéma 1c**).

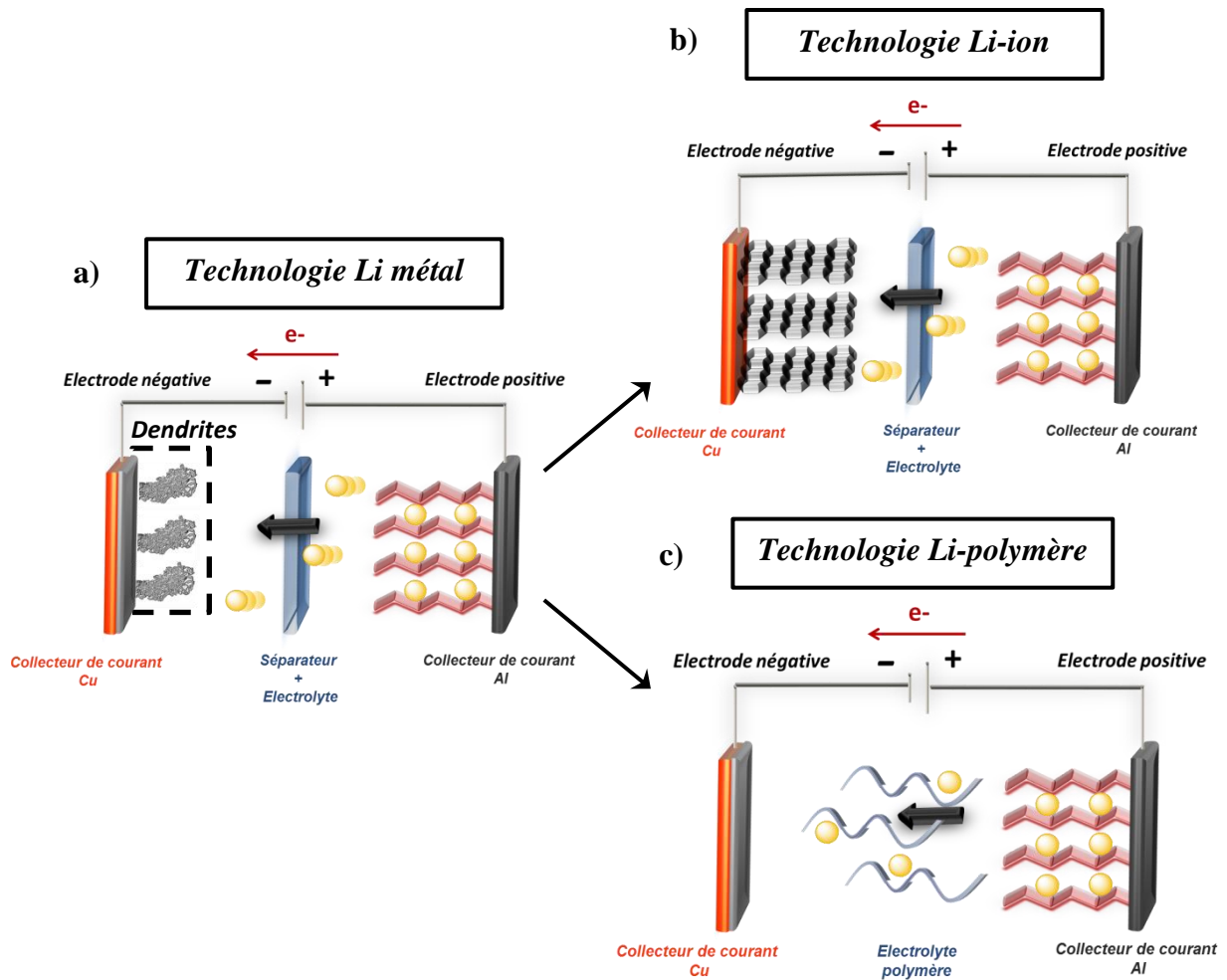


Schéma 1 : Principe de fonctionnement des différentes technologies à base de lithium en charge : a) la technologie lithium métal, b) la technologie Li-ion, c) la technologie Li-polymère

La technologie Li-ion consiste à utiliser en remplacement du lithium métal à l'électrode négative, un composé d'insertion. L'oxyde de cobalt lithié ($LiCoO_2$) est le premier matériau d'électrode positive de la batterie Li-ion avec une électrode négative en graphite à être commercialisé par Sony en 1991 [8]. La technologie Li-polymère consiste à remplacer l'électrolyte liquide par un électrolyte polymère : cette technologie a abouti à la commercialisation de la batterie Lithium Métal Polymère LMP® [9]. Ces batteries ont été intégrées dans les Bluecar® par le groupe Bolloré, disponibles en service Autolib'® depuis décembre 2011 à Paris.

Le principe de fonctionnement des technologies lithium repose sur des réactions électrochimiques à l'anode et à la cathode qui génèrent un déplacement d'électrons et donc un courant électrique [10, 11].

La batterie peut être utilisée dans les deux sens, celui de la charge et celui de la décharge, selon le sens imposé par le circuit électrique ou la tension imposée à ses bornes. Lors de la charge, le rôle de chaque constituant est le suivant :

- L'anode (réduction) capte des électrons.
- La cathode (oxydation) libère des électrons.
- L'électrolyte assure la jonction ionique entre l'anode et la cathode.

L'électrolyte est constitué classiquement d'un sel de lithium dissous dans un mélange de solvants organiques (les carbonates, ou polymère).

Pour une technologie Li-ion, les électrodes sont constituées d'un mélange de composé d'intercalation du lithium avec un percolant électronique (généralement du noir de carbone) et un liant polymère inerte électrochimiquement (ex : Polyfluorure de vinylidène : PVDF). Pendant la charge, les ions lithium se « désinsèrent » de la cathode en libérant un électron et diffusent dans l'électrolyte (imprégné dans le séparateur) puis s'insèrent dans la structure cristalline de l'anode. Le phénomène inverse est observé en décharge.

Pour une technologie Li-polymère, l'électrode positive est constituée d'un mélange de composé d'intercalation du lithium avec un percolant électronique et un polymère conducteur ionique. L'électrode négative est un feuillet de lithium métal. Pendant la charge, les ions lithium se « désinsèrent » de la cathode en libérant un électron. La mobilité des ions lithium est assurée par la mobilité des chaînes du polymère puis se dépose sous forme de lithium métal à l'anode (électrodépôt). Le phénomène inverse est observé en décharge.

Lors des premiers cycles de l'accumulateur Li-ion, une couche de passivation (SEI, Solid Electrolyte Interface) peut se former à la surface des électrodes notamment négatives. Elle correspond à la décomposition partielle de l'électrolyte et à la réaction de celui-ci avec les matériaux d'électrode ^[10]. La SEI a l'avantage d'être stable au potentiel de fonctionnement et isolante électroniquement ce qui permet l'utilisation d'électrode à bas potentiel comme le graphite.

Un accumulateur est défini par des grandeurs caractéristiques comme :

- Sa densité d'énergie massique (Wh.kg^{-1}) ou volumique (Wh.L^{-1}) qui correspond à la quantité d'énergie stockée par unité de masse ou de volume,
- Sa densité de puissance massique (W.kg^{-1}) ou volumique (W.L^{-1}) qui représente la puissance que peut délivrer l'unité de masse ou de volume,
- Sa capacité spécifique (Ah) qui définit la quantité d'électricité qui peut être stockée.
- Sa cyclabilité qui s'exprime en nombre de cycles et qui caractérise la durée de vie de l'accumulateur généralement fixée à 20 % de perte de la capacité initiale (pour les applications véhiculaires).

Le déploiement des accumulateurs Li-ion a permis l'essor des technologies portables. Depuis, des progrès ont été réalisés en vue d'améliorer les performances, de diminuer les coûts et d'améliorer la sécurité comme par exemple l'élaboration de nouveaux matériaux d'électrodes tels que les polyanions (LFP : LiFePO_4) [12], ou les spinelles à haut potentiel (LMO : LiMn_2O_4). De nombreux travaux visent à remplacer le graphite actuellement utilisé en tant qu'électrode négative par le titanate de lithium (LTO : $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) pour permettre de développer des systèmes sûrs et plus performants en terme de puissance [13], ou par des éléments permettant de réaliser des alliages électrochimiques réversibles avec le lithium (Li-Si ou Li-Sn) [14, 15]. Ces nombreux matériaux d'électrodes positives et négatives étudiés sont représentés dans la **Figure 3** en fonction de leur tension et de leur capacité spécifique [11].

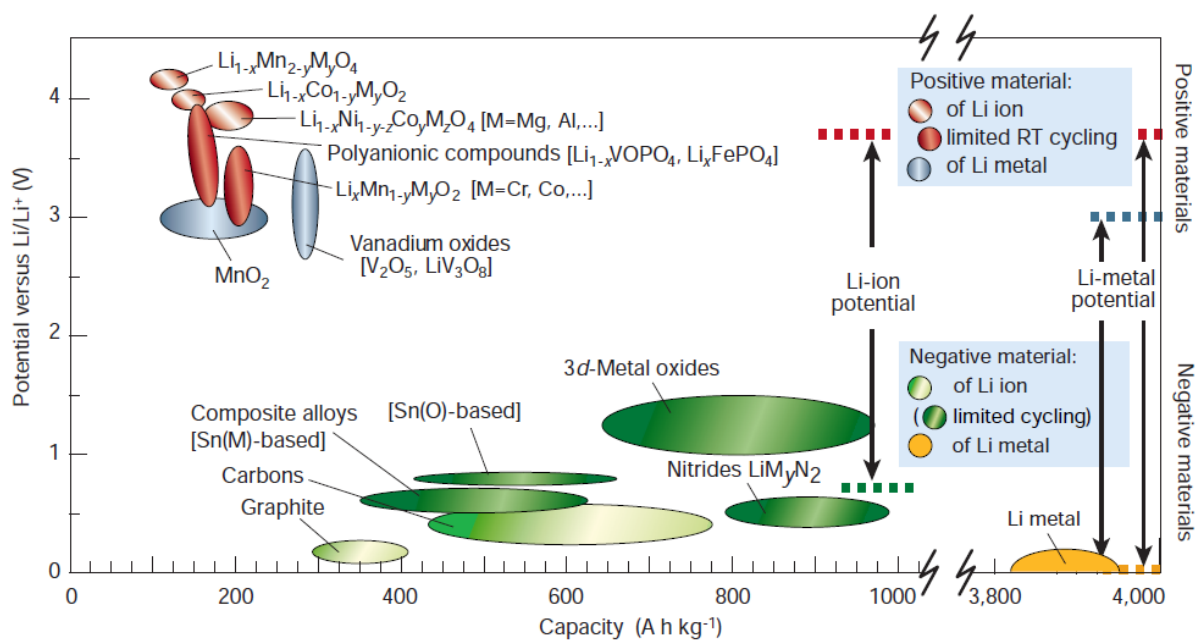


Figure 3 : Matériaux d'électrodes positives et négatives d'accumulateurs Li-ion/Li-métal [11]

En comparaison, la recherche sur les électrolytes a moins progressé malgré le fait qu'elle soit une voie prometteuse pour améliorer les performances en termes d'énergie et de sécurité.

L'un des inconvénients de la technologie Li-ion réside dans l'utilisation d'électrolytes liquides à base d'un solvant organique inflammable. En effet, ce dernier peut générer un emballement thermique, des fuites pouvant mener à un incendie ou à une explosion au cours de l'utilisation abusive de la batterie (**Figure 4**).



Figure 4 : Véhicule électrique en flammes

3. L'électrolyte

3.1. Le rôle critique de l'électrolyte

Dans un accumulateur, l'électrolyte est un élément clé qui a un impact direct sur la sécurité et les performances du système. Son rôle principal est d'assurer la conduction des ions lithium entre les deux électrodes de la batterie.

Ils existent différents types d'électrolytes liés à leur état physique : les liquides, les gélifiés ou les solides. Les *électrolytes conventionnels* sont des électrolytes organiques liquides constitués d'un sel de lithium dissous dans un mélange de solvants organiques (les carbonates : carbonate d'éthylène (EC), carbonate de propylène (PC), carbonate de diméthyle (DMC) ... et les éthers). Le plus communément utilisé est constitué de 1 M de LiPF_6 dans un mélange 1/1 (V/V) EC/DMC possédant une conductivité ionique de $9,8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ à $21 \text{ }^\circ\text{C}$ [16].

Un séparateur est nécessaire entre les électrodes pour éviter un court-circuit. C'est en général un film de polyoléfine poreux dans lequel est imprégné l'électrolyte. Le séparateur représente aujourd'hui ~ 20 % du coût de la batterie Li-ion [17]. L'inconvénient majeur de ces électrolytes est lié à l'utilisation de carbonates, certains étant volatils et inflammables et pouvant poser des problèmes de sécurité [18]. Plusieurs voies sont envisageables afin de répondre à la

problématique de sécurité des batteries dont le développement d'électrolytes gélifiés et d'électrolytes polymères.

3.2. *Propriétés de conduction*

Dans l'électrolyte, le mouvement des ions est régi par trois phénomènes : la migration (sous l'effet d'un champ électrique), la diffusion (sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique) et la convection (négligeable).

Sous l'effet d'un champ électrique E induit par la différence de potentiel entre les électrodes, les cations migrent dans le sens du champ électrique et les anions dans le sens inverse afin de respecter l'électroneutralité.

Si la migration de chaque ion est indépendante de son environnement, la densité de courant totale j s'exprime par :

$$j = F \sum_i c_i |z_i| \mu_i E \quad (1)$$

où j est la densité de courant total ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), F la constante de Faraday ($\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$), z_i la charge de l'ion i , c_i la concentration de l'ion i ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$), μ_i la mobilité de l'ion i ($\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) et E le champ électrique ($\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$)

La conductivité ionique σ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) qui est une grandeur caractéristique représentant la capacité de l'électrolyte à transporter les ions lorsqu'un potentiel électrique est appliqué, est alors définie par l'équation (2) :

$$\sigma = F \sum_i c_i |z_i| \mu_i \quad (2)$$

La conductivité ionique dépend de la concentration en porteurs de charge et de la mobilité des ions. L'ajout de sel de lithium dans un électrolyte organique liquide permet d'augmenter la conductivité ionique jusqu'à un optimum où la mobilité des ions va être limitée par la viscosité du milieu ^[10].

Le nombre de transport permet d'évaluer la contribution de l'ion i dans le transport du courant électrique. Il est compris entre 0 et 1 et se calcule par le rapport de la conductivité de l'ion i sur la conductivité totale.

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma} \quad (3)$$

Le transport d'ions lithium est un paramètre important. Ils existent plusieurs méthodes de mesures pour le déterminer comme la méthode de polarisation ou à l'aide de la Résonance

Magnétique Nucléaire en gradient de champ pulsé (PFG-RMN) ou par diffusion quasi-élastique des neutrons.

Dans le cas de la diffusion des ions, le flux de matière est proportionnel au gradient de concentration et est défini par la loi de Fick. :

$$\vec{J}_i = -D_i \text{grad} \vec{c}_i \quad (4)$$

où D_i est le coefficient de diffusion de l'ion i ($\text{m}^2 \cdot \text{cm}^{-1}$).

Le coefficient de diffusion de l'ion i dépend de la mobilité de l'ion i par la relation de Nernst-Einstein :

$$D_i = \frac{\mu_i RT}{|z_i| F} \quad (5)$$

3.3. Critères de l'électrolyte idéal

Un électrolyte idéal doit satisfaire plusieurs critères. Les déviations à cette idéalité délimiteront les conditions d'utilisation de l'accumulateur ^[10, 19] :

- Etre ininflammable ;
- Présenter une bonne conductivité ionique de l'ordre du $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 25 °C ;
- Avoir une stabilité chimique et thermique élevée (> 70 °C) ;
- Avoir une fenêtre de stabilité électrochimique large (> 4 V) ;
- Posséder une large température d'utilisation en fonction du domaine d'application ;

4. Amélioration de la sécurité des batteries

Actuellement, afin de répondre à la problématique de sécurité et éviter l'emballement thermique que peut connaître un accumulateur, plusieurs solutions sont envisageables. Il est possible de travailler sur un packaging, sur le design de la cellule ^[20] ou sur l'ajout d'additif dans les électrolytes conventionnels ^[21].

Dans les années 70, Armand a proposé de modifier la nature même de l'électrolyte et d'utiliser le poly(oxyde d'éthylène) (POE) dans lequel est dissous un sel de lithium ^[22]. Le développement de ces *électrolytes polymères* sans solvant conventionnel a amélioré la sécurité et la mise en œuvre des batteries, permettant d'élargir le champ des applications des dispositifs électrochimiques ^[19]. Les électrolytes polymères minimisent la croissance de dendrites sur

l'électrode de lithium et évitent les fuites comparés aux électrolytes conventionnels par l'absence de solvants organiques volatils, inflammables et réactifs ^[10].

Très récemment, des sels organiques présentant une température de fusion inférieure à 100 °C sont aussi décrits comme une nouvelle alternative grâce à leur stabilité thermique et électrochimique, ce sont les LIs ^[23].

5. Positionnement de l'étude

Dans le contexte du développement des énergies renouvelables, il est nécessaire de concevoir des systèmes de stockage efficaces face aux besoins grandissants en énergie, que ce soit dans le domaine du transport ou des équipements portables.

Les batteries à base de lithium sont des candidats prometteurs pour répondre à cette demande. Afin d'améliorer leurs performances et leur sécurité, le développement d'électrolytes ayant une conductivité ionique supérieur à 10^{-5} S.cm⁻¹ est nécessaire sur une plage de température allant de -20 °C à 60 °C tout en présentant une bonne tenue mécanique, stabilité thermique et électrochimique.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce projet de thèse sur la recherche de nouveaux matériaux d'électrolytes pour batterie Li-ion. Deux axes de recherches ont été explorés :

- Les électrolytes gélifiés : l'électrolyte liquide est contenu dans un polymère hôte
- Les électrolytes polymères: l'électrolyte est un polymère conducteur ionique

Ce mémoire de thèse est composé de deux parties : La partie A porte sur le développement d'électrolytes gélifiés à base de LIs phosphonium et la seconde partie relève du développement d'électrolyte polymère anionique « single-ion » auto-organisé.

Dans la partie A, le chapitre bibliographique correspond à un état de l'art des électrolytes à base de LI et plus précisément dans les électrolytes gélifiés. Ensuite, une description du polymère hôte choisi et des interactions polymère/ LI sont discutées. Cette étude a pour but de positionner notre choix par rapport aux nombreux systèmes déjà existants.

Le second chapitre concerne la préparation de nouveaux électrolytes gélifiés à partir d'une étude de compatibilité du système polymère DGEBA-D2000/LI. Différentes techniques de caractérisation sont utilisées afin de comprendre la cinétique de polymérisation ainsi que les propriétés thermomécaniques des gels. Enfin, une étude de la mobilité des ions lithium et de la stabilité électrochimique est réalisée sur le système le plus prometteur.

Le troisième chapitre porte sur le développement de nouveaux électrolytes gélifiés à base d'un LI phosphonium imide. Cet électrolyte ayant des propriétés électrochimiques intéressantes, est gélifié à l'aide d'un polymère hôte PPO-D2000. L'impact sur la polymérisation des gels et sur les propriétés finales sont discutés. Enfin, l'étude des propriétés de conduction et électrochimiques ont permis de fixer les conditions d'utilisation ainsi que le choix des électrodes afin de tester les performances d'un prototype gélifié en cyclage galvanostatique.

La Partie A se termine par une conclusion de ce travail et les perspectives du développement d'électrolyte gélifié à base de LI phosphonium.

Dans la partie B, le premier chapitre est une étude bibliographique qui se focalise sur le développement des électrolytes polymères et les différentes voies envisagées pour améliorer la conduction des ions lithium. Cette étude a pour but de positionner notre démarche afin de développer une nouvelle famille d'électrolyte favorisant un mécanisme de conduction d'ions lithium par saut.

Le chapitre 2 présente la stratégie utilisée et le protocole établi pour la synthèse de ces électrolytes. La caractérisation du composé de référence est réalisée afin de comprendre l'organisation structurale et de proposer un modèle. Les propriétés de transport ionique sont discutées afin de déterminer le mécanisme de transport ionique. Enfin, les premiers tests électrochimiques sont présentés.

Le chapitre 3 a pour objectif de synthétiser et caractériser un nouveau composé afin de valider le modèle d'organisation structurale proposé et d'étudier l'impact sur les propriétés de conduction. Enfin une analyse des résultats obtenus est effectuée afin d'établir les perspectives en vue d'améliorer les propriétés de transport ionique.

La conclusion sur la partie B résume les différents résultats obtenus et les perspectives établies.

Une conclusion générale permet de reprendre les principaux résultats obtenus de ce travail de thèse.

Références

- [1] Observ'ER and F. E. p. l. monde, La production d'électricité d'origine renouvelable dans le monde, 2013.
- [2] D. Larcher and J. M. Tarascon, *Nature Chemistry*, 2015, **7**, 19
DOI: 10.1038/nchem.2085
- [3] P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, and J.-M. Tarascon, *Nature Materials*, 2012, **11**, 19
DOI: 10.1038/nmat3191
- [4] P. Kurzweil, *Journal of Power Sources*, 2010, **195**, 4424
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.12.126
- [5] Odru. P., *Le stockage de l'énergie*, ed. Dunod. 2010.
- [6] Warner. J., *The Handbook of Lithium-Ion Battery Pack Design*, ed. Elsevier Science. 2015.
- [7] M. S. Whittingham, *Chemical Reviews*, 2004, **104**, 4271
DOI: 10.1021/cr020731c
- [8] J. Chen, *Materials*, 2013, **6**, 156
DOI: 10.3390/ma6010156
- [9] D. Bresser, E. Paillard, and S. Passerini, Chapter 6 - Lithium-ion batteries (LIBs) for medium- and large-scale energy storage: current cell materials and components, in *Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage*, Lim, Editor. 2015, Woodhead Publishing. p. 125.
DOI: 10.1016/B978-1-78242-013-2.00006-6
- [10] K. Xu, *Chemical Reviews*, 2004, **104**, 4303
DOI: 10.1021/cr030203g
- [11] J. M. Tarascon and M. Armand, *Nature*, 2001, **414**, 359
DOI: 10.1038/35104644
- [12] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, *Journal of The Electrochemical Society*, 1997, **144**, 1188
DOI: 10.1149/1.1837571
- [13] T. Ohzuku, A. Ueda, and N. Yamamoto, *Journal of The Electrochemical Society*, 1995, **142**, 1431
DOI: 10.1149/1.2048592
- [14] R. A. Huggins, *Journal of Power Sources*, 1999, **81–82**, 13
DOI: 10.1016/S0378-7753(99)00124-X
- [15] M. N. Obrovac and V. L. Chevrier, *Chemical Reviews*, 2014, **114**, 11444
DOI: 10.1021/cr500207g
- [16] D. Djian, F. Alloin, S. Martinet, H. Lignier, and J. Y. Sanchez, *Journal of Power Sources*, 2007, **172**, 416
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.07.018
- [17] S. S. Zhang, *Journal of Power Sources*, 2007, **164**, 351
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.10.065
- [18] B. Scrosati and J. Garche, *Journal of Power Sources*, 2010, **195**, 2419
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.048

- [19] M. Marcinek, J. Syzdek, M. Marczewski, M. Piszcz, L. Niedzicki, M. Kalita, A. Plewa-Marczewska, A. Bitner, P. Wieczorek, T. Trzeciak, M. Kasprzyk, P.Łężak, Z. Zukowska, A. Zalewska, and W. Wieczorek, *Solid State Ionics*, 2015, **276**, 107
DOI: 10.1016/j.ssi.2015.02.006
- [20] C. Daniel, *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 2008, **60**, 43
DOI: 10.1007/s11837-008-0116-x
- [21] G. H. Lane, A. S. Best, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, and A. F. Hollenkamp, *Electrochimica Acta*, 2010, **55**, 2210
DOI: 10.1016/j.electacta.2009.11.058
- [22] M. Armand, *Solid State Ionics*, 1994, **69**, 309
DOI: 10.1016/0167-2738(94)90419-7
- [23] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, and B. Scrosati, *Nature Materials*, 2009, **8**, 621
DOI: 10.1038/nmat2448



Partie A

Electrolytes gélifiés

Partie A : Electrolytes gélifiés

Chapitre 1 : Etude bibliographique

1.1. Utilisation des Liquides Ioniques	26
1.1.1. Définition et Historique	26
1.1.2. Structure et propriétés physicochimiques des LIs	27
1.1.3.1. Structure des LIs.....	27
1.1.3.2. Propriétés acides ou basiques	29
1.1.3.3. Constante diélectrique.....	29
1.1.3. Propriétés électrochimiques des LIs	30
1.1.3.1. Stabilité électrochimique	30
1.1.3.2. Applications électrochimiques des LIs phosphonium	31
1.2. Electrolytes gélifiés	34
1.2.1. Les polymères linéaires non ioniques	34
1.2.1.1. Mise en œuvre des systèmes gélifiés.....	34
1.2.1.2. Propriétés électrochimiques.....	35
1.2.2. Les polymères liquides ioniques	38
1.2.2.1. Mise en œuvre des systèmes gélifiés.....	39
1.2.2.2. Propriétés électrochimiques.....	40
1.2.3. Polymères tridimensionnels	42
1.2.3.1. Mise en œuvre des systèmes gélifiés.....	42
1.2.3.2. Propriétés électrochimiques.....	43
1.3 Réseau Epoxy/Amine	47
1.3.1. Réaction époxy-amine	47
1.3.2. Notions de défauts du réseau	50
1.3.3. Polyaddition en solution	51
1.3.4. Interactions polymère/LI	52
1.3.4.1. Les différentes voies d'incorporation des LIs	52
1.3.4.2. Influence des LIs sur la polymérisation	52
1.3.4.3. Structuration des réseaux époxy/LI.....	54
1.3.4.4. Propriétés des réseaux époxy/LI	55
1.4 Conclusions	55

Chapitre 2 : Gélification de liquides ioniques phosphonium

2.1. Systèmes étudiés	64
2.1.1. <i>Matériaux</i>	64
2.1.2. <i>Préparation des gels : DGEBA-D2000 / LI.....</i>	65
2.2. Influence de la nature chimique du LI sur le confinement	66
2.2.1. <i>Etude de la compatibilité des LI avec le réseau époxy/amine</i>	66
2.2.2. <i>Influence de la nature de l'anion sur le temps de gel.....</i>	68
2.2.3. <i>Effet du LI sur la cinétique de polymérisation</i>	70
2.3. Influence du LI sur les propriétés finales des gels.....	76
2.3.1. <i>Effet du LI sur la structuration</i>	76
2.3.2. <i>Effet du LI sur la stabilité thermique</i>	78
2.3.3. <i>Effet du LI sur le comportement mécanique</i>	80
2.3.3.1. <i>Propriétés mécaniques en mode statique</i>	80
2.3.3.2. <i>Propriétés thermomécaniques en mode dynamique</i>	82
2.3.4. <i>Conclusions</i>	84
2.4. Optimisation du système : DGEBA-D2000/[P₆₆₆₁₄][TMP]	85
2.4.1. <i>Effet du LI sur l'avancement de la réaction</i>	85
2.4.2. <i>Influence du LI sur les propriétés thermomécaniques</i>	87
2.5. Etude du système : DGEBA-D2000 / [P₆₆₆₁₄][TMP] / Sels de Lithium.....	90
2.5.1. <i>Préparation des électrolytes gélifiés</i>	90
2.5.1.1. <i>Sélection du sel de lithium</i>	90
2.5.1.2. <i>Formulation des électrolytes gélifiés.....</i>	91
2.5.2. <i>Etude de la mobilité du Li</i>	91
2.5.2.1. <i>Mesures du coefficient de diffusion de l'électrolyte</i>	92
2.5.2.2. <i>Etude RMN ⁷Li en température</i>	92
2.5.2.3. <i>Etude RMN ³¹P en température</i>	93
2.5.3. <i>Caractérisations électrochimiques des électrolytes gélifiés</i>	95
2.5.3.1. <i>Conductivité ionique</i>	95
2.5.3.2. <i>Stabilité électrochimique</i>	97
2.5.3.3. <i>Choix du système</i>	99
2.6. Conclusions	100

Chapitre 3 : Gélification d'un liquide ionique phosphonium imide

3.1. Etude de l'électrolyte : [P₆₆₆₁₄][TFSI] / LiTFSI	103
3.1.1. Préparation de l'électrolyte	103
3.1.2. Caractérisations électrochimiques	104
3.1.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique	104
3.1.2.2. Spectres d'impédances de l'électrolyte	105
3.1.2.3. Conductivité ionique	108
3.1.2.4. Coefficient de diffusion	110
3.1.2.5. Nombre de transport	111
3.1.2.6. Stabilité électrochimique	112
3.2. Etude des électrolytes gélifiés	113
3.2.1. Préparation du réseau PPO-D2000	113
3.2.2. Compatibilité polymère/électrolyte	115
3.2.3. Influence sur la cinétique de polymérisation	116
3.2.4. Effet sur les propriétés finales	118
3.2.4.1. Stabilité thermique	118
3.2.4.2. Propriétés thermomécaniques	119
3.3. Caractérisations électrochimiques des électrolytes gélifiés	121
3.3.1. Conductivité ionique	121
3.3.2. Stabilité électrochimique	122
3.3.3. Interface électrolyte gélifié/Lithium	123
3.3.4. Application en batterie	125
3.3.4.1. Choix des électrodes	125
3.3.4.2. Mise en œuvre des électrodes	126
3.3.4.3. Performances électrochimiques du système complet gélifié	127
3.4. Conclusions	129
<u>Conclusions de la partie A</u>	131



Chapitre 1

Etude bibliographique

Dans le domaine des batteries secondaires, dispositifs ioniques, capteurs, de nombreux types d'électrolytes ont été développés. Actuellement, des sels électrolytiques combinés avec des solvants organiques polaires sont nécessaires pour la préparation d'électrolytes gélifiés. Néanmoins, la toxicité, la volatilité mais également l'inflammabilité des solvants organiques couramment utilisés ont conduit la recherche académique et industrielle à s'orienter vers l'amélioration de la sécurité des batteries. Ainsi, une nouvelle alternative aux solvants organiques a été explorée grâce à l'utilisation de LIs connus pour leurs propriétés uniques :

- une bonne stabilité thermique et chimique ;
- une faible pression de vapeur saturante assurant leur ininflammabilité ;
- une basse température de fusion ;
- une constante diélectrique intéressante ;

Dans ce chapitre, la première partie est une description des LIs et de leurs propriétés afin de sélectionner la famille de LI la plus à même d'être utilisée en tant que solvant d'électrolyte. Ensuite, une seconde partie porte sur l'état de l'art des électrolytes gélifiés à base de LI en fonction du polymère hôte. Enfin, la dernière partie est sur le principe de polymérisation du polymère hôte sélectionné, des interactions polymère/LI afin d'appréhender l'impact du LI sur la formation et sur les propriétés de l'électrolyte gélifié.

1.1. Utilisation des Liquides Ioniques

1.1.1. Définition et Historique

Les LIs sont des sels-fondus avec une température de fusion inférieure à 100 °C. Une de leurs propriétés les plus attractives est leur plage de température étendue dans laquelle ils restent à l'état liquide, celle-ci pouvant aller jusqu'à 300 °C ^[1]. Ils sont uniquement constitués d'ions, c'est à dire d'un cation organique et d'un anion organique ou inorganique asymétrique. L'infinité de combinaisons cations-anions possibles permet d'avoir accès à un large panel de LIs (~10¹⁸ combinaisons) aux propriétés physico-chimiques très variables (masse volumique, viscosité, etc.) ^[2-4].

C'est pendant la première guerre mondiale en 1914 que l'on assiste à la découverte du premier LI, le nitrate d'éthylammonium, par P. Wadden lors de recherches sur de nouveaux explosifs ^[5]. Ce n'est que deux décennies plus tard que le premier brevet sur des LIs de type ammonium paraît et revendique l'utilisation de ces sels comme un bon solvant de la cellulose nécessaire pour mener de nombreuses réactions (éthérifications, estérifications, etc.) ^[6].

Ensuite, dans les années 1940, l'utilisation d'halogénures d'alkylpyridinium mélangés avec du chlorure d'aluminium ou du bromure d'aluminium est décrite dans la littérature pour le dépôt par électrolyse de l'aluminium [7]. Par la suite de nouveaux cations plus stables ont été développés tels que les chloroaluminates de dialkylimidazolium par Wilkes et Hussey [8] : ce fut le premier exemple de LI liquide à température ambiante (RTILs). Ces dernières années, les LIs font l'objet de nombreuses recherches que ce soient dans le domaine académique ou industriel.

Les anions chloroaluminates, très sensibles à l'humidité, ont rapidement fait place à une nouvelle génération de LIs avec des anions souvent perfluorés. La première synthèse de LI de type imidazolium stable à l'air a été reportée par Wilkes et Zaworotko en 1992 [9]. Par la suite, une large gamme de LI a été développée en faisant varier la nature de l'anion : hexafluorophosphate (PF_6^-), éthanoate (CH_3CO_2^-), sulfate (SO_4^{2-}), nitrate (NO_3^-), dicyanamide ($\text{N}(\text{CN})_2^-$), bis(trifluorométhyl)sulfonylimide (TFSI), etc... Plus récemment, deux nouvelles classes de cations basées sur des sels de phosphonium et de pyrrolidinium furent décrites dans la littérature [10,11]. Ainsi, un grand nombre de LIs phosphonium est maintenant disponible commercialement mais ils restent néanmoins encore très peu étudiés.

L'utilisation des LIs est maintenant répandue dans de nombreux domaines tels que la synthèse organique et la catalyse [4,12], l'analyse [13,14], l'électrochimie [15-19], l'ingénierie et les procédés pour les matériaux [20,21], et la biologie [22,23]. Malgré le nombre important de LIs disponibles, ce sont surtout les LIs imidazolium qui restent les plus décrits dans la littérature.

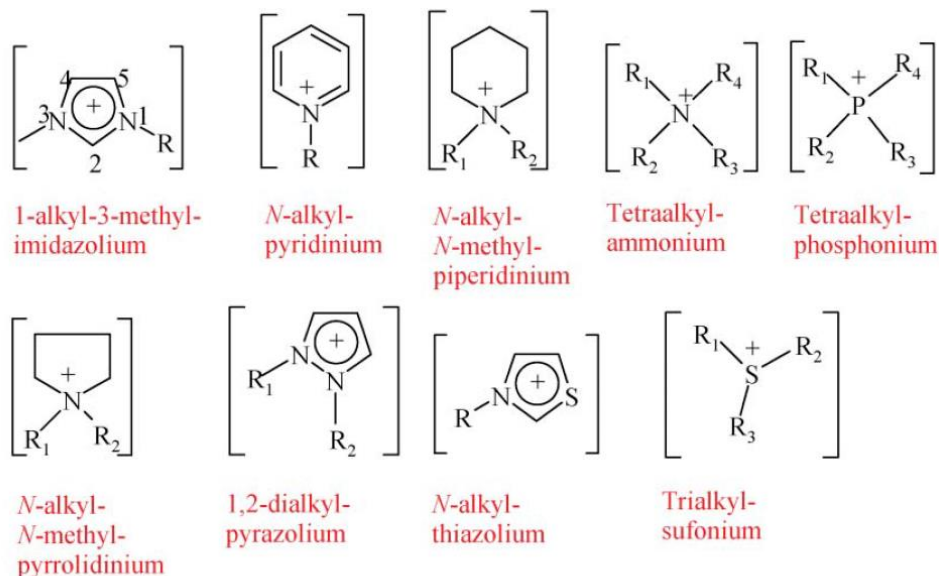
1.1.2. Structure et propriétés physicochimiques des LIs

L'intérêt des LIs réside dans leurs propriétés uniques comme une stabilité thermique relativement élevée pouvant atteindre 400 °C sous air ou sous atmosphère inerte [24].

1.1.2.1 Structure des LIs

La structure du cation et de l'anion ainsi que la nature des substituants ont un impact direct sur les propriétés physico-chimiques du LI comme la viscosité et la stabilité thermique. Les plus usuels sont représentés sur la **Figure 1-1**.

Most commonly used cations:



$R_{1,2,3,4} = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$, ($n = 1, 3, 5, 7, 9$); aryl; etc.

Some possible anions:

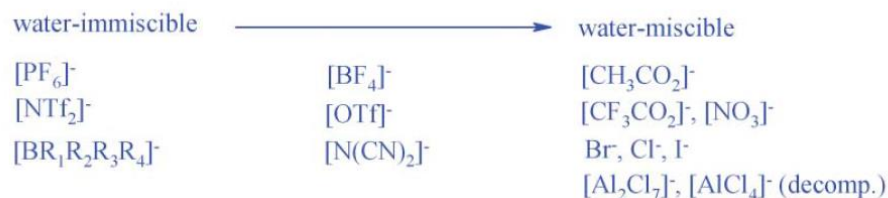


Figure 1-1 : Principaux systèmes de LIs utilisés ^[11]

Pour un même *cation*, la longueur des chaînes alkyles portées par le cation a une influence sur la viscosité. En effet, l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle rend les interactions de type Van der Waals plus fortes et donc augmente la viscosité ^[25].

La nature de l'*anion* joue également un rôle sur les propriétés du LI. Le caractère hygroscopique de l'anion peut impacter la stabilité thermique. Plus l'anion est hygroscopique, plus la température de décomposition diminue : $[\text{Al}_x\text{Cl}_x]^- > [\text{TFSI}] \sim [\text{BF}_4]^- > [\text{PF}_6]^-$ ^[26]. Pour un même cation, la viscosité décroît en fonction de l'anion dans l'ordre suivant : $[\text{Cl}^-] > [\text{PF}_6]^- > [\text{BF}_4]^- > [\text{NO}_3]^- > [\text{TFSI}]$ ^[27].

Une propriété intéressante est la faible pression de vapeur saturante des LIs qui permet d'obtenir des produits non-volatils et ininflammables. C'est pourquoi, les LIs représentent une réelle alternative aux solvants organiques pour répondre à la problématique de sécurité requise pour les électrolytes de batteries. Pour cela, le LI doit être capable de solubiliser le sel de lithium en concentration suffisante, sa viscosité doit être faible afin de transporter efficacement les ions, et il doit être inerte vis-à-vis de tous les composants de la batterie.

1.1.2.2. Propriétés acides ou basiques

Le caractère acide ou basique d'un LI peut avoir une influence sur la solubilité de composés organiques et inorganiques mais aussi sur sa réactivité [23, 28]. Les paramètres de Kamlet-Taft permettent de tenir compte des interactions soluté-solvant grâce-aux indices de polarité π^* et α , β qui décrivent respectivement l'acidité (caractère donneur de liaison hydrogène) et la basicité (caractère accepteur de liaison hydrogène) du solvant comme les LIs [29]. Le **Tableau 1-1** présente les paramètres de Kamlet-Taft de LI en fonction de l'anion pour un même cation imidazolium ([EMIM] : 1-ethyl-3-methylimidazolium) et en fonction du cation pour un même anion [TFSI].

Tableau 1-1 : Paramètres de Kamlet-Taft en fonction de l'anion avec le cation [EMIM] et en fonction du cation avec l'anion [TFSI] [30]

[EMIM] <i>Anion</i>	Paramètres Kamlet-Taft			[TFSI] <i>Cation</i>	Paramètres Kamlet-Taft		
	α	β	π^*		α	β	π^*
[MePO ₂ (OMe)]	0,50	1,07	1,04	[BMIM]	0,62	0,25	0,90
[CH ₃ CO ₂]	0,95	0,95	1,09	[BMPy]	0,51	0,29	0,98
[SO ₃ OH _{hex}]	0,65	0,71	0,98	[BMPyrr]	0,41	0,23	0,95
[N(CN) ₂]	0,53	0,35	1,08	[BMPip]	0,50	0,36	0,92
[TFSI]	0,66	0,28	0,90	[N ₁₈₈₈]	0,33	0,23	0,87
[PF ₆]	0,66	0,20	0,99	[P ₆₆₆₁₄]	0,37	0,27	0,83

Ainsi les anions de type phosphate et carbonate sont responsables de la basicité du LI avec $\beta = 1,07$ et $0,95$ respectivement. Pour un même anion [TFSI], α est élevé pour le cation imidazolium qui est connu pour avoir une liaison H acide en C(2) [31].

1.1.2.3. Constante diélectrique

Une constante diélectrique élevée est requise afin d'assurer une bonne solubilité des sels de lithium [33]. Une classification des LIs est établie selon la longueur de la chaîne alkyle et de la nature de l'anion. Ainsi, les LIs aprotiques ayant pour anion commun [TFSI] présentent une constante diélectrique ϵ similaire (comprise entre 12 et 15) quel que soit le cation utilisé (ammonium, pyrrolidinium, imidazolium ou sulfonium) [32].

Dans le cas des LIs, 1-alkyl-3-methyl imidazolium [TFSI], la constante diélectrique du LI augmente avec la longueur de la chaîne alkyle. Cependant l'effet de la longueur de la chaîne ne peut pas être extrapolé à tous les anions et cations [32].

En résumé, la valeur de la constante diélectrique reste faible (~ 15) comparativement aux solvants classiquement utilisés tels que l'éthylène carbonate ou le propylène carbonate (ϵ (EC) = 90 et ϵ (PC) = 65 à 25 °C) [33].

Cependant un des inconvénients majeurs des LIs est leur viscosité pouvant être jusqu'à mille fois supérieure à celle de l'eau (0,89 cP à 25 °C). Les milieux comme les LIs sont concentrés en charges avec de fortes interactions entre les ions. La formation de paires d'ions ou d'agrégats augmente leur viscosité. Ainsi, la viscosité intrinsèque du LI a une influence sur la conductivité ionique du milieu. Le produit de Walden permet d'étudier le caractère ionique d'un milieu couplant la viscosité η (Pa.s) à la conductivité molaire Λ (S.m².mol⁻¹) [34] :

$$\Lambda\eta = \text{constante} \quad (1-1)$$

La représentation de Walden est un diagramme carré où l'on représente la conductivité molaire $\log(\Lambda)$ en fonction de la fluidité $\log(1/\eta)$. La ligne « idéale » de Walden correspond à une solution aqueuse KCl 1M et représente un LI fort où les ions sont entièrement dissociés avec une même mobilité ionique.

1.1.3. Propriétés électrochimiques des LIs

Pour une application en tant que solvant d'électrolyte, la stabilité électrochimique des LIs conditionne le choix des électrodes.

1.1.3.1. Stabilité électrochimique

L'une des autres caractéristiques essentielles des LIs est leur stabilité électrochimique. Par définition, la stabilité électrochimique définit la fenêtre de potentiel où le LI ne se réduit et ni ne s'oxyde aux électrodes. Elle dépend de la stabilité du cation en réduction et de l'anion en oxydation. Lane *et al.* ont étudié le mécanisme de réduction électrochimique ainsi que la stabilité des cations des LIs [35]. Les groupements fonctionnels, l'augmentation de la température, le type d'anion, le matériau d'électrode, les impuretés diminuent généralement la stabilité électrochimique des LIs. La **Figure 1-2** montre que les LIs de type phosphonium et ammonium ont une meilleure stabilité en réduction. Concernant la stabilité des anions, la présence de substituants fluorés, ou de groupements électroattracteurs, permet d'améliorer leur stabilité en oxydation [24].

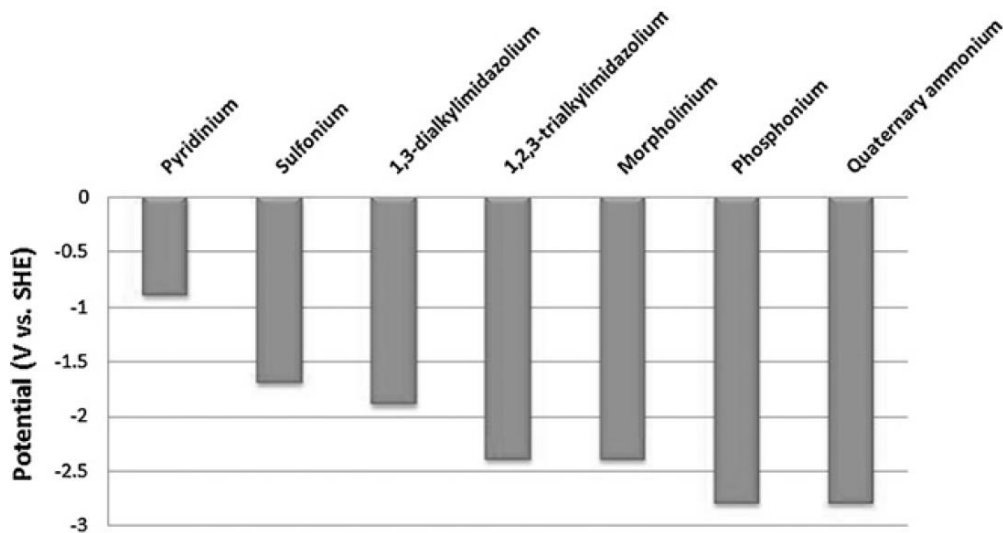


Figure 1-2 : Estimation de la limite de stabilité cathodique qui peut être attendue pour chaque type de cations ^[35]

Les LI sont particulièrement intéressants en tant que solvant d'électrolyte car ils peuvent améliorer considérablement la stabilité thermique et éventuellement électrochimique des dispositifs électrochimiques. Comme vu précédemment, les propriétés des LI dépendent de la nature des ions mais elles sont généralement altérées par la présence d'impuretés (eau), des espèces volatils et des ions halogénés issus de la synthèse sachant qu'ils sont difficile à purifier ^[36].

L'utilisation des LI de type pyrrolidinium et imidazolium comme solvant d'électrolyte pour les dispositifs électrochimiques tels que les batteries Li-ion et les cellules solaires a fait l'objet de très nombreux travaux ^[37-39]. L'intérêt pour les LI de type phosphonium est beaucoup plus récent et leurs stabilités thermiques et électrochimiques plus élevées font d'eux des candidats prometteurs pour une utilisation dans le domaine électrochimique ^[40].

1.1.3.2. Applications électrochimiques des LI phosphonium

L'utilisation des LI phosphonium en tant que solvant d'électrolyte pour système de stockage électrochimique remonte aux années 2000. Frackowiak *et al.* ^[41] proposent l'utilisation de LI phosphonium : $[P_{66614}][TFSI]$ et $[P_{66614}][N(CN)_2]$ en tant qu'électrolyte dans les supercondensateurs. Un supercondensateur fonctionnant à 3,4 V et produisant 40 Wh.kg^{-1} a été obtenu avec l'électrolyte $[P_{66614}][TFSI]$. Timperman *et al.* ont étudié un supercondensateur contenant un électrolyte à base de LI protique de type phosphonium $[Bu_3HP][BF_4]$ ($3,4 \text{ mol.L}^{-1}$ dans l'acétonitrile) et ils ont obtenu des résultats similaires aux électrolytes aqueux conventionnels ^[42].

Les sels de phosphonium ont aussi été suggérés comme électrolyte dans les cellules solaires à colorant ^[43, 44]. Kunugi *et al.* ^[44] ont synthétisé le LI [P₂₂₂₅][TFSI] et préparé une cellule solaire montrant des performances supérieures au LI ammonium malgré un rendement restant faible pour la cellule compris entre 1,2 % et 3,8 %. Les LIs phosphonium sont également proposés comme une alternative aux électrolytes conventionnels de batterie Li-ion en montrant une bonne stabilité électrochimique en réduction comparée aux LIs imidazolium ^[45, 46]. Effectivement, Tsunahima *et al.* ^[47] ont montré que le système électrochimique contenant le LI phosphonium [P₂₂₂₍₂₀₁₎][TFSI] avait une capacité de décharge de 140 mAh/g comparé à 125 mAh/g avec le système électrochimique contenant LI ammonium [DEME][TFSI] après 30 cycles à C/20 (**Figure 1-3**).

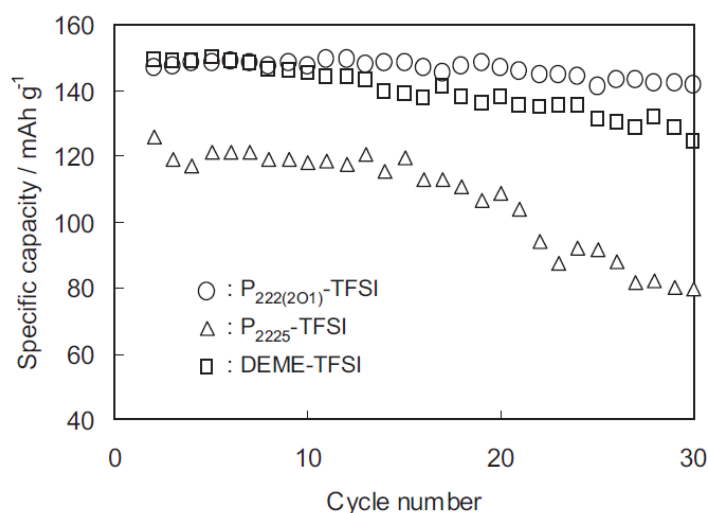


Figure 1-3 : Capacités de décharge en fonction du nombre de cycle du système Li|LiNi_{0,8}Co_{0,1}Mn_{0,1}O₂ contenant dans l'électrolyte [P₂₂₂₍₂₀₁₎][TFSI], [P₂₂₂₅][TFSI] ou [DEME][TFSI] à 0,05 C à 25 °C ^[47]

Une étude prometteuse sur des électrolytes contenant des LIs phosphonium a été menée par MacFarlane *et al.* ^[48, 49] révélant leurs bonnes compatibilités vis à vis du lithium métal. En particulier, le LI phosphonium [P₁₄₄₄][FSI] a montré une conductivité ionique attrayante en présence de sels de lithium LiFSI de l'ordre du mS.cm⁻¹ à température ambiante (**Figure 1-4a**). L'électrolyte imprégné dans un séparateur de type polyéthylène a été utilisé dans une batterie Li|LFP. La batterie a montré de bonnes performances en cyclage à 30 °C avec une capacité spécifique de 160 mAh/g sur 50 cycles à un régime de 0,3 C (**Figure 1-4b**).

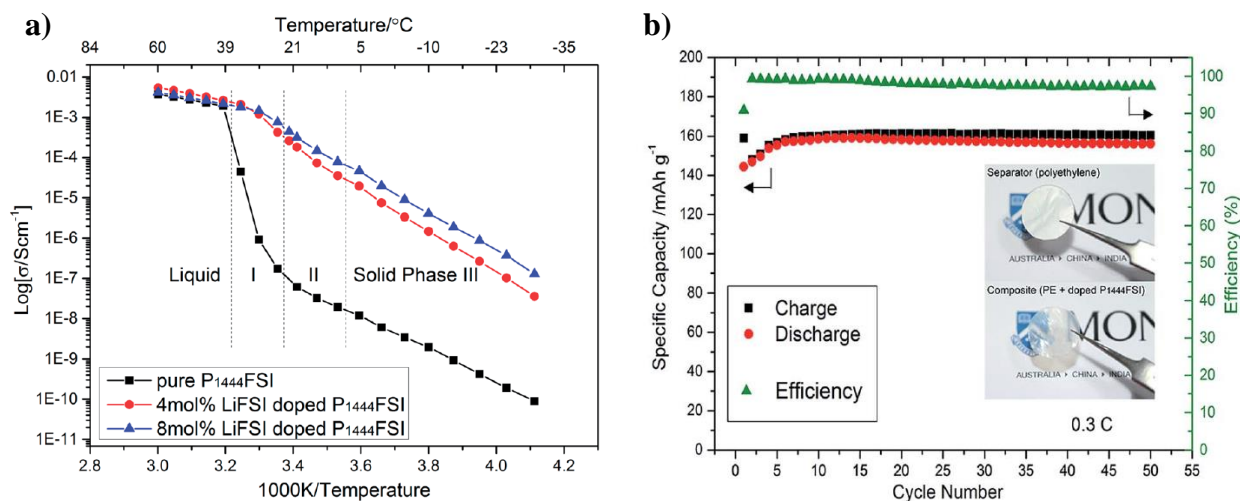


Figure 1-4 : a) Conductivité ionique en fonction de la température pour le LI $[\text{P}_{1444}][\text{FSI}]$ pur, en présence de 4 mol% LiFSI et 8 mol% LiFSI b) Cyclage de la cellule électrochimique Li/LFP à 30°C à un régime de 0,3 C en utilisant un électrolyte composite (4 mol% LiFSI dans $[\text{P}_{1444}][\text{FSI}]$ et un séparateur polyéthylène)^[49]

Toutefois, certains verrous restent encore à lever afin d'améliorer les performances des électrolytes contenant des LIs. En effet, ces électrolytes ont une conductivité ionique à température ambiante qui reste inférieure aux électrolytes conventionnels. L'ajout de sel lithium dans le LI induit systématiquement une augmentation de la viscosité et peut poser des problèmes d'imprégnation du séparateur et de mouillage des électrodes : ces deux problèmes ont un impact sur les performances de la batterie^[50]. Malgré les problèmes de viscosité, les LIs phosphonium présentent des propriétés avantageuses en tant que solvant d'électrolyte pour batterie Lithium. Cependant, ils ne répondent pas complètement à la problématique de sécurité des batteries avec un risque encore présent de fuite d'électrolyte. Une des solutions consiste à gélifier l'électrolyte dans un polymère hôte afin de contenir de ce risque.

1.2. Electrolytes gélifiés

Un gel est un réseau polymérique tridimensionnel contenant un liquide. On distingue deux catégories de gels selon les interactions entre les chaînes de polymères :

- Les gels physiques sont issus d'une réticulation physique où les nœuds de réticulation sont faibles et réversibles comme les interactions de type Van der Waals ou de liaisons hydrogène. Les structures hôtes qui permettent d'obtenir les gels physiques sont les polymères linéaires ou branchés.
- Les gels chimiques sont obtenus à partir d'une réticulation chimique où les liaisons covalentes irréversibles forment les nœuds de réticulation. La structure hôte est alors un réseau tridimensionnel.

Un électrolyte gélifié correspond au confinement d'un électrolyte dans un polymère hôte. De nombreuses études ont été réalisées à partir d'électrolytes conventionnels puis étendues aux LIs ^[51,52]. On distingue les électrolytes gélifiés en fonction du polymère hôte :

- i) Les polymères linéaires non ioniques ;
- ii) Les polymères liquides ioniques (PILs) ;
- iii) Les polymères tridimensionnels ;

1.2.1. Les polymères linéaires non ioniques

1.2.1.1. Mise en œuvre des systèmes gélifiés

Les premiers travaux sur les électrolytes gélifiés utilisent une structure hôte de type poly(oxyde d'éthylène) (POE) et polyfluorure de vinylidène (PVDF) ^[51,52]. L'électrolyte peut être ajouté soit pendant la mise en œuvre de la membrane par casting soit par post-imprégnation d'une membrane comme représenté sur la **Figure 1-5**.

Il est possible de solubiliser le polymère et l'électrolyte dans un solvant approprié afin d'obtenir une solution homogène. Le mélange est ensuite déposé pour obtenir un film après élimination du solvant (**Figure 1-5a**). Ce procédé est le plus utilisé pour les structures hôtes : Polyfluorure de vinylidène et d'hexafluorure de propylène : PVDF-HFP ^[53,54] et polyméthacrylate de méthyle : PMMA ^[55].

L'utilisation de solvant n'est pas obligatoire. Pour le polymère hôte type POE, une procédure sans solvant avec pressage à chaud (ou par extrusion) a été mise au point par Passerini *et al.* ^[56-58] et a permis d'obtenir des membranes homogènes avec une épaisseur inférieure à 70 μm .

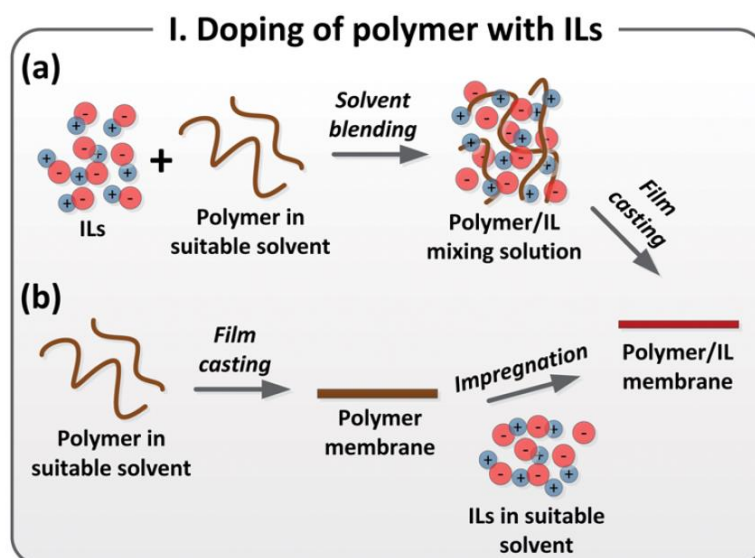


Figure 1-5 : Représentation schématique de préparation d'électrolyte gélifié: a) par mélange ou b) par imprégnation ^[51]

La méthode *par mélange* permet de fixer la composition de l'électrolyte gélifié et donc de mieux contrôler la conductivité ionique comparée à la méthode *par imprégnation* (limitée par la capacité de gonflement maximale du polymère). Il faut cependant s'assurer au préalable de la compatibilité polymère/électrolyte afin de s'affranchir d'un phénomène de séparation de phase.

1.2.1.2. Propriétés électrochimiques

La conductivité ionique des électrolytes gélifiés est liée à la teneur en électrolyte. La stabilité mécanique des électrolytes gélifiés est dépendante de la teneur en polymère mais également de la compatibilité entre le polymère hôte et l'électrolyte. Le **Tableau 1-2** présente des électrolytes gélifiés obtenus à partir de polymères hôtes linéaires non ioniques. Les conductivités ioniques obtenues à partir d'une structure hôte linéaire sont comprises entre 10^{-3} et 10^{-4} S.cm⁻¹ à température ambiante. Des tests électrochimiques ont souvent été réalisés sur le système Li|LFP avec ce type d'électrolyte gélifié à des températures comprises entre 20 et 75 °C.

Le POE est l'hôte le plus communément utilisé étant donné la présence de groupement éthers qui ont un bon pouvoir solvatant. Une bonne stabilité des membranes a été observée dans le temps sans phénomène de séparation de phase avec les électrolytes gélifiés PEO-LI-LiX ^[56,57]. Les conductivités ioniques obtenues pour ces électrolytes gélifiés sont environ de 0,5 mS.cm⁻¹ à température ambiante.

Tableau 1-2 : Exemples d'électrolytes gélifiés utilisant un polymère linéaire non ionique

Polymère linéaire	Electrolyte	Composition	σ (mS.cm ⁻¹)	T (°C)	Electrodes - +	[Réf]
PEO	PYR ₁₃ TFSI LiTFSI	EO/Li = 20 ^a PYR ⁺ ₁₃ /Li ⁺ = 1,73 ^a	0,59	40	Li V ₂ O ₅	[77]
	PYR ₁₄ TFSI LiTFSI	EO/Li = 10 ^a PYR ⁺ ₁₄ /Li ⁺ = 0,96 ^a	0,49	40	Li LFP LTO LFP	[57,58]
	PIP ₁₃ TFSI LiTFSI	EO/Li = 20 ^a PIP ⁺ ₁₃ /Li ⁺ = 1,27 ^a	0,87	55	Li LFP	[59]
	Et ₃ STFSI LiTFSI	EO/Li = 20 ^a Et ₃ S ⁺ /Li ⁺ = 1,5 ^a	2,95	45	N/A	[60]
	BMITFSI LiTFSI	EO/Li = 20 ^a 60 % BMITFSI ^b	0,57	40	Li LFP	[61]
PVDF-HFP	PYR ₁₂₀₁ TFSI LiTFSI	0,41 mol/kg LiTFSI dans LI 29 % PVDF-HFP ^b 3 % SiO ₂ ^b	0,25	20	Li LFP	[53]
	PYR ₂₄ TFSI LiTFSI	0,2 mol/kg LiTFSI dans LI 30 % PVDF-HFP ^b	0,37	20	N/A	[54]
	EMITFSI LiTFSI	PVDF-HFP/LiTFSI = 1 ^c EMI ⁺ /Li ⁺ = 1 ^c	2,11	30	LTO LFP	[62]
	B4MePyTFSI LiTFSI	1M LiTFSI dans LI 33,3 % LI ^b	~ 0,201	TA	Li LFP	[63]
PEC	PYR ₁₄ TFSI LiTFSI	PEC/PYR ₁₄ ⁺ /Li ⁺ : 1/ 1/0,2 ^a 5 % SiF ^b	~0,01	75	Li LFP	[64]
PMMA	PYR ₁₄ TFSI LiTFSI	86 % PYR ₁₄ TFSI ^b 9 % LiTFSI ^b	~ 1	20	N/A	[55]
PVDF-HFP / PHEMO	EMITFSI LiTFSI	PHEMO/PVDF-HFP = 1,96 ^c EMI ⁺ /Li ⁺ = 3 ^c	1,37	20	Li LFP	[65]

^a Rapport molaire, ^b pourcentage massique, ^c rapport massique

En terme de performances électrochimiques, ce sont les LI de type pyrrolidinium, comme le $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ qui montre une fenêtre de stabilité électrochimique étendue de 5V et une bonne compatibilité avec le lithium métal [57, 58, 66]. En effet, Kim *et al.* [58] ont mis au point des prototypes LTO|LFP (LIB) et Li|LFP (LMPB) avec un électrolyte gélifié PEO - $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ -LiTFSI délivrant 80 % de capacité initiale après 800 cycles à un régime C/20 à 40 °C (**Figure 1-6**)

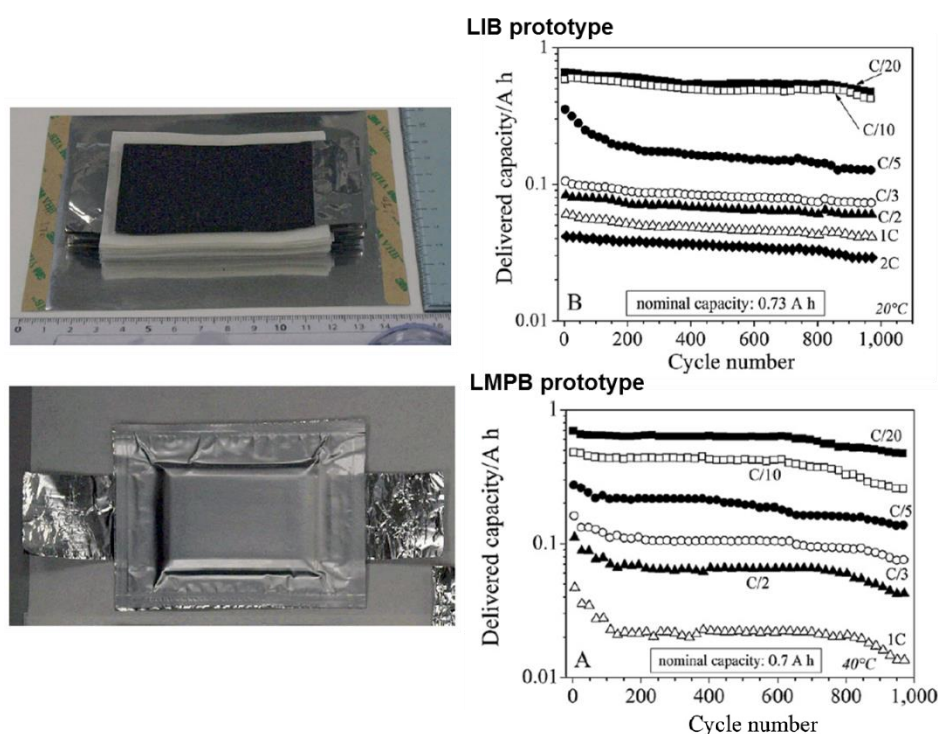


Figure 1-6 : Capacité en fonction du nombre de cycle pour des prototypes de cellule Li-ion (LIB) LTO|LFP à 20 °C avec une capacité théorique de 0,79 Ah et de cellule Li-métal (LMPB) Li|LFP à 40 °C avec une capacité théorique de 0,7 Ah utilisant un électrolyte gélifié PEO - $\text{PYR}_{14}\text{TFSI}$ - LiTFSI [58]

L'utilisation d'un régime élevé provoque une diminution de la capacité des prototypes qui a été attribuée à des phénomènes de diffusion dans l'électrolyte gélifié et à la conductivité ionique de l'électrolyte gélifié.

Une autre approche pour obtenir des électrolytes gélifiés conducteurs ioniques consiste à utiliser un polymère hôte présentant de faibles interactions avec l'ion lithium afin de promouvoir sa mobilité au sein de l'électrolyte tel que le PVDF-HFP [53,54,62,67]. Cependant, la stabilité dimensionnelle des gels qui met en jeu des interactions faibles entre les chaînes de polymères dans les conditions réelles d'utilisation (contraintes de pression et de température) reste à démontrer.

Liu *et al.* ont proposé une solution pour améliorer la stabilité dimensionnelle des gels en utilisant un mélange de polymère. Cet électrolyte gélifié est basé sur un mélange de PVDF-HFP/PMMA et l'électrolyte (BMIMPF₆ + LiPF₆). Le PMMA est le polymère hôte de l'électrolyte, alors que le PVDF-HFP joue le rôle de renfort en augmentant les propriétés mécaniques du gel final. Sans le PVDF-HFP, le mélange PMMA-électrolyte fuit. Une concentration optimale a été trouvée par rapport à la part de PMMA dans le mélange de polymères ce qui a permis d'obtenir une conductivité ionique satisfaisante (0,45 mS.cm⁻¹ à température ambiante) et une meilleure stabilité en cyclage comparée au système gélifié à base de PVDF-HFP seul (**Figure 1-7**) [68].

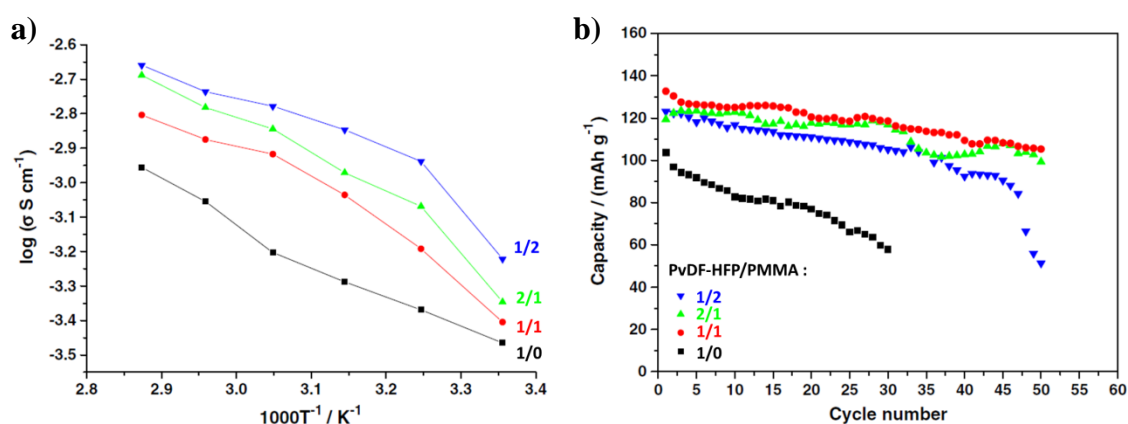


Figure 1-7 : a) Conductivité ionique des gels PVDF-HFP/PMMA-BMIMPF₆- LiPF₆ en fonction du taux massique PVDF-HFP/PMMA et b) capacité en cyclage d'une cellule à température ambiante à un régime de 0,1 C [68]

Toutefois, une diminution progressive de la capacité est observable pour l'électrolyte gélifié PVDF-HFP/PMMA (1/1) /BMIMPF₆/LiPF₆ (**Figure 1-7**). Les polymères hôtes linéaires non ioniques ne permettent donc pas de répondre complètement à la problématique de sécurité des batteries puisque des risques de séparation de phase subsistent et de fusion à haute température.

1.2.2. Les polymères liquides ioniques

Une approche différente consiste à augmenter l'affinité chimique du polymère hôte vis à vis de l'électrolyte. La polymérisation d'un monomère LI mène au polymère liquide ionique (PILs) hôte qui a généralement une affinité chimique améliorée avec l'électrolyte à base de LI permettant de minimiser les problèmes de fuite et de séparation de phase.

1.2.2.1. Mise en œuvre des systèmes gélifiés

Les PILs sont caractérisés par la présence de groupement chargé sur chaque unité monomérique du squelette polymère. La **Figure 1-8** présente les différents types d'architectures que l'on peut obtenir à partir d'un liquide ionique polymérisable comme les polycations avec un contre-anion mobile, les polyanions avec un contre-cation mobile ou les polyzwitterions portant un anion et un cation sur leur structure avec divers contre-ions.

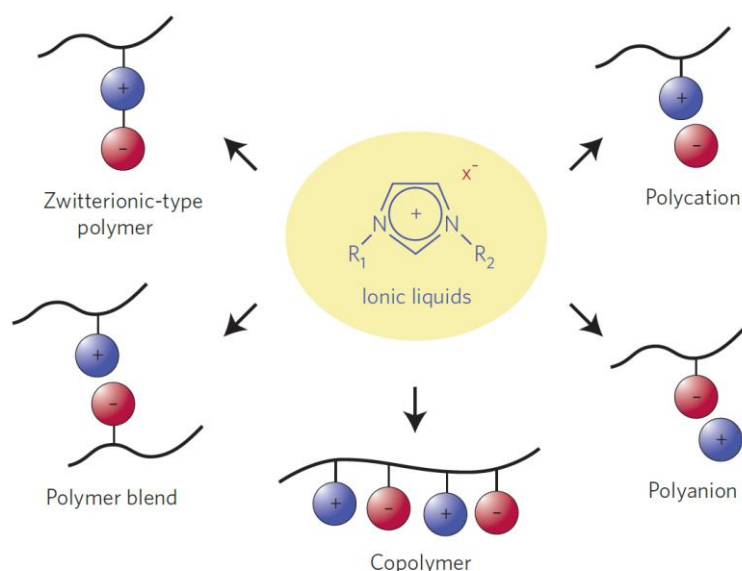


Figure 1-8 : Différentes possibilités de polymère liquide ionique obtenu à partir de LI polymérisable ^[39]

Ohno *et al.* sont les premiers à avoir proposé l'approche des PILs et avoir mis en avant leur potentiel en tant qu'électrolyte ^[69-73]. Les monomères cationiques ou anioniques utilisés portent en général une fonction vinylique ou acrylique et permettent d'avoir accès à un large panel de PILs en fonction du groupement polymérisable et de la distance entre celui-ci et l'ion mais aussi en fonction de l'ion polymérisé ^[72-78]. Shaplov *et al.* ont fait une comparaison polycation/polyanion et ont conclu que les polyanions ont généralement des longueurs de chaînes plus importante, une transition vitreuse plus forte et une conductivité ionique moins élevée ^[76].

Toutefois, les PILs présentent une moins bonne conductivité ionique que leurs monomères ce qui est lié à l'augmentation de la viscosité. En effet, lors de la polymérisation le nombre d'ions mobiles diminue par la formation de liaisons covalentes entre le squelette polymère et le monomère (**Figure 1-9**). L'inconvénient des PILs est surtout lié dans la préparation du monomère qui est souvent issue de la synthèse organique (quaternisation et échange d'ion) et qui nécessite des étapes de purification difficiles compte tenu de la non-volatilité des LIs.

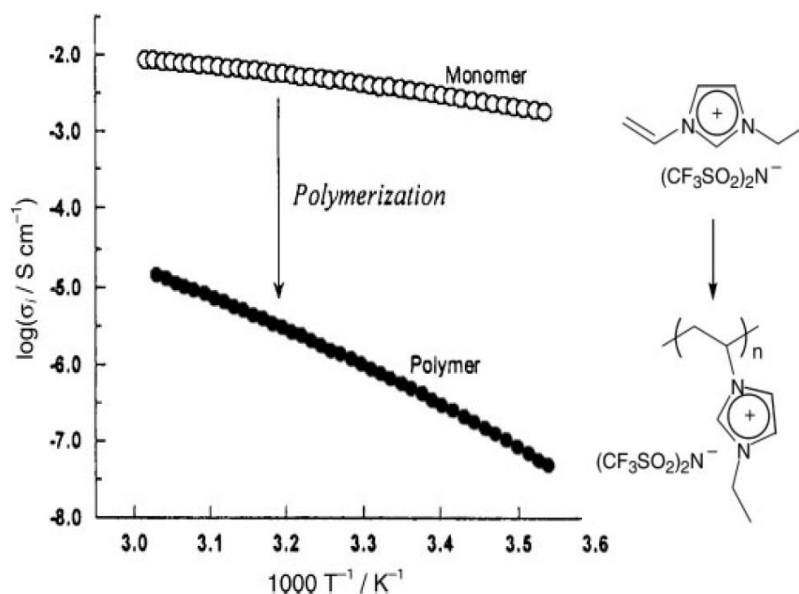


Figure 1-9 : Conductivité ionique du monomère EVIMTFSI avant et après polymérisation ^[71]

L'alternative pour augmenter la conductivité ionique consiste à ajouter le LI de même nature que le polymère liquide ionique afin d'améliorer la conductivité ionique du système final ce qui permet d'envisager une application en tant qu'électrolyte pour batterie Li-ion.

1.2.2.2. Propriétés électrochimiques

Quelques exemples de polymères gélifiés obtenus à partir de PILs sont répertoriés dans le **Tableau 1-3**. Les travaux menés sur le développement d'électrolytes gélifiés à partir de PILs pour les batteries lithium sont focalisés sur les monomères cationiques de type imidazolium, pyrrolidinium et ammonium. La conductivité ionique de ces gels est plus faible que les gels obtenus à partir de polymères linéaires non ioniques soit de l'ordre de 10^{-4} S.cm⁻¹ à 60 °C. Les conditions de température d'utilisation de ces systèmes électrochimiques testés sont donc plus élevées.

Tableau 1-3 : Exemples d'électrolytes gélifiés utilisant un PILs

Polymère PILs	Electrolyte	Composition ^a	σ (mS.cm ⁻¹)	T (°C)	Electrodes - +	[Réf]
	Pyr ₁₄ TFSI LiTFSI	12,4 % LiTFSI 60 % Pyr ₁₄ TFSI	~0,16	20	Li LFP	[79]
	Ig3TFSI LiTFSI SiO ₂	11,8 % LiTFSI 23,5 % Ig3TFSI 0,06 % SiO ₂	~0,12	80	Li LFP	[80]
	IM(2o2) ₁₁ TFSI LiTFSI	20 % LiTFSI 60 % IM(2o2) ₁₁ TFSI	~0,18	60	Li LFP	[81]
	DMETFSI LiTFSI	11 % LiTFSI 33 % DMETFSI	~0,76	60	Li LFP	[82]
	IM(2o2) ₁₁ TFSI LiTFSI	14% LiTFSI 43 % IM(2o2) ₁₁ TFSI	~0,14	40	Li LFP	[84]

^a pourcentage massique

Pont *et al.* [80] et Appetecchi *et al.* [79] ont considérablement augmenté la conductivité ionique du poly(diallylmethylammonium) à 10⁻⁴ S.cm⁻¹ à température ambiante en ajoutant 60 % en masse de LI. Le gel a une bonne stabilité thermique, supérieure à 300 °C avec une fenêtre électrochimique supérieure à 5 V vs Li⁰/Li⁺. Il a pu être testé dans une batterie Li|LFP délivrant 140 mAh/g à un régime de C/5 à 40 °C (**Figure 1-10**).

Afin d'obtenir une conductivité ionique satisfaisante pour une utilisation en batterie à régime élevé, une quantité importante d'électrolyte dans les PILs est nécessaire. Cependant, la stabilité thermomécanique des membranes est impactée par l'ajout de LI et peut mener à l'obtention d'un matériau visqueux [58,85], le polymère restant généralement linéaire.

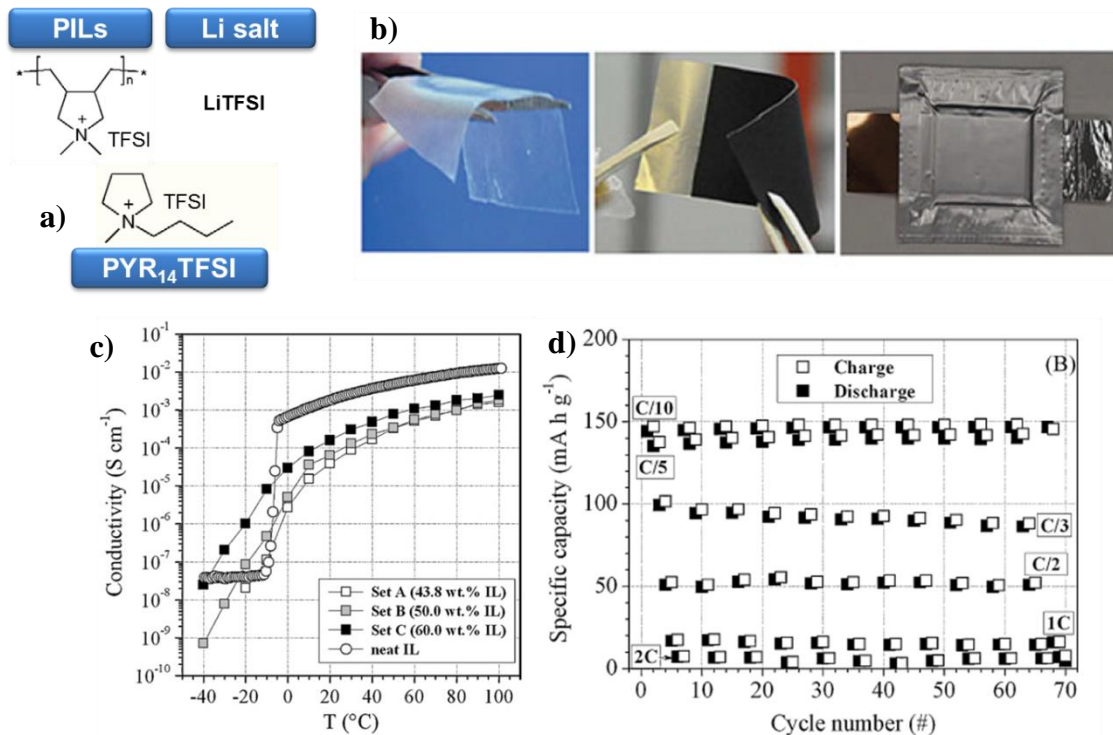


Figure 1-10 : a) Constituants de l'électrolyte gélifié, b) Image de la membrane d'électrolyte gélifié, de la cathode et du prototype, c) Conductivité ionique en fonction de la température d'électrolyte gélifié avec des quantités variables de LI et d) Performance en cyclage de la batterie Li/LFP obtenue à différents régimes à 40 °C [79]

1.2.3. Polymères tridimensionnels

Une autre approche pour avoir un électrolyte gélifié bon conducteur ionique avec de bonnes propriétés mécaniques est la réticulation du polymère hôte.

1.2.3.1. Mise en œuvre des systèmes gélifiés

Les polymères tridimensionnels représentent une option intéressante pour présenter des propriétés mécaniques suffisantes tout en augmentant la part de LI afin d'améliorer la conductivité ionique. Le réseau polymère est obtenu par polymérisation en chaîne ou par étapes (polyaddition ou polycondensation) du ou des monomères dont au moins un présente une fonctionnalité supérieure à 2. Leur facilité de mise en œuvre sans avoir recours nécessairement à un solvant est un avantage. La **Figure 1-11** présente les deux modes de polymérisation utilisés pour mettre en œuvre un gel, par polymérisation radicalaire (a) [85-88] ou par polymérisation par polyaddition (b) [89-91].

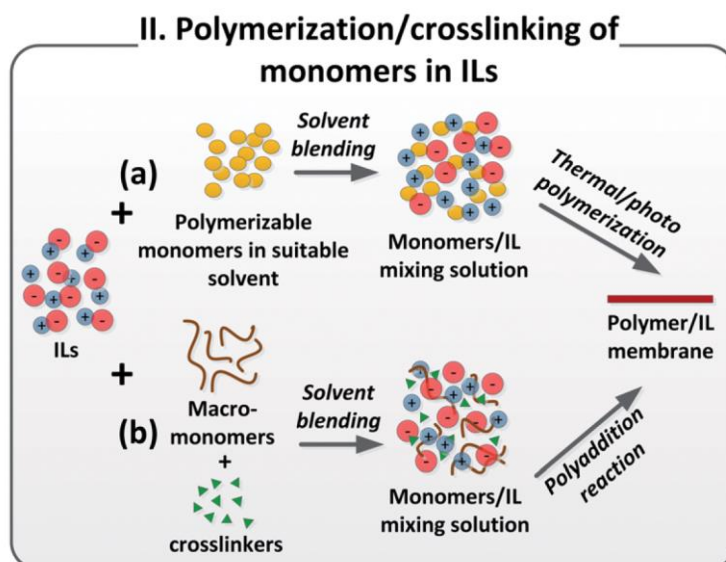


Figure 1-11 : Représentation schématique de préparation d'électrolyte gélifié par polymérisation en milieu électrolytique ^[51]

Dans les deux voies présentées **Figure 1-11**, l'électrolyte et tous les réactifs sont mélangés avant la polymérisation. Les LI s'avèrent être de bons solvants pour de nombreux monomères. Dans cette approche, un facteur clé est la compatibilité entre la matrice polymère obtenue et l'électrolyte.

Watanabe *et al.* ^[92, 93] ont étudié de nombreux électrolytes gélifiés obtenus par polymérisation radicalaire de monomères vinyliques (2-hydroxyethyl méthacrylate : HEMA, méthylméthacrylate : MMA, acrylonitrile : AN, ...) en présence de réticulant dans un milieu LI. Des membranes transparentes et mécaniquement résistantes ont été obtenues. Cependant, le LI imidazolium EMITFSI a montré une séparation de phase liée à une incompatibilité entre le polymère obtenu à partir de monomères de type vinylique acrylonitrile et le LI. Les paramètres influents la solubilité d'un monomère dans un milieu électrolytique sont complexes et il est difficile de prévoir la compatibilité entre le milieu électrolytique et le polymère final. Ainsi, il est nécessaire d'approfondir les recherches sur la compréhension des interactions entre l'électrolyte et le polymère hôte dans lequel le LI est compatible.

1.2.3.2. Propriétés électrochimiques

Le **Tableau 1-4** présente quelques exemples d'électrolytes gélifiés obtenus à partir d'une structure hôte réticulée. Comme pour les structures hôtes linéaires, les liquides ioniques utilisés sont le plus souvent des liquides ioniques de type imidazolium et pyrrolidinium.

Tableau 1-4 : Exemples d'électrolytes gélifiés utilisant un polymère réticulé comme hôte

Réseau	Précurseurs	Electrolyte	Composition	T _g (°C)	σ (mS.cm ⁻¹)/ T (°C)	Electrodes +/-	[Réf]
PUA réticulé	IPDI PEG P(EG-PG) 2HEA	PYR ₁₄ TFSI LiTFSI	O/Li = 15/1 ^a 40 % PYR ₁₄ TFSI ^b	-52	0,1/ 25	N/A	[85]
	Initiateur UV	PYR ₁₄ TFSI LiTFSI	OE/PYR ₁₄ ⁺ /Li ⁺ : 10/2/1 ^a	-60	~0,4/ 30	N/A	[86]
POE Réticulé	Initiateur UV	PYR ₁₄ TFSI LiTFSI	OE/PYR ₁₄ ⁺ /Li ⁺ : 10/2/1 ^a	-67	1/ 40	Li LFP	[87]
	BEMA Initiateur UV	EMIMBETI LiTFSI	60 % EMIBETI ^b 10 % LiTFSI ^b	-45	0,5/ 45	Li LFP	[88]
POE branché réticulé	Triazine APTES Jeffamine	PYR ₁₃ TFSI LiTFSI	OE/Li : 20/1 ^a 150 % électrolyte ^b	-64	0,72/ 25	N/A	[89]
Epoxy/ Amine	PEGGE LiGPSI PEGBA	EMIMFSI LiTFSI	1M LiTFSI (dans le LI) 10 % électrolyte ^b	N/A	~0,043/ 20	N/A	[90]
	DGEBA PEA	BMIMTFSI LiTFSI	40 % BMITFSI ^b 8 % LiTFSI ^b	-43	0,049/ 20	N/A	[91]
	BDDE PEA	BMIMTFSI LiTFSI	40 % BMITFSI ^b 8 % LiTFSI ^b	-16	0,43/ 20	N/A	[91]
Acrylate réticulé	Initiateur UV Bis(AEA4)	MPPipTFSI LiTFSI	0,4M LiTFSI 80 % électrolyte ^b	-41	0,64/ 25	Li LTO Li LFP	[94, 95]
	Initiateur T PEGM PEGDM	PYR ₁₃ TFSI LiTFSI	0,7 M LiTFSI (dans le LI) 80 % électrolyte ^b	-72	3,2/ 50	Li LFP	[96]
	Initiateur T MMA EGDMA	PIP ₁₃ TFSI LiTFSI	33,3 % PIP ₁₃ TFSI ^b 33,3 % LiTFSI ^b	N/A	0,34/ 20	Li LFP	[97]
Phosphazene réticulé	Initiateur T PA6	PYR ₁₄ TFSI LiTFSI	1M LiTFSI (dans LI) 6 % PA6 ^b 10 % VC ^b	N/A	~1/ 20	Li LiCoO ₂	[98]

^a rapport molaire, ^b pourcentage massique

Les conductivités ioniques de ces gels sont de l'ordre du $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ avec une transition vitreuse inférieure à la température ambiante. La quantité d'électrolyte contenue dans une matrice hôte peut atteindre un maximum de 80 % en masse sans altérer significativement les propriétés mécaniques. Stepniak *et al.* [95] ont publié leurs travaux sur un électrolyte gélifié à base de N-methyl-N-propylpiperidinium (MPPip) TFSI obtenu par photopolymérisation. Ils ont obtenu une membrane avec une bonne tenue mécanique apparente avec le confinement de 80 % en masse d'électrolyte. La **Figure 1-12** montre la conductivité du gel comparé au LI et à l'électrolyte ainsi que les tests réalisés en cyclage sur une batterie Li|LFP à 25 °C. L'utilisation de régime modéré (C/20 et C/10) sur cette batterie permet de récupérer une capacité spécifique presque totale ($> 150 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$). Cependant, l'utilisation de régime élevé (C et 2C) provoque une chute de la capacité spécifique ($< 100 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$).

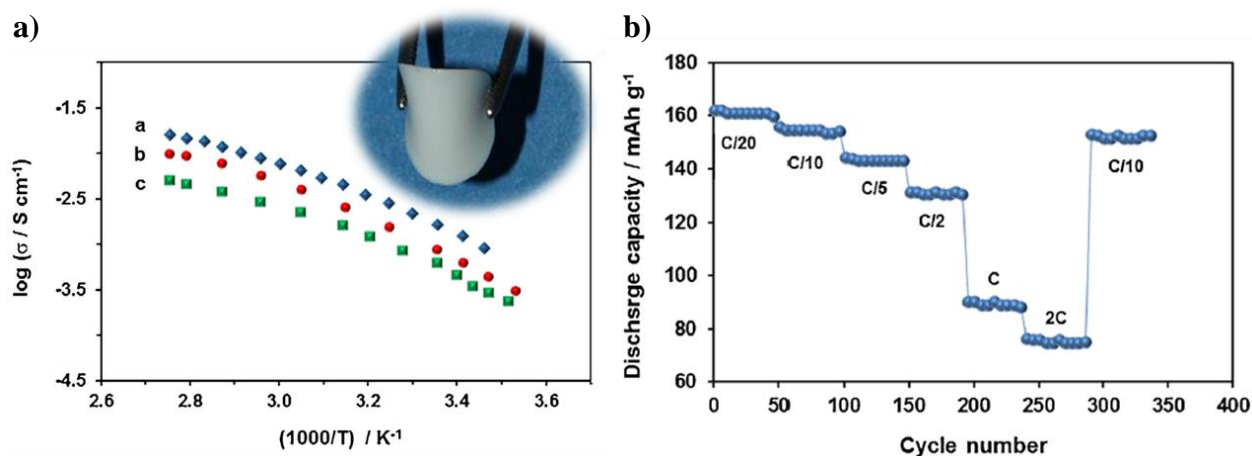


Figure 1-12 : a) Conductivité ionique en fonction de la température pour a : MPPipTFSI, b : 0,4 M LiTFSI dans MPPipTFSI, c : électrolyte gélifié et b) performance en cyclage de la batterie Li|LFP à différents régimes et à 25 °C [95]

Peu de systèmes gélifiés obtenus par polyaddition ont été testés électrochimiquement. Des systèmes gélifiés à base de réseau époxy/amine et d'électrolyte (1M LiTFSI dans 1-butyl-3-methylimidazolium) ont fait l'objet d'une thèse. Sotta [99] a mis au point des gels avec un taux de LI BMITFSI élevée (jusqu'à 70 % en masse) et une conductivité ionique supérieure à $0,1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 20 °C. Les tests électrochimiques ont révélé une stabilité électrochimique limitée en réduction due à l'utilisation de LI de type imidazolium qui s'avère instable face au lithium métal.

Shirshova *et al.* [100] ont mis au point des électrolytes polymères à base de résines époxy commerciales et de LI imidazolium (1-Ethyl-3-méthylimidazolium (EMIM) TFSI + 1M LiTFSI) qui se devaient de présenter de bonnes propriétés mécaniques tout en ayant une conductivité ionique élevée [100]. Le système le plus prometteur contenait 70 % d'électrolyte en masse avec une conductivité ionique de $0,8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ à température ambiante et un module d'Young de $0,2 \text{ GPa}$. Ce résultat a été attribué à la bonne miscibilité des précurseurs et à leurs faibles viscosités qui ont permis d'obtenir une structure co-continue entre le LI et la résine époxy comme le montre l'image SEM de la résine après extraction de l'électrolyte (**Figure 1-13**).

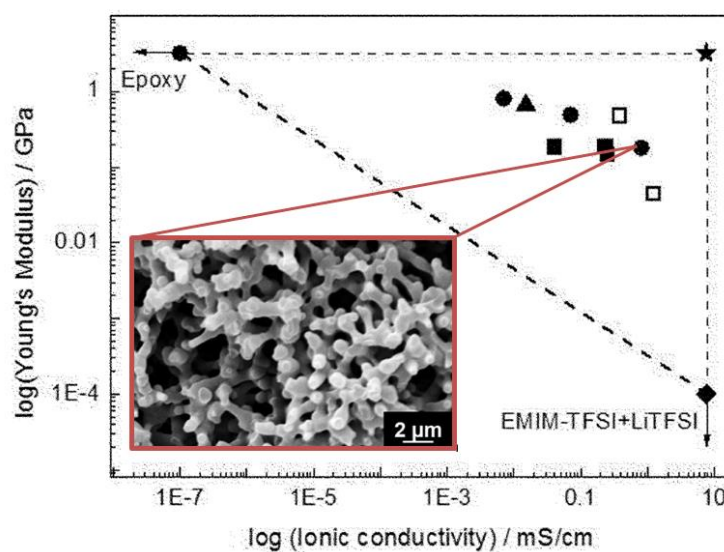


Figure 1-13 : Conductivité ionique des électrolytes gélifiés en fonction du module d'Young :
 ★ système idéal ; ● avec une résine MVR444 ; ■ avec une résine MTM57 ; ▲ avec une résine VTM266 (résines époxy de CYTEC Industrial Materials) et □ système de référence BADGE/TetraX/TEPA :IL 57 :43 [100]

Pour conclure sur les exemples d'électrolytes gélifiés, il semble que l'utilisation de structures hôtes à partir de réseaux tridimensionnels soit avantageuse pour incorporer une grande quantité d'électrolyte tout en conservant des propriétés mécaniques intéressantes. Les réseaux époxy/amine sont particulièrement prometteurs car leurs procédés de mise en œuvre sont simples à mettre en place et facilement transposables en industrie.

Une connaissance sur la théorie de formation des réseaux époxy/amine est nécessaire pour appréhender l'effet de l'ajout d'électrolyte dans le réseau et plus particulièrement l'influence de l'électrolyte sur la formation du réseau.

1.3 Réseau Epoxy/Amine

Les réseaux époxy/amine sont des matériaux thermodurcissables utilisés dans de nombreux domaines tels que l'aéronautique, l'automobile,... En effet, ils sont connus pour leurs excellentes propriétés telles qu'une excellente stabilité thermique et chimique, de bonnes propriétés mécaniques et adhésives en fonction de leur formulation [101, 102]. Les réseaux époxy/amine sont aussi généralement de bons hôtes pour les LI [102].

1.3.1. Réaction époxy-amine

L'amine primaire réagit avec une fonction époxy pour former une amine secondaire (**Schéma 1-1, réaction 1**). Cette amine secondaire va réagir à son tour avec une autre fonction époxyde pour former une amine tertiaire (**Schéma 1-1, réaction 2**). La réaction d'éthérification catalysée en présence d'amine tertiaire, est souvent négligée vu les conditions nécessaires à son apparition (**Schéma 1-1, réaction 3**). En effet, cette réaction intervient essentiellement à haute température [103,104], dépend de la basicité du milieu et reste favorisée en présence d'excès de fonctions époxy.

La formation du réseau thermodurcissable résulte de la réaction du monomère époxy de fonctionnalité ≥ 2 avec le monomère amine de fonctionnalité > 2 . Le mélange des deux précurseurs devient un réseau réticulé en fin de réaction. Deux étapes sont identifiables pendant la polyaddition : la gélification et la vitrification [105].

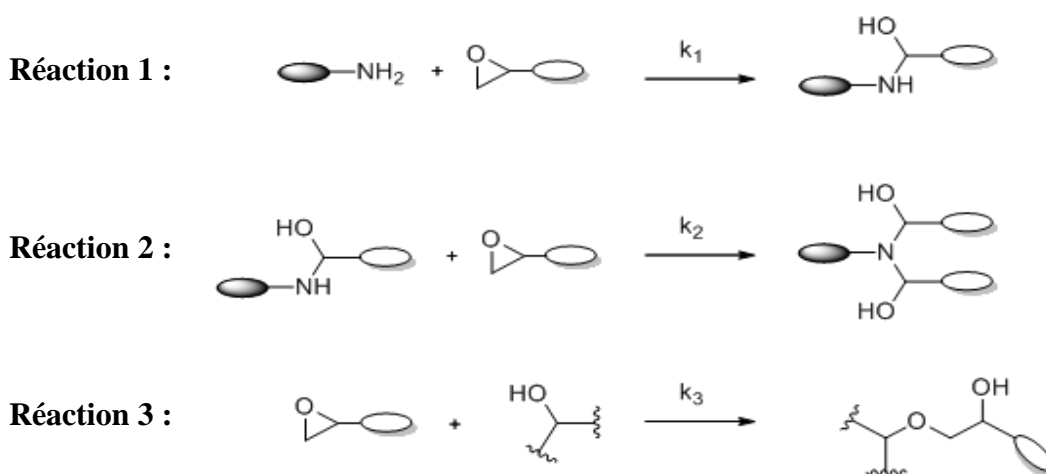


Schéma 1-1 : Réactions qui peuvent avoir lieu entre une fonction époxy et une fonction amine primaire où k_1 , k_2 et k_3 sont des constantes cinétiques [106]

La gélification correspond au passage d'un état visqueux à un état caoutchoutique correspondant à l'apparition la première chaîne macromoléculaire de taille infinie. En analyse thermomécanique, le module d'élasticité devient égal au module de perte. Le mélange réactionnel contient alors deux phases :

- Une phase gel : formation d'un réseau infini ;
- Une phase sol : monomères et molécules réagis non liés chimiquement au réseau ;

La phase sol diminue exponentiellement au profit de la phase gel. Pendant la polymérisation, les espèces réactives diffusent dans le milieu permettant d'obtenir une homogénéité de concentration.

La vitrification à une température donnée traduit le passage d'un état liquide ou caoutchoutique à un état vitreux. Le point de vitrification est défini par le moment où la température de transition vitreuse (T_g) devient égale à la température de réaction. La vitrification bloque la mobilité des espèces réactives et a pour effet d'arrêter la réaction, qui est contrôlée par la diffusion des espèces. L'évolution de la température de transition vitreuse T_g du système en fonction de l'avancement de la réaction est définie par l'équation de *Bi Benedetto* ^[107] :

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{\lambda x}{1 - (1 - \lambda)x} \quad (I-2)$$

où T_{g0} est la température de transition vitreuse de la solution initiale, $T_{g\infty}$ est la température de transition vitreuse du système totalement réticulé, λ est le paramètre de l'équation de Di Benedetto et correspond au rapport des capacités calorifiques isobares entre l'état initial et l'état final.

Le taux d'avancement de la réaction peut être ainsi déterminé à partir de caractérisations chimiques (FTIR, NIR, RMN, DSC, SEC...). Le taux d'avancement au point de gel (x_{gel}) est un facteur important car il est associé au changement de comportement rhéologique et lorsqu'il est atteint, la viscosité devient infinie. On peut le prédire à partir de la fonctionnalité des espèces réactives.

Dans le cas le plus simple, où les réactifs sont initialement en quantité stœchiométrique (rapport stœchiométrique, $r = A_0/B_0 = 1$, A_0 étant le nombre de mole d'époxy à l'état initial et B_0 le nombre de mole d'amine à l'état initial) et où l'on néglige les réactions secondaires et la cyclisation, l'avancement au point de gel peut être défini par la théorie de *Flory-Stokes-Mayer* selon des considérations statistiques ^[107] :

$$x_{gel}^2 = \frac{1}{(f_A-1)(f_B-1)} \quad (1-3)$$

où f_A et f_B sont les fonctionnalités des monomères A et B ;

Dans le cas, où le monomère époxy A à une fonctionnalité de 2 ($f_A = 2$) et le monomère diamine B a une fonctionnalité de 4 ($f_B = 4$), la conversion au gel dans un système stœchiométrique sera : $x_{gel} = 0,577$.

Si un excès de diamine est initialement présent, cela signifie que $r > 1$, le réactif limitant est l'époxy. La conversion au gel en fonction du ratio en sur-stœchiométrie d'amine suit cette relation ^[107] :

$$x_{B,gel} = \left(\frac{r}{3}\right)^{1/2} \quad (1-4)$$

Si un excès d'époxy est utilisé ($r < 1$), le réactif limitant est l'amine. La conversion au gel en fonction du ratio en sur-stœchiométrie d'époxy suit cette relation ^[107] :

$$x_{A,gel} = \left(\frac{1}{3r}\right)^{1/2} \quad (1-5)$$

La **Figure 1-14** montre l'évolution de la conversion au gel du réactif limitant en fonction du rapport stœchiométrique. Pour $r > 3$, le matériau obtenu reste liquide après réaction des fonctions époxy et aucun gel n'est formé. Pour $r < 1/3$, aucun gel ne peut être obtenu suite à la réaction époxy-amine. Cependant, l'homopolymérisation de l'excès d'époxy peut avoir lieu pour finalement conduire à un gel.

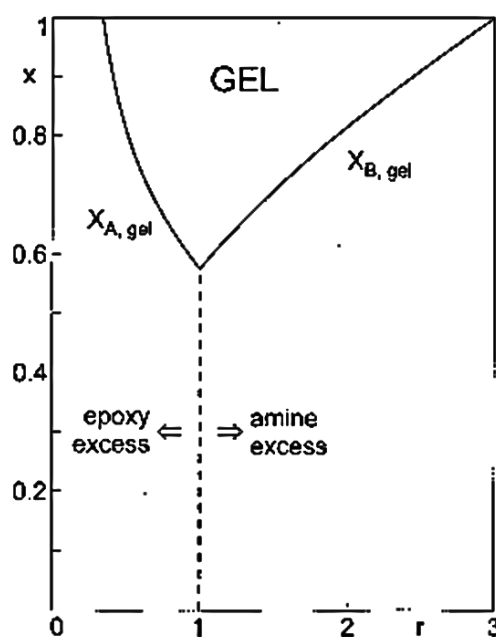


Figure 1-14 : conversion au gel du réactif limitant en fonction du ratio stœchiométrique ^[107]

1.3.2. Notions de défauts du réseau

Un réseau idéal est caractérisé par la masse molaire moyenne des chaînes entre les nœuds élastiquement actifs et par la fonctionnalité des nœuds f . En réalité, chaque système contient des défauts et des inhomogénéités en fonction de l'échelle d'observation. Il est nécessaire d'introduire la notion de « chaînes élastiquement actives » et d'imperfections du réseau car les défauts peuvent participer à l'élasticité caoutchoutique du réseau ^[107]. Ce sont des chaînes élastiquement non actives. La **Figure 1-15** présente les imperfections que l'on peut trouver dans un réseau polymère.

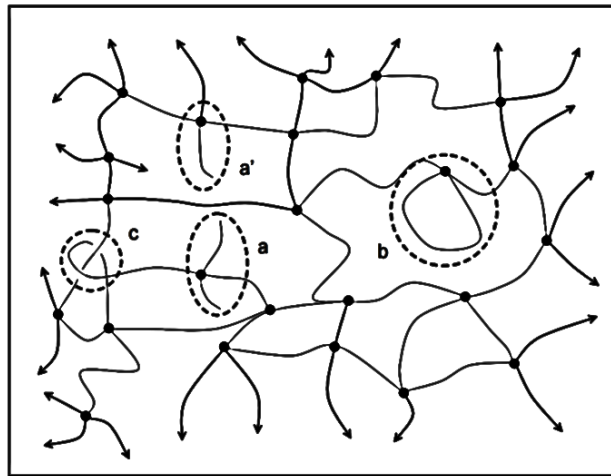


Figure 1-15 : Représentation schématique des différentes imperfections possibles dans un réseau polymère : a et a' : chaînes pendantes, b : un cycle et c : nœud physiquement piégé ^[108]

Dusek *et al.* ^[109] ont défini le concept de chaînes élastiquement actives (EANC : Elastically Active Network Chain), de nœuds de réticulation élastiquement actifs (EAC : Elastically Active Crosslink) et de chaînes pendantes (DC : Dangling Chain). Dans un système réticulé, les nœuds de réticulation peuvent être classés en fonction du nombre de liaisons avec le réseau. Le concept est présenté dans la **Figure 1-16**.

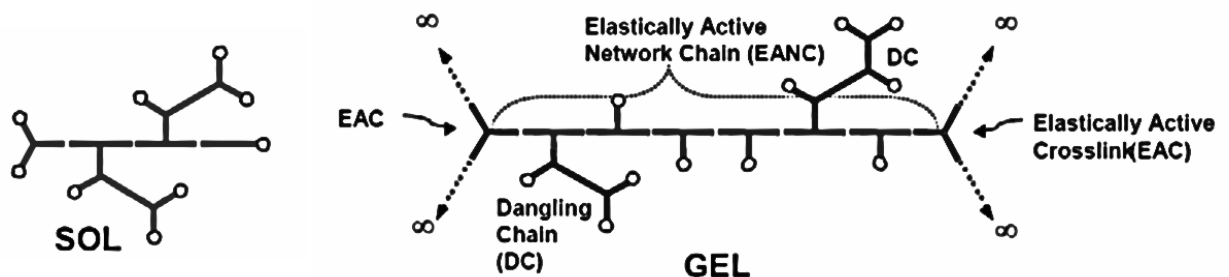


Figure 1-16 : Structure d'un système réticulé après avoir atteint le point de gel ^[109]

La présence de défauts dans le réseau sera à considérer pour l'interprétation des propriétés mécaniques des gels. En effet, la présence de chaînes pendantes et les cycles ont un rôle de plastifiant du réseau et la présence de nœuds physiques piégés dans le réseau augmente la densité de réticulation apparente car ils agissent mécaniquement comme des nœuds chimiques.

1.3.3. Polyaddition en solution

Dans le cadre d'une polymérisation en solution, le domaine de concentration est un paramètre important. Comme représenté sur la **Figure 1-17**, il existe différents régimes de concentration en fonction de la concentration de recouvrement critique (C^*).

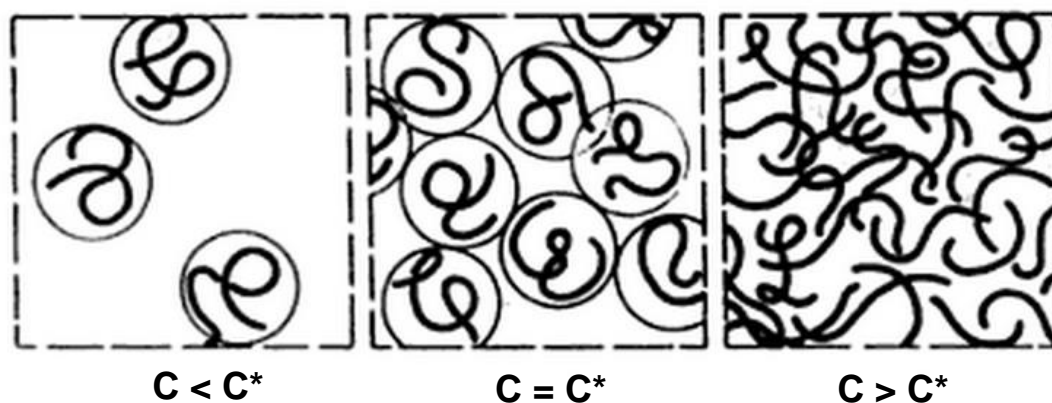


Figure 1-17 : Représentation schématique du milieu en fonction de la concentration par rapport à la concentration de recouvrement critique (C^*)^[110]

Pour $C < C^*$, le système est en régime dilué et les interactions potentielles entre les groupements sont essentiellement intramoléculaires. Les chaînes de polymères forment alors des pelotes statiques et le milieu favorise la formation d'agrégats.

Pour $C \geq C^*$, c'est le régime semi-dilué où les chaînes de polymères se recouvrent et les réactions intermoléculaires dominent. La proximité des chaînes de polymères favorisent l'obtention d'un réseau tridimensionnel.

Pour conclure, la formation du réseau époxy/amine en présence de l'électrolyte dépend de la concentration en monomères. Si la concentration est trop faible, la formation de défauts est favorisée par des réactions intramoléculaires comme la cyclisation ce qui peut mener à une solution visqueuse au lieu d'un matériau solide.

1.3.4. Interactions polymère/LI

Si les LI sont classiquement utilisés soit comme nouveaux milieux de synthèses et de modifications des polymères, soit comme solvants privilégiés des polysaccharides, peu de travaux reportent encore sur l'utilisation des LI en tant qu'additifs dans la conception de nouveaux matériaux fonctionnels [79, 111]. Quelques études mentionnent l'incorporation de LI dans les matrices époxy-amine [102, 112-118] et ont montré l'impact des LI (en faible quantité) sur la polymérisation du réseau et sur les propriétés des matériaux obtenus.

1.3.4.1. Les différentes voies d'incorporation des LI

Afin d'élaborer des membranes conductrices ioniques pour une utilisation en tant qu'électrolyte dans les batteries lithium, Matsumoto *et al.* [91] ont choisi le greffage covalent d'ammonium sur le réseau époxy/amine via des groupements oxirane portés par le LI ammonium (**Schéma 1-2**). Mais le lien covalent du LI sur le réseau époxy/amine peut réduire la mobilité du LI. Une autre voie consiste à ajouter de faibles quantités de LI dans une matrice époxy/amine.

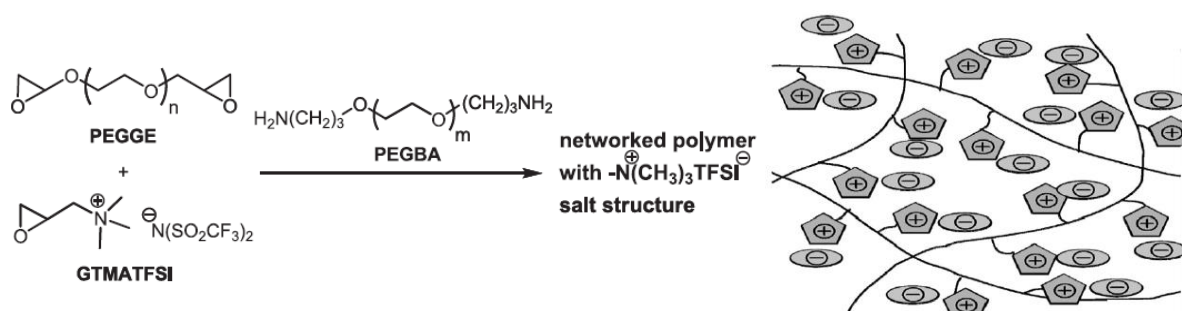


Schéma 1-2 : Synthèse du réseau époxy/amine avec des groupements ammonium greffés [91]

1.3.4.2. Influence des LI sur la polymérisation

Les travaux de Soares *et al.* ont mis en évidence que l'utilisation de LI imidazolium fonctionnalisé par deux longues chaînes alkyles et combiné à un contre-anion iodure pouvait agir comme un catalyseur de la polymérisation du réseau époxy-amine. En effet, l'ajout de quelques pourcents de LI imidazolium (de 1 à 5 % en masse) dans un réseau DGEBA/MCDEA induisait l'apparition d'un pic exotherme à des températures plus basses. Ainsi, 5 % en masse de LI induit une diminution de 52 °C du pic exotherme (**Figure 1-18**).

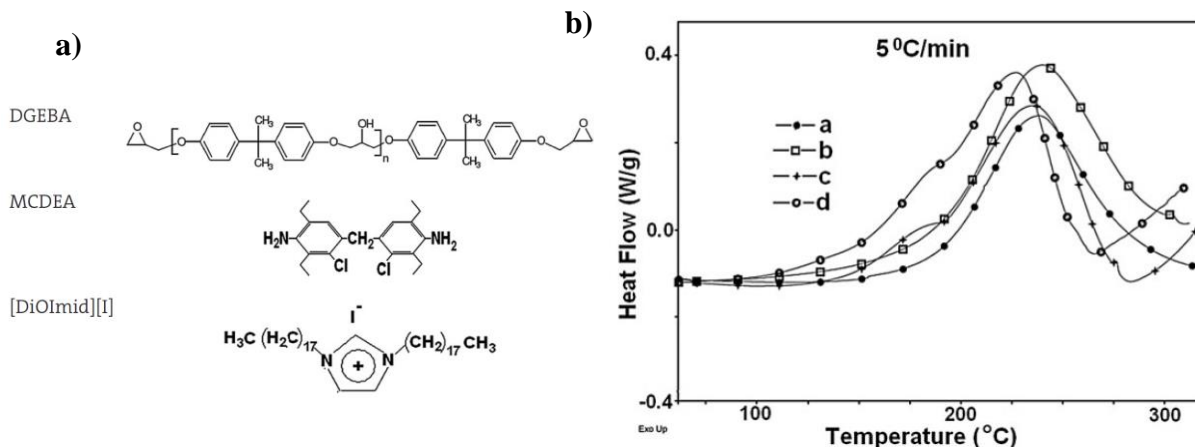


Figure 1-18 : a) Structure moléculaire du réseau époxy/ amine DGEBA/MCDEA et du LI [DodIM][I] et b) Thermogrammes DSC en mode dynamique du réseau DGEBA/MCDEA en fonction de la quantité de LI : a- 0 , b- 1, c- 2,5 et d- 5 phr de LI. ^[120]

Afin d'expliquer ce phénomène, plusieurs auteurs ont suggéré que l'utilisation des températures élevées lors du cycle de cuisson provoquait une coupure une des deux chaînes alkyles du sel d'imidazolium selon le mécanisme reporté sur le **Schéma 1-3**.

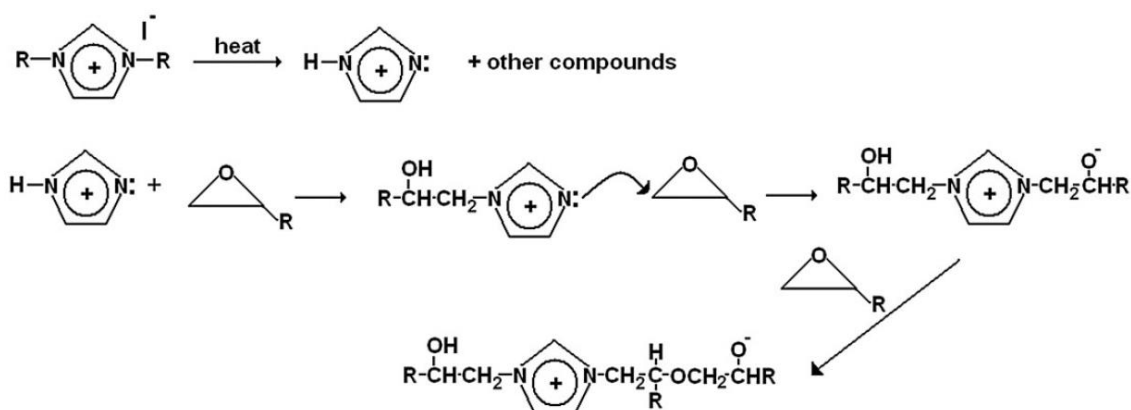


Schéma 1-3 : Mécanisme réactionnel du prépolymère époxy en présence de LI imidazolium ^[120]

Ainsi, le LI imidazolium serait décomposé en imidazole et agirait comme une base conventionnelle tel qu'une amine tertiaire ce qui induirait une polymérisation anioniques des groupements époxy ^[120].

Suite à ces premiers résultats, Soares et al. ^[117, 121] ont montré que l'utilisation de LIs phosphonium connus pour être plus stable thermiquement, associé à un anion basique induisait aussi la polymérisation anionique des groupements époxy. Les auteurs ont mis en évidence que les anions de type phosphinate, dicyanamide, carboxylate ou encore phosphate amorcent la polymérisation anionique du prépolymère époxy *via* la formation de liaisons éthers selon le mécanisme proposé dans le **Schéma 1-4**.

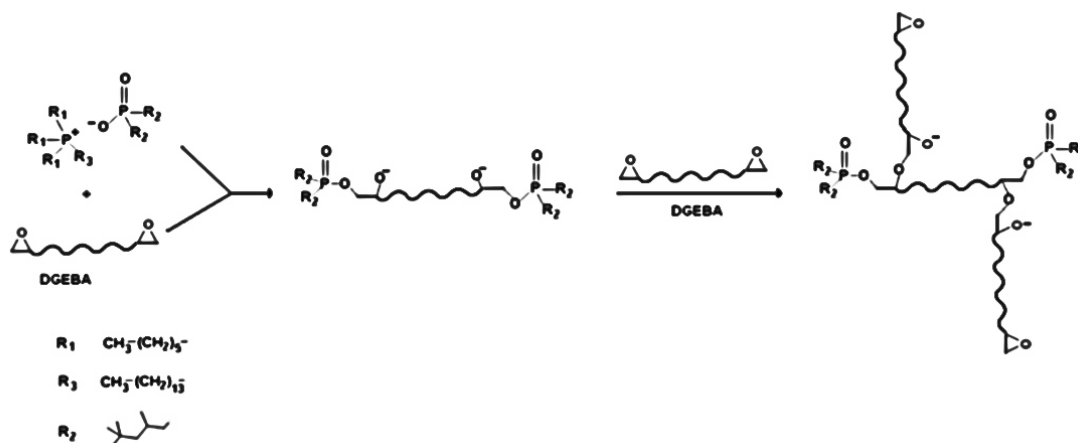


Schéma 1-4 : Mécanisme de l'homopolymérisation de la DGEBA initié par le LI phosphonium phosphinate $[P_{66614}][TMP]$ ^[117]

1.3.4.3. Structuration des réseaux époxy/LI

Ensuite, l'influence de la nature chimique du LI a été étudiée sur la morphologie des réseaux époxy-LI. Les premiers résultats ont montré que la miscibilité du LI dépend de sa nature chimique mais également de la concentration utilisée. Dans le cas du LI phosphonium combiné à l'anion dicyanamide, Livi et al. ^[121] ont mis en évidence que l'utilisation de 30 phr de LI induisait une séparation de phase caractérisée par la formation de clusters ioniques possédant des tailles de l'ordre de 20 à 30 nm (**Figure 1-19**).

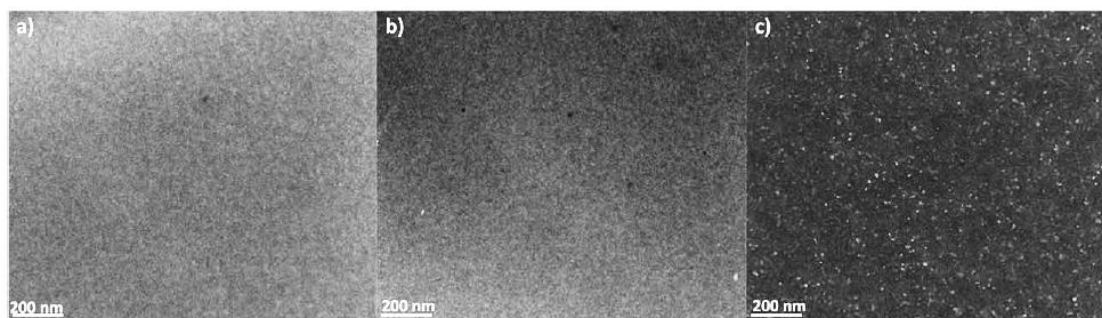


Figure 1-19 : Image TEM des réseaux DGEBA/ $[P_{66614}][DCA]$ avec a) 5 phr, b) 10 phr et c) 30 phr de LI ^[121]

La **Figure 1-19** représente des images TEM des réseaux DGEBA contenant différentes quantités de trihexyl(tetradecyl)phosphonium dicyanamide $[P_{66614}][DCA]$. La limite de miscibilité de ce LI avec la DGEBA est de 30 phr. Au-delà, une séparation de phase peut être obtenue.

1.3.4.4. Propriétés des réseaux époxy/LI

Des réseaux MCDEA/LI ont été préparés et conduisent à des températures de relaxation comprises entre 90 et 170 °C dépendant de la nature chimique de l'anion pour le même cation phosphonium. (Figure 1-20)

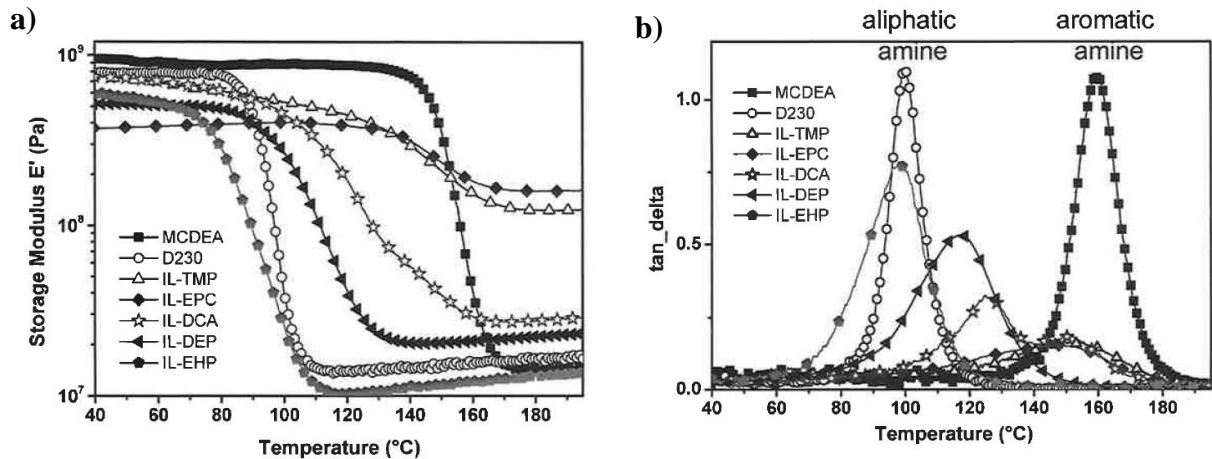


Figure 1-20 : a) Module de conservation et b) Facteur de perte ($\tan \delta$) en fonction de la température du réseau DGEBA modifié avec 54 phr d'une diamine aromatique MCDEA, 34 phr d'une diamine aliphatique D230, 10 phr de LI (IL-TMP, IL-EPC-IL-DCA) et 30 phr de LI (IL-DEP et IL-EHP) ^[122]

Ces réseaux ont montré dans tous les cas une excellente stabilité thermique (> 450 °C), de bonnes propriétés mécaniques que ce soit les propriétés en flexion, en traction ou encore en ce qui concerne la ténacité à la rupture ^[122]. De plus, les propriétés thermomécaniques déterminées par DMA ont mis en évidence que si le LI est fonctionnalisé par de longues chaînes alkyles ou si le taux de LI est suffisant pour conduire à un excès de LI dans le réseau, un effet plastifiant peut être également observé.

L'étude des réseaux époxy-LI a mis en évidence que le LI pouvait avoir un impact sur la polymérisation du réseau et sur les propriétés finales des matériaux. Ces paramètres sont à prendre en compte pour le développement d'électrolyte gélifié à partir de LI phosphonium et de réseau époxy/amine.

1.4. Conclusions

Dans le domaine de l'énergie, il semble nécessaire d'améliorer la sécurité des batteries lithium. Pour cette raison, de nombreux travaux ont été effectués afin de remplacer les électrolytes conventionnels par des électrolytes plus sûrs tels que les électrolytes gélifiés. Pour

cela, il est absolument nécessaire d'assurer un bon confinement de l'électrolyte dans une matrice hôte.

Les solvants actuellement utilisés dans les électrolytes conventionnels sont volatils et inflammables. Ils posent des problèmes de sécurité lors de leur utilisation à haute température ou en cas d'emballage thermique des batteries. C'est pour ces raisons que notre recherche s'est orientée sur l'utilisation de LI, connus pour leur faible pression de vapeur saturante, leur ininflammabilité et leur stabilité thermique. Les propriétés des LIs telles que la viscosité, la constante diélectrique et la fenêtre de stabilité électrochimique ont été discutées afin de sélectionner la famille de LI la plus adaptée pour cette étude. Malgré leur viscosité élevée, les sels de type phosphonium ont été choisis afin de pouvoir envisager l'utilisation du lithium métal en tant qu'anode dans la batterie.

L'étude des différents polymères hôtes, permettant d'obtenir un électrolyte gélifié, a permis de montrer que les réseaux chimiques (tridimensionnels) sont de bons candidats pour incorporer une grande quantité d'électrolyte. En particulier, les réseaux époxy/amine ont montré une bonne aptitude en tant que structure hôte d'électrolyte ^[99].

Après un bref rappel sur la polymérisation des réseaux époxy/amine, nous nous sommes intéressés à l'impact du LI sur la formation du réseau. Dans des conditions particulières de dilution, les réactions intramoléculaires dominent et favorisent la formation de défauts. Le LI a également un impact sur les propriétés finales du matériau. La compatibilité entre le LI et la matrice polymère est un paramètre essentiel à l'obtention d'un système avec de bonnes performances.

La quantité d'électrolyte insérée dans le polymère hôte est un facteur clé pour une bonne conduction ionique. Cependant, une quantité trop importante d'électrolyte conduit à une diminution de la tenue mécanique. Les membranes deviennent difficiles à mettre en œuvre et peuvent facilement provoquer un court-circuit dans une batterie. Il est donc nécessaire de trouver l'optimum entre les propriétés mécaniques et la conductivité ionique.

Ainsi, la première partie de ce travail de thèse a pour but de réaliser des électrolytes gélifiés à partir de la polymérisation d'un réseau époxy/amine en présence de LI et d'étudier l'impact du LI sur les propriétés finales des gels en particulier leurs propriétés électrochimiques.

Références

- [1] J. F. Brennecke and E. J. Maginn, *AIChE Journal*, 2001, **47**, 2384
DOI: 10.1002/aic.690471102
- [2] M. J. Earle and K. R. Seddon, *Pure and Applied Chemistry*, 2000, **72**, 1391
DOI: 10.1351/pac200072071391
- [3] H. Tokuda, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, S. Tsuzuki, K. Hayamizu, and M. Watanabe, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**, 2833
DOI: 10.1021/jp053396f
- [4] H. Olivier-Bourbigou and L. Magna, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002, **182–183**, 419
DOI: 10.1016/S1381-1169(01)00465-4
- [5] P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci (St. Petersburg)*, 1914, **8**, 405
- [6] C. Graenacher, *Cellulose solution*, 1934, US Patents: 1943176.
- [7] F. H. Hurley, T. P. Wier, *Journal of The Electrochemical Society*, 1951, **98**, 203
DOI: 10.1149/1.2778132
- [8] J. S. Wilkes and C. L. Hussey, selection of Cations for Ambient Temperature Chloroaluminates Molten salts using MDNO Molecular Orbital Calculations., ed. Report. 1982: USAF Academy, Frank J. Seiler Research Laboratory.
- [9] J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1992, **13**, 965
DOI: 10.1039/c39920000965
- [10] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, *Clean products and processus*, 1999, **1**, 223
DOI: 10.1007/s100980050036
- [11] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chemical Society Reviews*, 2008, **37**, 123
DOI: 10.1039/b006677j
- [12] C. Baudequin, J. Baudoux, J. Levillain, D. Cahard, A.-C. Gaumont, J. C. Plaquevent, *Tetrahedron: Asymmetry*, 2003, **14**, 3081
DOI: 10.1016/S0957-4166(03)00596-2
- [13] C. F. Poole, *Journal of Chromatography A*, 2004, **1037**, 49
DOI: 10.1016/j.chroma.2003.10.127
- [14] S. Pandey, *Analytica Chimica Acta*, 2006, **556**, 38
DOI: 10.1016/j.aca.2005.06.038
- [15] D. R. MacFarlane, J. Golding, S. Forsyth, M. Forsyth, and G. B. Deacon, *Chemical Communications*, 2001, 1430
DOI: 10.1039/B103064G
- [16] H. Sakaebe, H. Matsumoto, *Electrochemistry Communications*, 2003, **5**, 594
DOI: 10.1016/S1388-2481(03)00137-1
- [17] H. Matsui, K. Okada, N. Tanabe, R. Kawano, and M. Watanabe, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, 2004, **29**, 1017
- [18] K. Kim, C. M. Lang, and P. A. Kohl, *Journal of The Electrochemical Society*, 2005, **152**, E56
DOI: 10.1149/1.1850335
- [19] E. Marwanta, T. Mizumo, N. Nakamura, and H. Ohno, *Polymer*, 2005, **46**, 3795
DOI: 10.1016/j.polymer.2005.02.113

- [20] Freemantle M. Basf's smart ionic liquid, *Chemical & Engineering News Archive*, 2003, **81**, 9
DOI: 10.1021/cen-v081n013.p009
- [21] F. Favre, A. Forestière, F. Hugues, H. Olivier-Bourbigou, and J. A. Chodorge, *Pétrole et techniques*, 2003, **441**, 104
- [22] T. R. Brennan, S. Datta, H. Blanch, B. Simmons, and B. Holmes, *BioEnergy Research*, 2010, **3**, 123
DOI: 10.1007/s12155-010-9091-5
- [23] A. Brandt, J. Grasvik, J. P. Hallett, and T. Welton, *Green Chemistry*, 2013, **15**, 550
DOI: 10.1039/c2gc36364j
- [24] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, and M. Grätzel, *Inorganic Chemistry*, 1996, **35**, 1168
DOI: 10.1021/ic951325x
- [25] P. Hapiot and C. Lagrost, *Chemical Reviews*, 2008, **108**, 2238
DOI: 10.1021/cr0680686
- [26] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, and A. B. McEwen, *Thermochimica Acta*, 2000, **357–358**, 97
DOI: 10.1016/S0040-6031(00)00373-7
- [27] S. A. Forsyth, J. M. Pringle, and D. R. MacFarlane, *Australian Journal of Chemistry*, 2004, **57**, 113
- [28] A. Jeličić, N. García, H.-G. Löhmansröben, and S. Beuermann, *Macromolecules*, 2009, **42**, 8801
DOI: 10.1021/ma9017907
- [29] S. K. Poole, P. H. Shetty, and C. F. Poole, *Analytica Chimica Acta*, 1989, **218**, 241
DOI: 10.1016/S0003-2670(00)80302-5
- [30] P. G. Jessop, D. A. Jessop, D. Fu, and L. Phan, *Green Chemistry*, 2012, **14**, 1245
DOI: 10.1039/C2GC16670D
- [31] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, and D. Morvan, *Applied Catalysis A: General*, 2010, **373**, 1
DOI: 10.1016/j.apcata.2009.10.008
- [32] M.-M. Huang, Y. Jiang, P. Sasisanker, G. W. Driver, and H. Weingärtner, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2011, **56**, 1494
DOI: 10.1021/je101184s
- [33] M. Marcinek, J. Syzdek, M. Marczewski, M. Piszcz, L. Niedzicki, M. Kalita, A. Plewa-Marczewska, A. Bitner, P. Wieczorek, T. Trzeciak, M. Kasprzyk, P. Łęzak, Z. Zukowska, A. Zalewska, and W. Wieczorek, *Solid State Ionics*, 2015, **276**, 107
DOI: 10.1016/j.ssi.2015.02.006
- [34] M. Yoshizawa, W. Xu, and C. A. Angell, *Journal of the American Chemical Society*, 2003, **125**, 15411
DOI: 10.1021/ja035783d
- [35] G. H. Lane, *Electrochimica Acta*, 2012, **83**, 513
DOI: 10.1016/j.electacta.2012.08.046
- [36] A. M. O'Mahony, D. S. Silvester, L. Aldous, C. Hardacre, R. G. Compton, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2008, **53**, 2884
DOI: 10.1021/je800678e
- [37] S. Seki, Y. Mita, H. Tokuda, Y. Ohno, Y. Kobayashi, A. Usami, M. Watanabe, N. Terada, H. Miyashiro, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2007, **10**, A237
DOI: 10.1149/1.2768168

- [38] A. Balducci, S. S. Jeong, G. T. Kim, S. Passerini, M. Winter, M. Schmuck, G. B. Appetecchi, R. Marcilla, D. Mecerreyes, V. Barsukov, V. Khomenko, I. Cantero, I. De Meatza, M. Holzapfel, N. Tran, *Journal of Power Sources*, 2011, **196**, 9719
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.07.058
- [39] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nature Materials*, 2009, **8**, 621
DOI: 10.1038/nmat2448
- [40] K. J. Fraser, D. R. MacFarlane, *Australian Journal of Chemistry*, 2009, **62**, 309
DOI: 10.1071/CH08558
- [41] E. Frackowiak, G. Lota, J. Pernak, *Applied Physics Letters*, 2005, **86**, 164104
DOI: 10.1063/1.1906320
- [42] L. Timperman, H. Galiano, D. Lemordant, M. Anouti, *Electrochemistry Communications*, 2011, **13**, 1112
DOI: 10.1016/j.elecom.2011.07.010
- [43] R. E. Ramírez, E. M. Sánchez, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2006, **90**, 2384
DOI: 10.1016/j.solmat.2006.03.011
- [44] Y. Kunugi, H. Hayakawa, K. Tsunashima, M. Sugiya, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2007, **80**, 2473
DOI: 10.1246/bcsj.80.2473
- [45] K. Tsunashima, M. Sugiya, *Electrochemistry Communications*, 2007, **9**, 2353
DOI: 10.1016/j.elecom.2007.07.003
- [46] G. M. A. Girard, M. Hilder, H. Zhu, D. Nucciarone, K. Whitbread, S. Zavorine, M. Moser, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, P. C. Howlett, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, **17**, 8706
DOI: 10.1039/c5cp00205b
- [47] K. Tsunashima, F. Yonekawa, M. Sugiya, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2009, **12**, A54
DOI: 10.1149/1.3054290
- [48] V. Armel, D. Velayutham, J. Sun, P. C. Howlett, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**, 7640
DOI: 10.1039/C1JM10417A
- [49] L. Jin, P. C. Howlett, J. M. Pringle, J. Janikowski, M. Armand, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, *Energy & Environmental Science*, 2014, **7**, 3352
DOI: 10.1039/C4EE01085J
- [50] A. Lewandowski, A. Świdarska-Mocek, *Journal of Power Sources*, 2009, **194**, 601
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.06.089
- [51] Y.-S. Ye, J. Rick, B.-J. Hwang, *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**, 2719 DOI: 10.1039/C2TA00126H
- [52] S. Passerini, M. Montanino, G. B. Appetecchi, *Lithium Polymer Batteries Based on Ionic Liquids*, in *Polymers for Energy Storage and Conversion*. 2013, John Wiley & Sons, Inc. p. 53.
- [53] S. Ferrari, E. Quartarone, P. Mustarelli, A. Magistris, M. Fagnoni, S. Protti, C. Gerbaldi, A. Spinella, *Journal of Power Sources*, 2010, **195**, 559
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.08.015
- [54] C. Sirisopanaporn, A. Fericola, B. Scrosati, *Journal of Power Sources*, 2009, **186**, 490
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.10.036

- [55] R. Bhandary, M. Schönhoff, *Electrochimica Acta*, 2015, **174**, 753
DOI: 0.1016/j.electacta.2015.05.145
- [56] J.-H. Shin, W. A. Henderson, S. Passerini, *Journal of The Electrochemical Society*, 2005, **152**, A978
DOI: 10.1149/1.1890701
- [57] G.-T. Kim, G. B. Appetecchi, F. Alessandrini, S. Passerini, *Journal of Power Sources*, 2007, **171**, 861
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.07.020
- [58] G. T. Kim, S. S. Jeong, M. Z. Xue, A. Balducci, M. Winter, S. Passerini, F. Alessandrini, G. B. Appetecchi, *Journal of Power Sources*, 2012, 199, 239
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.10.036
- [59] A. Yongxin, C. Xinqun, Z. Pengjian, L. Lixia, Y. Geping, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012, 16, 383
DOI: 10.1007/s10008-011-1340-9
- [60] A. S. Fisher, M. B. Khalid, M. Widstrom, P. Kofinas, *Journal of Power Sources*, 2011, 196, 9767
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.07.081
- [61] J.-W. Choi, G. Cheruvally, Y.-H. Kim, J.-K. Kim, J. Manuel, P. Raghavan, J.-H. Ahn, K.-W. Kim, H.-J. Ahn, D. S. Choi, and C. E. Song, *Solid State Ionics*, 2007, **178**, 1235
DOI: 10.1016/j.ssi.2007.06.006
- [62] P. Yang, W. Cui, L. Li, L. Liu, M. An, *Solid State Sciences*, 2012, 14, 598
DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2012.02.005
- [63] P. Yang, L. Liu, L. Li, J. Hou, Y. Xu, X. Ren, M. An, N. Li, *Electrochimica Acta*, 2014, 115, 454
DOI: 10.1016/j.electacta.2013.10.202
- [64]. K. Kimura, H. Matsumoto, J. Hassoun, S. Panero, B. Scrosati, Y. Tominaga, *Electrochimica Acta*, **175**, 134
DOI: 10.1016/j.electacta.2015.03.117
- [65] T. Feng, F. Wu, C. Wu, X. Wang, G. Feng, H. Yang, *Solid State Ionics*, 2012, **221**, 28
DOI: 10.1016/j.ssi.2012.06.013
- [66] G. B. Appetecchi, S. Scaccia, C. Tizzani, F. Alessandrini, S. Passerini, *Journal of The Electrochemical Society*, 2006, 153, A1685
DOI: 10.1149/1.2213420
- [67] P. Yang, L. Liu, L. Li, J. Hou, Y. Xu, X. Ren, M. An, N. Li, *Electrochimica Acta*, 2014, **115**, 454
DOI: 10.1016/j.electacta.2013.10.202
- [68] L. L. Liu, Z. H. Li, Q. L. Xia, Q. Z. Xiao, G. T. Lei, X. D. Zhou, *Ionics*, 2012, **18**, 275
DOI: 10.1007/s11581-011-0632-5
- [69] H. Ohno, *Electrochimica Acta*, 2001, 46, 1407
DOI: 10.1016/S0013-4686(00)00733-7
- [70] H. Ohno, M. Yoshizawa, and W. Ogihara, *Electrochimica Acta*, 2004, **50**, 255
DOI: 10.1016/j.electacta.2004.01.091
- [71] H. Nakajima, H. Ohno, *Polymer*, 2005, **46**, 11499
DOI: 10.1016/j.polymer.2005.10.005
- [72] H. Ohno, *Macromolecular Symposia*, 2007, **249-250**, 551
DOI: 10.1002/masy.200750435
- [73] H. Ohno, *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, ed. John Wiley & Sons. 2005.

- [74] J. Yuan, D. Mecerreyes, M. Antonietti, *Progress in Polymer Science*, 2013, **38**, 1009
DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.04.002
- [75] D. Mecerreyes, *Progress in Polymer Science*, 2011, **36**, 1629
DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2011.05.007
- [76] A. S. Shaplov, P. S. Vlasov, E. I. Lozinskaya, D. O. Ponkratov, I. A. Malyshkina, F. Vidal, O. V. Okatova, G. M. Pavlov, C. Wandrey, A. Bhide, M. Schönhoff, Y. S. Vygodskii, *Macromolecules*, 2011, **44**, 9792
DOI: 10.1021/ma2014518
- [77] D. Mecerreyes, *Applications of Ionic Liquids in Polymer Science and Technology*, ed. Springer. 2015.
- [78] M. M. Obadia, B. P. Mudraboyina, A. Serghei, T. N. T. Phan, D. Gigmes, and E. Drockenmuller, *ACS Macro Letters*, 2014, **3**, 658
DOI: 10.1021/mz500310j
- [79] G. B. Appetecchi, G. T. Kim, M. Montanino, M. Carewska, R. Marcilla, D. Mecerreyes, I. De Meazza, *Journal of Power Sources*, 2010, 195, 3668
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.146
- [80] M. Li, L. Yang, S. Fang, S. Dong, S.I., Hirano, K. Tachibana, *Journal of power sources*, 2011, **196**, 8662
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.06.059
- [81] K. Yin, Z. Zhang, L. Yang, S.-I. Hirano, *Journal of Power Sources*, 2014, **258**, 150
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.02.057
- [82] M. Li, L. Wang, B. Yang, T. Du, Y. Zhang, *Electrochimica Acta*, 2014, **123**, 296 DOI: 10.1016/j.electacta.2013.12.179
- [83] K. Yin, Z. Zhang, X. Li, L. Yang, K. Tachibana, S.-i. Hirano, *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**, 170
DOI: 10.1039/c4ta05106h
- [84] J.-H. Shin, W. A. Henderson, S. Passerini, *Electrochemistry Communications*, 2003, 5, 1016
DOI: 10.1016/j.elecom.2003.09.017
- [85] J. Rymarczyk, M. Carewska, G. B. Appetecchi, D. Zane, F. Alessandrini, S. Passerini, *European Polymer Journal*, 2008, **44**, 2153
DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2008.04.026
- [86] B. Rupp, M. Schmuck, A. Balducci, M. Winter, W. Kern, *European Polymer Journal*, 2008, **44**, 2986
DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2008.06.022
- [87] G. T. Kim, G. B. Appetecchi, M. Carewska, M. Joost, A. Balducci, M. Winter, S. Passerini, *Journal of Power Sources*, 2010, **195**, 6130
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.10.079
- [88] C. Gerbaldi, J. R. Nair, S. Ahmad, G. Meligrana, R. Bongiovanni, S. Bodoardo, N. Penazzi, *Journal of Power Sources*, 2010, **195**, 1706
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.09.047
- [89] D. M. Tigelaar, M. A. B. Meador, W. R. Bennett, *Macromolecules*, 2007, **40**, 4159
DOI: 10.1021/ma062804q
- [90] K. Matsumoto, T. Endo, *Reactive and Functional Polymers*, 2013, **73**, 278
DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2012.04.018
- [91] D. Sotta, J. Bernard, V. Sauvart-Moynot, *Progress in Organic Coatings*, 2010, **69**, 207
DOI: 10.1016/j.porgcoat.2010.04.011

- [92] A. Noda, M. Watanabe, *Electrochimica Acta*, 2000, **45**, 1265
DOI: 10.1016/S0013-4686(99)00330-8
- [93] T. Ueki and M. Watanabe, *Macromolecules*, 2008, **41**, 3739
DOI: 10.1021/ma800171k
- [94] I. Stepniak, *Journal of Power Sources*, 2014, **247**, 112
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.08.080
- [95] I. Stepniak, E. Andrzejewska, A. Dembna, M. Galinski, *Electrochimica Acta*, 2014, **121**, 27
DOI: 10.1016/j.electacta.2013.12.121
- [96] C. Liao, X.-G. Sun, S. Dai, *Electrochimica Acta*, 2013, **87**, 889
DOI: 10.1016/j.electacta.2012.10.027
- [97] L. Libo, L. Jiesi, Y. Shuo, G. Shaowen, Y. Peixia, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, **459**, 136
DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.06.004
- [98] J.-A. Choi, Y. Kang, D.-W. Kim, *Electrochimica Acta*, 2013, **89**, 359
DOI: 10.1016/j.electacta.2012.11.083
- [99] D. Sotta, *Liquides ioniques gélifiées pour les batteries Lithium-ion*, Thèse de doctorat, Université de Picardie Jules Verne, 2011
- [100] N. Shirshova, A. Bismarck, S. Carreyette, Q. P. V. Fontana, E. S. Greenhalgh, P. Jacobsson, P. Johansson, M. J. Marczewski, G. Kalinka, A. R. J. Kucernak, J. Scheers, M. S. P. Shaffer, J. H. G. Steinke, M. Wienrich, *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**, 15300
DOI: 10.1039/C3TA13163G
- [101] E.M. Petrie, *Epoxy Adhesives Formulations*, ed. McGraw-Hill. 2006.
- [102] K. Matsumoto, T. Endo, *Macromolecules*, 2008, **41**, 6981
- [103] S. Luňák, K. Dušek, *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, 1975, **53**, 45
DOI: 10.1002/polc.5070530108
- [104] C. C. Riccardi, R. J. J. Williams, *Journal of Applied Polymer Science*, 1986, **32**, 3445
DOI: 10.1002/app.1986.070320208
- [105] K. Dušek, M. Dušková-Smrčková, *Progress in Polymer Science*, 2000, **25**, 1215
DOI: 10.1016/S0079-6700(00)00028-9
- [106] H. Yamasaki and S. Morita, *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, **119**, 871
DOI: 10.1002/app.32787
- [107] J.P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, R.J.J. Williams, *Thermosetting Polymers*. 2002: Marcel Dekker.
- [108] L. Picard, *Synthèse et caractérisation de nanoparticules polyurethane réticulées en solution dans divers milieu de polarité ajustable – Applications potentielles des nanogels*, Thèse de doctorat, Université Matériaux de Lyon, 2008
- [109] K. Dušek, M. Dušková-Smrčková, *Polymer Networks*, in *Macromolecular Engineering*. 2007, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 1687.
DOI: 10.1002/9783527631421.ch40
- [110] P. G. Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, ed. Press. 1979, New york.
- [111] S. Livi, J. Duchet-Rumeau, J.-F. Gérard, T. N. Pham, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2015, **216**, 359
DOI: 10.1002/macp.201400425
- [112] J. Sanes, F.J. Carrión, M.D. Bermúdez, *wear*, 2010, **268**, 1295
DOI: 10.1016/j.wear.2010.01.024

- [113] J. A. Rahmathullah M.A.M., Merritt B., VanLandingham M., McKnight S.H., Palmese G. R., *Macromolecules*, 2009, **42**, 3219
DOI: 10.1021/ma802669k
- [114] K. Matsumoto, T. Endo, *Macromolecules*, 2009, **42**, 4580
DOI: 10.1021/ma900508q
- [115] K. kowalczyk, T. Spsychaj, *Polimery*, 2003, **48**, 833
- [116] B. G. Soares, S. Livi, J. Duchet-Rumeau, J. F. Gerard, *Polymer*, 2012, **53**, 60
DOI: 10.1016/j.polymer.2011.11.043
- [117] A.A. Silva, S. Livi, D. B. Netto, B. G. Soares, J. Duchet, J.-F. Gérard, *Polymer*, 2013, **54**, 2123
DOI: 10.1016/j.polymer.2013.02.021
- [118] A.A. Silva, B.G. Soares, S. Livi, J. Duchet-Rumeau, J.F. Gerard, *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, **131**, 39834
DOI: 10.1002/app.39834
- [119] P. Dimitrov-Raychev, S. Beghdadi, A. Serghei, and E. Drockenmuller, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2013, **51**, 34
DOI: 10.1002/pola.26326
- [120] B. G. Soares, S. Livi, J. Duchet-Rumeau, J.-F. Gerard, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2011, **296**, 826
DOI: 10.1002/mame.201000388
- [121] S. Livi, A. A. Silva, Y. Thimont, T. K. L. Nguyen, B. G. Soares, J.-F. Gerard, J. Duchet-Rumeau, *RSC Advances*, 2014, **4**, 28099
DOI: 10.1039/c4ra03643c
- [122] T.K.L. Nguyen, S. Livi, B. G. Soares, S. Pruvost, J. Duchet-Rumeau, J. F. Gérard, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015
DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b00953

Chapitre 2

Gélification de liquides ioniques phosphonium

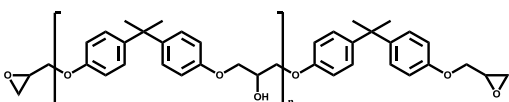
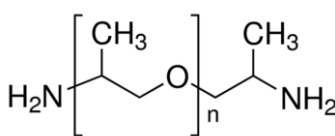
Dans ce chapitre, des LIs basés sur un cation phosphonium associés à un contre anion bis(2,4,4-triméthylpentyl)phosphinate ($[P_{66614}][TMP]$), dicyanamide ($[P_{66614}][DCA]$), ou bis bis(trifluorométhane sulfonyl)imide ($[P_{66614}][TFSI]$) sont incorporés dans un réseau époxy-amine élastomérique. L'influence de la nature chimique du LI sur la formation du réseau époxy/amine est étudiée. Puis, leurs propriétés finales telles que la structuration, la stabilité thermique et les propriétés mécaniques sont évaluées. La formulation est optimisée afin de répondre aux critères des électrolytes. Enfin, un électrolyte gélifié en présence de sel de lithium est préparé et caractérisé électrochimiquement dans le but de déterminer l'applicabilité de l'électrolyte en batterie Lithium.

2.1. Systèmes étudiés

2.1.1. Matériaux

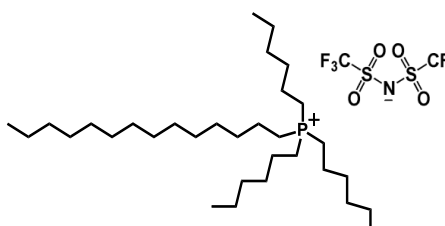
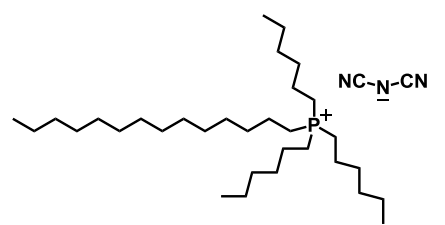
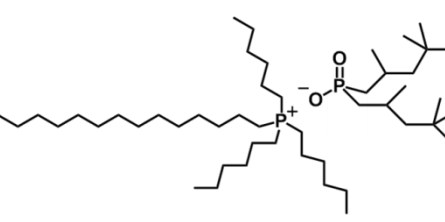
Le réseau DGEBA-D2000 est choisi afin d'obtenir un réseau élastomère à température ambiante pour conférer aux chaînes macromoléculaires du réseau une grande mobilité et flexibilité. Les prépolymères, le diglycidyl éther du bisphénol A (**DGEBA**) et la Jeffamine® D2000 polyoxypropylenediamine (**D2000**) ont été fournis par Huntsman. Leurs structures chimiques et les caractéristiques des composés sélectionnés sont présentés dans le **Tableau 2-1**.

Tableau 2-1: Structures et propriétés physico-chimiques des précurseurs utilisés pour le réseau

Nature	Nom	Structure chimique	Propriétés
Précurseur Epoxy	DGEBA Diglycidyl éther du Bisphénol A		Huntsmann Epikote 828 $n = 0,15$ $f \cong 2$ 188-192 g/eq
Précurseur Amine	D2000 Polyoxypropylène diamine		Huntsmann Jeffamine® D2000 $n \sim 33$ $f \cong 4$ 514 g/eq

Les différents LIs utilisés dans ce travail $[P_{66614}][TFSI]$, $[P_{66614}][DCA]$, $[P_{66614}][TMP]$ sont fournis par la société CYTEC avec une pureté $\geq 95\%$ et présentés dans le **Tableau 2-2**.

Tableau 2-2: Structures et propriétés physico-chimiques des LIs utilisés

Nom	Structure chimique	Propriétés	Notation
Trihexyl(tetradecyl) phosphonium		<i>Cytec</i> Masse Molaire = 764,00 g/mol $T^{fus} = -72,4\text{ °C}$ $T^{d\ max} = 450\text{ °C}$ $d = 1,070\text{ à }20\text{ °C}$	[P66614][TFSI]
Trihexyl(tetradecyl) phosphonium dicyanamide		<i>Cytec</i> Masse Molaire = 549,90 g/mol $T^{fus} = -66\text{ °C}$ $T^{d\ max} = 366\text{ °C}$ $d = 0,900\text{ à }20\text{ °C}$	[P66614][DCA]
Trihexyl(tetradecyl) phosphonium Bis-2,4,4(trimethyl pentyl)-phosphinate		<i>Cytec</i> Masse Molaire : 773,27 g/mol $T^{fus} = -72\text{ °C}$ $T^{d\ max} = 350\text{ °C}$ $d = 0,895\text{ à }20\text{ °C}$	[P66614][TMP]

2.1.2. Préparation des gels : DGEBA-D2000 / LI

Le protocole de cuisson des gels est représenté sur la **Figure 2-1**.

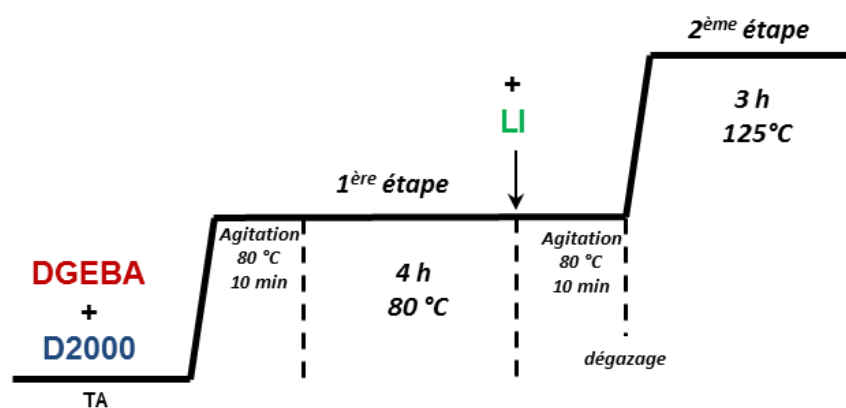


Figure 2-1 : Protocole de cuisson des gels DGEBA-D2000/LI

Dans un premier temps, le prépolymère époxy et l'amine sont mélangés en stœchiométrie, pendant 10 minutes à 80 °C. Puis, une première étape de cuisson de 4 heures à 80 °C est appliquée pour amorcer la réaction de polymérisation.

Ensuite, différentes quantités de liquide ionique sont ajoutées (de 5 à 70 % en masse par rapport au réseau) et mélangées à 80 °C pendant 10 minutes. Un dégazage du système est effectué à l'aide d'un bain à ultrasons chauffant. Le mélange est versé dans un moule en silicone pour appliquer la 2^{ème} étape correspondant à une post-cuisson à 125 °C pendant 3 heures, afin de terminer la polymérisation du réseau.

Les conditions de polymérisation ont été préalablement mises au point dans des travaux précédents ^[1].

2.2. Influence de la nature chimique du LI sur le confinement

Les conditions expérimentales ainsi que les équipements pour les différentes techniques de caractérisation utilisées sont présentées en **Annexe 1**.

2.2.1. Etude de la compatibilité des LIs avec le réseau époxy/amine

Dans un premier temps, la compatibilité de trois liquides ioniques phosphonium présentant des contre-anions différents (TFSI, DCA et TMP) est étudiée afin de déterminer la quantité maximale de LI pouvant être introduite dans le réseau époxy-amine avant exsudation du LI. En effet, la miscibilité entre les prépolymères et le LI est un des paramètres primordiaux pour l'obtention ultérieure d'un gel stable.

Les mélanges DGEBA-D2000/LI obtenus à la fin de la première étape de cuisson (4 h à 80 °C) sont présentés sur la **Figure 2-2**.

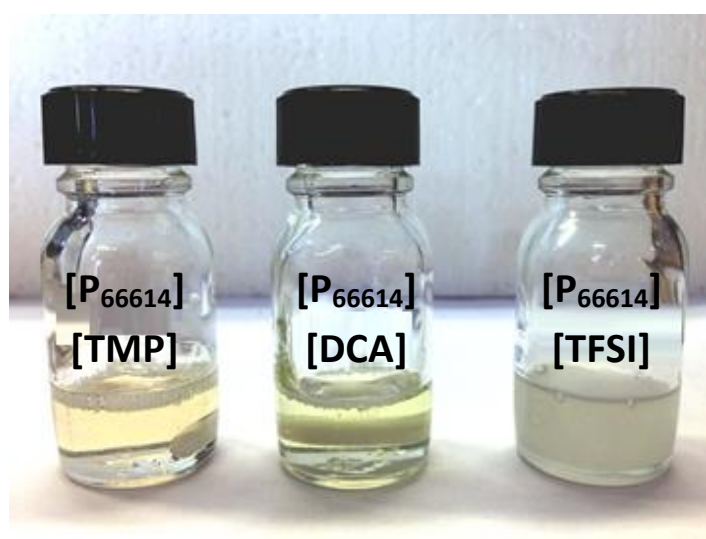


Figure 2-2 : Mélanges époxy-amine pré-cuits contenant 5 % en masse de différents LIs, $[P_{66614}][TMP]$, $[P_{66614}][DCA]$ et $[P_{66614}][TFSI]$

Les solutions contenant 5 % en masse de [P₆₆₆₁₄][DCA] et 5 % en masse de [P₆₆₆₁₄][TMP] sont limpides et révèlent une seule phase. Ceci est signe d'une bonne miscibilité entre le LI et le mélange époxy-amine pré-réagi, tandis que le mélange contenant 5 % en masse de [P₆₆₆₁₄][TFSI] est trouble. Le LI forme alors une émulsion avec le mélange époxy-amine. En conclusion, le LI [P₆₆₆₁₄][TFSI] présente une faible compatibilité avec la matrice DGEBA-D2000 précuite.

Suite à ces premières observations, des quantités plus importantes de LIs [P₆₆₆₁₄][DCA] et [P₆₆₆₁₄][TMP] sont introduites dans le réseau époxy/amine jusqu'à observation du phénomène d'exsudation à la fin du protocole de cuisson, traduisant la limite de miscibilité entre le LI et le réseau époxy/amine. Les résultats obtenus sur les gels finaux contenant différentes quantités de LI sont résumés dans le **Tableau 2-3**.

Tableau 2-3 : Détermination du taux maximal de LI pouvant être introduit avant exsudation

Liquide Ionique		Exsudation
Type	Quantité ^a	
[P ₆₆₆₁₄][TMP]	5	Non
	10	Non
	20	Non
	30	Non
	50	Non mais visqueux
[P ₆₆₆₁₄][DCA]	5	Non
	10	Non
	20	Non
	30	Oui
[P ₆₆₆₁₄][TFSI]	5	Oui

^a pourcentage massique

Comme attendu, le LI [P₆₆₆₁₄][TFSI] est peu compatible avec le réseau époxy/amine puisque la membrane obtenue contenant seulement 5 % en masse de LI exsude. Le taux d'incorporation limite est donc inférieur à 5 % en masse. Le LI et le réseau présentent donc une faible compatibilité. Dans le cas du [P₆₆₆₁₄][DCA], la limite de miscibilité est de 20 % en masse.

En revanche, le LI phosphinate [P₆₆₆₁₄][TMP] présente une meilleure miscibilité avec le réseau. Ainsi, un gel présentant 30 % en masse de LI est obtenu. Au-delà, lorsque le taux d'incorporation de ce LI est supérieur à 30 % en masse, un liquide visqueux homogène est obtenu en fin de cuisson et post-cuisson. L'hypothèse posée est que la quantité de LI ajoutée modifie le régime de concentration (régime dilué) et le mode de polymérisation limitant ainsi

les probabilités de rencontre des chaînes de polymères. La gélification est alors impossible dans les conditions de cuisson définies.

2.2.2. Influence de la nature de l'anion sur le temps de gel

Afin de vérifier l'influence du LI sur la cinétique de polymérisation du mélange prééagi époxy-amine, des analyses rhéologiques à 100 °C avec un balayage multifréquence ont été réalisées afin de déterminer le temps de gel. Le temps de gel est caractérisé par un facteur de perte ($\tan \delta$) indépendant de la fréquence de travail. Toutes les mesures ont été effectuées sur un système époxy-amine prépolymérisé (4 h à 80 °C) contenant différentes quantités de LI :

- i) de 1 à 5 % en masse pour le LI [P₆₆₆₁₄][TFSI] ;
- ii) de 5 à 20 % en masse pour le LI [P₆₆₆₁₄][DCA] ;
- iii) et de 5 à 30 % en masse pour le LI [P₆₆₆₁₄][TMP] ;

L'évolution du temps de gel en fonction de la quantité de LI introduite dans le milieu réactionnel est présentée sur la **Figure 2-3**.

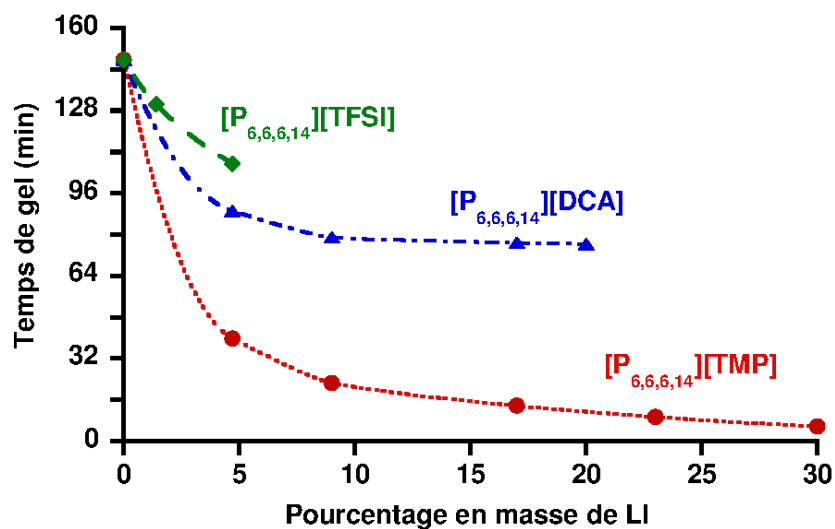


Figure 2-3 : Evolution des temps de gel des réseaux DGEBA-D2000/[P₆₆₆₁₄][X] en fonction de la quantité de LI : (◆) X = TFSI, (▲) X = DCA, (●) X = TMP

Sans LI, le temps de gel du réseau époxy-amine est de 148 min. Quel que soit l'anion, l'incorporation de LI conduit à une diminution du temps de gel. En revanche, des différences notables sont observées en fonction de la nature chimique de l'anion associé au cation phosphonium. En présence de 5 % en masse de LI, le temps de gel diminue de 148 min à 106 min pour [P₆₆₆₁₄][TFSI] et à 88 min pour [P₆₆₆₁₄][DCA], en comparaison à la diminution brutale du temps de gel à 40 min pour [P₆₆₆₁₄][TMP].

Cette forte diminution du temps de gel avec l'anion phosphinate suggère le double rôle joué par le LI :

- 1) En tant que catalyseur de la polymérisation ;
- 2) En tant qu'amorceur de la polymérisation ;

Cet effet catalytique a déjà été mis en évidence sur des mélanges DGEBA-D2000 dans lesquels des charges lamellaires modifiées chimiquement par des sels d'ammonium ont été préalablement dispersées. À 80 °C, le temps de gel sans charge est de 11 heures, tandis qu'il diminue à 9 heures en présence de 5 phr de montmorillonite modifiée, ce qui a été attribué à l'effet catalytique du sel sur la polymérisation du réseau époxy-amine [2].

Comme présenté dans le **chapitre 1, partie 1.3.4.2.**, d'autres auteurs ont également démontré que la présence de sels d'imidazolium dans une matrice DGEBA/MCDEA accélérât la polycondensation [3]. D'autres études plus récentes ont mis en évidence que la basicité des anions dicyanamide, phosphinate mais également phosphate permettant d'amorcer une polymérisation anionique du prépolymère époxy par ouverture des cycles époxydes conduisant à des réseaux époxy-LI aux propriétés intéressantes.

Dans notre étude, la polymérisation a lieu par croissance de chaîne anionique du prépolymère époxy initiée par le contre-anion basique, comme c'est le cas lors de l'utilisation d'amines tertiaires ou d'imidazoles [4, 5]. Le mécanisme de polymérisation initié par le contre ion du liquide ionique est représenté sur le **Schéma 2-1**.

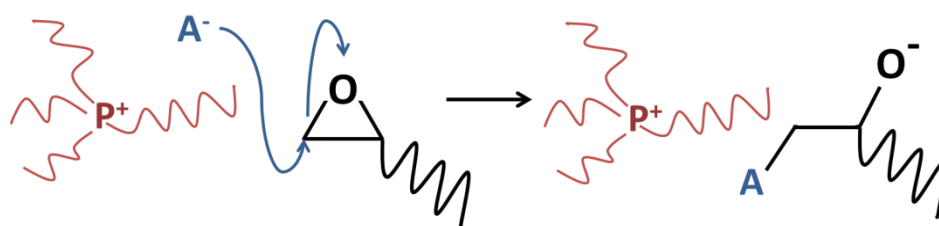


Schéma 2-1 : Amorçage de la polymérisation par le contre ion du LI phosphonium

A la suite de ces premiers résultats sur la compatibilité des LIs avec le réseau époxy/amine, nous avons concentré notre recherche sur les LIs phosphonium combinés soit avec l'anion phosphinate ([P₆₆₆₁₄][TMP]) soit avec l'anion dicyanamide ([P₆₆₆₁₄][DCA]) présentant une meilleure affinité avec la matrice polymère comparé au LI possédant l'anion TFSI ([P₆₆₆₁₄][TFSI]).

2.2.3. Effet du LI sur la cinétique de polymérisation

Pour comprendre le rôle joué par les LIs sur la polymérisation du réseau époxy-amine, la spectroscopie proche infrarouge est utilisée afin de suivre la disparition des fonctions réactives (amine et époxy) pendant la polymérisation. Pour cela, un spectromètre équipé d'une enceinte thermorégulée est utilisé. Chaque échantillon a subi le même protocole de cuisson : 4 h à 80 °C et 3 h à 120 °C. (120 °C correspond à la température maximum de l'enceinte). La **Figure 2-4** montre les spectres NIR de la polymérisation du réseau DGEBA-D2000 sans la présence de LI et sera pris comme référence.

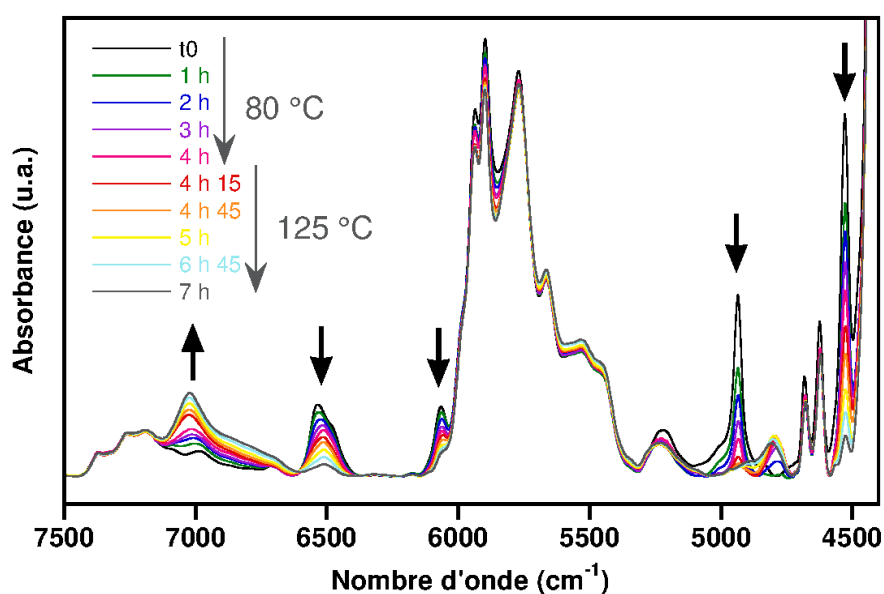


Figure 2-4: Evolution des spectres proche infrarouge du système DGEBA-D2000 pendant le protocole de cuisson : 4 h à 80 °C et 3 h à 120 °C. Les flèches (noir) indiquent le sens d'évolution des bandes pendant la polymérisation

L'attribution des bandes d'absorption est listée dans le **Tableau 2-4** ^[6]. A $t = 0$, les spectres présentent des bandes d'absorption attribuées aux fonctions époxy à 4530 cm^{-1} , aux fonctions amine primaire à 4935 cm^{-1} puis aux fonctions amine secondaire et primaire à 6500 cm^{-1} . L'évolution de ces bandes au cours de la réaction, nous permet de faire un suivi cinétique de la polymérisation, particulièrement après le temps de gel.

Tableau 2-4 : Attribution des bandes d'absorption proche infrarouge caractéristiques de la polymérisation du système DGEBA-D2000

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
7099	Harmonique O-H
6600-6480	Bande de combinaison amine primaire et secondaire Elongation N-H (harmoniques)
6072	Elongation C-H (Première harmonique des époxydes terminaux)
5880-5500	Harmonique C-H (aromatique, CH ₂ and CH ₃)
5249	-OH dû à l'humidité (Elongation et déformation asymétrique O-H)
4935	Bande de combinaison amine primaire Elongation et déformation N-H
4620, 4677	Bande de combinaison aromatique Elongation C-H
4530	Bande de combinaison des époxydes (élongation C-H et cycle époxyde)

Le suivi de réaction est réalisé en suivant la diminution des bandes d'absorption des groupements réactifs époxy à 4530 cm⁻¹ et amine à 4935 cm⁻¹ et 6500 cm⁻¹. La combinaison aromatique C-H à 4620 cm⁻¹ est une bande constante qui n'évolue pas au cours du temps et qui peut être utilisée comme référence pour normaliser les bandes d'absorption ^[6].

Ainsi la conversion α des fonctions époxy (α_E), des fonctions amines primaire (α_{AP}) ou totale des fonctions amine (α_A) sont calculées selon les équations suivantes :

$$\alpha_{E,t} = 1 - \left(\frac{(A_{E,4530} / A_{Référence,4620})_t}{(A_{E,4530} / A_{Référence,4620})_{t=0}} \right) \quad (2-1)$$

où $A_{E,4530}$ et $A_{Référence,4620}$ sont les aires respectives de la bande des fonctions époxy à 4530 cm⁻¹ et de la bande de référence à 4620 cm⁻¹, pris à un temps t du protocole de cuisson et à $t = 0$ au début de la réaction.

L'équation (2-1) peut alors être appliquée pour calculer la conversion des amines primaires.

$$\alpha_{AP,t} = 1 - \left(\frac{(A_{AP,4935} / A_{Référence,4620})_t}{(A_{AP,4935} / A_{Référence,4620})_{t=0}} \right) \quad (2-2)$$

où $A_{AP,4935}$ représente l'aire de la bande d'absorption des fonctions amine primaire (AP) à 4935 cm⁻¹.

L'équation (2-3) permet de suivre l'évolution des amines primaires et secondaires :

$$\alpha_{A,t} = 1 - \left(\frac{(A_{A,6500} / A_{Référence,4620})_t}{(A_{A,6500} / A_{Référence,4620})_{t=0}} \right) \quad (2-3)$$

où $A_{A,6500}$ représente l'aire de la bande d'absorption des amines primaires et secondaires (A) à 6500 cm^{-1} .

L'évolution des amines secondaires (β_{AS}) peut alors être déterminée en soustrayant la contribution liée à la consommation des amines primaires de la bande d'absorption à 6500 cm^{-1} , selon l'équation (2-4):

$$\beta_{AS,t} = \alpha_{AP,t} - \alpha_{A,t} \quad (2-4)$$

Ainsi la conversion des fonctions époxy (E), amine primaire (AP) et l'évolution des fonctions amine secondaire (AS) par rapport au temps de réaction sont représentées sur la **Figure 2-5** pour le réseau DGEBA-D2000 (**Figure 2-5a**) et en présence de la quantité maximum de chaque LI pouvant être incorporée soit 20 % en masse pour le LI [P₆₆₆₁₄][DCA] (**Figure 2-5b**) et 30 % en masse pour le LI [P₆₆₆₁₄][TMP] (**Figure 2-5c**).

La modélisation cinétique de la conversion des fonctions époxy, amine primaire est réalisée suivant une loi cinétique du premier ordre dont l'équation est la suivante :

$$\frac{dx}{dt} = k(1 - x) \quad \Rightarrow \quad x = x_{\infty} - x_0 \exp^{-kt} \quad (2-5)$$

où x est la conversion, k est la constante cinétique de la réaction, x_{∞} est la conversion à un temps infini (en général égale à 1), x_0 est la conversion au temps $t = 0$ ou $t = 4 \text{ h}$.

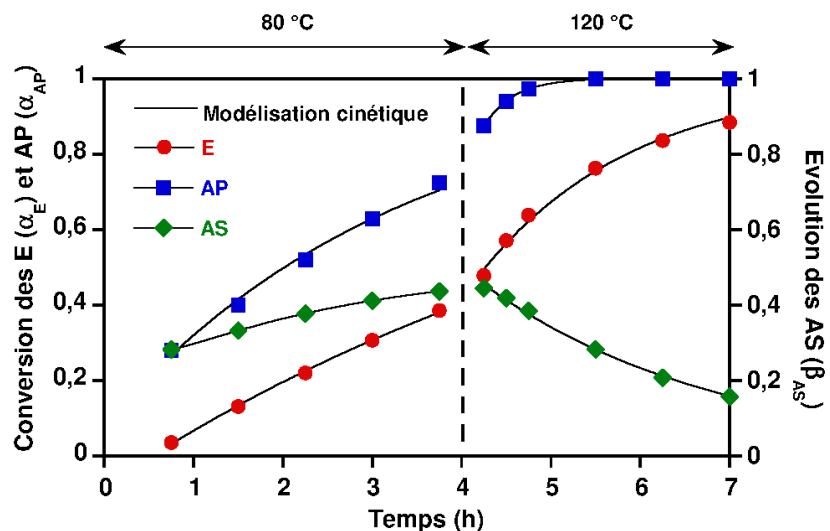
La modélisation cinétique de l'évolution des amines secondaires permet d'extraire la constante cinétique associée de la réaction des amines secondaires (k_{AS}) selon la loi cinétique suivante :

$$\beta_{AS,t} = (x'_{\infty} - x_0 \exp^{-k_{AP}t}) + x'_0 \exp^{-k_{AS}t} \quad (2-6)$$

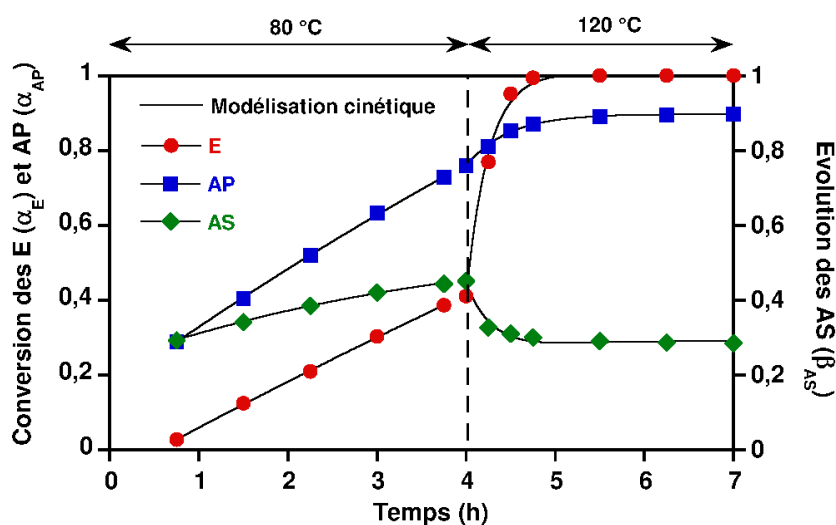
où x'_{∞} est la consommation des fonctions AS à un temps infini, x_0 est la conversion au temps $t = 0$ ou $t = 4 \text{ h}$ des fonctions AP, k_{AP} est la constante cinétique de la réaction des fonctions AP, x'_0 est l'évolution des fonctions AS au temps $t = 0$ et $t = 4 \text{ h}$.

Les constantes cinétiques issues de la modélisation sont présentées sur le **Tableau 2-5**.

a)
DGEBA-D2000



b)
DGEBA-D2000/
[P66614][TMP]



c)
DGEBA-D2000/
[P66614][DCA]

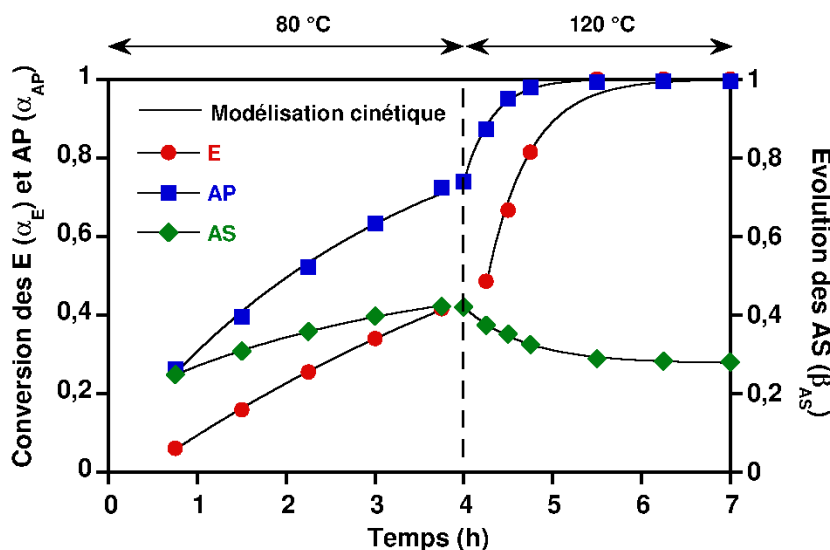


Figure 2-5 : Conversion des fonctions époxy (E) et amine primaire (AP) et évolution des fonctions amine secondaire (AS) pendant le temps de réaction de 4 h à 80 °C et 3 h à 120 °C a) du réseau DGEBA-D2000 comparé au système DGEBA-D2000/[P66614][X], avec le maximum de LI : b) 30 % en masse pour X = TMP, c) 20 % en masse pour X = DCA;

Tableau 2-5 : Constantes cinétiques de la réaction des fonctions époxy (k_E), amine primaire (k_{AP}) et amine secondaire (k_{AS}) et leurs coefficients de corrélation

Constante cinétique ($h^{-1/2}$)	DGEBA-D2000		DGEBA-D2000 [P ₆₆₆₁₄][TMP]		DGEBA-D2000 [P ₆₆₆₁₄][DCA]	
	1 ^{ère} étape	2 ^{ème} étape	1 ^{ère} étape	2 ^{ème} étape	1 ^{ère} étape	2 ^{ème} étape
k_E	0,149 $R^2 = 0,999$	0,578 $R^2 = 0,993$	0,151 $R^2 = 0,997$	4,217 $R^2 = 0,995$	0,158 $R^2 = 0,999$	2,100 $R^2 = 0,991$
k_{AP}	0,303 $R^2 = 0,992$	3,014 $R^2 = 0,999$	0,301 $R^2 = 0,989$	2,127 $R^2 = 0,997$	0,315 $R^2 = 0,995$	3,106 $R^2 = 0,996$
k_{AS}	0,100 $R^2 = 0,992$	0,785 $R^2 = 0,994$	0,108 $R^2 = 0,975$	3,228 $R^2 = 0,977$	0,113 $R^2 = 0,983$	2,378 $R^2 = 0,995$

Pour la réaction de polymérisation du réseau DGEBA-D2000, les constantes cinétiques augmentent avec la température de cuisson de 80 °C à 120 °C. La conversion des fonctions avec le protocole de cuisson choisi n'atteint pas 100 % ce qui est attribuée à la température du second traitement thermique qui a été limitée à 120 °C (contre 125 °C initialement fixée).

Pour la 2^{ème} étape de cuisson à 120 °C, la présence de LI [P₆₆₆₁₄][DCA] ou [P₆₆₆₁₄][TMP] modifie les constantes cinétiques en comparaison au réseau DGEBA-D2000 seul. Afin de comparer l'évolution des constantes cinétiques, le calcul des rapports de constantes est réalisé et présenté dans le **Tableau 2-6**.

Tableau 2-6 : Rapports des constantes cinétiques des fonctions époxy, amine primaire et secondaire de la 2^{ème} étape de cuisson

rapport	DGEBA-D2000	DGEBA-D2000/ [P ₆₆₆₁₄][TMP]	DGEBA-D2000 [P ₆₆₆₁₄][DCA]
k_{AP}/ k_E	5,21	0,50	1,47
k_{AS}/ k_E	1,36	0,77	1,13
k_{AP}/ k_{AS}	3,84	0,66	1,31

L'ajout de [P₆₆₆₁₄][TMP] diminue le rapport k_{AP}/ k_E à 0,50 comparé à 5,21 pour le réseau seul ainsi que le rapport k_{AS}/ k_E à 0,77 comparé à 1,36 pour le réseau seul. De plus, en s'intéressant à l'évolution des fonctions amine sur la **Figure 2-5b**, on constate qu'il reste des amines primaires et secondaires à la fin du protocole de cuisson ($\alpha_{AP} = 0,90$ et $\beta_{AS} = 0,30$). La modélisation cinétique de la réaction des fonctions amine a permis de déterminer leurs conversions maximales qui n'atteindront pas 1: $x_\infty (AP) = 0,90$ et $x_\infty (AS) = 0,28$. Donc, le LI

[P₆₆₆₁₄][TMP] agit comme un amorceur de la polymérisation anionique via l'éthérification des fonctions époxy au détriment de la réaction époxy/amine.

L'addition de LI [P₆₆₆₁₄][DCA] diminue le rapport k_{AP}/k_E à 1,47 comparé à 5,21 pour le réseau seul par contre le rapport k_{AS}/k_E reste quasiment identique 1,13 comparé à 1,36 pour le réseau seul. Sur la **Figure 2-5c**, la conversion des amines primaires atteint une conversion de 1 tout comme les fonctions époxy à la fin du protocole de cuisson cependant il reste des amines secondaires ($\beta_{AS} = 0,28$ qui est la consommation maximale issue de la modélisation cinétique). Donc, plusieurs réactions ont lieu lors de l'ajout du LI [P₆₆₆₁₄][DCA] dans le milieu :

- i) Réaction des fonctions époxy vis-à-vis des fonctions amine primaire ($k_E \nearrow$ et $k_{AP} \sim$)
- ii) Ethérification de la DGEBA ($\alpha_E = 1$ et $\beta_{AS} = 0,28$) ;
- iii) Formation d'espèces volatiles (dégagement gazeux) ;

Ces résultats sont en accord avec des travaux précédents qui ont montré que les anions phosphinate mais également dicyanamide permettaient l'ouverture du cycle époxy et amorçaient ainsi la polymérisation anionique du prépolymère DGEBA ^[7, 8]. Ce phénomène est plus marqué pour le LI associé à l'anion phosphinate [P₆₆₆₁₄][TMP] : ceci est dû à une plus faible basicité du LI combiné à l'anion dicyanamide [P₆₆₆₁₄][DCA] comparé au LI [P₆₆₆₁₄][TMP].

En effet, dans la littérature, le paramètre de Kamlet et Taft β permet de déterminer la basicité de l'anion. Dans le cas des LI de type imidazolium, un anion phosphonate présente un caractère basique plus prononcé qu'un anion dicyanamide ($\beta_{[EMIM][MePO_2(OMe)]} = 1,07 > \beta_{[EMIM][DCA]} = 0,35$). ^[9] Cette observation peut être transposée à l'anion phosphinate qui est un anion dérivée du phosphonate ce qui montre très clairement le rôle des LIs phosphonium [P₆₆₆₁₄][DCA] et [P₆₆₆₁₄][TMP] comme amorceurs de polymérisation anionique des fonctions époxy au détriment de la réaction époxy/amine.

Pour conclure, nous pouvons suggérer un mécanisme de polymérisation du système DGEBA-D2000/[P₆₆₆₁₄][X] (X = DCA ou TMP) représenté sur le **Schéma 2-2** ^[7,8,10]

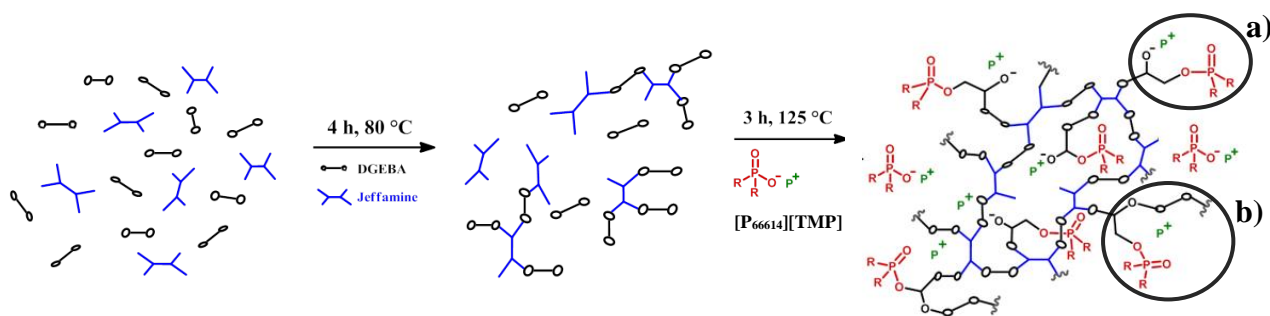


Schéma 2-2 : Mécanisme proposé pour la polymérisation du système DGEBA-D2000/[P₆₆₆₁₄][TMP]

La première étape du **Schéma 2-2** correspond à la réaction entre les fonctions amine et époxy. Puis, la deuxième étape en présence du liquide ionique permet l'ouverture du cycle époxy grâce à l'anion qui forme des alcoolates de phosphonium (**Schéma 2-2a**). Ces alcoolates peuvent ainsi initier l'éthérification de la DGEBA au détriment de la réaction DGEBA-D2000 (**Schéma 2-2b**).

Dans cette partie, nous avons montré que la nature chimique de l'anion associé au LI phosphonium a une influence sur la miscibilité du LI dans le réseau époxy/amine. Ainsi, nous avons démontré que le [P₆₆₆₁₄][TFSI] présente une très faible affinité avec le mélange des précurseurs conduisant ainsi au phénomène d'exsudation dès 5 % en masse de LI incorporé dans le réseau DGEBA-D2000. Ainsi, les LIs [P₆₆₆₁₄][DCA] et [P₆₆₆₁₄][TMP] présentent une meilleure compatibilité avec le réseau. L'étude par proche infrarouge de la cinétique de polymérisation du réseau a permis de mettre en évidence l'effet de l'anion des LIs qui catalyse et amorce l'ouverture des cycles époxydes.

2.3. Influence du LI sur les propriétés finales des gels

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence des LIs sur la morphologie, les propriétés thermiques et mécaniques des gels obtenus à partir de LI [P₆₆₆₁₄][DCA] et LI [P₆₆₆₁₄][TMP].

2.3.1. Effet du LI sur la structuration

Pour mettre en évidence la structuration des gels, des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) ont été réalisées. La **Figure 2-6** présente les spectres regroupés du réseau DGEBA-D2000 seul, en présence de 20 % en masse de LI [P₆₆₆₁₄][DCA] et de 30 % en masse de LI [P₆₆₆₁₄][TMP] sur une gamme angulaire allant de 0,03 à 4,2 nm⁻¹.

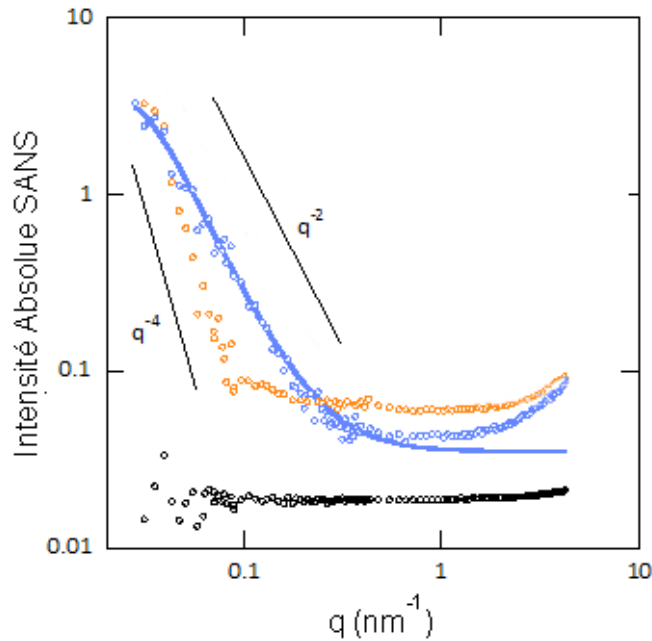


Figure 2-6 : Intensité absolue diffusée en fonction du module du vecteur de diffusion (q) pour le réseau sans LI (●), pour le réseau avec 20 % en masse de $[P_{66614}][DCA]$ (○) et le réseau avec 30 % en masse $[P_{66614}][TMP]$ (○). Les ajustements avec le modèle de diffusion Guinier-Porod (traits pleins) sont représentés pour les faibles valeurs de q

Les techniques de diffusion sont bien adaptées pour analyser la nanostructure de matériaux composés de plusieurs phases, ce qui permet de décrire les hétérogénéités de l'échantillon à grande échelle. La variation de l'intensité diffusée est due à la ségrégation de la phase ionique (le LI) et de la phase polymère. Cette hétérogénéité se traduit par l'augmentation de l'intensité diffusée aux petits q (vecteur de diffusion) comme le montre la **Figure 2-6** en dessous de $0,24 \text{ nm}^{-1}$ pour l'échantillon contenant 30 % en masse de LI $[P_{66614}][TMP]$ et en dessous de $0,08 \text{ nm}^{-1}$ pour l'échantillon contenant 20 % en masse de LI $[P_{66614}][DCA]$. Cette augmentation de l'intensité aux petits q est essentiellement due à la diffusion de l'interface entre les domaines ioniques et non-ioniques.

Le spectre correspondant au réseau époxy-amine avec 30 % en masse de LI $[P_{66614}][TMP]$ présente une augmentation de l'intensité diffusée aux petits q selon une loi d'échelle en q^{-2} sur plus d'une décade, suggérant une organisation locale du gel avec des géométries plates et allongées. Au contraire, le spectre réalisé sur le réseau époxy-amine avec 20 % en masse de LI $[P_{66614}][DCA]$ présente une évolution de l'intensité diffusée en q^{-4} sur presque une décade, signature caractéristique de la présence d'interfaces nettes et bien définies entre les deux phases : polymère et LI.

Le modèle de Debye-Bueche (DB) est adapté pour analyser la diffusion d'une distribution aléatoire d'un système biphasique. Ce système est caractérisé par une longueur de corrélation caractéristique : cette longueur de corrélation est une mesure de l'espacement moyen entre les deux phases. Le modèle suppose également une décroissance exponentielle et isotrope de la corrélation des densités électroniques. L'intensité diffusée peut être décrite par :

$$I(q) = \frac{A}{(1 + (q \cdot L)^2)^2} + B \quad (2-7)$$

où A et B sont des constantes, L est la longueur de corrélation.

La taille moyenne caractéristique L de la ségrégation ionique/non-ionique est de 53 nm pour l'échantillon contenant 20 % en masse de LI [P₆₆₆₁₄][DCA]. Sur la remontée en intensité aux petits angles, une oscillation est observable à 0,12 nm⁻¹ qui pourrait provenir de la structuration du LI dans le réseau puisque le polymère DGEBA-D2000 ne présente pas de structuration dans cette gamme de q. Pour l'échantillon contenant 30 % en masse de LI [P₆₆₆₁₄][TMP], le modèle empirique de Guinier-Porod est plus approprié car la géométrie de l'organisation est asymétrique. La taille caractéristique est de 60 nm.

Pour conclure, les LI ont un impact sur la morphologie du réseau DGEBA-D2000. À 20 % en masse d'incorporation de [P₆₆₆₁₄][DCA], qui est le pourcentage limite avant apparition d'une exsudation, une séparation de phase à l'échelle nanométrique est identifiée. Alors que le LI [P₆₆₆₁₄][TMP] présente une meilleure compatibilité avec le réseau.

2.3.2. Effet du LI sur la stabilité thermique

La stabilité thermique des gels a été évaluée par analyse thermogravimétrique (ATG), réalisée sous azote (**Figure 2-7a**) pour les gels contenant du LI [P₆₆₆₁₄][DCA] et (**Figure 2-7b**) pour les gels contenant du LI [P₆₆₆₁₄][TMP].

Tout d'abord, les gels contenant du LI [P₆₆₆₁₄][TMP] sont stables jusqu'à 320 °C et ceux contenant du LI [P₆₆₆₁₄][DCA] sont stables jusqu'à 340 °C (relevée à 5 % de perte de masse par rapport au plateau). Au-delà, les gels se décomposent en une seule étape.

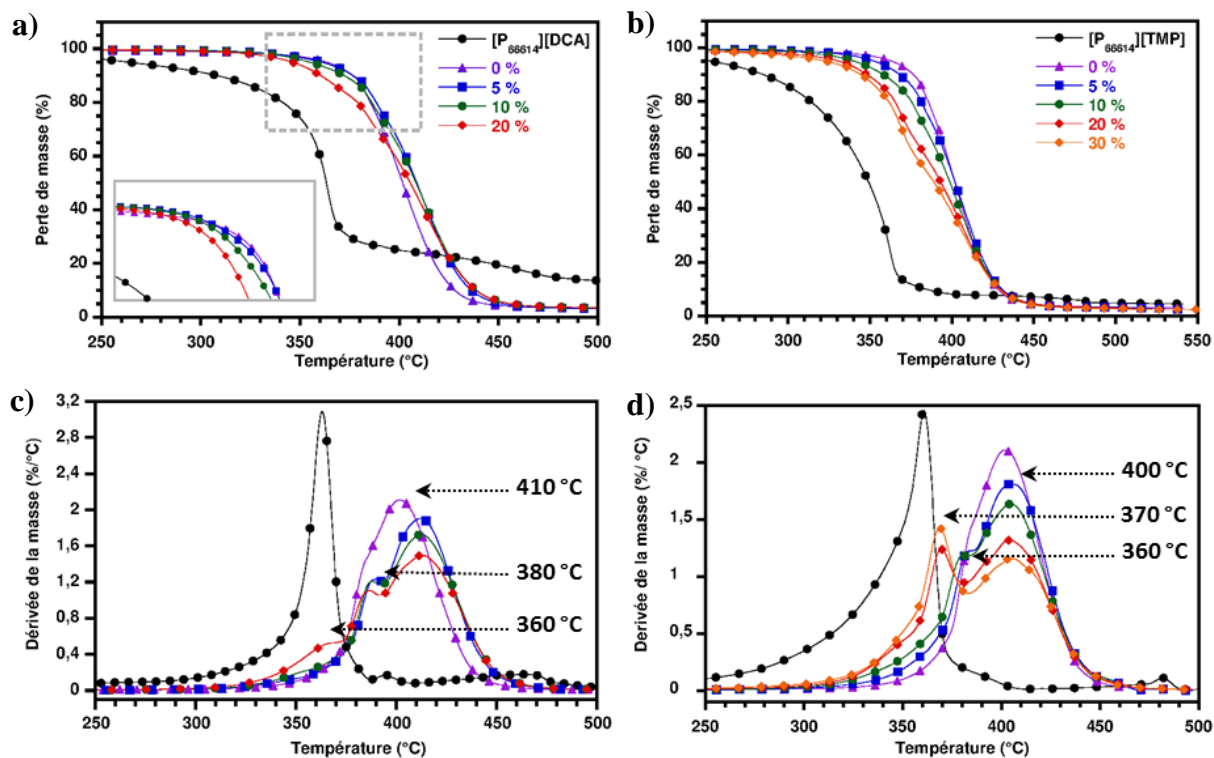


Figure 2-7 : Courbes d'analyses thermiques ATG (a et b) et DTG (c et d) de $[P_{66614}][DCA]$, $[P_{66614}][TMP]$ et des réseaux DGEBA-D2000/ $[P_{66614}][DCA]$ et DGEBA-D2000/ $[P_{66614}][TMP]$ préparés avec 5 %, 10 %, 20 % et 30 % en masse de LI (atmosphère azote à $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

L'utilisation des LI de type phosphinate ou dicyanamide conduit à une diminution de la stabilité thermique du réseau DGEBA-D2000 d'environ $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ lorsque le matériau contient 30 % en masse de LI $[P_{66614}][TMP]$, et de $7\text{ }^{\circ}\text{C}$ en présence de 20 % en masse de $[P_{66614}][DCA]$. Cette diminution est expliquée par la stabilité thermique intrinsèque des LI qui est $Td^{5\%} = 260\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour LI $[P_{66614}][DCA]$ et $Td^{5\%} = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour LI $[P_{66614}][TMP]$.

Les mêmes observations ont été faites dans la littérature sur des réseaux époxy en présence de comonomère diamine aliphatique (DGEBA/D400) et aromatique (DGEBA/MCDEA), ainsi qu'en présence de LIs imidazolium, pyridinium et phosphonium ^[11, 12].

De plus, les dérivées des courbes ATG (**Figure 2-7c** et **Figure 2-7d**) permettent d'identifier les différentes interactions entre le LI et le réseau époxy-amine. Pour les gels contenant le LI $[P_{66614}][TMP]$, un pic principal à $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ est obtenu et coexiste avec deux épaulements à $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ lorsque la quantité de LI augmente. Ainsi, le pic de dégradation thermique principal correspond à la dégradation du réseau, ce qui est cohérent avec les données obtenues pour 0 % en masse de LI, tandis que les épaulements sont attribués à la dégradation du LI :

- i) La température 380 °C correspond à la dégradation du LI confiné dans le réseau époxy-amine ;
- ii) La température 370 °C est associée à la dégradation thermique intrinsèque du LI que l'on pourrait considérer « libre » dans le réseau.

La même observation est faite pour les gels contenant le LI [P₆₆₆₁₄][DCA], avec un pic de dégradation principal à 410 °C correspondant à la dégradation du réseau époxy-amine. Les épaulements à 380 °C et 360 °C pour le gel contenant 20 % en masse de LI [P₆₆₆₁₄][DCA] sont respectivement attribués à la dégradation du liquide ionique confiné et libre dans le réseau. Nous pouvons conclure que la stabilité thermique des gels (> 300 °C) est très satisfaisante pour une utilisation en batterie.

2.3.3. Effet du LI sur le comportement mécanique

L'impact du LI sur les propriétés mécaniques doit être considéré afin d'évaluer leur résistance et leur maniabilité des gels

2.3.3.1. Propriétés mécaniques en mode statique

Les propriétés mécaniques des gels sont étudiées en traction. Dans tous les cas, les matériaux mis en œuvre présentent un comportement majoritairement élastique avec une plasticité faible jusqu'à la rupture des échantillons. Les valeurs de contraintes (σ_r) et d'allongement (ϵ_r) à la rupture ainsi que le Module d'Young (E) sont présentées dans le **Tableau 2-7**. Le module d'Young caractérise l'élasticité des gels.

Tableau 2-7 : Propriétés mécaniques en traction des gels DGEBA-D2000 en fonction du type et de la quantité de liquide ionique

[P ₆₆₆₁₄][X]		σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	E (MPa)
X	Quantité ^a			
-	0	0,70 ± 0,01	55 ± 1	1,700 ± 0,100
[TMP]	5	0,38 ± 0,02	41 ± 5	1,025 ± 0,075
	10	0,42 ± 0,01	50 ± 2	0,900 ± 0,100
	20	0,31 ± 0,01	49 ± 5	0,810 ± 0,010
	30	0,28 ± 0,01	70 ± 5	0,500 ± 0,050
[DCA]	5	0,27 ± 0,01	23 ± 5	1,200 ± 0,100
	10	0,42 ± 0,01	31 ± 3	1,497 ± 0,026
	20	0,27 ± 0,02	34 ± 3	1,025 ± 0,075

^a pourcentage massique

Les mesures de contrainte et l'allongement à la rupture du réseau DGEBA-D2000 sont proches des valeurs obtenues dans la littérature, soit $\sigma_r = 0,7$ MPa et $\varepsilon_r = 70$ % [2].

D'après les données du **Tableau 2-7**, deux phénomènes mécaniques distincts sont apparents et dépendent de la quantité incorporée de LI au sein du réseau époxy/amine. L'introduction d'une faible quantité de LI [P₆₆₆₁₄] [TMP] (5 % en masse) dans le réseau DGEBA-D2000 mène à une diminution de la contrainte à la rupture à 0,38 MPa et de l'allongement à la rupture à 41%. Une quantité plus importante de LI (30 % en masse) dans le réseau induit une diminution plus importante de la contrainte à la rupture à 0,28 MPa et une augmentation de l'allongement à la rupture à 70 %.

L'utilisation de 5 à 20 % en masse de LI [P₆₆₆₁₄][TMP] entraîne une diminution du module d'Young et des propriétés à rupture initiales comparés au réseau époxy-amine seul. Les gels sont alors moins rigides que le réseau époxy/amine, ce qui peut être corrélées à une modification de la densité de réticulation apparente. Des quantités plus importantes de LI [P₆₆₆₁₄][TMP] (30 % en masse) contribuent à diminuer la contrainte à la rupture et le module d'Young. Cependant, une amélioration de l'allongement à la rupture est observée. Cette augmentation de l'élasticité du réseau est peut être associée à l'augmentation de la masse molaire entre nœud de réticulation.

L'ajout de 5 % en masse de LI [P₆₆₆₁₄][DCA] entraîne le même effet sur le réseau, avec une diminution des propriétés à la rupture des gels. Cependant, la présence de 10 % en masse de LI [P₆₆₆₁₄][DCA] a pour conséquence une augmentation du module d'Young à 1,5 MPa, de la contrainte à rupture à 0,4 MPa ainsi que de l'allongement à rupture à 31 % comparé au système à 5 % en masse de LI [P₆₆₆₁₄][DCA]. Cette augmentation des propriétés à rupture est due à une augmentation de la densité de réticulation par rapport au gel contenant 5 % de ce LI. On peut supposer que la présence de LI [P₆₆₆₁₄][DCA], pour des concentrations allant jusqu'à 10 % en masse, a une influence sur la formation du réseau.

L'ajout supplémentaire de LI [P₆₆₆₁₄][DCA] (> 10 % en masse) diminue la contrainte à la rupture du gel sans réduire l'allongement à rupture. Nous pouvons conclure que le LI [P₆₆₆₁₄][DCA] a un faible impact sur l'élasticité du réseau et diminue fortement les propriétés à rupture du réseau. Tandis que le LI [P₆₆₆₁₄][TMP] permet une amélioration de l'élasticité du réseau à forte concentration. Cette différence peut être attribuée à la fonctionnalisation de l'anion phosphinate par de courtes chaînes alkyles qui induit plus de flexibilité que l'anion dicyanamide.

2.3.3.2. Propriétés thermomécaniques en mode dynamique

L'influence de la quantité de LI sur les propriétés thermo-mécaniques des réseaux époxy-amine est étudiée par analyse mécanique dynamique (DMA). L'évolution de l'angle de perte ($\tan \delta = E''/E'$) et du module de conservation (E') en fonction de la température est représentée sur la **Figure 2-8**. La température de transition mécanique des gels ($T\alpha$) (correspondant au maximum du pic sur les courbes de $\tan \delta = f(T)$) et la valeur du module de conservation (E') au plateau caoutchoutique à 10 °C sont reportées dans le **Tableau 2-8**.

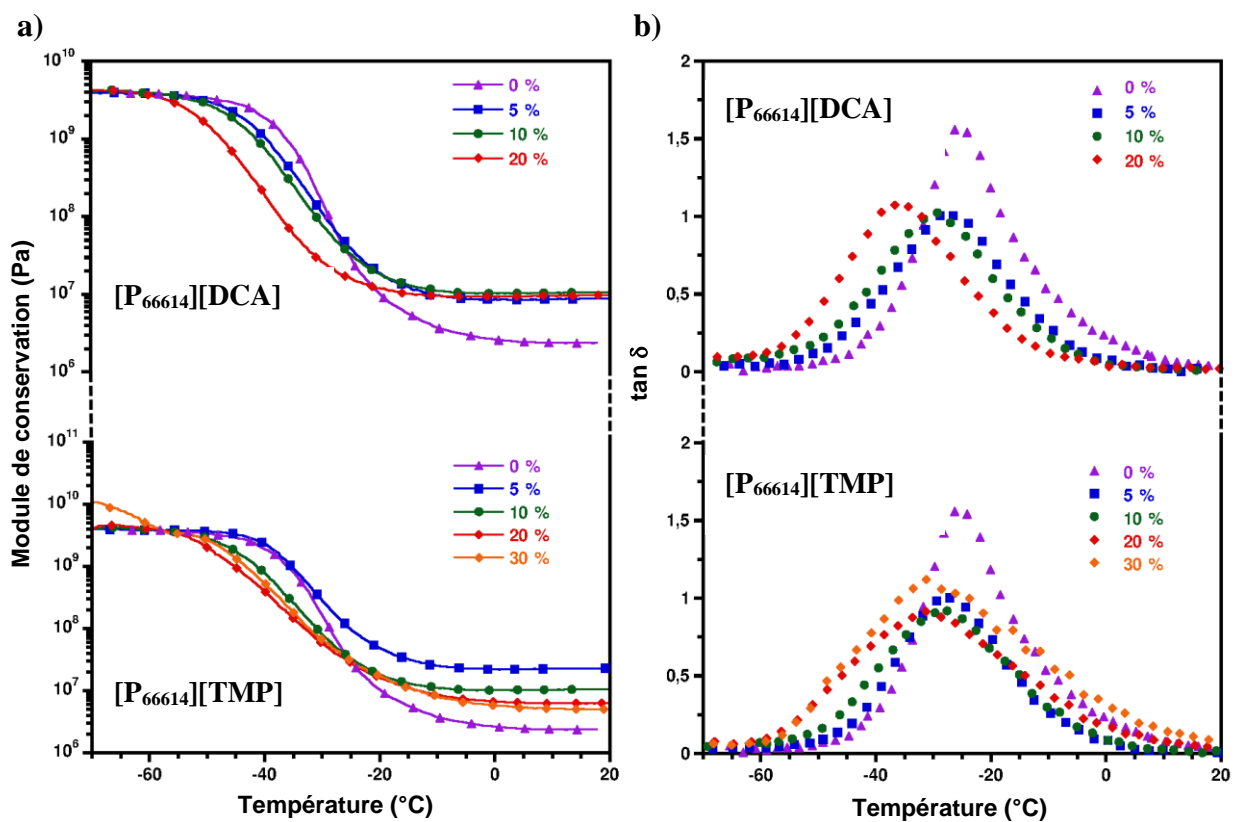


Figure 2-8 : Evolution du module de conservation (a) et de $\tan \delta$ (b) en fonction de la température du réseau DGEBA-D2000 (▲) seul et modifié avec 5 % (■) ; 10 % (●) ; 20 % (◆) ; et 30 % (◇) en masse de LI [P₆₆₆₁₄][DCA] ou de LI [P₆₆₆₁₄][TMP] (courbes normées)

Tableau 2-8 : Données DMA des réseaux DGEBA-D2000 en fonction du LI et de sa quantité

LI[P ₆₆₆₁₄][X]		T α	E' au plateau caoutchoutique
X	Quantité ^a	(°C)	(MPa)
-	0	-25	2,4
[TMP]	5	-28	22,0
	10	-29	10,4
	20	-30	6,5
	30	-31	5,2
	50	-	-
[DCA]	5	-27	8,4
	10	-29	10,9
	20	-36	9,2
	30	-40	9,1

^a pourcentage massique

Concernant les courbes $\tan \delta$, dans tous les cas, un seul pic de relaxation est observé ce qui confirme l'obtention d'un réseau homogène sans phénomène de séparation de phase à l'échelle macroscopique. De plus, l'ajout de LI induit systématiquement une diminution de $T\alpha$ ce qui montre le rôle de plastifiant joué par le LI à fort taux. Ainsi la température $T\alpha$ passe de -25°C à -40°C en présence de 30 % en masse de LI [P₆₆₆₁₄][DCA] et à -31°C en présence de 30 % en masse de LI [P₆₆₆₁₄][TMP].

Pour le LI [P₆₆₆₁₄][TMP], la largeur du pic à mi-hauteur, correspondant à la transition viscoélastique du réseau, témoigne de la distribution étendue des temps de relaxation, qui passe de 18°C pour le réseau DGEBA-D2000 à 37°C en présence de 30 % en masse de ce LI. Cette distribution des temps de relaxation révèle l'inhomogénéité du réseau composé de chaînes issues de la polymérisation époxy/amine et de chaînes issues de la polymérisation anionique de la DGEBA initiée par le LI [P₆₆₆₁₄][TMP].

L'addition d'une faible quantité de LI mène à une augmentation du module E' qui peut être attribué à une augmentation de la densité de réticulation du réseau DGEBA-D2000. Ainsi le module E' augmente jusqu'à 22 MPa en présence de 5 % en masse de LI [P₆₆₆₁₄][TMP], et jusqu'à 10,9 MPa pour 10 % en masse de LI [P₆₆₆₁₄] [DCA]. On peut donc conclure qu'une faible quantité de LI catalyse l'ouverture des cycles époxydes, rentre en compétition avec l'amine et mène à l'obtention de masse molaire entre nœuds de réticulation plus faible que le réseau DGEBA/D2000.

Une augmentation de la quantité de LI diminue le module E' à 5,2 MPa en présence de 30 % en masse de $[P_{66614}][TMP]$ et à 9,1 MPa en présence de 20 % en masse de LI $[P_{66614}][DCA]$. L'ajout de quantité importante de LI entraîne un excès de LI dans le gel qui induit une augmentation de la flexibilité du gel. Cette observation peut être corrélée à l'effet de dilution du milieu ($C \leq C^*$) comme présenté dans le **chapitre1-1.4.3.**, où la probabilité de rencontre des prépolymères diminue avec l'ajout de LI. Ce milieu « semi-dilué » favorise les réactions intramoléculaires comme la cyclisation qui sont considérés comme des défauts et augmentent l'élasticité apparente du réseau.

Pour conclure, le LI $[P_{66614}][TMP]$ semble présenter une meilleure miscibilité dans le réseau DGEBA-D2000 avec une amélioration de l'élasticité du réseau constatée lors de l'analyse des propriétés à la rupture des gels comparé au $[P_{66614}][DCA]$.

2.3.4. Conclusions

L'étude de la polymérisation du réseau époxy-amine en présence de LI a montré que le LI quel que soit l'anion phosphinate ou dicyanamide, catalyse la polymérisation de la DGEBA en amorçant l'ouverture des groupements époxy en induisant une polymérisation anionique. Le taux de LI maximum permettant de modifier la formation du réseau a été identifié par l'analyse des propriétés mécaniques qui est jusqu'à 5% en masse de LI $[P_{66614}][TMP]$ et jusqu'à 10 % en masse de LI $[P_{66614}][DCA]$.

Au-delà du taux de LI nécessaire pour amorcer la polymérisation, le LI est en excès dans le réseau. La limite de miscibilité du LI $[P_{66614}][DCA]$ dans le réseau a permis d'observer une nano-ségrégation de phase par SANS. L'ATG a permis de mettre en évidence deux populations de LI, celle confinée et celle libre dans le réseau. Lorsque le LI est présent en excès dans le réseau, une baisse des propriétés mécaniques est observée.

L'ajout de LI $[P_{66614}][TMP]$ dans le réseau époxy/amine améliore l'élasticité du réseau comparé au LI $[P_{66614}][DCA]$. De plus, le LI $[P_{66614}][TMP]$ présente une meilleure compatibilité avec le réseau jusqu'à 30 % en masse de LI. Toutefois, la quantité de LI introduite est faible pour une utilisation en tant qu'électrolyte. De plus, l'analyse NIR de la cinétique de polymérisation a permis d'identifier la présence de fonctions résiduelles de type amine qui peut diminuer la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte gélifié.

2.4. Optimisation du système : DGEBA-D2000/[P₆₆₆₁₄][TMP]

Afin d'introduire une plus grande quantité de LI [P₆₆₆₁₄][TMP] dans le réseau DGEBA-D2000, nous avons joué sur la stœchiométrie des précurseurs. Ainsi des gels ont été préparés avec différents rapports stœchiométriques r ($n_{\text{Amine}}/n_{\text{Epoxyde}}$) :

- i) $r = 0,76$: rapport molaire intermédiaire
- ii) $r = 0,38$: rapport molaire extrême

L'objectif principal est d'avoir une consommation des fonctions amine primaire et secondaire qui soit totale avant d'atteindre le point de gel. En effet, l'ajout du LI engendre une réactivité du LI vis-à-vis de la DGEBA (éthérification) induisant la présence de fonctions amines résiduelles qui va impacter la stabilité électrochimique des gels.

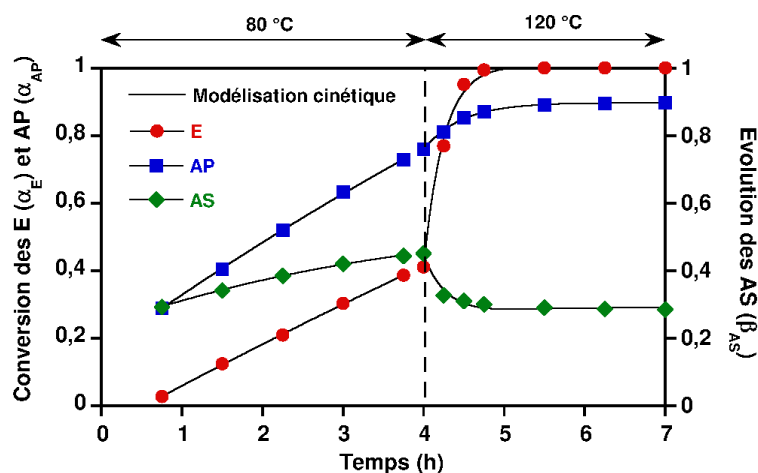
Dans un premier temps, nous avons fait varier le rapport molaire des précurseurs constituant le réseau époxy/amine, afin de minimiser la présence de fonctions résiduelles. Dans un second temps, nous avons augmenté la quantité de LI [P₆₆₆₁₄][TMP] dans le système, et étudié ses effets sur les propriétés thermomécaniques des gels.

2.4.1. Effet du LI sur l'avancement de la réaction

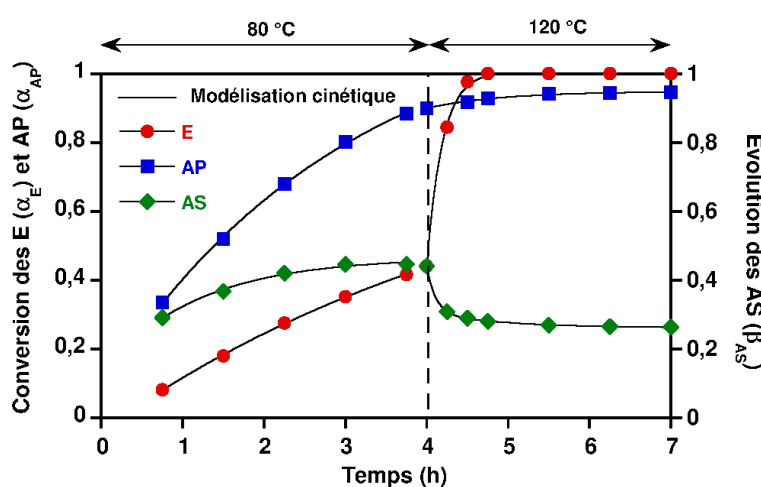
Afin de s'assurer de la conversion maximale des fonctions amine primaire et secondaire, un suivi cinétique par NIR est mené comme présenté dans la **partie 2.2.3**. La **Figure 2-9** rapporte la conversion des fonctions époxy (α_E), amine primaire (α_{AP}) et l'évolution des fonctions amine secondaire (α_{AS}) en fonction du rapport stœchiométrique du réseau étudié ($r = 1$, $r = 0,76$ et $r = 0,38$).

La modélisation cinétique est réalisée à partir de l'équation (2-5) et (2-6) qui est une loi cinétique du premier ordre. Les constantes cinétiques issues de la modélisation sont présentées dans le **Tableau 2-9**.

a)
r = 1



b)
r = 0,76



c)
r = 0,38

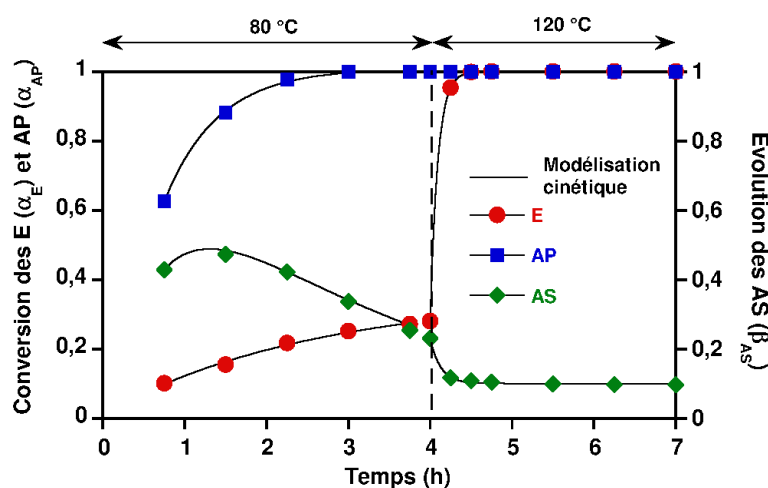


Figure 2-9 : Conversion des fonctions époxy (E) et amine primaire (AP) et évolution des fonctions amine secondaire (AS) pendant le cycle de polymérisation de 4 h à 80 °C et 3 h à 120 °C du système DGEBA-D2000/[P₆₆₆₁₄][TMP] en fonction du ratio stœchiométrique : a) r = 1 ; b) r = 0,76 et c) r = 0,38, avec 30 % en masse de LI

Tableau 2-9 : Constantes cinétiques de la réaction des fonctions époxy (k_E), amine primaire (k_{AP}) et secondaire (k_{AS}) et leurs coefficients de corrélation

Constante cinétique ($h^{-1/2}$)	r = 1		r = 0,76		r = 0,38	
	1 ^{ère} étape	2 ^{ème} étape	1 ^{ère} étape	2 ^{ème} étape	1 ^{ère} étape	2 ^{ème} étape
k_E	0,151 $R^2 = 0,997$	4,217 $R^2 = 0,999$	0,227 $R^2 = 0,999$	5,367 $R^2 = 0,999$	0,389 $R^2 = 0,993$	10,960 $R^2 = 0,999$
k_{AP}	0,301 $R^2 = 0,989$	2,127 $R^2 = 0,997$	0,528 $R^2 = 0,992$	1,091 $R^2 = 0,987$	1,376 $R^2 = 0,999$	-
k_{AS}	0,108 $R^2 = 0,975$	2,115 $R^2 = 0,999$	0,153 $R^2 = 0,992$	3,439 $R^2 = 0,974$	0,343 $R^2 = 0,998$	7,922 $R^2 = 0,994$

Durant la première étape du protocole de cuisson, la réaction classique de polyaddition époxy/amine prend place puisque seuls les précurseurs du réseau sont présents. Lors de la seconde étape du protocole de cuisson, la présence du LI induit la polymérisation anionique de la DGEBA.

L'utilisation de rapport sous stœchiométrique augmente les constantes cinétiques de la réaction des fonctions époxy/amine lors de la 1^{ère} étape de cuisson. L'ajout de 30 % en masse de [P₆₆₆₁₄][TMP] avant la 2^{ème} étape de cuisson induit une augmentation de la constante cinétique des fonctions époxy et il est nécessaire de vérifier la présence de fonctions résiduelles à la fin du protocole de cuisson :

- i) Pour $r = 1$, $\alpha_{AP} = 0,90$ et $\beta_{AS} = 0,28$;
- ii) Pour $r = 0,76$, $\alpha_{AP} = 0,94$ et $\beta_{AS} = 0,26$;
- iii) Pour $r = 0,38$, $\alpha_{AP} = 1$ et $\beta_{AS} = 0,10$;

Le rapport $r = 0,76$ n'est pas un ratio suffisamment faible, puisqu'il reste des fonctions amine primaire et secondaire qui n'ont pas réagi à la fin du protocole de cuisson. Au contraire, la consommation des fonctions amine primaire est totale pour $r = 0,38$ avec un minimum de fonctions amine secondaire ($\beta_{AS} = 0,10$). Basé sur ces résultats, le ratio stœchiométrique $r = 0,38$ a été sélectionné pour la préparation des électrolytes gélifiés.

2.4.2. Influence du LI sur les propriétés thermomécaniques

A partir du rapport sous-stœchiométrique $r = 0,38$, nous avons préparé des gels avec une quantité de LI [P₆₆₆₁₄][TMP] allant de 5 à 80 % en masse. Les membranes obtenues sont stables sans exsudation du LI. Cependant, les gels contenant un taux élevé (80 % en masse) de

LI s'avèrent difficile à manipuler. Suite à l'augmentation de la quantité de LI au sein du réseau, nous nous sommes de nouveau intéressés aux propriétés mécaniques des gels et leur aptitude à être manipulés.

L'influence du taux de LI [P₆₆₆₁₄][TMP] sur les propriétés thermomécaniques est déterminée par DMA. La **Figure 2-10** présente la dépendance de $\tan \delta$ et du module E' en fonction de la température pour les gels DGEBA-D2000/[P₆₆₆₁₄][TMP] avec des quantités variables de LI. La température de transition mécanique principale ($T\alpha$) et le module de conversion E' au plateau caoutchoutique à 50 °C sont reportés dans le **Tableau 2-10**.

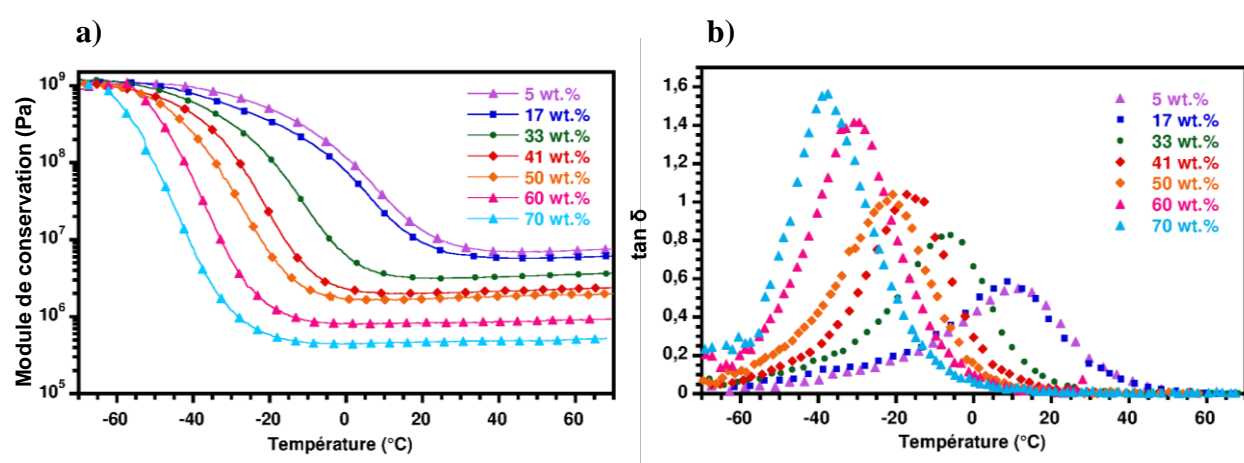


Figure 2-10 : Evolution du module de conservation (a) et $\tan \delta$ (b) en fonction de la température du réseau DGEBA-D2000 en sous stœchiométrie avec différentes quantités de LI [P₆₆₆₁₄][TMP]

Tableau 2-10 : Données DMA des réseaux en sous stœchiométrie DGEBA-D2000/[P₆₆₆₁₄][TMP]

LI [P ₆₆₆₁₄][TMP] Quantité	$T\alpha$ (°C)	E' au plateau caoutchoutique (MPa)
5	10	7,2
17	9	5,8
33	-7	3,4
41	-16	2,3
50	-22	1,8
60	-30	0,9
70	-38	0,5

^a pourcentage massique

L'incorporation de LI [P₆₆₆₁₄][TMP] a pour conséquence de diminuer le module de conservation E' de 7,2 MPa (5 % en masse de LI) à 0,5 MPa (70 % en masse de LI). De plus, l'addition de LI entraîne une diminution de T_α, de 10 °C (5 % en masse de LI) à -38 °C (70 % en masse de LI). Ces effets ont une double origine :

- i) Une faible quantité de LI réagit avec le prépolymère conduisant à l'homopolymérisation de la DGEBA ce qui modifie le réseau (impact sur le module) ;
- ii) L'excès de LI se comporte comme un plastifiant (impact sur la température de relaxation) ;

Il est donc possible d'incorporer d'avantage de LI [P₆₆₆₁₄][TMP] grâce à l'utilisation d'un réseau DGEBA-D2000 en sous-stœchiométrie (r = 0,38). Afin de quantifier la part de ce LI réellement impliqué dans la formation du réseau, une extraction avec un montage soxhlet est réalisée sur un système contenant 44 % en masse de LI. Le solvant d'extraction choisi est le tétrahydrofurane (THF). Ce système est chauffé à reflux pendant 96 h. Ensuite, la fraction de liquide ionique extraite est calculée par rapport à la masse du résidu et de l'échantillon initial. Ainsi, nous avons mis en évidence que 41 % en masse du LI sont extraits ce qui signifie qu'une très faible quantité de LI (~ 3 % en masse soit 0,06 mole par mole d'époxy) est impliquée dans la formation du réseau. Ces résultats confirment bien que le LI amorce la polymérisation anionique par éthérification de la DGEBA avec une faible quantité de LI impliquée.

En conclusion, un nouveau réseau époxy/amine a été préparé en vue d'augmenter la part de LI libre dans le réseau DGEBA-D2000 avec un rapport molaire de 0,38. Un maximum de 70 % en masse de [P₆₆₆₁₄][TMP] a été incorporé dans ce réseau, et la présence de ce large excès de LI a pour effet d'augmenter la flexibilité du réseau. De plus, nous avons montré qu'une très faible quantité de LI est impliquée dans la formation du réseau ce qui signifie qu'une grande quantité de LI se trouve sous sa forme libre dans le réseau et permet d'envisager une utilisation en tant qu'électrolyte pour batterie. Néanmoins, pour être utilisé en tant qu'électrolyte pour batteries Li-ion, il est nécessaire d'ajouter des ions lithium dans le milieu électrolytique par ajout d'un sel de lithium.

2.5. Etude du système : DGEBA-D2000 / [P₆₆₆₁₄][TMP] / Sels de Lithium

2.5.1. Préparation des électrolytes gélifiés

2.5.1.1. Sélection du sel de lithium

Pour le développement d'électrolyte, la sélection du sel de lithium est essentielle et doit répondre à plusieurs critères ^[11]. Il doit:

- i) posséder une bonne solubilité et un bon coefficient de dissociation dans le LI ;
- ii) être inerte chimiquement vis à vis des constituants de la batterie ;
- iii) avoir une bonne stabilité électrochimique en oxydation et réduction ;

Un des principaux problèmes est le choix limité de sels de lithium disponibles commercialement pour une utilisation en tant que sels support pour accumulateurs au lithium. De plus, les anions composant les sels de lithium sont en général des bases de Lewis faibles possédant une charge négative délocalisée qui s'avère souvent peu stable en oxydation ^[12].

Différents sels de lithium commerciaux et un sel de lithium synthétisé à façon par Solvionic ont été utilisés. Le **Tableau 2-11** présente les résultats des tests de solubilité du LI [P₆₆₆₁₄][TMP] avec les différents sels de lithium.

Tableau 2-11 : Tests de solubilité des sels de lithium à 0,2 M dans le LI

Sels de Lithium	Nom	Observation	Concentration maximale
LiTFSI	Bis(trifluoromethane-sulfonyl)imide de lithium	Insoluble	-
LiPF₆	Hexafluorophosphate de lithium	Insoluble	-
LiPO₂F₂	Difluorophosphate de lithium	Insoluble	-
LiTf	Trifluoromethane sulfonate de lithium	Insoluble	-
LiTMP	Bis-2,4,4-(triméthylpentyl)-phosphinate de lithium	Liquide homogène	< 0,5 M

Le seul sel de lithium menant à une solution visuellement homogène avec le LI phosphinate paraît être le bis-2,4,4-(triméthylpentyl)-phosphinate de lithium (LiTMP), qui comporte le même anion que le LI. Un mélange homogène est obtenu pour des concentrations relativement faibles (< 0,5 M). De plus, comme souvent observé dans le cas des électrolytes,

l'ajout de sel de lithium augmente nettement la viscosité du mélange. Ce système électrolytique [P₆₆₆₁₄][TMP]/LiTMP est donc sélectionné pour la suite de l'étude.

2.5.1.2. Formulation des électrolytes gélifiés

Pour la suite de l'étude, la concentration en sel de lithium, LiTMP a été fixée à 0,45 M, ce qui semble être la limite apparente de solubilité du sel dans le LI. Ensuite, les électrolytes gélifiés sont formulés avec des taux d'électrolyte liquide (LI + sels de Lithium) allant de 50 % en masse à 80 % en masse. La composition ainsi que le nom des électrolytes gélifiés sont reportés dans le **Tableau 2-12**.

Tableau 2-12 : Noms et compositions des différents gels testés

Nom	Composition (% massique)		
	DGEBA-D2000	[P ₆₆₆₁₄][TMP]	LiTMP
Gel P-50	50	43,3	6,7
Gel P-60	40	51,9	8,1
Gel P-70	30	60,6	9,4
Gel P-80	20	69,2	10,8

Pour faciliter la mise en œuvre des gels, un solvant est ajouté afin de diminuer la viscosité élevée de l'électrolyte. La NMP (N-Méthyl-2-Pyrrolidinone) est utilisée pour préparer les membranes par enduction, avec des épaisseurs < 100 µm. Dans un premier temps, l'électrolyte est préparé en solubilisant le sel de lithium LiTMP dans le LI [P₆₆₆₁₄][TMP] et 28 % en masse de NMP. En parallèle, le réseau DGEBA-D2000 en sous stœchiométrie ($r = 0,38$) est précuit 4 h à 80 °C. Dans un second temps, la quantité désirée d'électrolyte dilué dans la NMP est ajoutée au réseau précuit. Une enduction sur une feuille de PET est effectuée avant le second traitement thermique de 3 h à 125 °C. De plus, afin de s'assurer de l'élimination complète de la NMP dans les membranes, un séchage sous vide (10 mBar) de 24 h à 80 °C est réalisé. Toutes les membranes sont élaborées sous atmosphère inerte d'argon dans une boîte à gants. Une fois les membranes mises en forme, plusieurs tests sont mis en place afin de valider leurs utilisations en tant qu'électrolytes gélifiés.

2.5.2. Etude de la mobilité du Li

Le transport du lithium est évalué par Résonance Magnétique Nucléaire à gradient de champ pulsé (RMN-PGSE) pour l'électrolyte liquide (0,2 M LiTMP dans [P₆₆₆₁₄][TMP]) et le gel au plus haut taux en électrolyte (Gel P-80). Le principe de la mesure est décrit en **Annexe 3**.

2.5.2.1. Mesures du coefficient de diffusion de l'électrolyte

Les coefficients de diffusion sont mesurés pour le noyau ^1H et ^7Li à 54 et 86 °C par RMN-PGSE (**Tableau 2-13**) sur un électrolyte liquide dans un tube RMN 5 mm. Le coefficient de diffusion du noyau hydrogène traduit le coefficient de diffusion ionique du cation phosphonium et de l'anion phosphinate, tandis que le coefficient de diffusion du noyau lithium représente la mobilité de l'ion lithium.

Tableau 2-13 : Coefficients de diffusion de l'électrolyte

Noyau	Coefficient de Diffusion ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)	Température (°C)
H	$2,3 \cdot 10^{-8}$	54
H	$1,1 \cdot 10^{-7}$	86
Li	-	54
Li	-	86

Les valeurs de diffusion de l'hydrogène ($D[\text{H}]$) sont relativement faibles, même à haute température (86 °C), ce qui peut être attribué à la viscosité importante du LI. En effet, le LI est composé d'un cation qui possède de longues chaînes alkyles qui réduise sa mobilité. En revanche, nous n'avons pas pu mesurer la diffusion du lithium, en raison de l'absence de signal.

Plusieurs hypothèses sont alors émises :

- i) une mauvaise solubilité du sel de lithium dans le LI ;
- ii) une mauvaise dissociation du sel de lithium dans le LI ;

Les spectres RMN ^7Li - et RMN ^{31}P - de l'électrolyte et du gel Gel P-80 ont été mesurés afin de comprendre pourquoi aucun signal de lithium n'était observable à 54 °C et 86 °C.

2.5.2.2. Etude RMN ^7Li en température

Afin de vérifier la solubilité du sel de lithium dans l'électrolyte liquide ou l'électrolyte gélifié, les spectres RMN du lithium sont réalisés à différentes températures comprises entre 25 °C et 150 °C. Les spectres RMN ^7Li du Gel P-80 obtenus sont illustrés sur la **Figure 2-11**.

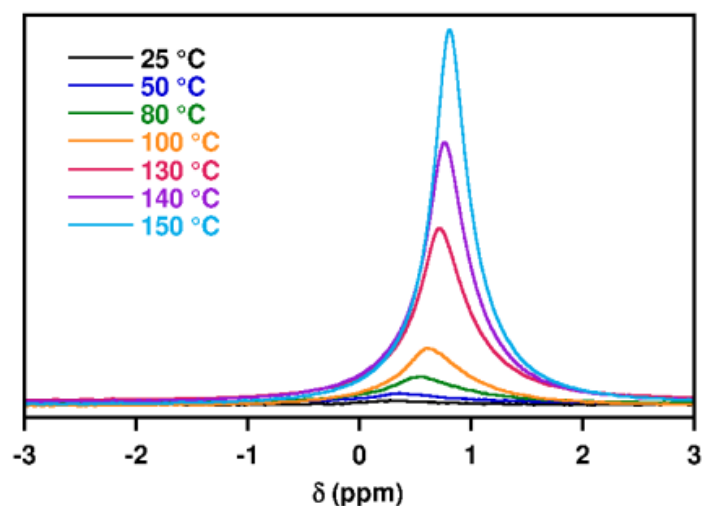


Figure 2-11 : RMN ^7Li du Gel P-80 à différentes températures

Une raie unique est observée, correspondant à une seule espèce lithiée. Néanmoins, le déplacement chimique, l'intensité et la largeur de la raie évoluent avec la température. Ces changements peuvent être reliés à la solubilisation de l'espèce lithiée dans son milieu. En effet la température améliore classiquement la solubilité du sel dans un solvant.

Une raie assez large est obtenue pour les spectres mesurés de 25 à 100 °C, ce qui signifie que la vitesse de rotation du spin est insuffisante et le sel de lithium est peu soluble. Cette observation est cohérente avec l'absence de signal lors des premières mesures du coefficient de diffusion du lithium à 54 °C et 86 °C. Cette raie devient beaucoup plus fine et intense à partir de 130 °C. Cette première étude des spectres RMN ^7Li suggère que le sel de lithium est peu soluble dans son milieu, que ce soit en présence dans l'électrolyte liquide ou gélifié, entre 25 et 100 °C.

Pour confirmer cette hypothèse, des mesures complémentaires sont réalisées en étudiant la RMN du ^{31}P à différentes températures.

2.5.2.3. Etude RMN ^{31}P en température

L'analyse des spectres du ^{31}P à différentes températures du Gel P-80 et de l'électrolyte (0,2 M LiTMP dans LI [P₆₆₆][TMP]) permet de déterminer la solubilité du sel de lithium grâce à l'anion phosphinate qui est commun au sel de lithium et au LI. La raie associée au cation phosphonium est utilisée comme référence puisqu'elle reste constante quelle que soit la solubilité du sel. La **Figure 2-12** représente les spectres RMN ^{31}P enregistrés à différentes températures pour Gel P-80.

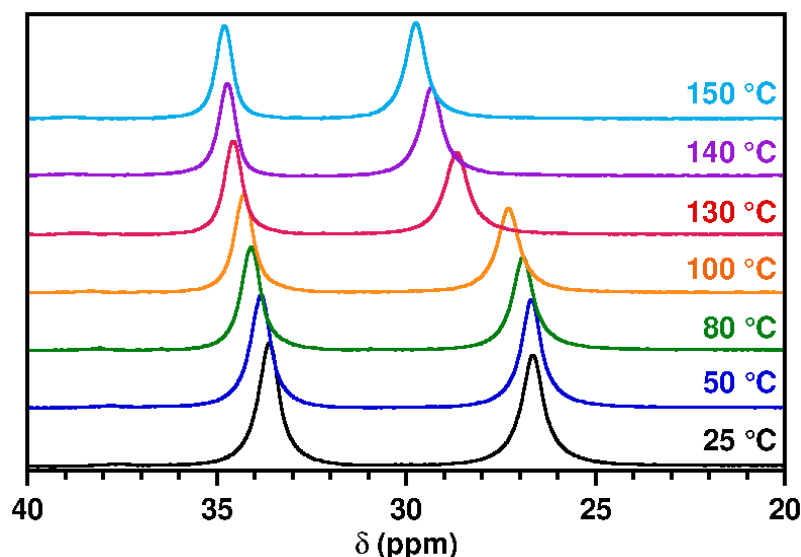


Figure 2-12 : RMN ^{31}P du Gel P-80 en fonction de la température

Deux raies sont présentes sur les spectres ^[13] :

- i) 34 ppm qui est attribuée au cation phosphonium à 25 °C
- ii) 27 ppm qui est attribuée à l'anion phosphinate à 25 °C

Les deux raies montrent une évolution du déplacement chimique avec la température. La raie du cation (34 ppm) est décalée d'environ 1,2 ppm, tandis que la raie de l'anion (27 ppm) présente un décalage plus important d'environ 3,1 ppm. Le décalage de l'anion n'est pas linéaire avec la température, puisqu'un changement plus marqué apparaît entre 100 et 130 °C ce qui peut être attribué à un changement de l'environnement chimique de l'anion. La raie correspondante à l'anion phosphinate devrait donc augmenter en intensité relative par rapport à la raie correspondant au cation phosphonium.

Le changement d'intensité étant difficile à détecter, l'évolution de l'intensité relative du pic caractéristique de l'anion, par rapport à l'intensité relative du pic caractéristique du cation, est représentée sur la **Figure 2-13** pour l'électrolyte et du Gel P-80. L'intensité relative de la raie correspondant à l'anion est supérieure à 1 à partir de 100 °C, ce qui indique le début de la solubilisation du sel de lithium dans son milieu. L'intensité relative de l'anion dans l'électrolyte est moindre car ce dernier contient 0,2 M de LiTMP comparé à 0,45 M de LiTMP dans le Gel P-80.

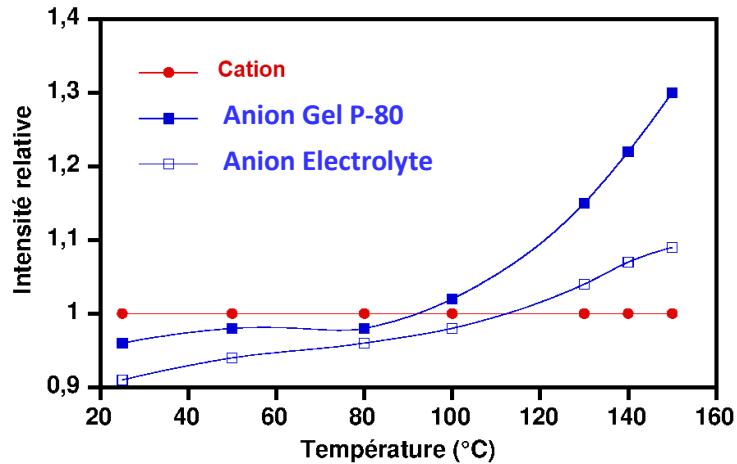


Figure 2-13 : Evolution de l'intensité relative normalisée de l'anion phosphinate par rapport à intensité relative du cation en fonction de la température pour l'électrolyte et le Gel P-80

Pour conclure, l'étude RMN nous permet de conclure que la température minimale d'utilisation de l'électrolyte gélifié est de 130 °C, afin de s'assurer de la solubilité du sel de lithium.

2.5.3. Caractérisations électrochimiques des électrolytes gélifiés

Les propriétés de conduction et la stabilité électrochimique des gels sont étudiées dans la gamme de température où le sel de lithium est soluble afin d'évaluer ces performances en tant qu'électrolyte pour batterie Lithium haute température.

2.5.3.1. Conductivité ionique

Les conductivités ioniques des gels et de l'électrolyte sont réalisées par spectroscopie d'impédance électrochimique sur une gamme de température allant de 25 à 230 °C. Le principe et le calcul de la conductivité ionique sont présentés en **annexe 2**.

La **Figure 2-14** présente les conductivités ioniques des gels contenant différents taux d'électrolyte en fonction de la température. À une température fixe, la conductivité ionique des gels augmente avec le taux d'électrolyte. L'électrolyte joue un rôle clé sur les propriétés de conduction des gels.

Chaque gel a une évolution de la conductivité ionique modélisable par deux lois d'Arrhenius selon la gamme de température :

- i) La première à basses températures entre 20 °C et 140 °C ;
- ii) La deuxième à plus hautes températures entre 140 °C et 220 °C ;

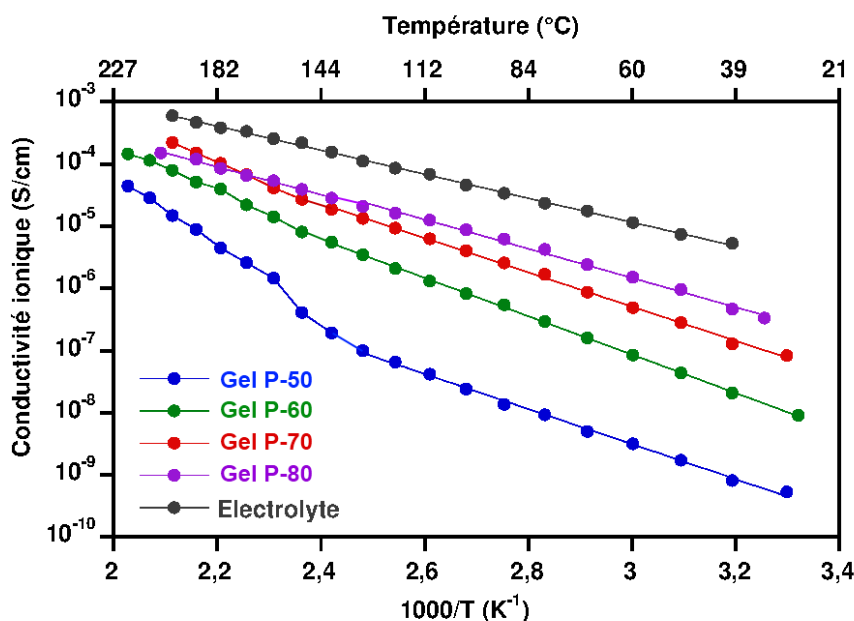


Figure 2-14 : Conductivité ionique de l'électrolyte et des gels en fonction de la température

Les courbes de conductivité ionique sont modélisées à l'aide de la loi d'Arrhenius suivant l'équation (2-8) :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (2-8)$$

où σ est la conductivité ionique ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), σ_0 une constante ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), Ea l'énergie d'activation ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) et R la constante des gaz parfait ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

Les énergies d'activations issues de la modélisation ainsi que les coefficients de corrélation sont présentés dans le **Tableau 2-14**.

Tableau 2-14 : Paramètres Arrhenius obtenus pour les différents gels

Nom	1 ^{er} mécanisme		2 ^{ème} mécanisme	
	Ea ₁ (J.mol ⁻¹)	R ²	Ea ₂ (J.mol ⁻¹)	R
Electrolyte	530	0,998	-	-
Gel P-50	780	0,999	1490	0,996
Gel P-60	850	0,998	1050	0,997
Gel P-70	770	0,998	1020	0,999
Gel P-80	670	0,997	600	0,997

Le premier mécanisme de conduction est le même pour les différents gels, l'énergie d'activation semble indépendante de la quantité d'électrolyte introduit avec $E_{a1} \sim 800 \text{ J.mol}^{-1}$. Le sel de lithium est peu soluble à ces températures donc ce premier mécanisme correspond essentiellement à la diffusion du LI dans le réseau époxy/amine. Pour le deuxième mécanisme, l'énergie d'activation varie en fonction de la quantité d'électrolyte et plus la quantité d'électrolyte est élevée plus l'énergie d'activation tend vers celle de l'électrolyte ($\sim 600 \text{ J.mol}^{-1}$).

Dans le cas des gels, la présence du second mécanisme peut être expliquée par la solubilisation du sel de lithium. L'étude RMN montre que le sel de lithium se solubilise à partir de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ dans l'électrolyte polymère gélifié Gel P-80. La dépendance de l'énergie d'activation E_{a2} par rapport à la teneur en électrolyte, nous permet de supposer que la solubilisation du sel de lithium met en jeu des interactions ioniques entre le polymère, le LI et le sel de lithium.

Un lien entre la conductivité ionique et la quantité d'électrolyte est observé. Comme on pouvait l'attendre, il est nécessaire d'utiliser un gel avec un fort taux d'électrolyte pour favoriser la conductivité ionique. La température d'utilisation de l'électrolyte gélifié doit être supérieure à la température de début de solubilisation du sel de lithium afin de s'assurer que les ions lithium contribuent à la conductivité ionique.

L'électrolyte gélifié contenant 80 % en masse d'électrolyte étant difficilement manipulable, nous avons donc choisi le gel contenant 75 % en masse d'électrolyte pour une température d'utilisation de $150 \text{ }^\circ\text{C}$, qui est un compromis entre la conductivité ionique et la manipulation du gel.

2.5.3.2. *Stabilité électrochimique*

La stabilité électrochimique du Gel P-75 est déterminée pour une application ultérieure en batterie. La fenêtre de stabilité électrochimique est déterminée par voltampérométrie cyclique (CV) à balayage linéaire en tension. Classiquement, pour ce type de matériau, un montage à deux électrodes en pile bouton de 2 cm de diamètre (**Figure 2-15**) est utilisé constitué :

- i) D'une électrode de travail en acier inoxydable ;
- ii) D'une contre-électrode de lithium ;

La contre électrode est aussi prise en tant qu'électrode de référence (valeurs de potentiel par rapport au couple Li^+/Li^0)

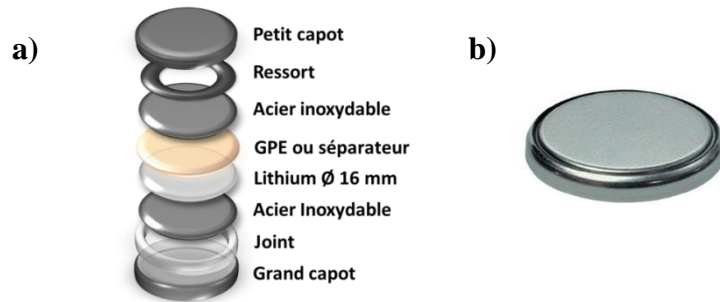


Figure 2-15 : a) Montage à deux électrodes en pile bouton, employé pour les mesures de stabilité électrochimique des électrolytes gélifiés ou liquides et b) pile bouton CR2032

L'étude est tout d'abord réalisée sur l'électrolyte liquide où un séparateur microporeux de type Whatman® est ajouté. Les mesures ont débuté au potentiel d'abandon de la pile. Le balayage est réalisé en oxydation jusqu'à 4 V vs Li^+/Li^0 , puis en réduction jusqu'à 0,05 V vs Li^+/Li^0 avec une vitesse de 0,05 mV/s. La limite de stabilité est détectée par une augmentation du courant correspondant à une réaction électrochimique. La température de l'étude est de 150 °C.

Les premiers résultats ont montré une vague d'oxydation à partir de 3 V vs Li^+/Li^0 qui provoque une dégradation de l'électrolyte et ne permet plus de mesurer une réponse du courant. Nous avons réalisé à nouveau l'expérience en réalisant le balayage en réduction puis en oxydation avec des mesures EIS en début et fin de l'expérience. Les courbes CV et les spectres EIS obtenus pour l'électrolyte sont représentés sur la **Figure 2-16**.

Les spectres EIS (**Figure 2-16a**) correspondant à la mise en température de la pile avant la mesure de CV permet de suivre l'évolution de la conductivité ionique de l'électrolyte. La résistance associée à l'électrolyte augmente avec la température à 60 Ω .

La courbe de CV (**Figure 2-16b**) permet de définir la plage de stabilité électrochimique qui se situe dans la zone où le courant mesuré en réduction/oxydation est très faible. L'électrolyte semble relativement stable en réduction face au lithium métal. En oxydation au contraire, la dégradation de l'électrolyte est observée à partir de 2,5 V vs Li^+/Li^0 . Cette limite de stabilité est attribuée à l'oxydation de l'anion phosphinate. La mesure EIS (**Figure 2-16c**) après le premier cycle indique que l'électrolyte est dégradé et la résistance associée à l'électrolyte semble avoir augmentée à environ 3000 Ω .

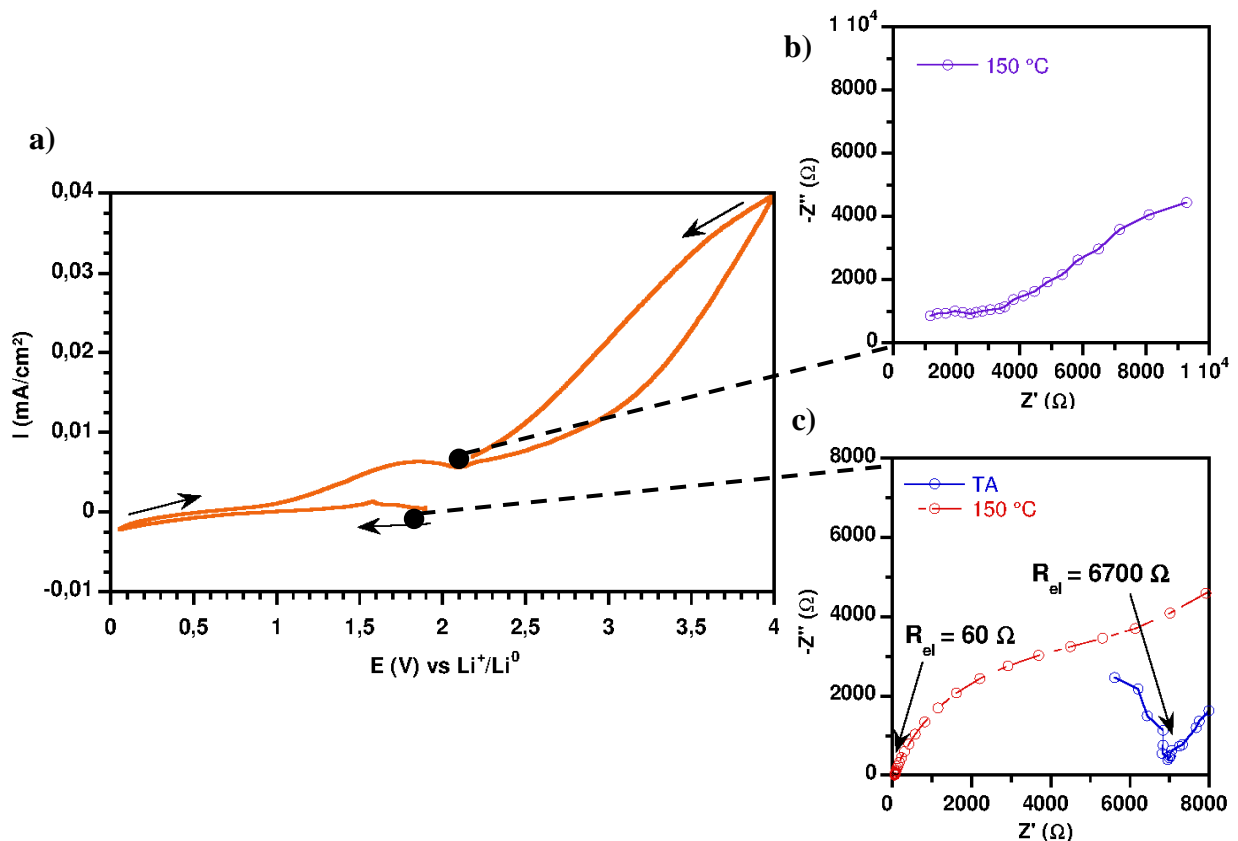


Figure 2-16 : a) Courbe de la CV mesurée à 150 °C de l'électrolyte et du Gel P-75 (cale inox de 16 mm comme électrode de travail, Li métal comme contre-électrode, 0,05 mV.s⁻¹), b) Spectres d'impédances obtenus à température ambiante et à 150 °C de l'électrolyte avant la CV et c) Spectre d'impédance à 150 °C de l'électrolyte après la CV

Les potentiels limites d'utilisation de l'électrolyte est donc de 2,5 V vs Li⁺/Li⁰ en oxydation et de 0,05 V vs Li⁺/Li⁰ en réduction. La fenêtre de stabilité électrochimique permet de définir le choix des électrodes pour l'étude en système complet.

2.5.3.3. Choix du système

Le choix des électrodes est défini par la stabilité électrochimique de l'électrolyte sur la plage de fonctionnement en potentiel des électrodes. En effet, une réaction parasite liée à la dégradation de l'électrolyte serait un phénomène compétitif de la charge/décharge des matériaux d'électrode, et donc non souhaitable du point de vue des performances. La **Figure 2-17** présente le potentiel de matériaux d'électrodes pour batteries Li ou Li-ion avec la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte gélifié (Gel P-75),

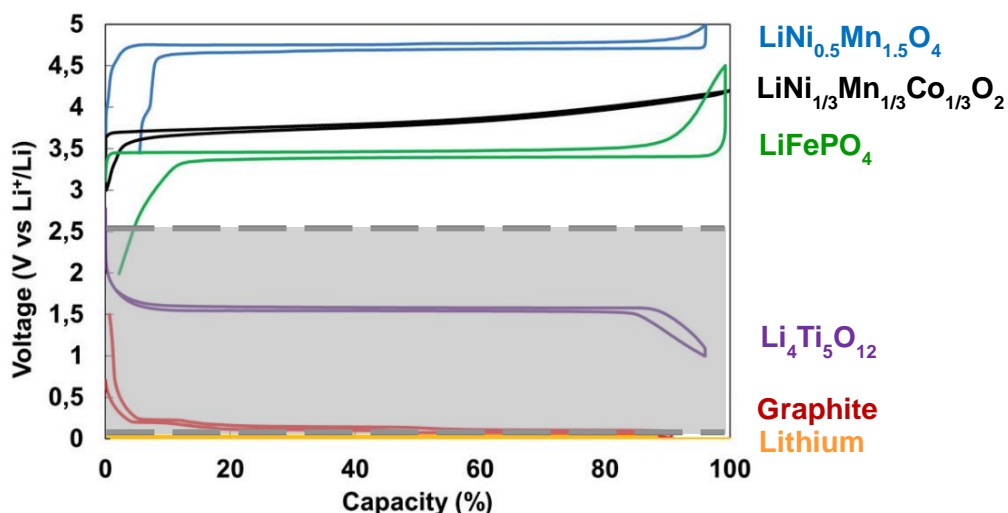


Figure 2-17 : Profil de charge de différents matériaux d'électrodes pour batteries Li-ion avec la fenêtre de stabilité électrochimique du Gel P-75(en gris) ^[14]

Dans notre cas, la fenêtre de stabilité de l'électrolyte est trop petite pour permettre l'utilisation d'électrode positive à haut potentiel. L'électrolyte que nous avons mis au point n'est donc pas viable pour une utilisation dans les batteries Li ou Li-ion. Une utilisation dans une technologie Li-Soufre a été envisagée mais la stabilité thermique du soufre n'est pas compatible avec le protocole de cuisson des gels pour la mise en œuvre des électrodes.

2.6. Conclusions

Des gels constitués d'un réseau époxy/amine et de LI phosphonium ont été préparés afin d'étudier l'influence de la nature chimique de l'anion (TFSI, DCA, TMP) sur la compatibilité avec le réseau. Ainsi l'anion TFSI s'est avéré peu compatible avec le réseau DGEBA/D2000.

L'influence des LIs ([P₆₆₆₁₄][TMP] et [P₆₆₆₁₄][DCA]) sur la cinétique de polymérisation a montré que l'anion du LI catalysait la polymérisation anionique de la DGEBA. L'éthérification de la DGEBA est d'autant plus prédominante que l'anion du LI est basique. Les gels ont présenté une stabilité thermique intéressante pour l'application (environ 300 °C). L'étude des propriétés mécaniques a montré que la teneur en LI avait un impact sur la formation du réseau. Ainsi, plus la quantité de LI est importante, plus le module E' diminue.

Le LI [P₆₆₆₁₄][DCA] diminue les propriétés à rupture des gels. L'étude de la morphologie par SANS a montré que le gel à 20 % en masse de LI présentait une séparation de phase à l'échelle nanométrique. Ce taux est la limite de compatibilité avec le réseau puisque au-delà le LI exsude. Seul le [P₆₆₆₁₄][TMP] a montré une bonne affinité avec le réseau. Des gels à haute teneur en LI ont été préparés en utilisant un rapport sous-stœchiométrique en précurseur

amine. Les caractérisations thermo-mécaniques ont mis en évidence le double rôle du LI sur la formation et la plastification du réseau.

Pour l'application, il a été nécessaire d'ajouter des ions lithium par l'ajout de sels de lithium dans la formulation des gels. Seul le sel ayant le même anion que le LI a permis d'obtenir un mélange homogène lors de la préparation de l'électrolyte. Cependant, l'étude RMN et des propriétés de conduction des gels et de l'électrolyte ont montré que le sel de lithium était soluble à partir de 100 °C, fixant la température d'utilisation minimum de l'électrolyte. Les tests électrochimiques réalisés à 150 °C ont mis en évidence l'impossibilité de cet électrolyte à être utilisé dans un système Li-ion ou Li-métal intéressant, associée à l'instabilité en oxydation de l'anion phosphinate.

La limite de stabilité en oxydation étant liée à l'oxydation de l'anion, nous avons décidé, dans la suite des travaux, de poursuivre l'étude des LI phosphonium, qui s'avèrent stables face au lithium métal, tout en utilisant un anion bien connu dans les batteries au lithium : le bis(trifluoromethanesulfonyl)imide [TFSI], connu pour être stable en oxydation.

Références

- [1] L. Pluart, Nanocomposites Epoxy/amine/montmorillonite: rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux, Thèse de doctorat, Université de Lyon, 2002
- [2] L. Le Pluart, J. Duchet, and H. Sautereau, *Polymer*, 2005, **46**, 12267
DOI: 10.1016/j.polymer.2005.10.089
- [3] B. G. Soares, S. Livi, J. Duchet-Rumeau, and J.-F. Gerard, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2011, **296**, 826
DOI: 10.1002/mame.201000388
- [4] H. S. Jean-Pierre Pascault, Jacques Verdu, Roberto J. J. Williams, *Thermosetting Polymers*. 2002: Marcel Dekker.
- [5] E.M. Petrie., *Epoxy Adhesives Formulations*, ed. Mcgraw-Hill. 2006.
- [6] M. Pramanik, S. K. Mendon, and J. W. Rawlins, *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, **126**, 1929
DOI: 10.1002/app.36985
- [7] A.A. Silva, S. Livi, D.B. Netto, B.G. Soares, J. Duchet, J.F. Gérard, *Polymer*, 2013, **54**, 2123
DOI: 10.1016/j.polymer.2013.02.021
- [8] S. Livi, A.A. Silva, Y. Thimont, T. K.L. Nguyen, B.G. Soares, J.-F. Gerard, J. Duchet-Rumeau, *RSC Advances*, 2014, **4**, 28099
DOI: 10.1039/c4ra03643c
- [9] P. G. Jessop, D. A. Jessop, D. Fu, L. Phan, *Green Chemistry*, 2012, **14**, 1245
DOI: 10.1039/C2GC16670D
- [10] M.A.M Rahmathullah., A. Jeyarajasingam, Merritt B., M. VanLandingham, S.H. McKnight S.H., G.R. Palmese, *Macromolecules*, 2009, **42**, 3219
DOI: 10.1021/ma802669k
- [11] K. Xu, *Chemical Reviews*. 2004, **104**, 4303
DOI: 10.1021/cr030203g
- [12] M. Marcinek, J. Syzdek, M. Marczewski, M. Piszcz, L. Niedzicki, M. Kalita, et *al.*, *Solid State Ionics*. 2015, **276**, 107
DOI: 10.1016/j.ssi.2015.02.006
- [13] S. A. Dharaskar, K. L. Wasewar, M. N. Varma, D. Z. Shende, K. K. Tadi, and C. K. Yoo, *Fuel Processing Technology*, 2014, **123**, 1
DOI: 10.1016/j.fuproc.2014.02.001
- [14] L. Chancelier, Développement de solutions innovantes d'électrolytes pour sécuriser les accumulateurs lithium-ion, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, 2014

Chapitre 3

Gélification d'un liquide ionique Phosphonium imide

Afin de développer un électrolyte gélifié possédant une fenêtre de stabilité électrochimique suffisante, nous nous sommes intéressés au LI phosphonium combiné à l'anion bis(trifluoromethanesulfonyl)imide : [P₆₆₆₁₄][TFSI]^[1]. En effet, l'anion [TFSI] est bien connu dans le domaine des électrolytes avec une stabilité électrochimique en oxydation d'environ 4 V vs Li⁺/Li⁰. Cette limite de stabilité en oxydation est dépendante du solvant utilisé et a été attribuée à la corrosion du collecteur de courant en aluminium^[2].

Dans un premier temps, une étude sur les propriétés de l'électrolyte est réalisée. Dans un second temps, nous avons cherché un réseau époxy/amine compatible avec cet électrolyte. L'influence de l'électrolyte sur la cinétique de polymérisation et les propriétés finales des gels est considérée. Puis, les propriétés de conduction et la stabilité électrochimique du gel sélectionné sont déterminées afin de définir les électrodes pour la mise au point d'un système électrochimique. Pour finir, un système complet gélifié est réalisé afin de déterminer ses performances électrochimiques en cyclage.

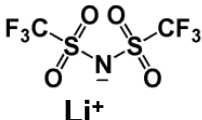
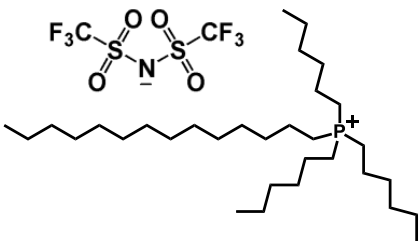
3.1. Etude de l'électrolyte : [P₆₆₆₁₄][TFSI] / LiTFSI

Un électrolyte constitué de LI [P₆₆₆₁₄][TFSI] et de sels de lithium est préparé dans le but de déterminer ses propriétés électrochimiques. Les conditions expérimentales ainsi que les équipements pour les différentes techniques de caractérisation utilisées sont présentées en **Annexe 1**.

3.1.1. Préparation de l'électrolyte

Le sel de lithium et le LI [P₆₆₆₁₄][TFSI] présentés dans le **Tableau 3-1**.

Tableau 3-1 : Structures et propriétés physiques du LI et sel de lithium utilisés

Nom	Structure chimique	Propriétés	Abréviation
Lithium bis(trifluoromethane-sulfonyl)imide		Masse molaire : 287 g/ mol	LiTFSI
Trihexyl(tetradecyl) phosphonium bis(trifluoromethane-sulfonyl)imide		Masse Molaire : 764 g/mol Densité : 1,07 (20 °C) < 1 % H ₂ O	[P₆₆₆₁₄][TFSI]

Différentes concentrations de LiTFSI allant de 0,5 M à 1 M dans le LI sont préparées afin de déterminer la limite de solubilité du sel de lithium. Pour solubiliser celui-ci, le mélange est maintenu sous agitation à 80 °C pendant une nuit. La concentration maximale en sel de lithium soluble dans le LI a été déterminée à 0,75 M.

3.1.2. Caractérisations électrochimiques

Après une brève description des notions de bases de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), nous avons déterminé la conductivité ionique, le coefficient de diffusion, le nombre de transport t_{Li^+} ainsi que la stabilité électrochimique de l'électrolyte.

3.1.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures de Spectroscopie d'Impédance Electrochimique sont réalisées sur électrodes bloquantes (aluminium, acier inoxydable,...) sur une gamme de température allant de 40 °C à 120 °C. Le principe de la mesure et le montage utilisé sont présentés en **Annexe 2**. Les données EIS mesurées peuvent être représentées selon un diagramme de Nyquist ($Z'' = f(-Z')$) et/ ou des diagrammes de Bode (fréquence = $f(\text{Phase}(Z))$ et $f(|Z|)$). Les diagrammes peuvent être modélisés à partir de circuits équivalents.

Deux types de comportements de Nyquist sont observables suivant la nature conductrice de l'électrolyte. La **Figure 3-1** représente les deux spectres d'impédance attendus dans le cas d'un électrolyte bon ou peu conducteur associés à leurs circuits électriques équivalents.

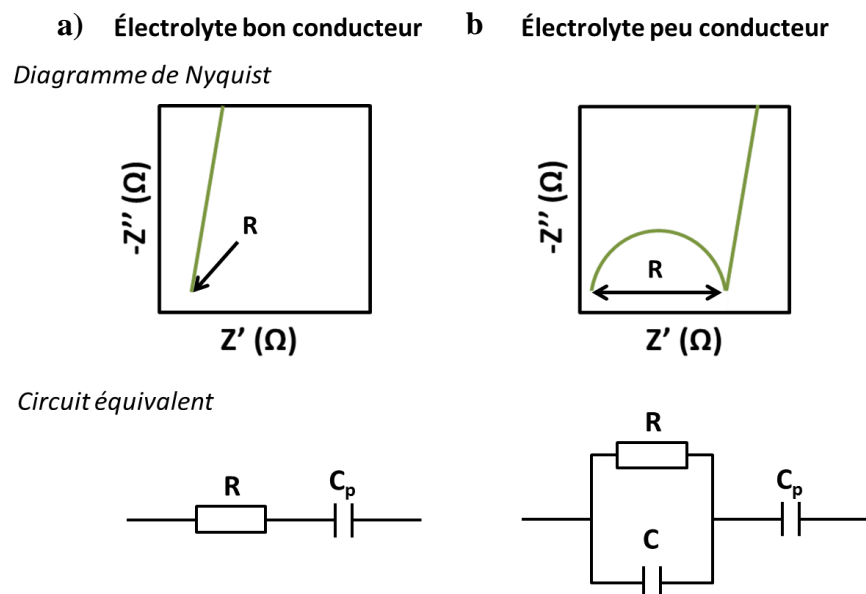


Figure 3-1 : Représentation de Nyquist et circuits électriques équivalents : a) pour un électrolyte bon conducteur ionique et b) pour un électrolyte faible conducteur ionique

Dans le cas d'un électrolyte bon conducteur ionique, le diagramme de Nyquist est une droite. La contribution de l'électrolyte est alors associée à une résistance. Le circuit équivalent est un système en série composé de la résistance de l'électrolyte (R) et d'un condensateur (C_p) relié au phénomène de double couche qui se met en place aux électrodes bloquantes. La résistance de l'électrolyte peut être déterminée par l'intersection de la droite avec l'axe Z' .

Dans le cas d'un électrolyte peu conducteur, le diagramme de Nyquist est caractérisé par un demi-cercle à haute fréquence qui correspond à la migration des espèces chargées de l'échantillon (contribution résistive) et d'une contribution capacitive associée aux propriétés diélectriques de l'électrolyte. A basse fréquence, le demi-cercle est suivi d'une droite qui est attribuée à l'accumulation d'espèces ioniques dans la double couche des électrodes. Le circuit équivalent est alors un premier système parallèle constitué de la résistance de l'électrolyte (R) et d'un condensateur lié à ses propriétés diélectriques (C), et un condensateur en série associé au phénomène de double couche (C_p). La résistance de l'électrolyte peut être déterminée par la largeur du demi-cercle obtenu.

3.1.2.2. Spectres d'impédances de l'électrolyte

Les conductivités ioniques de l'électrolyte sont déterminées sur une gamme de température comprise entre 40 °C et 120 °C à partir de mesure EIS entre deux électrodes bloquantes en acier inoxydable dans une pile bouton. Un anneau de polyéthylène est utilisé afin de fixer la géométrie de la cellule (épaisseur et diamètre de la cellule). Les spectres d'impédances obtenus entre 40 °C et 120 °C sont représentés sur la **Figure 3-2** selon la représentation de Nyquist et de Bode.

Sur le diagramme de Nyquist (**Figure 3-2a**), le demi-cercle associé au phénomène capacitif de l'électrolyte a tendance à disparaître entre 40 °C et 70 °C. La résistance de l'électrolyte diminue avec la température, ce qui est associé à l'augmentation de la mobilité des espèces. Ainsi à 40 °C, le spectre correspond à un système peu conducteur et évolue progressivement avec la température vers un système bon conducteur ionique.

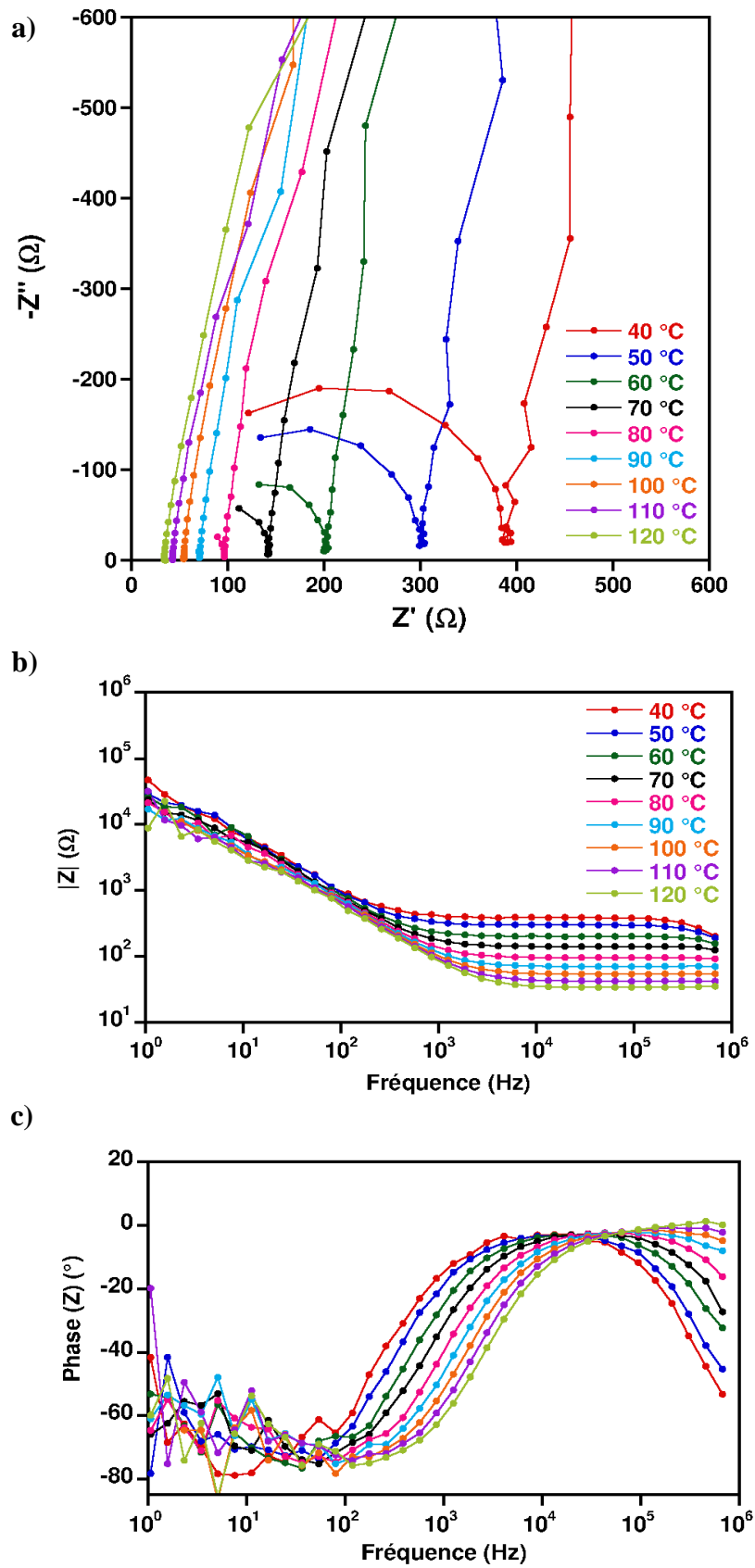


Figure 3-2 : Spectres d'impédances obtenus à différentes températures pour l'électrolyte LI $[P_{66614}][TFSI] + 0,75 M LiTFSI$ selon : a) la représentation de Nyquist, b) de Bode (Module) et c) de Bode (Phase)

Sur les diagrammes de Bode (**Figure 3-2b** et **Figure 3-2c**), la résistance de l'électrolyte est caractérisée par un plateau sur les courbes de module $|Z|$ et par une phase (Z) nulle vers les hautes fréquences. Le module associé au plateau diminue avec la température et le plateau ainsi que la phase (Z) = 0 sont décalés vers de plus hautes fréquences. Ces observations signifient que la résistance de l'électrolyte diminue et donc que la conductivité ionique augmente. Le domaine basse fréquence caractérise l'interface électrode/électrolyte et permet d'observer le phénomène de double couche. Sur la **Figure 3-2b**, le module augmente linéairement en basse fréquence suivant une pente proche de (-1) et la phase (Z) est proche de -80° clairement associée aux phénomènes capacitifs de la double couche.

Afin de distinguer les différents phénomènes physico-chimiques comme la résistance de l'électrolyte (R), la capacité de double couche (C_p) et la capacité liée aux propriétés diélectriques de l'électrolyte (C), les spectres ont été modélisés à partir des circuits équivalents correspondants (**Tableau 3-2**). Pour aider à l'ajustement des paramètres, les condensateurs (C) sont remplacés par des CPE (Constant Phase Element). Le CPE permet d'introduire un paramètre supplémentaire qui traduit la non-idéalité des phénomènes capacitifs. L'impédance complexe des différents éléments constituant le circuit équivalent sont les suivants :

$$\text{- Résistance :} \quad \mathbf{Z_R = R} \quad (3-1)$$

$$\text{- CPE :} \quad \mathbf{Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^n Q}} \quad (3-2)$$

où R est la résistance (Ω), ω est la pulsation (s^{-1}), n est l'écart à l'idéalité et Q est une pseudo-capacité ($F.s^{(n-1)}$). Ainsi si $n = 1$, l'impédance Z_{CPE} est équivalente à l'impédance d'un condensateur.

Tableau 3-2 : Paramètres issus de la modélisation des spectres d'impédances pour l'électrolyte [P₆₆₆₁₄][TFSI] + 0,75 M LiTFSI à partir d'un circuit équivalent (a : électrolyte bon conducteur et b : électrolyte peu conducteur)

T (°C)	Circuit équivalent	Résistance électrolyte	Capacité propriétés diélectriques		Capacité double couche	
		R (Ω)	Q (F.s ⁽ⁿ⁻¹⁾)	n	Q (F.s ⁽ⁿ⁻¹⁾)	n
40	b	391	1,17.10 ⁻⁹	0,98	2,99.10 ⁻⁶	0,92
50	b	302	1,24.10 ⁻⁹	0,98	2,90.10 ⁻⁶	0,93
60	b	202	1,21.10 ⁻⁹	0,97	3,04.10 ⁻⁶	0,93
70	b	142	1,26.10 ⁻⁹	0,97	3,34.10 ⁻⁶	0,92
80	a	96	-	-	3,41.10 ⁻⁶	0,93
90	a	70	-	-	3,71.10 ⁻⁶	0,92
100	a	54	-	-	3,91.10 ⁻⁶	0,92
110	a	42	-	-	4,19.10 ⁻⁶	0,92
120	a	33	-	-	4,36.10 ⁻⁶	0,92

La contribution capacitive de l'électrolyte est de l'ordre de 10⁻⁹ F.s⁽ⁿ⁻¹⁾ entre 40 °C et 70 °C. Cette valeur est faible comparée à la contribution de la double couche qui de l'ordre de 10⁻⁶ F.s⁽ⁿ⁻¹⁾. La capacité de la double couche augmente avec la température de 2,99.10⁻⁶ F.s⁽ⁿ⁻¹⁾ à 4,36.10⁻⁶ F.s⁽ⁿ⁻¹⁾ ce qui peut être expliqué par l'accumulation d'espèces ioniques, plus mobiles avec la température, à l'interface des électrodes.

3.1.2.3. Conductivité ionique

La résistance de l'électrolyte extraite du spectre d'impédance permet de déterminer la conductivité ionique en utilisant l'équation (3-3) :

$$\sigma = \frac{l}{R.S} \quad (3-3)$$

où σ est la conductivité ionique (S.cm⁻¹), l est l'épaisseur de l'échantillon (cm), R est la résistance de l'électrolyte (Ω) et S est la section (cm²).

Dans le cas des systèmes présentant une droite (bon conducteur ionique), R correspond à l'intersection de cette droite avec l'axe des abscisses (Z'). Dans le cas des systèmes présentant un demi-cercle, R est la largeur du demi-cercle.

La **Figure 3-3** présente la conductivité ionique de deux électrolytes constitués de LIs associés à deux anions différents (TFSI vs TMP) avec une concentration en sel de lithium capable d'être dissous dans le LI (0,75 M pour le LiTFSI et 0,2 M pour le LiTMP).

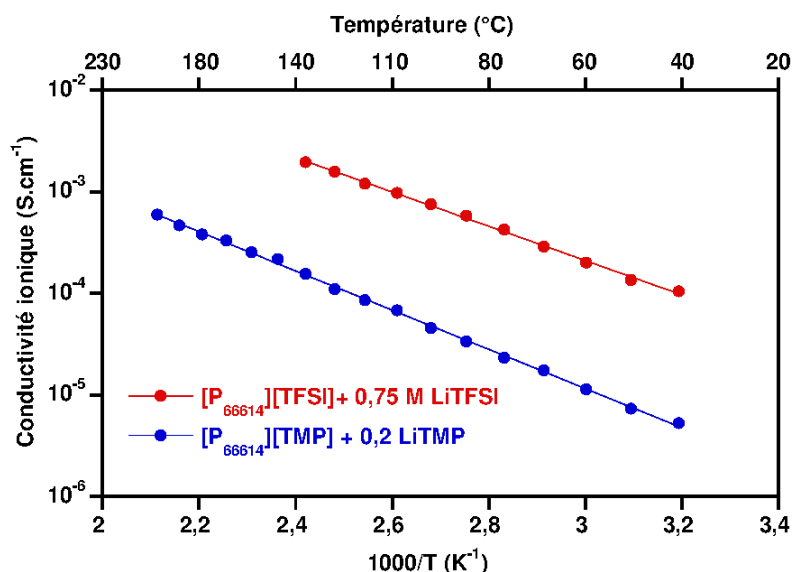


Figure 3-3 : Conductivités ioniques des électrolytes $[P_{66614}][TFSI] + 0,75 M$ de $LiTFSI$ et $[P_{66614}][TMP] + 0,2 M$ de $LiTMP$ en fonction de la température et modélisées par la loi d'Arrhenius

La conductivité ionique de l'électrolyte $[P_{66614}][TFSI] + 0,75 M LiTFSI$ est bien supérieure à celle de l'électrolyte contenant le LI associé à l'anion phosphinate, de près de deux décades. Ce résultat est prometteur pour le système gélifié.

Sur la gamme de température mesurée, l'évolution de la conductivité ionique en fonction de la température est une droite. Il est alors possible de la modéliser à partir de la loi d'Arrhenius^[3]. L'expression de la loi d'Arrhenius est la suivante :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \Rightarrow \quad \ln \sigma = \ln \sigma_0 + \frac{-E_a}{RT} \quad (3-4)$$

où σ_0 est une constante ($S.cm^{-1}$) et R est la constante des gaz parfaits ($8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$) et E_a est l'énergie d'activation ($J.mol^{-1}$) associée à la mobilité des ions dans l'électrolyte. Les valeurs issues de la modélisation sont répertoriées dans le **Tableau 3-3**.

Tableau 3-3 : Paramètres d'Arrhenius pour les électrolytes différents par les anions $[TFSI]$ vs $[TMP]$

Electrolyte	E_a ($J.mol^{-1}$)	R^2
$[P_{66614}][TFSI] + LiTFSI$	470	0,999
$[P_{66614}][TMP] + LiTMP$	530	0,998

L'énergie d'activation de l'électrolyte à base [TFSI] (470 J.mol^{-1}) est inférieure à celle de l'électrolyte à base [TMP] (530 J.mol^{-1}). Ce résultat est en accord avec les valeurs de conductivités ioniques. Ainsi, pour obtenir une conductivité ionique suffisante lors de l'utilisation du système complet, la température d'utilisation est fixée à $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.1.2.4. Coefficient de diffusion

Pour comprendre la mobilité des ions dans le LI, nous avons mesuré les coefficients de diffusion du proton et du lithium en utilisant la RMN à gradient de champ pulsé (PGF) (**Tableau 3-4**).

Tableau 3-4 : Coefficients de diffusion mesurés par RMN PFG

Nom	Noyau	Coefficient de Diffusion ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)	Température ($^\circ\text{C}$)
[P₆₆₆₁₄][TFSI]	H	$9,25.10^{-8}$	28,5
+			
LiTFSI	Li	$9,35.10^{-9}$	21

Pour l'électrolyte $[\text{P}_{66614}][\text{TFSI}] + 0,75 \text{ M LiTFSI}$, la mesure du coefficient de diffusion du proton associé au cation phosphonium donne une valeur de $9,25.10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. Cette valeur est en accord avec celle de la littérature ^[4].

En effet, MacFarlane *et al.*^[4] ont mesuré deux coefficients de diffusion pour le LI seul l'un correspondant à l'anion et l'autre au cation. Ils ont déterminé que l'anion se déplace environ 1,5 fois plus rapidement que le cation. La valeur obtenue pour le cation est du même ordre de grandeur que notre résultat ($10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$).

Le coefficient de diffusion du lithium est très faible de l'ordre de $10^{-9} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, soit inférieur à un ordre de grandeur comparé au coefficient du cation phosphonium. Le lithium a une faible mobilité dans le LI à $21 \text{ }^\circ\text{C}$. La structuration de l'électrolyte et plus particulièrement l'encombrement stérique complexe autour des ions lithium diminue leur mobilité comparée à celle du cation phosphonium. L'augmentation de la température d'utilisation de l'électrolyte pourrait nous permettre d'avoir une meilleure mobilité du lithium sachant que les cations phosphonium et lithium seront en compétition lors de l'application d'une différence de potentiel.

3.1.2.5. Nombre de transport

Le nombre de transport du lithium d'un électrolyte peut être déterminé à partir du coefficient de diffusion des espèces ioniques (méthode indirecte) et par une méthode électrochimique par polarisation (méthode directe) [5-8]. Nous avons privilégié la méthode électrochimique pour la suite, parce qu'elle est représentative de l'utilisation dans une batterie lithium. Le principe et le protocole de la méthode de Bruce et Vincent sont présentés en **Annexe 3**. Le nombre de transport est calculé à partir des données issues de la mesure selon l'équation (3-5)

$$t_{\text{Li}^+} = \frac{I_s (\Delta V - I_0 R_0)}{I_0 (\Delta V - I_s R_s)} \quad (3-5)$$

où ΔV est la différentielle de potentiel appliquée pendant la polarisation de la cellule, I_s est le courant à l'état stationnaire, I_0 est le courant initial, R_s est la résistance de la cellule après la polarisation et R_0 est la résistance de la cellule avant polarisation.

Un exemple de résultat est présenté sur la **Figure 3-4**.

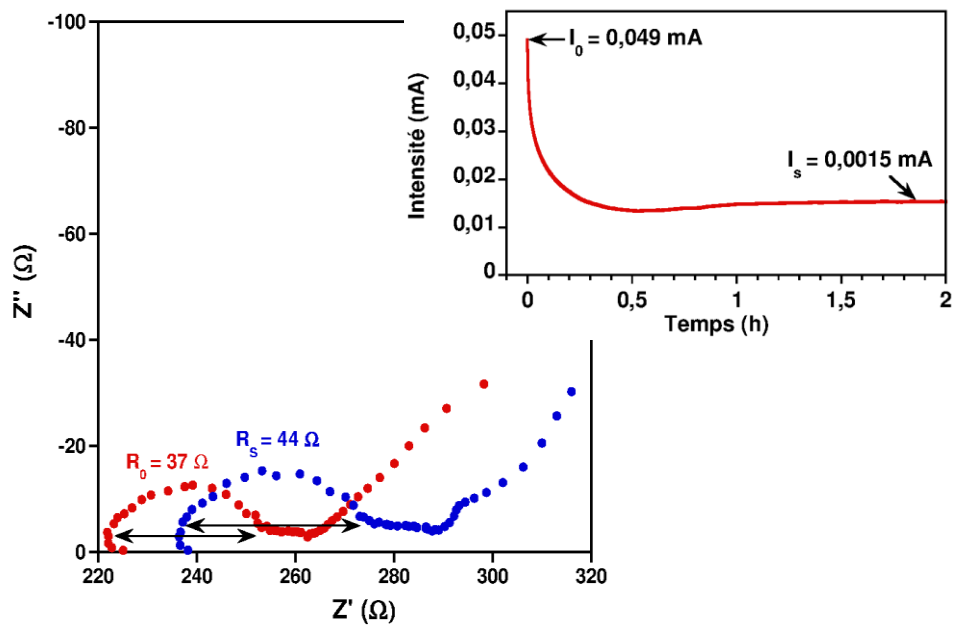


Figure 3-4 : Chronoampérométrie et spectres d'impédance électrochimique de l'électrolyte $[P_{66614}][TFSI] + 0,75M LiTFSI$ pour le calcul du nombre de transport à $100\text{ }^{\circ}C$

Les valeurs de I_s et I_0 sont déterminées ainsi que les résistances d'interface avant et après polarisation (R_0 et R_s). Le nombre de transport de lithium est calculé. Un faible écart est obtenu entre le nombre de transport du lithium en utilisant la méthode de Bruce et Vincent (0,27) et sans le facteur correctif (0,31) sur trois mesures effectuées.

La valeur obtenue est similaire à celle obtenue dans la littérature pour l'électrolyte BMI TFSI + 1M LiTFSI. En effet, un nombre de transport du lithium de 0,28 à 40 °C a été obtenu par la méthode de Bruce et Vincent ^[9].

Pour conclure, l'étude des propriétés de conduction de l'électrolyte a permis de mesurer la contribution des ions lithium par rapport au LI. La température minimale d'utilisation afin d'assurer une conductivité ionique de l'ordre du $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, est fixée à 100 °C.

3.1.2.6. Stabilité électrochimique

La fenêtre électrochimique de l'électrolyte est déterminée par une CV en balayage linéaire en réduction et en oxydation. Le montage est identique à celui utilisé dans le **chapitre 2 : partie 2.5.3.2**. La vitesse de balayage est fixée à $0,05 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et la température de l'étude à 100 °C. Deux piles sont préparées, l'une pour un balayage en réduction jusqu'à 0,05 V vs Li^+/Li^0 et l'autre pour un balayage en oxydation jusqu'à 4 V vs Li^+/Li^0 de l'électrolyte $[\text{P}_{66614}][\text{TFSI}] + \text{LiTFSI}$. Les courbes de voltampérométrie sont représentées sur la **Figure 3-5**.

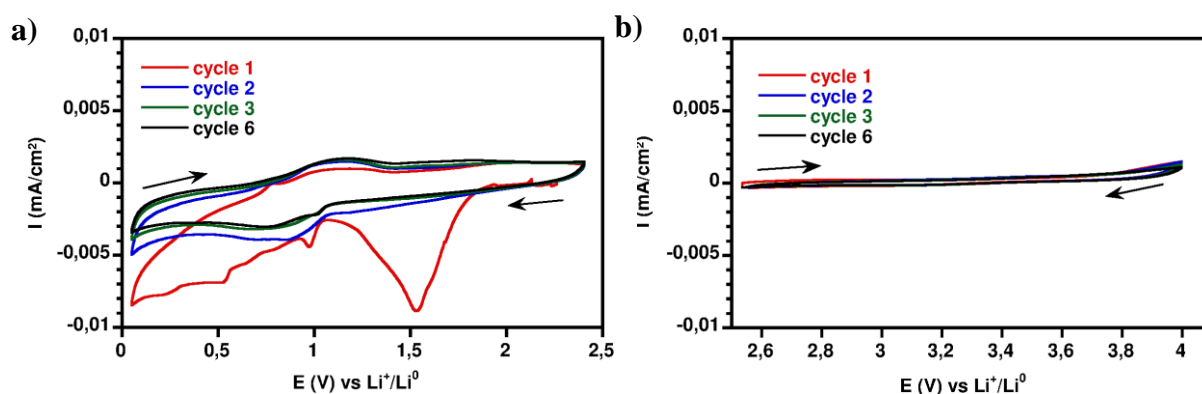


Figure 3-5 : Courbes de voltampérométrie cyclique de l'électrolyte $[\text{P}_{66614}][\text{TFSI}] + \text{LiTFSI}$ avec une vitesse de balayage de $0,05 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ à 100 °C : a) en réduction et b) en oxydation

En réduction, la formation d'une couche de passivation sur l'électrode de travail est observée, avec la variation de courant qui se stabilise après trois cycles. Les intensités relevées restent tout de même très faibles (inférieures à $5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$) après les deux premiers cycles. En oxydation, les courants mesurés sont faibles ce qui signifie que l'électrolyte possède une bonne stabilité électrochimique jusqu'au moins 4 V vs Li^+/Li^0 . Au-delà, l'anion $[\text{TFSI}]$ corrode la surface de l'électrode.

L'électrolyte présente une fenêtre de stabilité électrochimique d'au moins 4 V et une conductivité ionique de l'ordre du $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ est obtenue à 100 °C permettant d'envisager son

utilisation dans une batterie lithium. L'électrolyte à base de LI ne répond pas entièrement à la problématique de sécurité des batteries puisque des risques de fuite d'électrolyte subsistent. Dans la suite de l'étude, l'électrolyte liquide est alors gélifié afin d'apporter une bonne tenue mécanique.

3.2. Etude des électrolytes gélifiés

Le LI [P₆₆₆₁₄][TFSI] a montré une faible affinité avec le réseau DGEBA-D2000 dans le **chapitre 2 : partie 1.3.1.**, avec l'apparition d'un phénomène d'exsudation dès 5 % en masse d'incorporation. Un nouveau réseau époxy/amine est choisi afin d'améliorer la compatibilité entre le LI et le polymère. Tout d'abord, le protocole de cuisson du nouveau réseau est présenté afin de définir les conditions de préparation des gels. Puis, l'impact de l'électrolyte sur la cinétique de polymérisation et sur les propriétés finales des gels est entrepris.

3.2.1. Préparation du réseau PPO-D2000

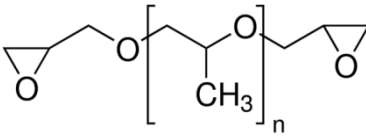
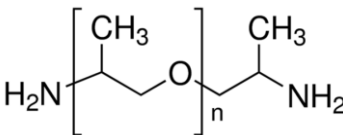
La DGEBA est un pré-polymère de faible masse molaire qui apporte de la rigidité dans le réseau DGEBA-D2000 par la présence de groupements aromatiques. Le nouveau réseau PPO-D2000 constitué du même motif répétitif que le précurseur amine est choisi pour améliorer la flexibilité du réseau et ainsi comptabiliser le LI.

Les produits utilisés ainsi que leurs caractéristiques (Nom, fonctionnalité, équivalent époxy) sont répertoriés dans le **Tableau 3-5**. Les monomères liquides ou visqueux à température ambiante sont préalablement séchés sous vide à 70 °C pendant 48 h pour éliminer toute trace d'eau avant d'être stockés en boîte à gants.

Le réseau est préparé à partir d'un mélange de précurseur amine et époxy avec un rapport stœchiométrique, soit un ratio massique de monomère époxy sur amine de 1,56. L'homogénéisation du mélange est réalisée par agitation magnétique à 80 °C. Le mélange est ensuite coulé dans un moule en silicone ou enduit sur une feuille de PET. Le cycle de cuisson suivant est alors réalisé :

- i) 6 h à 110 °C (cuisson) ;
- ii) 6 h à 130 °C (post-cuisson) ;

Tableau 3-5 : Structures et propriétés chimiques des précurseurs utilisés

Nature	Nom	Structures chimiques	Propriétés
Prépolymère Diépoxyde	PPO		Sigma Aldrich Mn ~ 640 g/mol 320 g/eq f = 2
	Poly(propylène glycol) diglycidyl ether		
Prépolymère Diamine	D2000		Huntsmann Jeffamine® D2000 n ~ 33 514 eq f = 4
	Polyoxypropylène diamine		

Afin de valider le protocole de cuisson, la polymérisation du réseau a été suivie par DSC (Differential Scanning Calorimetry). Pour cela, nous avons réalisé un thermogramme sur le mélange avant le protocole de cuisson et sur le réseau polymérisé après le protocole de cuisson (**Figure 3-6**).

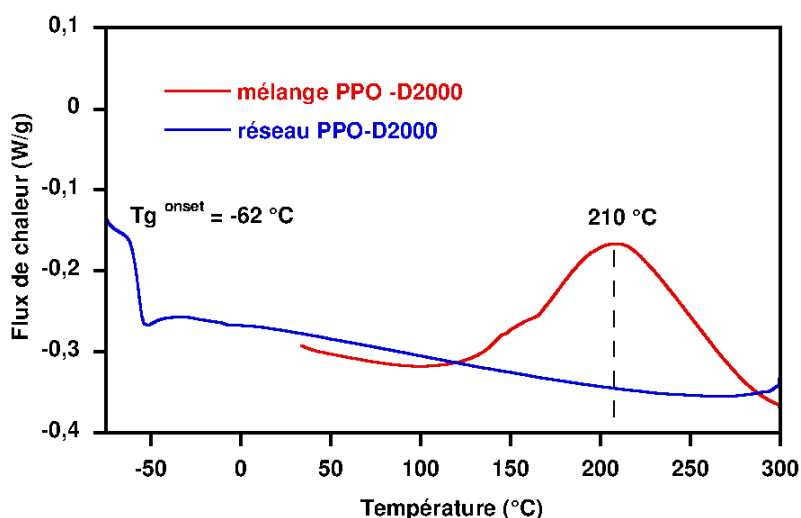


Figure 3-6: Analyse calorimétrique différentielle à $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$: a) du mélange PPO-D2000 en rapport stœchiométrique et b) du réseau PPO-D2000 obtenu après le protocole de cuisson

Lors du premier balayage en température du mélange, un exotherme correspondant à l'enthalpie de polymérisation du réseau est détecté entre 100 et 300 °C. Le réseau obtenu après le protocole de cuisson ne présente pas d'exotherme, seule une transition du second ordre est identifiable correspondant à la température de transition vitreuse (Tg) du réseau (-62 °C).

Le protocole de cuisson permet d'atteindre une complète polymérisation du réseau. L'étude de la compatibilité du réseau avec l'électrolyte est réalisée en suivant le même protocole de cuisson.

3.2.2. *Compatibilité polymère/électrolyte*

Le protocole de cuisson des gels est présenté sur la **Figure 3-7**.

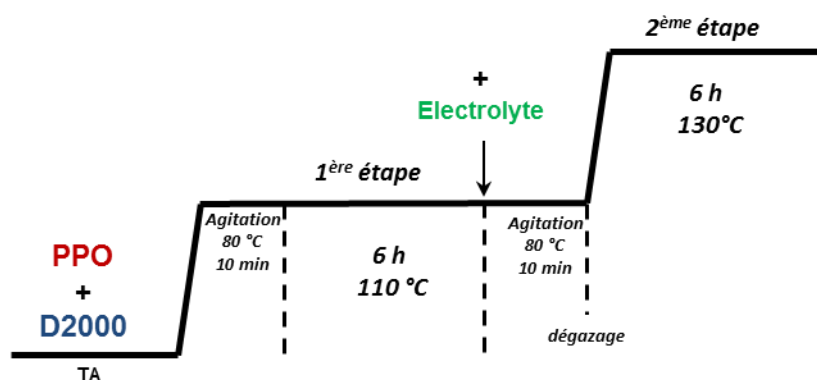


Figure 3-7: *Protocole de cuisson pour la préparation des gels PPO-D2000/Electrolyte*

Dans un premier temps, le mélange de monomères PPO et D2000 suit une première cuisson de 6 h à 110 °C. L'objectif est d'amorcer la polymérisation et d'augmenter la viscosité de la solution pour faciliter la mise en œuvre. Dans un second temps, la quantité voulue d'électrolyte est ajoutée au réseau PPO-D2000. L'électrolyte est le $[P_{66614}][TFSI]$ dans lequel 0,75 M de LiTFSI est solubilisé. Le mélange est agité à 80 °C pendant 10 min pour obtenir une solution homogène et si nécessaire pour augmenter la viscosité avant la mise en œuvre par enduction sur un substrat PET ou par coulé dans un moule en silicone. Enfin, une dernière étape de cuisson de 6 h à 130 °C est réalisée pour terminer la polymérisation.

Les compositions des différentes membranes obtenues sont référencées dans le **Tableau 3-6**

Tableau 3-6 : *Nom et composition des différents électrolytes gélifiés préparés*

Nom	Réseau	Composition du gel ^a			Exsudation
		Polymère	$[P_{66614}][TFSI]$	LiTFSI	
PPO [TFSI]-50		50	41,0	9,0	Non
PPO [TFSI]-60	PPO	40	49,2	10,8	Non
PPO [TFSI]-65	D2000	35	53,3	11,7	Non
PPO [TFSI]-70		30	57,4	12,6	Non

^a pourcentage massique

Un taux maximal de 70 % en masse d'électrolyte est incorporé dans le réseau PPO-D2000 sans exsudation. Cependant, cette membrane est difficilement manipulable. Un taux inférieur est choisi afin de trouver un compromis entre la tenue mécanique et la conductivité ionique.

Il est important de noter qu'en l'absence de sels de lithium, les gels préparés à 50 % en masse de LI présentent une séparation de phase due à une incompatibilité du réseau avec le LI. Le sel de lithium agit donc comme un compatibilisant entre le réseau PPO-D2000 et le LI puisqu'une bonne compatibilité est observée avec des teneurs élevées en électrolyte.

3.2.3. Influence sur la cinétique de polymérisation

L'influence de l'électrolyte sur la cinétique de polymérisation du réseau époxy/amine est réalisée par spectroscopie proche infrarouge comme présenté dans le **chapitre 2 : partie 1.3.3**. Le protocole de cuisson appliqué sera de 6h à 110 °C suivi de 6 h à 120 °C (limitée par la température maximale atteinte par l'enceinte thermorégulée).

Quatre bandes d'absorption caractéristiques des fonctions époxy (E) à 4525 cm⁻¹, amine primaire (AP) à 4935 cm⁻¹ et des fonctions AP et amine secondaire (AS) à 6500 cm⁻¹ sont clairement identifiées sur les spectres NIR. L'évolution de ces bandes a donc été suivie au cours de la réaction et a permis de calculer la conversion en fonction E ($\alpha_{E,t}$), la conversion en fonction AP ($\beta_{AP,t}$) et l'évolution des AS ($\beta_{AS,t}$) en suivant les équations (2-1), (2-2), (2-3) et (2-4) p 79 du **chapitre 2**. La **Figure 3-8** montre l'évolution de α_E , α_{AP} et β_{AP} au cours du protocole de cuisson du réseau PPO-D2000 (**Figure 3-8a**) et en présence de 50 % en masse d'électrolyte (**Figure 3-8b**).

La conversion des fonctions époxy, et amine primaire sont modélisées à partir de la loi cinétique du premier ordre définie dans le **chapitre 2 : équation (2-5)** et l'évolution des fonctions amine secondaire est modélisée à partir de l'**équation (2-6) du chapitre 2**. Les constantes cinétiques ainsi que les coefficients de corrélation issus de la modélisation sont présentés dans le **Tableau 3-7**.

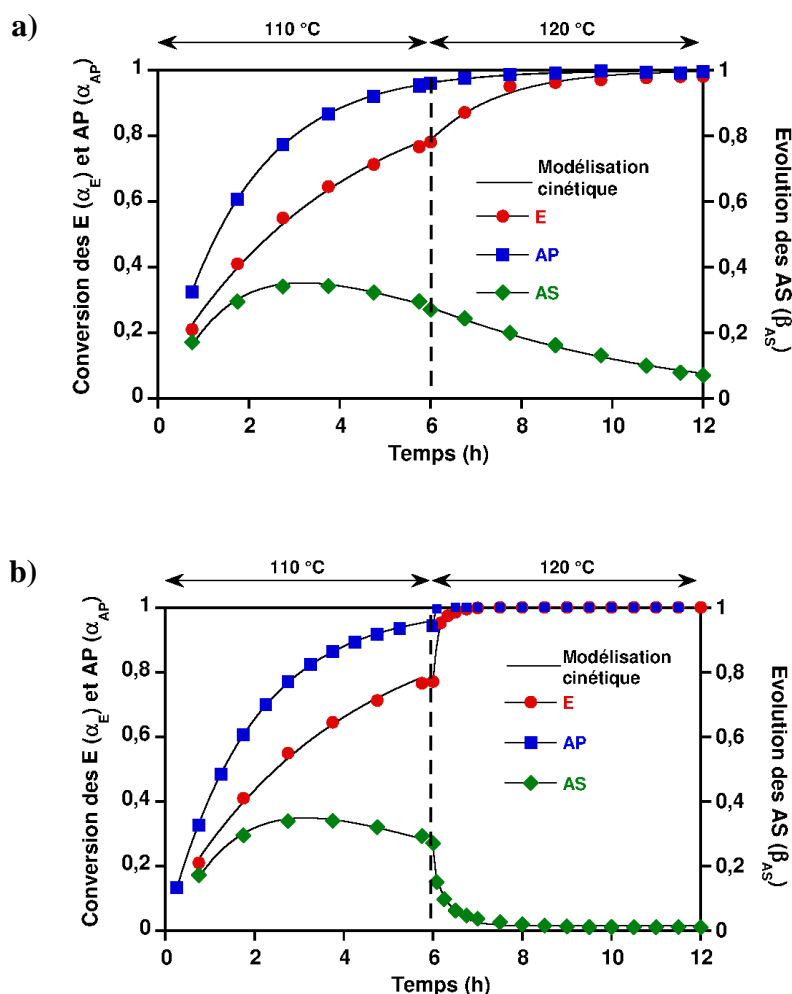


Figure 3-8: Conversion des fonctions époxy (E) et amine primaire (AP) et évolution des fonctions amine secondaire (AS) pendant le temps de réaction de 6 h à 110 °C et 6 h à 120 °C : a) du réseau PPO-D2000 comparé au b) système PPO-D2000/[P₆₆₆₁₄][TFSI], avec 50 % en masse d'électrolyte

Tableau 3-7 : Constantes cinétiques de la réaction des fonctions époxyde (k_E), amine primaire (k_{AP}) et amine secondaire (k_{AS}) et leurs coefficients de corrélation

Constante cinétique ($h^{-1/2}$)	PPO-D2000		PPO-D2000 [P ₆₆₆₁₄][TFSI]	
	1 ^{ère} étape	2 ^{ème} étape	1 ^{ère} étape	2 ^{ème} étape
k_E	0,272 $R^2 = 0,994$	0,988 $R^2 = 0,996$	0,268 $R^2 = 0,989$	7,989 $R^2 = 0,993$
k_{AP}	0,534 $R^2 = 0,999$	0,534 $R^2 = 0,999$	0,532 $R^2 = 0,999$	30,266 $R^2 = 0,999$
k_{AS}	0,190 $R^2 = 0,988$	0,243 $R^2 = 0,996$	0,186 $R^2 = 0,990$	3,039 $R^2 = 0,990$

Pour le réseau PPO-D2000 (**Figure 3-8a**) lors de la première étape de cuisson, la réaction des fonctions époxy et amine primaire est favorisée puisque la constante cinétique associée au AP est supérieure à celle des AS ($k_{AP} = 0,534 \text{ h}^{-1/2}$). L'augmentation de la température a pour effet d'augmenter les constantes cinétiques des fonctions époxy et amine secondaire. A la fin du protocole de cuisson, il reste des fonctions amine secondaire non réagies ($\beta_{AS} = 0,07$) ce qui est attribué à la température du second traitement thermique qui n'a pas pu être fixée à 130 °C.

L'ajout de 50 % en masse d'électrolyte dans le réseau PPO-D2000 (**Figure 3-8b**) à la fin de la première étape de cuisson, induit une forte augmentation des constantes cinétiques k_E , k_{AP} et k_{AS} . Une consommation totale des fonctions amine et époxy est obtenue après 2 h à 120 °C. L'électrolyte ([P₆₆₆₁₄][TFSI] + LiTFSI) a un effet catalytique sur la polymérisation du réseau époxy/amine.

Dans la littérature, le sel de lithium LiTFSI qui est un acide de Lewis, est connu pour être un catalyseur de l'ouverture des cycles époxy ^[10]. En effet, Sotta *et al.* ^[9] ont montré que le sel de lithium LiTFSI avait un effet prépondérant sur la vitesse de polymérisation du réseau TGETMP-PEA900 (TGETMP = triglycidyl ether du triméthylolpropane et PEA900 = polyetherdiamine) par rapport au LI imidazolium BMITFSI par comparaison des temps de gel.

Pour conclure, l'ajout d'électrolyte n'amorce pas l'éthérification du précurseur époxy comme dans le **chapitre 2**. En effet, il catalyse la réaction époxy/amine ce qui permet de diminuer le temps de cuisson de la deuxième étape à 2 h au lieu de 6 h.

3.2.4. Effet sur les propriétés finales

Après avoir mis en évidence l'effet catalytique de l'électrolyte sur la polymérisation du réseau, l'influence de l'électrolyte sur les propriétés thermiques et thermomécaniques des gels est étudiée.

3.2.4.1. Stabilité thermique

La stabilité thermique des gels, préparés avec différentes quantités d'électrolyte, est évaluée par analyse thermogravimétrique. La **Figure 3-9** présente la perte de masse et la dérivée associée (DTG) des électrolytes gélifiés en fonctions de la quantité d'électrolyte ([P₆₆₆₁₄][TFSI]+LiTFSI).

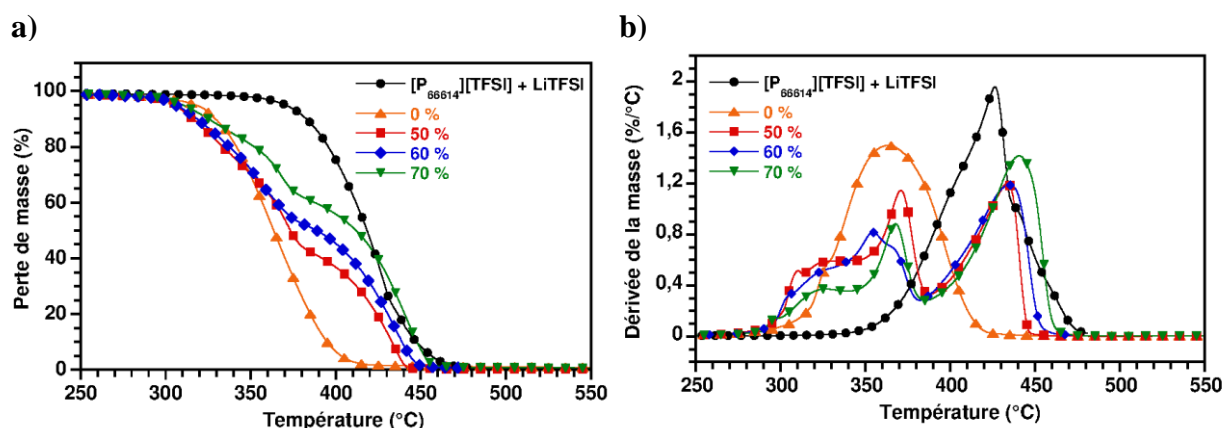


Figure 3-9 : Courbes ATG (a) et DTG (b) de l'électrolyte ([P₆₆₆₁₄][TFSI] + 0,75 M de LiTFSI) et des gels PPO-[TFSI] préparés avec 0 %, 50 %, 60 % et 70 % en masse d'électrolyte (rampe : 10 °C/min ; atmosphère : Azote)

La température de début de dégradation de l'électrolyte ($Td^{5\%} = 370\text{ °C}$) est supérieure à celle du réseau seul ($Td^{5\%} = 319\text{ °C}$). Les gels ont une stabilité thermique supérieure à 300 °C limitée par la stabilité thermique du réseau PPO-D2000. De plus, les dérivées des courbes ATG (**Figure 3-9b**) permettent d'identifier deux pics de dégradation. La décomposition des gels a donc lieu en deux étapes :

- i) Entre 300 et 385 °C correspondant à la dégradation du réseau ;
- ii) Entre 385 et 460 °C correspondant à la dégradation de l'électrolyte ;

Pour conclure, la teneur en électrolyte ne diminue pas la stabilité thermique des gels obtenus qui s'avère très satisfaisante ($Td^{5\%} = 310\text{ °C}$) pour leur utilisation en tant qu'électrolyte gélifié.

3.2.4.2. Propriétés thermomécaniques

L'influence de la quantité d'électrolyte sur les propriétés thermomécaniques des réseaux PPO-D2000 sont étudiées par DMA. La température de relaxation $T\alpha$ et le module de conservation E' au plateau caoutchoutique (relevé à -10 °C) issus des courbes DMA sont représentées sur la **Figure 3-10** en fonction de la quantité d'électrolyte. Les valeurs associées sont reportées dans le **Tableau 3-8**.

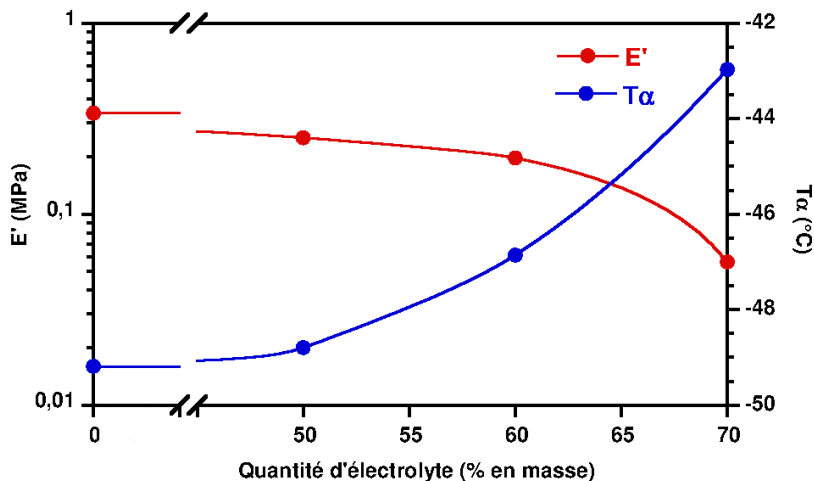


Figure 3-10 : Evolution du module de conservation E' et de la température de transition $T\alpha$ en fonction de la quantité d'électrolyte, extraits de l'analyse mécanique dynamique des gels PPO-[TFSI]

Tableau 3-8 : Données issues de l'analyse DMA des gels PPO-[TFSI]

Quantité d'électrolyte ^a	$T\alpha$ (°C)	E' au plateau caoutchoutique (MPa)
0	-49,2	0,33
50	-48,8	0,25
60	-46,9	0,20
70	-43	0,06

^a pourcentage massique

La température $T\alpha$ augmente faiblement avec l'ajout d'électrolyte de -49 °C à -43 °C. L'ajout d'électrolyte dans le réseau entraîne une augmentation de la température de transition vitreuse du réseau associée à une diminution du module E' . L'analyse DSC de l'électrolyte a permis de mesurer une T_g de -9 °C ce qui pourrait expliquer l'augmentation de la $T\alpha$ avec la teneur en électrolyte.

L'ajout d'électrolyte en grande quantité dans le milieu modifie le régime de polymérisation. La diminution du module E' peut être attribuée à la dilution du milieu de polymérisation par ajout de grande quantité d'électrolyte. Ces milieux favorisent la formation de défauts du réseau et diminuent la densité de réticulation apparente des gels. La tenue mécanique du gel contenant 70 % en masse d'électrolyte est fortement impactée puisque le gel est difficilement manipulable.

En conclusion, l'étude des propriétés finales des gels en fonction de la teneur en électrolyte a montré une excellente stabilité thermique ($> 300\text{ °C}$). Cependant, une teneur élevée en électrolyte dans le gel impacte négativement la tenue thermomécanique du gel.

3.3. Caractérisations électrochimiques des électrolytes gélifiés

3.3.1. Conductivité ionique

Les propriétés de conduction ionique de l'électrolyte et des gels contenant différents taux d'électrolyte sont mesurées par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) sur une gamme de température allant de 40 °C à 130 °C et sont reportés sur la **Figure 3-11**. Le principe et le calcul de la conductivité ionique sont présentés en **Annexe 2**.

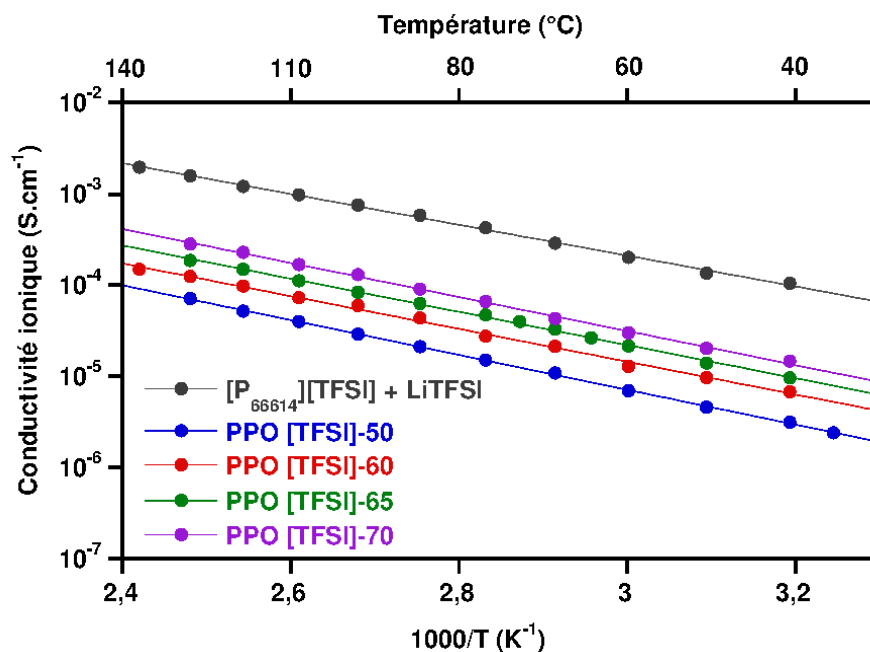


Figure 3-11 : Conductivité ionique de l'électrolyte et des gels en fonction de $1000/T$

Pour une température fixe, la conductivité ionique augmente avec la quantité d'électrolyte, avec un maximum de $0,13\text{ mS.cm}^{-1}$ à 100 °C pour un gel à 70 % en masse d'électrolyte. Les courbes de conductivité ionique sont modélisées par la loi d'Arrhenius et l'énergie d'activation issue de la modélisation est présentée dans le **Tableau 3-9**.

Tableau 3-9 : Paramètres Arrhenius obtenus pour les différents gels

Nom	Ea (J.mol ⁻¹)	R ²
[P ₆₆₆₁₄][TFSI] + LiTFSI	440	0,999
PPO [TFSI]-50	500	0,999
PPO [TFSI]-60	470	0,997
PPO [TFSI]-65	475	0,999
PPO [TFSI]-70	490	0,999

La conduction ionique dans les gels a lieu essentiellement dans la phase correspondant à l'électrolyte piégé entre les chaînes de polymères ^[11], c'est pourquoi le paramètre Ea, associé à l'énergie d'activation du processus de conduction, est constant (~ 500 J.mol⁻¹) quelle que soit la quantité d'électrolyte.

Les mesures de conductivité ionique des gels confirment que la teneur en électrolyte et la conductivité ionique sont liées. Le gel contenant le plus d'électrolyte semble le plus approprié du point de vue de la conductivité ionique pour une utilisation en batterie. Cependant, ce gel est difficilement manipulable, c'est pourquoi la suite de l'étude s'est concentrée sur l'électrolyte gélifié PPO [TFSI]-65. La température d'utilisation est fixée à 100 °C.

3.3.2. Stabilité électrochimique

La fenêtre de stabilité électrochimique du gel PPO [TFSI]-65 est déterminée par voltampérométrie cyclique (CV) à balayage linéaire en tension à 100 °C en réduction jusqu'à 0,05 V vs Li⁺/Li⁰ (**Figure 3-12a**) et en oxydation jusqu'à 4 V vs Li⁺/Li⁰ (**Figure 3-12b**). Un montage identique à celui du **paragraphe 3.1.2.6** a été réalisé. L'oxydation et la réduction sont réalisées sur 2 piles différentes.

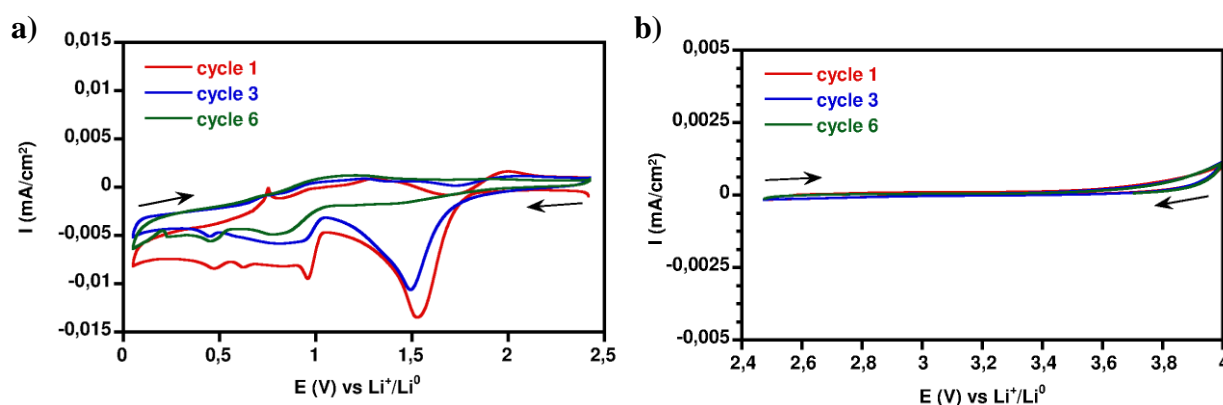


Figure 3-12 : Courbes de voltampérométrie cyclique du gel PPO [TFSI]-65 avec une vitesse de balayage de 0,05 mV/s à 100 °C en réduction (a) et en oxydation (b)

En réduction (**Figure 3-12a**), les phénomènes électrochimiques à 1,5 V et 1 V sont observables avec une intensité de courant mesurée de $-0,014 \text{ mA.cm}^{-2}$ et $0,01 \text{ mA.cm}^{-2}$ respectivement lors des premiers cycles. Ces phénomènes électrochimiques sont observés pour l'électrolyte (0,75 M LiTFSI + [P₆₆₆₁₄][TFSI]) et attribués à la formation d'une couche de passivation qui se stabilise au 6^{ème} cycle. En oxydation (**Figure 3-12b**), le courant mesuré sur la gamme de potentiel balayée est très faible ($< 2 \mu\text{A.cm}^{-2}$), donc le gel est stable électrochimiquement sur une électrode de travail en acier inoxydable jusqu'à 4 V vs Li⁺/Li⁰ et l'utilisation d'un matériau actif conventionnel des systèmes Li-ion est envisageable.

3.3.3. Interface électrolyte gélifié/Lithium

Une étude de vieillissement calendaire, c'est-à-dire sans sollicitation électrique, d'une cellule symétrique Li|PPO [TFSI]-65|Li par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) est réalisée. Les mesures électrochimiques sont réalisées en utilisant un potentiostat (VMP3-biologic) sur une gamme de fréquence allant de 1 MHz à 10 mHz en circuit ouvert avec une amplitude de 10 mV à 100 °C. Les spectres d'impédance obtenus sont présentés sur la **Figure 3-13**.

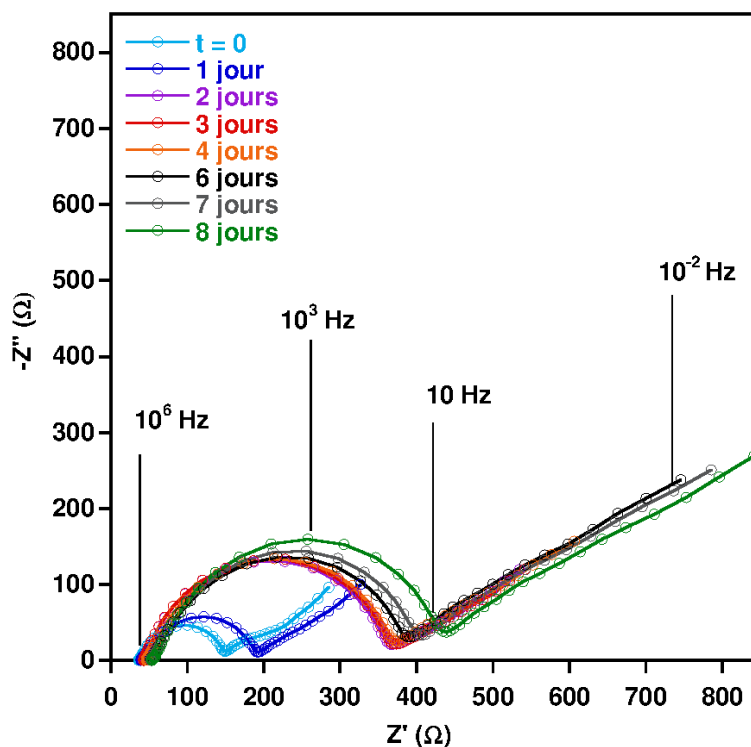


Figure 3-13 : Evolution des spectres d'impédances (représentation de Nyquist) de la cellule symétrique Li|PPO [TFSI]-65|Li en fonction du temps de vieillissement à 100 °C

Nous pouvons distinguer différents domaines en fonction de la fréquence comme ^[12] :

- i) Le domaine haute fréquence HF ($> 10^5$ Hz) associé à la résistance de l'électrolyte ;
- ii) Le domaine moyenne fréquence MF (10^5 -10 Hz) attribué à la formation de la couche de surface et/ou le transfert de charge électronique ;
- iii) Le domaine basse fréquence (10 - 10^{-2} Hz) correspondant à la diffusion des ions (diffusion de Warburg) ;

La résistance de l'électrolyte et la diffusion des ions semblent peu sensibles au vieillissement. Tandis que la résistance d'interface R_i augmente avec le temps et semble se stabiliser au bout de 2 jours. Une modélisation des domaines de fréquence allant 1 MHz à 10 Hz est réalisée à l'aide d'un circuit électrique équivalent (**Figure 3-14a**) constitué de la résistance de l'électrolyte R_{el} , de la résistance d'interface R_i en parallèle avec un CPE_i .

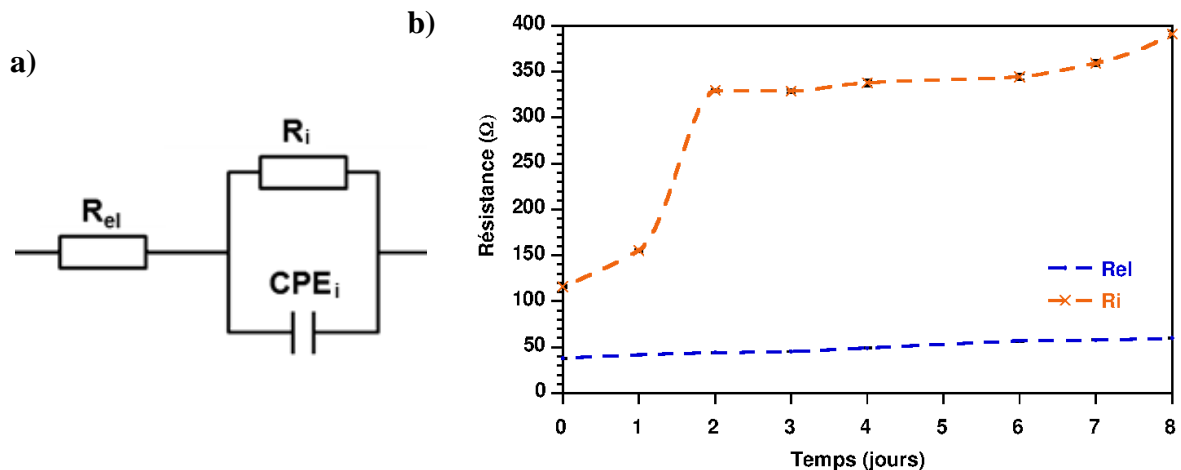


Figure 3-14: a) Modèle électrique utilisé pour la simulation des données EIS et b) Evolution de la résistance de l'électrolyte (R_{el}) et de la résistance de la couche de surface (R_i) en fonction du temps

Sur la **Figure 3-14b**, la résistance R_i est présente dès $t = 0$ et augmente légèrement après une journée et se stabilise après trois jours à environ 350 Ω . Une première couche de passivation est présente dès le départ sur le lithium métal puis une seconde couche de passivation se forme avec le temps qui peut être associée à la corrosion du lithium métal avec les impuretés présente dans l'électrolyte gélifié.

Le test de vieillissement calendaire a mis en évidence la formation d'une couche de passivation supplémentaire sur le lithium métal. Ce phénomène est à prendre en compte lors du cyclage de la batterie.

3.3.4. Application en batterie

3.3.4.1. Choix des électrodes

La connaissance de la fenêtre de stabilité électrochimique du PPO [TFSI]-65 permet de définir la nature des électrodes utilisables. Le potentiel de fonctionnement électrochimique des électrodes doit être compris dans la zone de stabilité de l'électrolyte.

Afin de déterminer les matériaux d'électrodes utilisables dans un accumulateur, la fenêtre de stabilité de l'électrolyte gélifié est ajoutée sur la **Figure 3-15**.

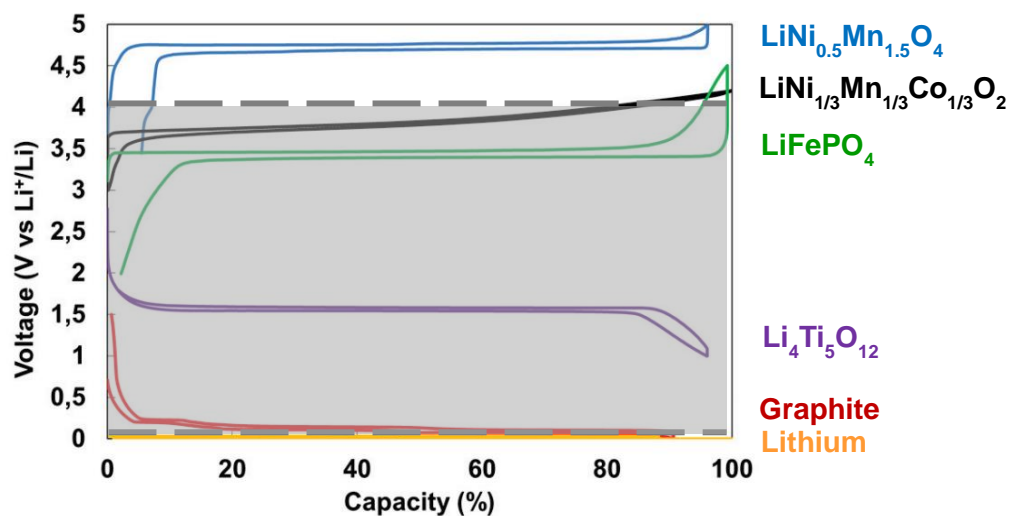


Figure 3-15 : Profil de charge/décharge de différents matériaux d'électrodes pour batteries Lithium et la fenêtre de stabilité électrochimique du gel PPO [TFSI]-65 ^[13]

Il est donc possible d'utiliser des matériaux d'électrode positive ayant un potentiel de fonctionnement inférieur à 4 V vs Li^+/Li^0 , comme le LFP qui présente un potentiel de 3,45 V vs Li^+/Li^0 sur son plateau (borne de cyclage : 2 V et 4,5 V). Le LFP, classiquement utilisé dans le domaine des batteries, est un matériau d'insertion/désinsertion de lithium impliquant l'échange d'un ion lithium :



Sa capacité théorique est de 170 mAh.g^{-1} . L'inconvénient de ce matériau est sa faible conductivité électronique.

Concernant le matériau d'électrode négative, le choix du lithium métal est fait tout en sachant que des réactions parasites liées à la dégradation de l'électrolyte peuvent avoir lieu lors des premiers cycles. Ainsi une tension de cellule de 3,45 V vs Li^+/Li^0 est envisageable ce qui est intéressant pour la sécurité des batteries.

3.3.4.2. Mise en œuvre des électrodes

La mise en œuvre des électrodes et l'assemblage de ces dernières avec les électrolytes gélifiés sont des étapes cruciales. En effet, cette étape requiert d'avoir :

- i) un électrolyte de faible épaisseur (idéalement de l'ordre de 20 μm) afin de minimiser la résistance interne de la cellule ;
- ii) une bonne interface électrode/électrolyte afin de diminuer la résistance de contact et de permettre un bon transfert de charge ;

Plusieurs voies sont envisageables afin de mettre au point ces électrolytes. La mise au point de gels avec une épaisseur inférieure à 100 μm est délicate car ils sont alors difficilement manipulables. Une méthode par coulée du gel avant cuisson directement sur l'électrode a été proposée par D. Sotta ^[9] mais cette technique mène à des dépôts de l'ordre de 400 μm . Elle demande donc une maîtrise de paramètres tels que la viscosité du mélange, l'aspect de surface pour réellement contrôler l'épaisseur du dépôt. Cette technique n'est donc pas envisageable puisque les membranes sont trop épaisses.

Nous avons choisi de mettre en œuvre les électrolytes gélifiés sur un substrat PET, ce qui permet d'atteindre des épaisseurs d'environ 100 μm . Les électrolytes gélifiés sont ensuite mis en contact avec les électrodes.

L'électrode positive est constituée de trois éléments qui sont la matière active, l'additif percolant électronique et le liant d'électrode. L'électrode est déposée sur un substrat qui est le collecteur de courant en aluminium. La matière active correspond au matériau capable d'insérer réversiblement des ions lithium dans sa structure, et définit les performances de l'accumulateur. Le percolant électronique est du noir de carbone qui assure la percolation électronique entre les grains de matière active et le collecteur de courant, de manière à assurer une bonne conductivité électronique dans toute l'épaisseur de l'électrode. Enfin, l'électrolyte gélifié sert de liant d'électrode.

Cette démarche permet, ultérieurement lors de l'assemblage de la batterie, de compatibiliser chimiquement et électrochimiquement les électrodes et l'électrolyte, et faciliter ainsi le transfert du lithium à l'interface électrode/électrolyte ^[14, 15]. Dans notre cas, le liant est composé d'électrolyte gélifié PPO [TFSI]-65.

La formulation de l'électrode est fixée par rapport aux formulations qui ont pu être testées sur les systèmes gélifiés. Le **Tableau 3-10** présente la composition de l'électrode de LFP qui a

été mise au point et testée électrochimiquement. La préparation de électrode est détaillée en **Annexe 1**.

Tableau 3-10 : Composition de l'électrode gélifiée LiFePO_4

	Matière active	Percolant électronique	Liant d'électrode
Constituants	LiFePO_4	Noir de carbone (Csp)	GPE PPO [TFSI]
Composition (% en masse)	45	5	50

3.3.4.3. Performances électrochimiques d'un système complet gélifié

Le cyclage galvanostatique permet de caractériser l'insertion/désinsertion du lithium dans les électrodes. Un courant constant est appliqué à la pile bouton pour réaliser des cycles de charge/décharge. La pile bouton est constitué de l'électrode LFP, de l'électrolyte gélifié PPO [TFSI] 65 et d'une électrode de lithium. La masse de matière active contenue dans l'électrode permet d'estimer la capacité théorique de la cellule et de fixer le courant. Ainsi, différents régimes peuvent être appliqués. La **Figure 3-16** présente le cyclage d'une batterie Li|LFP à régime lent (C/100 et C/50) et à régime plus élevé (C/20).

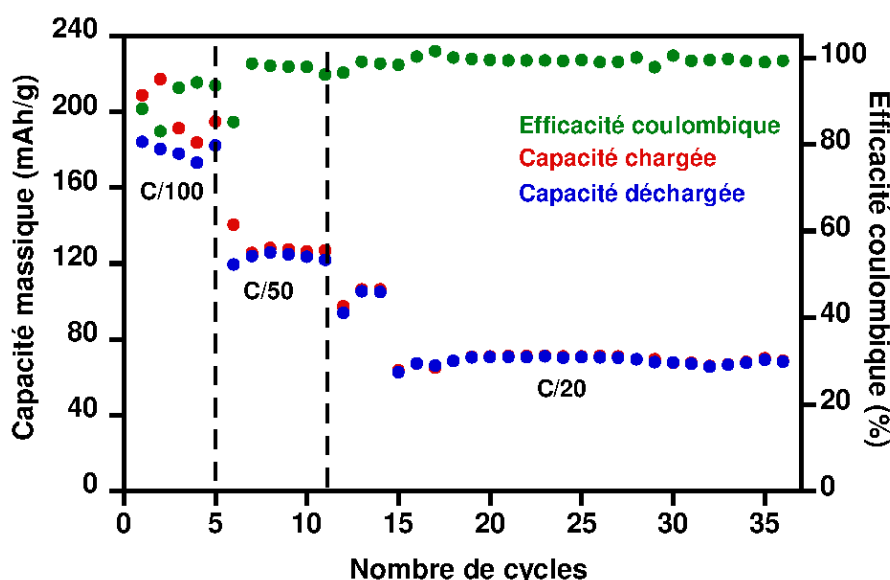


Figure 3-16 : Cyclage d'une batterie Li|LFP avec un électrolyte gélifié (PPO [TFSI]-65) à différents régimes : C/100, C/50 et C/20 à 100 °C

Comme attendu, des réactions parasites lors du premier cycle à un régime lent de C/100 sont observées. La capacité chargée de l'ordre de 210 mAh.g^{-1} est supérieure à la capacité déchargée de l'ordre de 180 mAh.g^{-1} , ce qui est toujours supérieure à la capacité massique

théorique du LFP (170 mAh.g^{-1}). La consommation de courant supplémentaire en charge est associée à la dégradation de l'électrolyte gélifié et se traduit par une efficacité coulombique inférieure à 100 %. Lorsque le régime est augmenté à C/50 puis à C/20, la capacité chargée et déchargée est alors très proche, ce qui se traduit par une efficacité coulombique améliorée, mais la capacité restituée diminue à environ 120 mAh.g^{-1} puis à 70 mAh.g^{-1} . Cette diminution peut être corrélée à la faible conductivité ionique de l'électrolyte gélifié PPO [TFSI]-65 qui engendre une résistance ohmique supplémentaire et des gradients de concentration au sein même de l'électrolyte. Le transfert de charge est donc potentiellement de plus en plus difficile aux électrodes et la polarisation du système complet augmente. Toutefois, une bonne stabilité en cyclage est observée au régime de C/20 c'est-à-dire sur plus de 20 cycles avec une capacité massique de l'ordre de 70 mAh.g^{-1} .

Les profils de charge/décharge en fonction du régime C/100, C/50 et C/20 sont superposés sur la **Figure 3-17**.

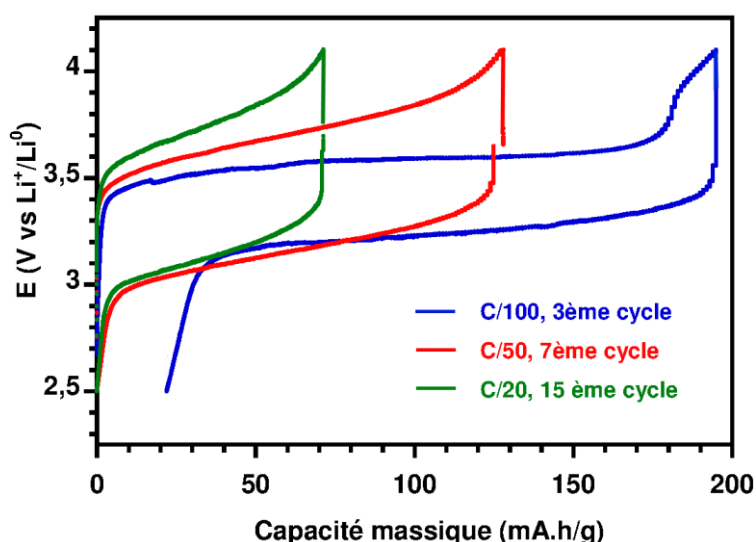


Figure 3-17: Comparaison des cycles de charge/décharge de la batterie Li/LFP en fonction du régime à $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$

La courbe de charge/décharge à C/100 (trait bleu) présente des plateaux de potentiel qui sont caractéristiques des réactions mises en jeu au cours de l'insertion/désinsertion du lithium dans un matériau de type LFP (système biphasique $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$). Les plateaux de charge et de décharge sont différents des valeurs attendues pour le LFP de $\sim 3,45 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}^0$ ce qui est dû à la polarisation ^[16]. Cependant, la fin de la décharge à C/100 est marquée par une capacité irréversible d'environ 20 mAh.g^{-1} , qui peut être associée à des réactions parasites et à la formation d'une couche de passivation notamment en fin de charge. Une augmentation de la

polarisation est observée avec l'augmentation du régime ainsi que l'inclinaison des plateaux de potentiel qui peut être attribuée au gradient de concentration entre les électrodes.

Plusieurs phénomènes peuvent être responsables de la polarisation de la cellule comme :

- i) L'épaisseur de l'électrolyte (inférieur à 50 μm) ;
- ii) Une mauvaise percolation électronique au sein de l'électrode ;
- iii) La résistance de contact électrode/électrolyte ;
- iv) Une mauvaise interface entre le collecteur de courant et l'électrode ;
- v) La formation d'une couche de passivation sur l'électrode de lithium métal ;

Afin de comprendre les raisons d'une telle polarisation, une étude *operando* par spectroscopie d'impédance électrochimique permettrait de découpler les différents phénomènes électrochimiques et de suivre leur évolution lors du cyclage. De plus, la formulation de l'électrolyte nécessite une réelle optimisation.

3.4. Conclusions

En conclusion, un nouveau gel à base d'un réseau époxy/amine (PPO-D2000) a été développé contenant 65 % en masse d'électrolyte (0,75 M de LiTFSI + [P₆₆₆₁₄][TFSI]) dont les propriétés électrochimiques ont été caractérisées. L'effet catalytique de l'électrolyte sur la polymérisation du réseau a été confirmé par un suivi proche infrarouge (NIR). Les gels ont montré une excellente stabilité thermique (> 300 °C) ce qui est satisfaisant pour une utilisation en tant qu'électrolyte pour batterie lithium. Les propriétés de conduction des gels ont été mesurées et un point de fonctionnement acceptable a été trouvé avec une conductivité ionique de 0,13 mS.cm⁻¹ à 100 °C.

Le gel présentant une fenêtre de stabilité électrochimique supérieure à 4 V a été testé dans une cellule Li|LFP à 100 °C. Les essais de cyclage galvanostatique ont montré qu'il était possible de faire cycliser une pile Li|LFP. Des régimes de courant très lents sont alors nécessaires pour obtenir la totalité de la capacité massique théorique du matériau. Des réactions parasites et une polarisation élevée ont cependant été identifiées en fin de charge. Toutefois, une bonne stabilité en cyclage a été obtenue ce qui signifie une bonne stabilité de l'électrolyte gélifié face au lithium métal après formation de la SEI. Ainsi, une preuve de concept a été effectuée. L'optimisation du fonctionnement et la compréhension des différents phénomènes mis en jeu aux interfaces méritent une étude plus approfondie.

Références

- [1] K. Xu, *Chemical Reviews*, 2004, **104**, 4303
DOI: 10.1021/cr030203g
- [2] L. J. Krause, W. Lamanna, J. Summerfield, M. Engle, G. Korba, R. Loch, R. Atanasoski, *Journal of Power Sources*, 1997, **68**, 320
DOI: 10.1016/S0378-7753(97)02517-2
- [3] B. Ravdel, K. M. Abraham, R. Gitzendanner, and C. Marsh, *Proceedings of the 200th meeting of the ECS, San Francisco, 2–7 September, meeting abstracts*, p. 97, 2001
- [4] C. Pozo-Gonzalo, P. C. Howlett, J. L. Hodgson, L. A. Madsen, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, **16**, 25062
DOI: 10.1039/C4CP04101A
- [5] W. Gorecki, C. Roux, M. Clémancey, M. Armand, and E. Belorizky, *Chemphyschem*, 2002, **3**, 620
DOI: 10.1002/1439-7641(20020715)3:7<620::AID-CPHC620>3.0.CO;2-U
- [6] K. Hayamizu, Y. Aihara, and W. S. Price, *The Journal of Chemical Physics*, 2000, **113**, 4785
DOI: 10.1063/1.1288801
- [7] M. Watanabe, S. Nagano, K. Sanui, N. Ogata, *Solid State Ionics*, 1988, **28–30**, 911
DOI: 10.1016/0167-2738(88)90303-7
- [8] S. Zugmann, M. Fleischmann, M. Amereller, R. M. Gschwind, H. D. Wiemhöfer, H. J. Gores, *Electrochimica Acta*, 2011, **56**, 3926
DOI: 10.1016/j.electacta.2011.02.025
- [9] D. Sotta, *Liquides ioniques gélifiées pour les batteries Lithium-ion*, Thèse de doctorat, Université de Picardie Jules Verne, 2011
- [10] J. Cossy, V. Bellosta, C. Hamoir, and J.-R. Desmurs, *Tetrahedron Letters*, 2002, **43**, 7083 DOI: 10.1016/S0040-4039(02)01533-2
- [11] S. Passerini, M. Montanino, G. B. Appetecchi, *Lithium Polymer Batteries Based on Ionic Liquids*, in *Polymers for Energy Storage and Conversion*. 2013, John Wiley & Sons, Inc. .
- [12] R. Bouchet, S. Lascaud, M. Rosso, *Journal of The Electrochemical Society*, 2003, **150**, A1385
DOI: 10.1149/1.1609997
- [13] L. Chancelier, *Développement de solutions innovantes d'électrolytes pour sécuriser les accumulateurs lithium-ion*, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, 2014
- [14] J.-H. Shin, W. A. Henderson, S. Passerini, *Journal of The Electrochemical Society*, 2005, **152**, A978
DOI: 10.1149/1.1890701
- [15] G.-T. Kim, G. B. Appetecchi, F. Alessandrini, and S. Passerini, *Journal of Power Sources*, 2007, **171**, 861 .
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.07.020
- [16] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *Journal of The Electrochemical Society*, 1997, **144**, 1188
DOI: 10.1149/1.1837571



Conclusions de la partie A

Dans un contexte de sécurisation des systèmes Li-ion et de ce problème principal qu'est l'électrolyte, la première partie de ce travail s'est orientée sur l'incorporation de LIs non volatils dans un polymère hôte pour la mise en œuvre d'électrolytes gélifiés. Les polymères hôtes sélectionnés sont des polymères époxy/amine tridimensionnels présentant une excellente stabilité thermique. Plusieurs paramètres clés sont alors nécessaires pour développer un électrolyte gélifié performant tels qu'une bonne compatibilité entre le LI et le polymère et une bonne tenue mécanique. Les LIs phosphonium, encore peu décrits dans la littérature, ont été sélectionnés pour leur stabilité électrochimique intéressante permettant d'envisager l'utilisation de lithium métal en tant qu'électrode négative.

Dans un premier temps, l'étude de l'influence des LIs phosphonium sur la polymérisation du réseau époxy-amine a permis de mettre en évidence que la basicité du LI amorce et catalyse la polymérisation anionique de la DGEBA au détriment de la réaction époxy-amine. Le réseau DGEBA-D2000 a montré une bonne compatibilité avec le LI [P₆₆₆₁₄][TMP] et une optimisation de la formulation des gels a permis d'intégrer jusque 70 % en masse de LI dans un réseau en sous stœchiométrie d'amine.

L'étude des propriétés des gels ont montré que l'ajout modéré de LI [P₆₆₆₁₄][TMP] dans le réseau a un impact sur les propriétés mécaniques, notamment une amélioration de la flexibilité. Cependant, l'incorporation d'une quantité trop importante de LI diminue considérablement les propriétés mécaniques des gels qui deviennent difficilement manipulables. En contrepartie, une quantité élevée d'électrolyte est indispensable pour augmenter la conductivité ionique. Un compromis a donc été trouvé. Les gels formulés présentent une excellente stabilité thermique avec des températures de dégradation supérieure à 300 °C, ce qui est particulièrement intéressant pour améliorer la sécurité des batteries en dysfonctionnement.

L'étude des propriétés de conduction des gels, a permis de fixer une température minimale d'utilisation des gels à 130 °C afin d'assurer la mobilité des ions lithium. Une conductivité ionique relativement faible de l'ordre de 10^{-2} mS.cm⁻¹ à 130 °C a été mesurée. Les tests électrochimiques ont révélé une incompatibilité des gels dans une batterie lithium. Cette observation a été essentiellement attribuée à l'instabilité de l'anion phosphinate en oxydation.

Le cation phosphonium ayant montré une bonne stabilité vis-à-vis du lithium métal, nous avons continué l'étude par la gélification d'un électrolyte présentant des propriétés de conduction et électrochimiques satisfaisantes : [P₆₆₆₁₄] [TFSI] + LiTFSI. Sachant que ce LI

présentait des problèmes de compatibilité avec la matrice initiale, nous avons mis au point une autre formulation de polymère époxy/amine, avec une T_g inférieure, présentant une excellente affinité avec le LI. (70 % en masse d'électrolyte).

Nous avons montré que la présence de l'électrolyte catalyse la réaction époxy-amine. La caractérisation physico-chimique des gels formulés a été détaillée en vue de leur utilisation en tant qu'électrolyte pour batterie lithium. Des membranes gélifiées d'épaisseur de l'ordre de 100 μm , ont présenté une conductivité ionique de 0,13 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 100 °C et une fenêtre électrochimique de 4 V, nous a permis d'effectuer des tests électrochimiques Li|LFP.

La mise en œuvre et l'assemblage d'une batterie gélifiée ont été réalisés en atmosphère anhydre. L'utilisation de régime lent permet de récupérer une capacité réversible proche de la théorie avec une stabilité en cyclage sur 30 cycles. Cependant, les résultats galvanostatiques ont mis en évidence une polarisation élevée entre les électrodes qui peut être en partie liée à la faible mobilité du Li^+ dans le système gélifié et à l'épaisseur de la membrane.

Les perspectives de ces travaux sont multiples pour améliorer les performances. Il est possible de modifier les composants de l'électrolyte gélifié, la formulation et la mise en œuvre du système gélifié. Afin de diminuer le phénomène de polarisation, il semble crucial d'en identifier la source par une analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique *in operando* d'un prototype.

Afin d'améliorer la conductivité ionique et le nombre de transport d'ions lithium, l'utilisation de LI présentant un cation phosphonium avec des chaînes alkyles plus courtes semble être prometteur. L'utilisation d'anion permettant une meilleure dissociation du lithium comme l'anion FSI est aussi à considérer.

Les propriétés mécaniques étant influencées par l'ajout d'électrolyte. Il serait intéressant de modifier la nature des précurseurs époxy-amine afin d'améliorer la mécanique des électrolytes gélifiés et de limiter la croissance de dendrite. Cependant, une modification de la nature des précurseurs peut avoir un impact sur la compatibilité entre le LI et le polymère.

Enfin, une étude sur la formulation des électrodes, en modifiant la teneur en gel et la nature et la quantité de conducteurs électroniques ainsi que les conditions de mélange, devrait permettre d'améliorer considérablement les performances électrochimiques. De plus, la technique d'assemblage électrode/électrolyte est un point à améliorer afin de s'assurer d'une bonne surface de contact.



Partie B

Electrolytes polymères

Partie B : Electrolytes polymères

Chapitre 4 : Etude bibliographique

4.1. Historique des électrolytes polymères	136
4.2. Mécanisme de transport ionique.....	139
4.2.1. <i>Dans les électrolytes liquides organiques</i>	139
4.2.2. <i>Dans les électrolytes solides inorganiques</i>	140
4.2.3. <i>Dans les électrolytes polymères</i>	140
4.3. Développement des électrolytes polymères	142
4.3.1. <i>A base de POE</i>	142
4.3.2. <i>A base de copolymères à bloc</i>	143
4.3.3. <i>A base de polyélectrolytes</i>	148
4.3.3.1. <i>Les polymères liquides ioniques</i>	148
4.3.3.2. <i>Les « Single-ion polymer electrolyte »</i>	152
4.4. Conclusions	155

Chapitre 5 : Synthèse et caractérisations de l'ANLi-BDGE

5.1. Choix du système	160
5.1.1. <i>Choix du design</i>	160
5.1.2. <i>Design de la structure moléculaire</i>	160
5.1.3. <i>Stratégie de synthèse du composé</i>	161
5.2. Synthèse et caractérisations de l'ANLi.....	163
5.2.1. <i>Description de la synthèse</i>	163
5.2.2. <i>Caractérisations de l'ANLi</i>	163
5.2.2.1. <i>Résonance magnétique nucléaire</i>	163
5.2.2.2. <i>Spectroscopie infrarouge</i>	164
5.2.2.3. <i>Analyse thermogravimétrique</i>	166
5.2.2.4. <i>Diffraction des rayons X</i>	167
5.3. Synthèse du composé anionique : ANLi-BDGE	170
5.3.1. <i>Protocole de synthèse</i>	171
5.3.2. <i>Suivi réactionnel</i>	171
5.3.2.1. <i>Par spectroscopie infrarouge</i>	171

5.3.2.2.	<i>Par résonance magnétique nucléaire</i>	172
5.3.3.	<i>Caractérisations chimiques de l'ANLi-BDGE</i>	174
5.3.3.1.	<i>Résonance magnétique nucléaire</i>	174
5.3.3.2.	<i>Spectroscopie infrarouge</i>	177
5.4.	<i>Caractérisations de l'ANLi-BDGE</i>	178
5.4.1.	<i>Analyse thermique</i>	178
5.4.2.	<i>Analyse rhéologique</i>	179
5.4.3.	<i>Analyse thermomicroscopique</i>	180
5.4.4.	<i>Analyse Structurale</i>	182
5.4.4.1.	<i>Entre q entre 0,1 et 2,5 Å⁻¹</i>	182
5.4.4.2.	<i>Entre q entre 0,02 et 0,25 Å⁻¹</i>	183
5.5.	<i>Proposition de modèle d'organisation structurale</i>	184
5.6.	<i>Propriétés de transport ionique de l'ANLi-BDGE</i>	186
5.6.1.	<i>Spectres d'impédances</i>	186
5.6.2.	<i>Conductivité ionique</i>	189
5.7.	<i>Tests électrochimiques de l'ANLi-BDGE</i>	190
5.7.1.	<i>Chronopotentiométrie</i>	190
5.7.2.	<i>Cyclage galvanostatique</i>	191
5.8.	<i>Conclusions</i>	191

Chapitre 6 : Synthèse et caractérisations de l'ANLi-PDMSDGE

6.1.	<i>Synthèse du composé anionique : ANLi-PDMSDGE</i>	195
6.1.1.	<i>Protocole</i>	195
6.1.2.	<i>Suivi réactionnel</i>	196
6.1.3.	<i>Caractérisations chimiques de l'ANLi-PDMSDGE</i>	196
6.1.3.1.	<i>Résonance magnétique nucléaire</i>	197
6.1.3.2.	<i>Spectroscopie infrarouge</i>	199
6.2.	<i>Caractérisations de l'ANLi-PDMSDGE</i>	200
6.2.1.	<i>Analyse thermique</i>	200
6.2.2.	<i>Analyse thermomicroscopique</i>	201
6.2.3.	<i>Analyse structurale</i>	203
6.2.3.1.	<i>Entre 0,1 et 2,5 Å⁻¹</i>	203

6.2.3.2. <i>Entre 0,02 et 0,25 Å⁻¹</i>	204
6.3. Proposition de modèle d'organisation structurale	207
6.4. Propriétés de transport ionique de l'ANLi-PDMSDGE	209
6.4.1. <i>Spectres d'impédances</i>	209
6.4.2. <i>Conductivité ionique</i>	212
6.5. Conclusions	213
6.6. Perspectives	214
<u>Conclusions de la partie B</u>	218

Chapitre 4

Etude bibliographique

Historiquement, les électrolytes polymères ont initialement été proposés comme une alternative aux électrolytes liquides conventionnels qui posent des problèmes de sécurité [1, 2]. En effet, les batteries lithium métal souffrent de deux principaux problèmes :

i) La forte électronégativité de l'anode en lithium métal provoque une réaction de dégradation avec l'électrolyte ayant pour conséquence la *formation d'une couche de passivation* (SEI) à la surface du métal. Cette couche de passivation a un impact direct sur les performances de la batterie en augmentant la résistance interne.

ii) Lors de l'étape de charge, le lithium ne se dépose alors plus uniformément ce qui conduit à la *formation de dendrites* pouvant provoquer un court-circuit (**Figure 4-1**). L'échauffement local dû à un court-circuit peut engendrer un emballement thermique et provoquer une explosion. Alors, une des alternatives proposées pour surmonter ces limitations est l'utilisation d'un électrolyte polymère [3].

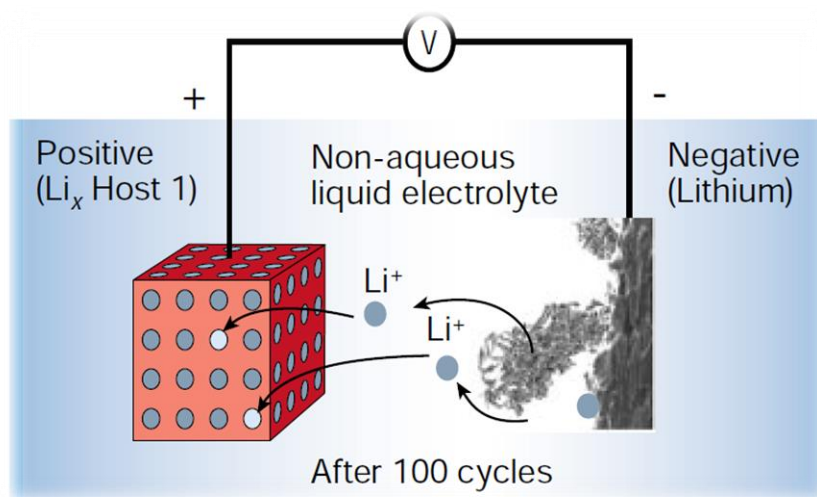


Figure 4-1 : Représentation d'une batterie lithium métal après 100 cycles avec une image MEB de la croissance de dendrite sur la surface du lithium [4]

4.1. Historique des électrolytes polymères

La **Figure 4-2** présente l'historique des différentes approches suivies pour développer des électrolytes polymères.

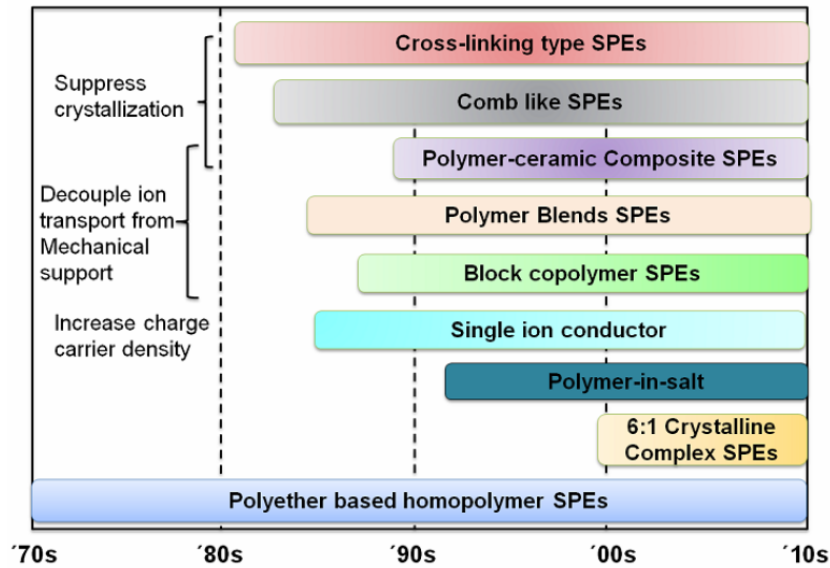


Figure 4-2 : Résumé du développement des électrolytes polymères (SPE) durant les 40 dernières années ^[5]

Dans les années 1970, l'utilisation d'un complexe oxyde de polyéthylène semicristallin et de sels de lithium (POE-LiX) a été proposée par Armand *et al.* ^[3]. Ce complexe permet la conduction d'ions lithium et limite la croissance de dendrite. Cette approche permet d'avoir une configuration tout solide plus sûre avec un électrolyte ayant de bonnes propriétés thermiques et mécaniques.

De nombreuses études se sont intéressées à la compréhension du mécanisme de transport des ions lithium dans ce polymère et ont établi une corrélation structure/propriété entre la morphologie du complexe et la conductivité ionique. Plusieurs hypothèses ont été proposées. C'est en 1980 qu'il a été démontré que le transport ionique avait lieu dans la phase amorphe du POE ^[6,7]. C'est pourquoi de nombreux efforts ont été consentis pour diminuer la cristallinité du POE et d'augmenter la conductivité ionique au-delà de son niveau : $10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante ^[8]. Pour cela, plusieurs stratégies ont été mises en place pour modifier la structure du polymère comme l'utilisation de polymères ramifiés avec de courte chaîne POE (type peigne) ou des polymères réticulés ou encore des mélanges de polymères ^[9-12]

Toutefois, la réduction de la phase cristalline du POE conduit à une dégradation des propriétés mécaniques du matériau final. Dans le but de maintenir des propriétés mécaniques élevées tout en assurant un bon transport ionique, plusieurs voies ont été explorées telles que les mélanges de polymère, les copolymères à bloc ou encore les composites ^[10-16].

Depuis les années 2000, une approche différente consiste à utiliser des polyelectrolytes comme les polymères liquides ioniques (PILs) et les électrolytes polymères « single-ion » [17]. Les PILs offrent de nombreuses possibilités en fonction de la charge portant la fonction polymérisable (**Schéma 4-1**). Aussi, il est possible d'obtenir des polycations ou polyanions qui nécessitent l'ajout de sel de lithium pour augmenter le nombre de transport d'ions lithium.

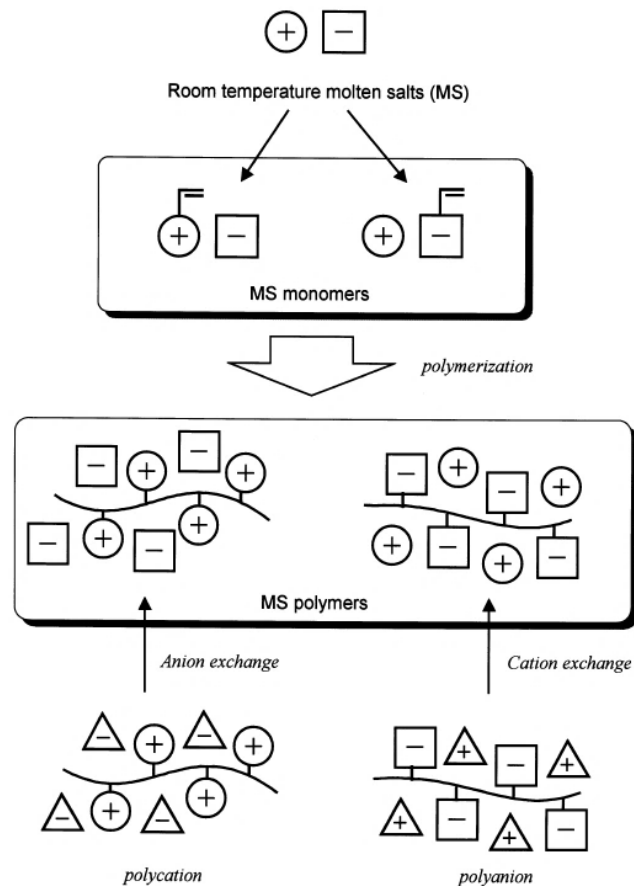


Schéma 4-1 : Représentation des structures PILs obtenues à partir d'un anion polymérisable ou d'un cation polymérisable [17]

L'utilisation de cristaux liquides ioniques, c'est-à-dire de LIs mésomorphes, a été proposée par Kato et al. [18] afin d'obtenir des domaines conducteurs ioniques avec une mobilité des ions proche de celles des électrolytes liquides. Pour obtenir un électrolyte non volatil, la réticulation de cristaux liquides ioniques permet de garder les domaines conducteurs ioniques, en améliorant les propriétés mécaniques.

Les « Single ion polymer electrolyte » sont une autre famille de polyelectrolyte. Le groupement ionique est alors lié de manière covalente au squelette macromoléculaire. Cette voie est particulièrement intéressante dans le cas où le polymère est anionique car la charge mobile est le lithium ce qui permet d'atteindre un nombre de transport théorique proche de l'unité. Ce paramètre est important pour améliorer les performances des batteries [19].

Récemment, une nouvelle théorie du transport ionique dans les complexes cristallins P(EO)₆-LiX a été proposée par Scrosati et *al.* Ils ont établi que le transport ionique des ions lithium n'avait pas lieu grâce au mouvement des chaînes de polymère. [20-22]

Après avoir détaillé les différents mécanismes de transport ionique existant, des exemples concernant le développement d'électrolytes polymères seront discutés.

4.2. Mécanisme de transport ionique

Il existe différents mécanismes de transport ionique selon la nature de l'électrolyte, liquide organique, solide inorganique ou polymère

4.2.1. Dans les électrolytes liquides organiques

Dans les électrolytes liquides organiques, le sel de lithium est dissous dans un solvant (carbonates) et les ions forment des complexes avec le solvant. La constante diélectrique élevée du solvant augmente la dissociation du sel. Ce sont les complexes formés qui se déplacent par migration lors de l'application d'une différence de potentiel entre les deux électrodes de la batterie (**Schéma 4-2**). Le transport des ions lithium est étroitement lié à la viscosité et au pouvoir de solvation du solvant. Il est défini par le nombre de transport des ions lithium (t_{Li^+}). Si la valeur de t_{Li^+} est faible, un gradient de concentration aura tendance à s'établir à l'interface de l'électrode limitant les performances de la batterie.

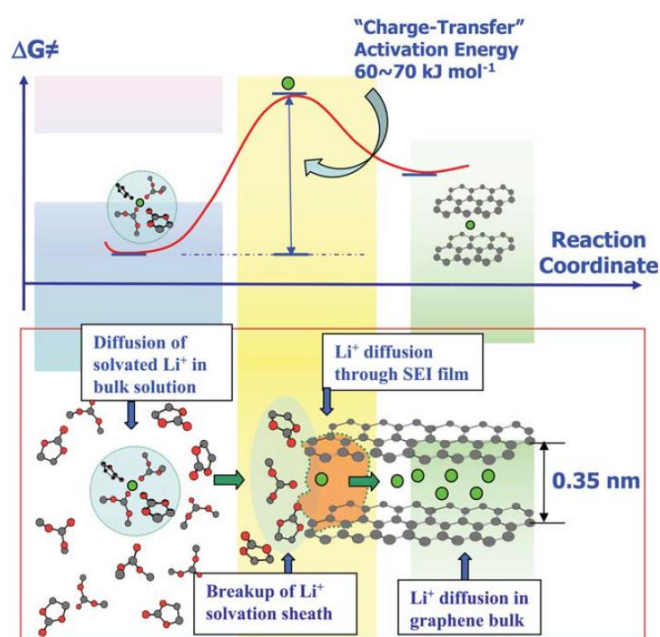


Schéma 4-2 : Mécanisme de transport et intercalation du lithium dans une batterie Li-ion à base d'électrolyte liquide à l'interface électrode/électrolyte [23]

4.2.2. Dans les électrolytes solides inorganiques

Dans les électrolytes solides inorganiques, comme les conducteurs superioniques de lithium [24, 25], présentent une diffusion ionique élevée dans le réseau structural à des températures inférieures à la fusion. Le mécanisme de conduction ionique rapide dans le solide est relativement inhabituel. Un nouvel électrolyte, $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, constitué de canaux de conduction d'ions Li^+ (**Figure 4-3a**) présente une conductivité ionique de 10^{-2} S/cm à 27 °C. Les chaînes d'octaèdres LiS_6 et de tétraèdres $(\text{Ge}/\text{P})\text{S}_4$ sont connectées par l'intermédiaire de tétraèdres PS_4 . La diffusion des neutrons ont permis de montrer que la conduction des ions lithium est anisotrope le long des canaux de la structure cristalline (**Figure 4-3c**).

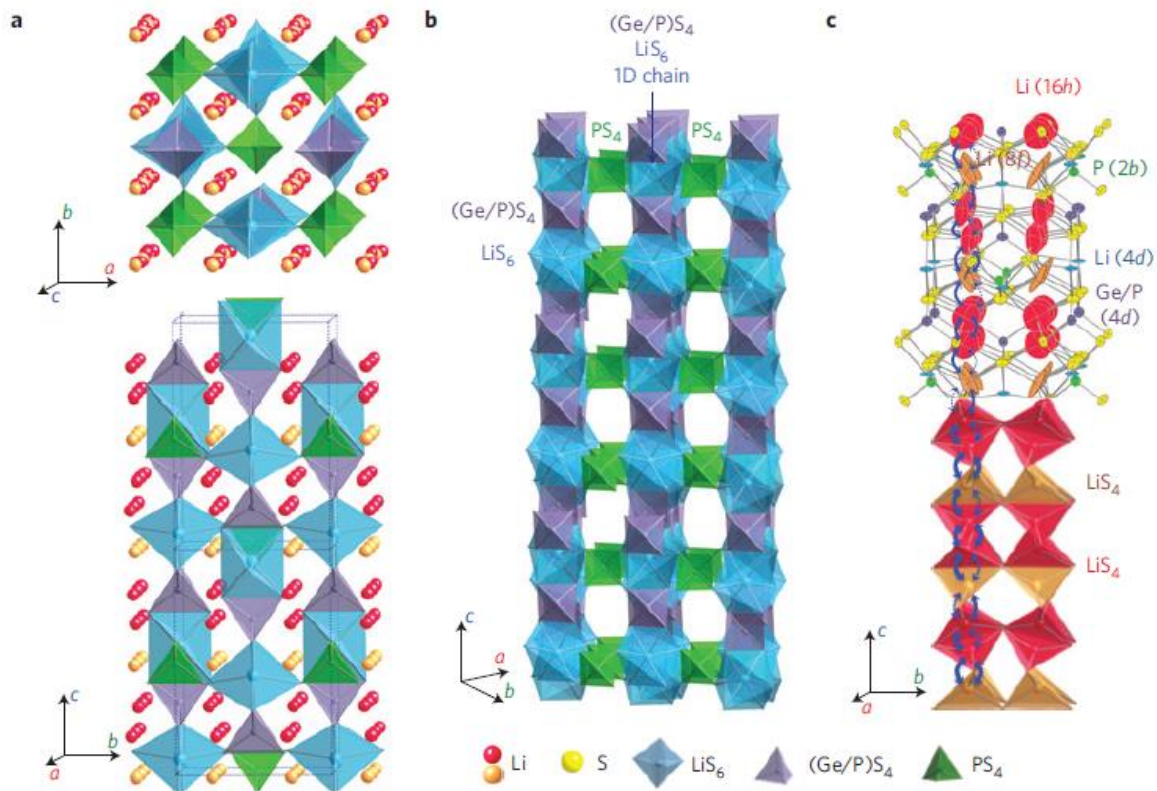


Figure 4-3 : Structure cristalline de $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ avec a) selon l'axe de conduction ionique des ions lithium, b) selon l'axe 1D des chaînes formées d'octaèdres LiS_6 et de tétraèdres $(\text{Ge}_{0,5}\text{P}_{0,5})\text{S}_4$ et c) les canaux de conduction des ions lithium [24]

4.2.3. Dans les électrolytes polymères

Dans les électrolytes polymères à base POE, la mobilité du lithium dans la phase amorphe est assurée par le mouvement local de plusieurs segments de la chaîne polymère par un processus d'association/dissociation des ions lithium (**Schéma 4-3**).

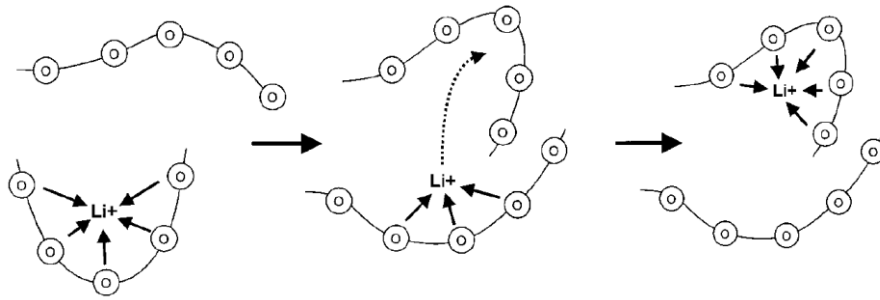


Schéma 4-3: Mécanisme de transport d'ions lithium dans une batterie Li-ion à base d'électrolyte polymère POE-LiX^[10]

Le POE agit comme le solvant de sel de lithium au même titre que les solvants organiques. La conductivité ionique est alors dépendante de la transition vitreuse du polymère (T_g), température à laquelle les chaînes polymères sont en mouvements. L'évolution de la conductivité ionique en fonction de la température est alors modélisée par la loi de Vogel-Tamman-Fulcher^[1] qui prend en compte la T_g du polymère. Dans ce cas, le transport est dit assisté^[26].

C'est pourquoi le POE dont la T_g est comprise entre $-50\text{ }^\circ\text{C}$ et $-57\text{ }^\circ\text{C}$, a suscité un intérêt majeur en tant que solvant dans le développement d'électrolyte polymère. La présence de la phase cristalline importante nécessite cependant d'utiliser les électrolytes de type POE à des températures supérieures à leur température de fusion.

Ainsi les solvants polymères doivent suivre plusieurs critères tels que :

- i) Une constante diélectrique élevée ;
- ii) Un caractère donneur d'électrons apporté par la présence de groupements polaires sur le squelette polymère ;
- iii) Une distance minimale entre chaque centre de coordination ;
- iv) Un squelette polymère flexible avec un faible encombrement stérique ;

Bruce et *al.* ont montré que les électrolytes polymères de type $\text{POE}_6\text{LiXF}_6$ présentent un mécanisme de conduction dans la phase cristalline^[19-21]. Le mécanisme de conduction d'ions lithium a lieu dans ce cas le long d'une enveloppe hélicoïdale formée par le squelette macromoléculaire (**Schéma 4-4**). Cette conformation de la chaîne du polymère est celle correspondant à un équilibre d'énergie minimale. Les ions lithium se déplacent par solvation/désolvation des atomes oxygènes. Ce processus suit une loi d'Arrhenius.

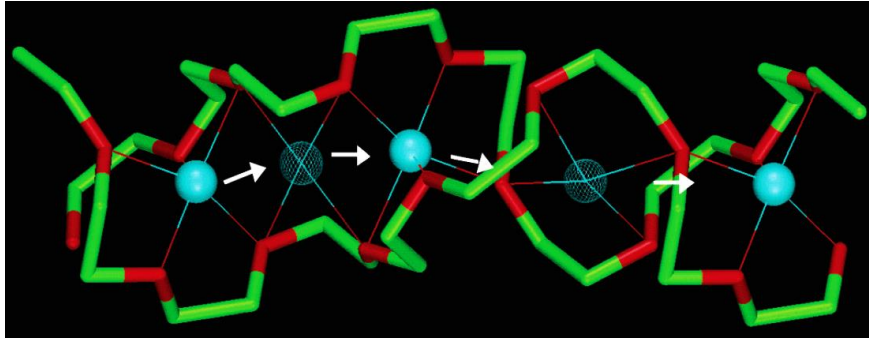


Schéma 4-4 : Canal de diffusion des cations Li^+ dans le polymère $\text{POE}_6 : \text{LiPF}_6$ ^[20]

4.3. Développement des électrolytes polymères

Jusqu'à ce jour la recherche académique s'est concentrée sur le développement d'électrolyte polymère ayant pour objectif d'atteindre une conductivité ionique d'au moins $0,1 \text{ mS.cm}^{-1}$ à température ambiante et un module d'Young suffisamment élevée pour éviter la croissance de dendrite ^[27]. A ces fins, les stratégies choisies sont les suivantes :

- i) La décorrélation de la structure (propriétés mécaniques) vis à vis du transport ionique ;
- ii) L'optimisation de la percolation ionique par la création de canaux de conduction ;
- iii) L'augmentation du nombre de porteurs de charges ;

4.3.1. A base de POE

Pour le développement d'électrolyte polymère à base de POE, le choix du sel de lithium a un impact significatif sur les propriétés de l'électrolyte. En effet, seuls les sels lithium ayant une énergie réticulaire faible, c'est-à-dire une stabilité moindre, peuvent former des complexes avec le solvant polymère. Généralement, ils sont combinés à un anion volumineux possédant une charge négative délocalisée. Plus la charge négative sera délocalisée plus le sel aura tendance à se solubiliser dans le solvant polymère.

Les conductivités ioniques des complexes POE-LiX sont inférieures à $0,1 \text{ mS.cm}^{-1}$ à température ambiante en raison notamment de la cristallinité du POE. Les chaînes polyéthers fondent vers $60 \text{ }^\circ\text{C}$ et en dessous de cette température, la mobilité du lithium le long de la chaîne POE est réduite. Le **Tableau 4-1** présente les propriétés de conduction des complexes POE-LiX pour différents sels de lithium. L'utilisation de sels de lithium de type imide dans le complexe POE-LiTFSI , présentant un anion plus dissocié que l'anion sulfonate, permet d'augmenter la conductivité ionique d'un ordre de grandeur comparé au $\text{POE-LiCF}_3\text{SO}_3$. L'utilisation de sels fortement dissociés permet surtout d'augmenter le nombre de porteur de

charge mesuré expérimentalement ($t_{Li^+} = 0,33$ en présence de sels de lithium bis(perfluoroethanesulfonyl)imide LiBETI. En contrebalançant cet effet positif, l'utilisation de ces sels provoque une chute des propriétés mécaniques.

Tableau 4-1 : Exemples d'électrolytes polymères de type POE-LiX

Polymère	Sels de Lithium	Composition ^a	Tg (°C)	$t_{Li^+}^b$	σ^b (mS.cm ⁻¹)	[Réf]
POE	LiFSI	EO/Li = 20	-45	0,14	~1,3	[28]
	LiTFSI	EO/Li = 20	-37	0,18	~1	[28]
	LiBETI	EO/Li = 20	NA	0,33	~0,64	[29]
	LiPhSTFSI	EO/Li = 20	-30	0,26	0,6	[30]
	LiBOB	EO/Li = 20	NA	0,25	~1	[31]
	LiPF ₆	EO/Li = 20	~ -46	NA	~0,1	[32]
	LiCF ₃ SO ₃	EO/Li = 20	NA	NA	~0,1	[33]

^arapport molaire ; ^bmesuré à 80°C

4.3.2. A base de copolymères à bloc

Les électrolytes polymères à base de copolymères à bloc ont été suggérés afin de mieux contrôler les relations structures/propriétés dans les électrolytes polymères. Ainsi les copolymères à bloc sont constitués de blocs ayant un rôle distinct. Le bloc utilisé pour la conduction des ions lithium est généralement constitué d'unité oxyde d'éthylène (OE) alors que les blocs ayant pour but d'apporter du renforcement mécanique au copolymère sont des blocs vitreux de type polystyrène (PS) ou polyméthacrylates (PMA).

Le **Tableau 4-2** présente des exemples d'électrolytes polymères obtenus à partir de copolymères à bloc. Dans l'ensemble de ces systèmes, les meilleures conductivités ioniques obtenues sont généralement de l'ordre de 0,1 mS.cm⁻¹ à température ambiante. Cependant peu de systèmes sont étudiés dans un accumulateur. Il est alors difficile de comparer leurs performances.

Tableau 4-2 : Exemples d'électrolytes polymères de type copolymère à bloc

Polymère	Sels de Lithium	Composition	σ (mS.cm ⁻¹)	T (°C)	Electrode +/-	[Réf]
<p>LPC</p>	LiCF ₃ SO ₃	PEG/ PTMG = 70/30 ^a 0,1 CF ₃ SO ₃ Li ^d	0,08	25		[34]
<p>PS-PS(POE)-PS</p>	LiTFSI	60 % POE ^c OE/Li = 20/1 ^a	~0,1	60	Li Li _x MnO ₂	[35]
<p>PS_t-PME-PS_t</p>	LiClO ₄	PME/St = 92/8 ^b Li/OE = 0,05 ^a	0,2	TA	Li LiCoO ₂	[36]
<p>(PS-<i>block</i>-PPEGMA₂)₈</p>	LiBETI	OE/Li = 0,05 ^a	~0,1	30	Li LiCoO ₂	[37]
<p>PEO-<i>b</i>-PMA/CB</p>	LiClO ₄	OE/Li = 120 ^a	0,003	50		[38]
<p>PVBBAPEGME</p>	LiCF ₃ SO ₃	350 g/mol PEGME PVBBA/PEGDME = 1/2,5 ^a OE/Li = 10 ^a	0,16	20		[39]
<p>P(PEGMA-co-MMA-co-IBVE)</p>	LiTFSI	PEGMA/MMA/IBVE = 80/10/10 ^b 75 LiTFSI ^d	0,17	40		[40]
<p>PEOP</p>	LiTFSI	sPP /POE= 1,67 ^b Li/OE = 0,063 ^a	~0,01	TA		[41]
<p>PS-co-(VA/ PEGMA)</p>	LiTFSI	PEGDMA/PS-VA= 2,6 ^a OE/Li = 30 ^a	0,07	20	Li LFP	[42]
<p>P(HEC-co-AEC)</p>	LiTFSI	HEC/AEC = 10 ^b 18,5 LiTFSI ^c	~0,01	100		[43]

^arapport molaire, ^brapport massique, ^cpourcentage en masse, ^dpourcentage molaire

Les copolymères à bloc, constitués de blocs ionique et non-ionique, mènent à une auto-organisation en domaine de taille nanométrique jusqu'à submicronique dépendant du paramètre d'interaction de Flory-Huggins (χ)^[44,45]. L'auto-organisation de films minces des copolymères à bloc peut être observée dans l'espace directe par microscopie TEM ou AFM et/ou dans l'espace réciproque par diffraction et diffusion des rayons X (WAXD, SAXS) ou de neutrons. En fonction du degré de polymérisation, de la dispersité, de la fraction volumique de chaque bloc du copolymère, différentes morphologies peuvent être obtenues comme une structure sphérique (S), cylindrique (C), gyroïde (G) ou lamellaire (L) (**Figure 4-4**)

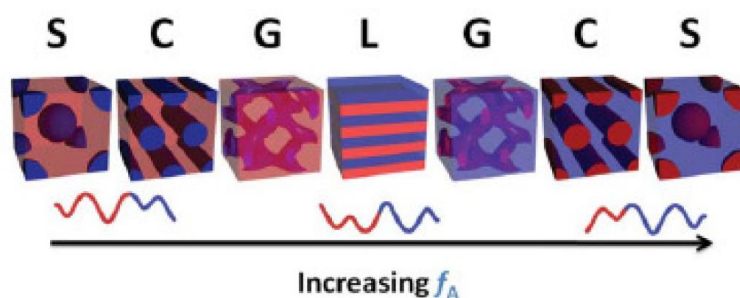


Figure 4-4 : Morphologie observées pour des copolymères en fonction de la fraction volumique du bloc A (f_A) en rouge^[46]

Balsara *et al.*^[47] mais également Park *et al.*^[48] ont montré l'importance des copolymères de type « rod-coil » (bâtonnet-pelote), possédant un bloc rigide et un bloc flexible, pour favoriser la formation de nano/micro-ségrégation de phases adaptées afin d'obtenir une bonne conductivité ionique. Le bloc rigide est généralement constitué de cycles aromatiques qui ont tendance à s'organiser par des interactions de type van der Waals de type empilement π (π - π stacking)^[49]. Ainsi les copolymères « rod-coil » peuvent former des structures de types lamellaires présentant ou non des propriétés mésomorphes^[50,51]. Cette capacité d'auto-assemblage fait des copolymères à bloc des matériaux de choix pour générer des domaines conducteur d'ions lithium.

Daigle *et al.*^[42] ont récemment proposé un copolymère à bloc constitué d'un bloc rigide (polystyrène : PS) et d'un bloc polyvinylanisole (PVA) greffé sur une chaîne polyméthacrylate poly(éthylène glycol) (PEGMA) (**Figure 4-5a**). Cette chaîne greffée permet une bonne solubilité du LiTFSI. De plus, la microscopie à force atomique (AFM) a permis de mettre en évidence une micro/nano-ségrégation de phase (**Figure 4-5b**).

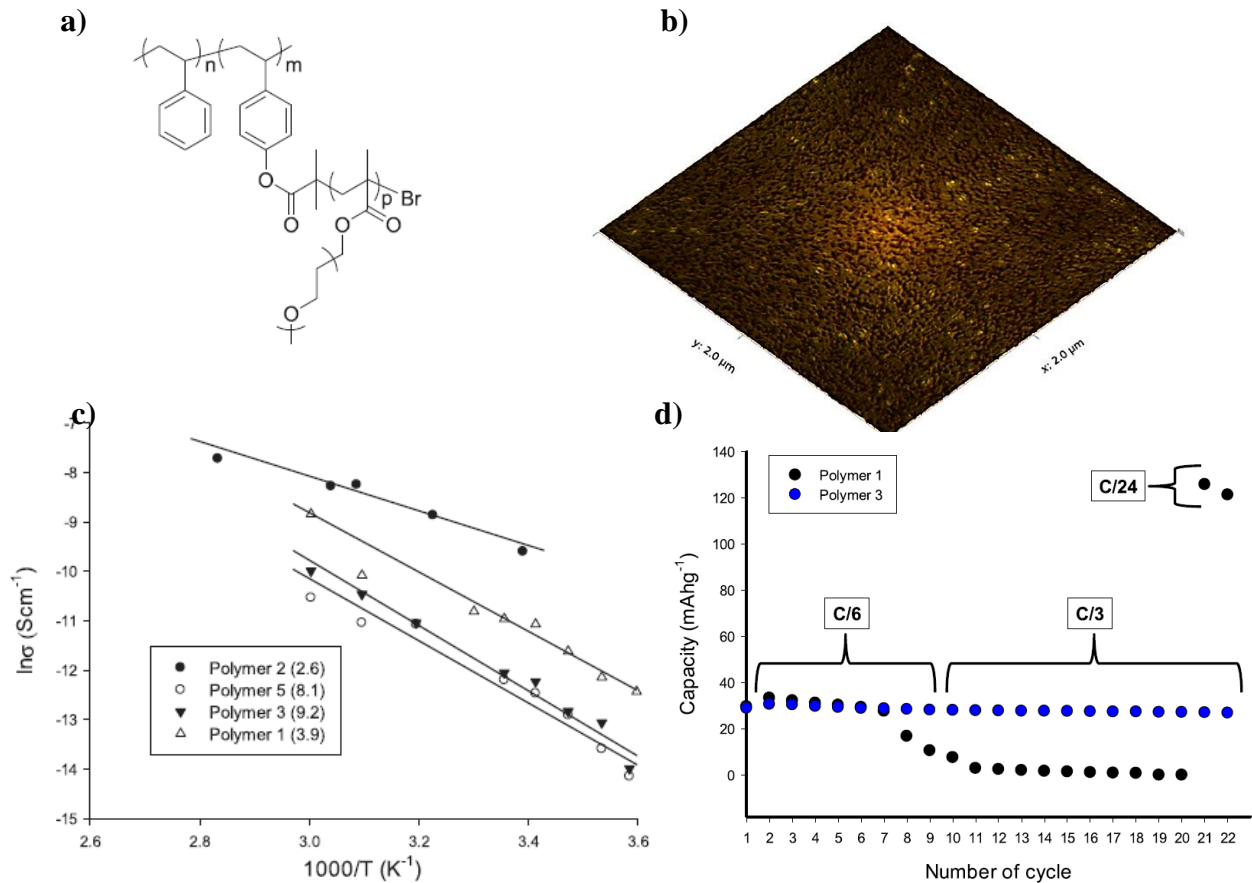


Figure 4-5 : a) Structure du copolymère à bloc PS-co-VA/ PEGMA, b) Représentation 3D à partir de l'image AFM du copolymère, c) Conductivité ionique des différents copolymères (rapport massique PEGMA/PS-VA) en fonction de la température et d) Performance en cyclage d'une batterie Li|LFP avec comme électrolyte le copolymère 1 ou 3 à différents régimes à 80 °C [42]

Pour un rapport molaire PEGMA/PS-VA égale à 2,6, une conductivité ionique de 0,07 mS.cm⁻¹ a été obtenue à 60 °C (**Figure 4-5c**). Enfin, les tests de cyclage en système Li|électrolyte|LFP ont montré une capacité de 146 mAh.g⁻¹ à un régime de C/24 après des cycles réalisés à régimes élevés (C/6 et C/3) à 80 °C (**Figure 4-5d**). Les faibles capacités massiques qui ont été obtenues à haut régime, ont été en partie attribuées à la faible conductivité ionique. Elle-même due à la chaîne PEGMA qui piègerait les ions lithium et diminuerait leur mobilité. Les auteurs ont notamment mis en évidence que l'architecture peigne s'avère très efficace pour prévenir la formation de dendrite de lithium à partir d'une étude post-mortem par microscopie. [42]

Une autre approche originale consiste à aligner les domaines ioniques afin d'améliorer la conductivité ionique en créant des canaux continus de conduction d'ions lithium. Majewski *et al.* [38] ont montré un exemple d'alignement par exposition à un champ magnétique du copolymère poly(ethylene oxide-*b*-6-(4'-cyanobiphenyl-4-yloxy)-hexyl methacrylate) (PEO-*b*-PMA/CB) (**Figure 5-6a**).

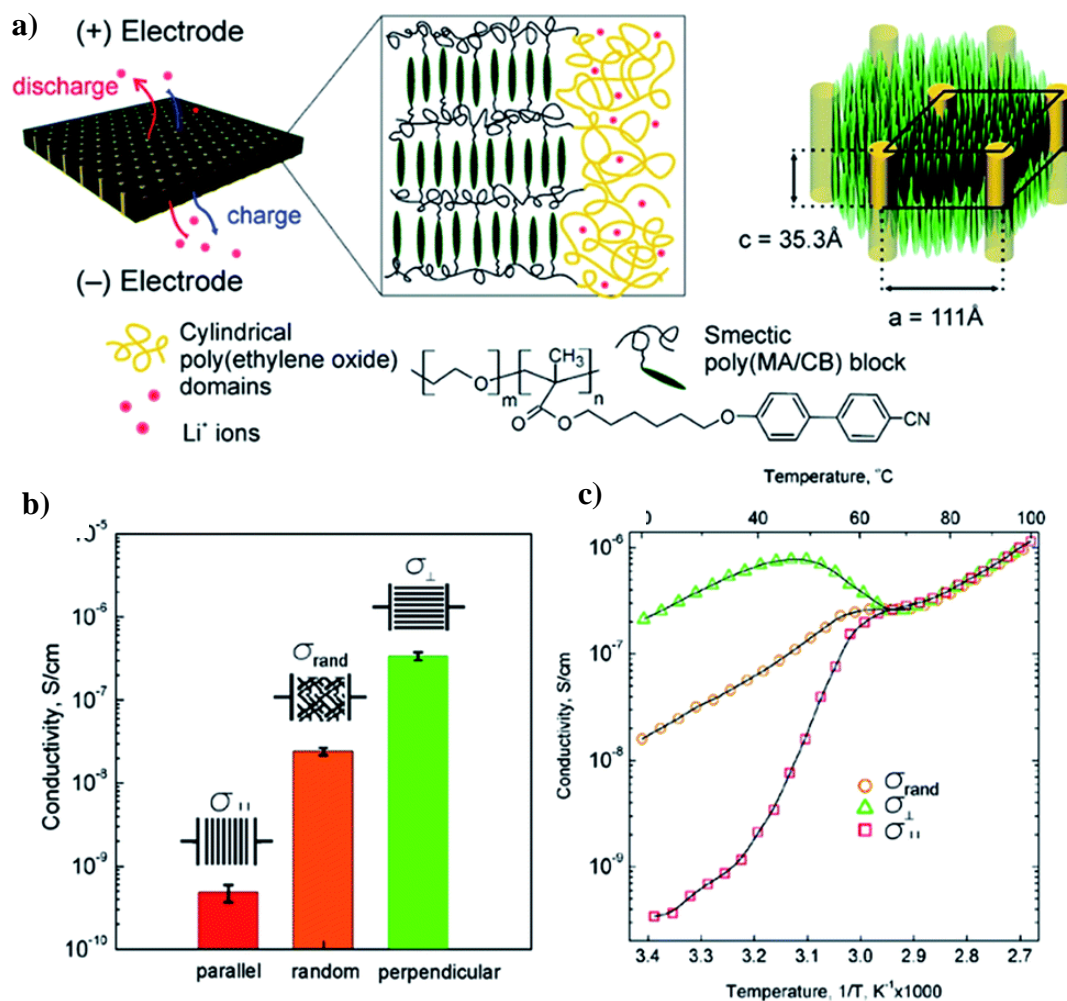


Figure 5-6 : a) Structure du copolymère à bloc PEO-*b*-PMA/CB en présence de sel de lithium (LiClO₄), b) Conductivité ionique à température ambiante et c) Conductivité ionique à différentes températures du copolymère non aligné et du copolymère aligné selon deux directions orthogonales [38]

Sous l'effet du champ magnétique, le bloc poly(MA/CB) présentant des facultés d'auto-assemblage en *mésophases smectiques* (4.3.3.1.), permet au POE de s'organiser en cylindres. Ainsi les mesures de conductivité ionique ont mis en évidence une anisotropie de conduction des ions lithium (**Figure 5-6b** et **Figure 5-6c**). Une différence de trois ordres de grandeur est obtenue entre la mesure de conductivité ionique parallèle aux canaux POE ($\sigma_{//}$) et la mesure

de conductivité ionique perpendiculaire aux canaux POE (σ_{\perp}). Cependant, le niveau de conduction ionique de ces architectures macromoléculaires multi-blocs modèles reste un point à améliorer.

Lorsque les électrolytes polymères à base de copolymères à bloc ont pu être testés en batteries, les faibles performances à régime élevé sont généralement attribuées à une faible mobilité des ions lithium le long de la chaîne responsable de la conductivité des ions lithium [35-37, 42]. Cette chaîne est généralement constituée du segment oxyde d'éthylène. Une mauvaise interface entre l'électrolyte et l'électrode pourrait aussi expliquer les faibles performances à régime élevé.

4.3.3. A base de polyélectrolytes

D'autres approches ont été proposées afin d'augmenter la conductivité ionique et/ou le nombre de porteur de charge des électrolytes polymères : les polyélectrolytes tels que les PILs et les électrolytes polymères « Single-ion ».

4.3.3.1. Les polymères liquides ioniques

Actuellement, les PILs présentent un grand intérêt dans le développement d'électrolytes polymères par leurs multiplicités (avec large choix de cation, d'anion, de squelette polymère, de bras « espaceur »). En fonction de la structure du polymère liquide ionique, polyanion ou polycation, la conductivité ionique sera associée au mécanisme de transport du contre anion ou du contre cation. Cependant, la polymérisation du monomère liquide ionique mène à des conductivités ioniques plus faibles liées à la formation de liaisons covalentes qui induit la perte d'un degré de liberté comparé au monomère LI.

Ohno *et al.* ont développé un polymère liquide ionique à partir de la polymérisation du LI 1-Ethyl-3-vinylimidazolium TFSI [17]. La conductivité ionique du polymère a montré une chute d'environ trois ordres de grandeur par rapport au monomère LI (**Figure 4-7**). Dans ce travail, l'ajout de sels de lithium permet d'augmenter la conductivité ionique par l'augmentation du nombre d'espèces ioniques dans l'électrolyte mais le niveau de conductivité ionique reste très modéré ($< 10^{-3}$ mS.cm⁻¹ à température ambiante).

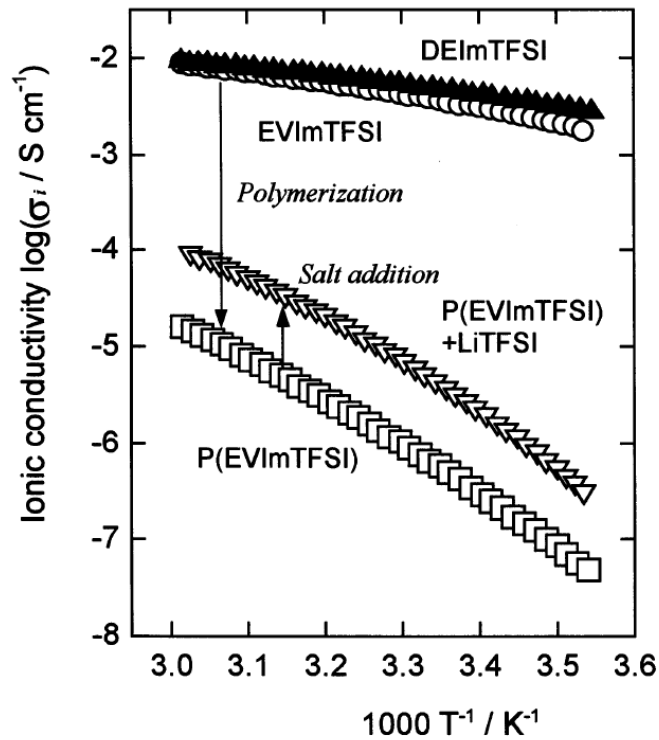
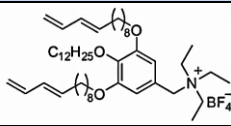
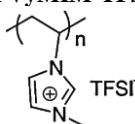
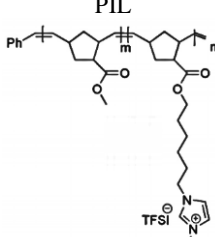
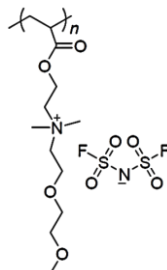
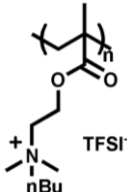


Figure 4-7 : Conductivité ionique du liquide ionique monomère (1-ethyl-3-vinylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) avant et après polymérisation ^[17]

Dans la littérature, plusieurs exemples d'électrolytes polymères à base de PILs ont été étudiés et sont présentés dans le **Tableau 4-3**. Dans la majorité des cas, les conductivités ioniques restent inférieures à $10^{-2} \text{ mS.cm}^{-1}$ à température ambiante.

Tableau 4-3 : Exemples d'électrolytes solides utilisant un polymère liquide ionique (PILs)

Polymère cationique	Sel de lithium	Composition	σ (mS.cm ⁻¹)	T (°C)	[Réf]
	LiBF ₄	[Li ⁺]/[N ⁺] = 1/4 ^a	~0,31	90	[52]
PVyMIM-TFSI 	LiTFSI	[Li ⁺]/[N ⁺] = 1 ^a	~8.10 ⁻³	30	[28]
PIL 	LiTFSI	50,7 PIL ^b 20 LiTFSI ^c	~7.10 ⁻⁴	30	[53]
P[C₅O₂N_{MA,11}] 	LiFSI	[Li ⁺]/[N ⁺] = 0,13 ^a	~0,014	30	[54]
PP/ PIL 	LiTFSI	[Li ⁺]/[N ⁺] = 25/75 ^a PP/[N ⁺] = 1/3 ^c	~0,05	80	55

^a rapport molaire ; ^b pourcentage molaire ; ^c rapport massique

Parmi les exemples présentés ci-dessus, Kato *et al.* ont proposé la polymérisation d'un monomère cristal liquide ionique [18,52], c'est-à-dire présentant une ou des mésophases. Les mésophases sont un état organisé intermédiaire entre l'état solide cristallin et l'état liquide isotrope. Les cristaux liquides sont constitués d'une mésophase ou une succession de mésophases. Généralement ils sont constitués d'architectures qui comportent au moins deux blocs incompatibles mais liés de manière covalente ou supramoléculaire : par exemple, un bloc rigide et un bloc souple/flexible. La structure chimique des cristaux liquides moléculaires permet une organisation supramoléculaire bien définie. La nature de la mésophase peut être nématique, smectique ou colonnaire comme représentée sur le **Schéma 4-5**.

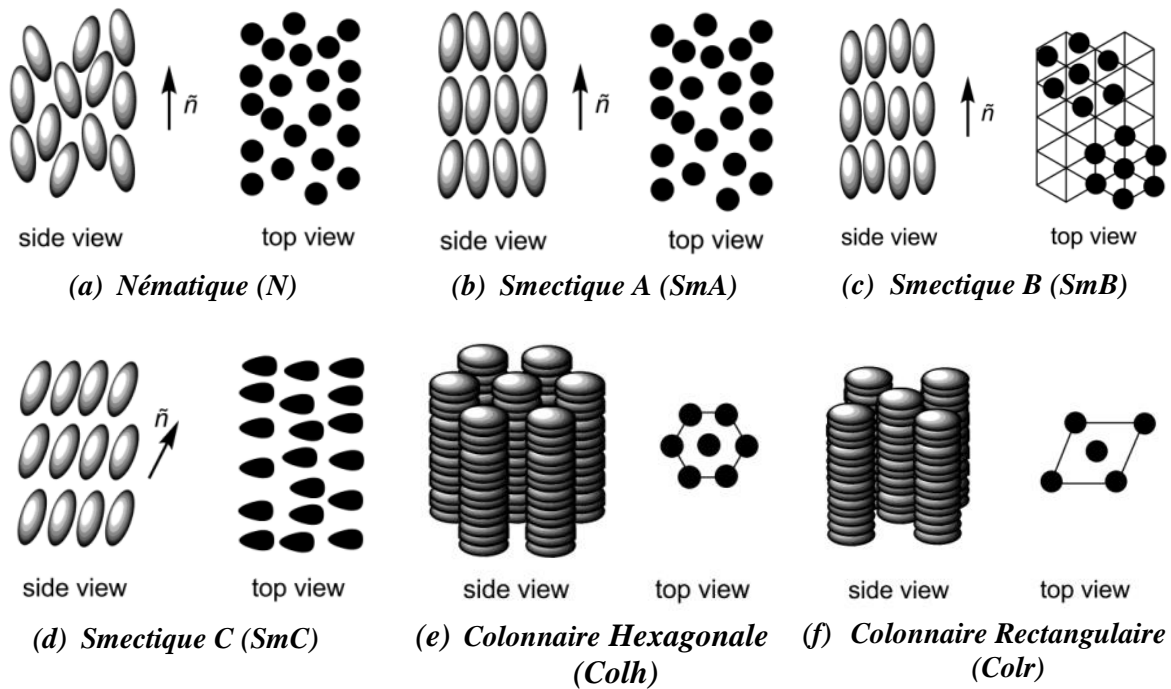


Schéma 4-5 : Représentation des différentes phases ^[56]

Les cristaux liquides ioniques sont une classe de cristaux liquides constitués d'anions et de cations. Ces composés possèdent les propriétés des cristaux liquides combinées à celle des liquides ioniques comme une bonne conductivité ionique. C'est pourquoi ils sont considérés comme de futurs candidats en tant qu'électrolytes pour batterie Li-ion ^[57]. Récemment, des études ont été réalisées sur le développement de cristaux liquides ioniques comme électrolyte pour batterie Li-ion par Laschat *et al.* ^[56] et Kato *et al.* ^[58-61].

Ichikawa *et al.* ^[52] ont réalisé des films conducteurs ioniques à partir d'un complexe constitué de sel de lithium et du polymère issu de la polymérisation d'un cristal liquide ionique thermotrope, c'est-à-dire qu'il subit des changements de phase avec la température (**Figure 4-8a**).

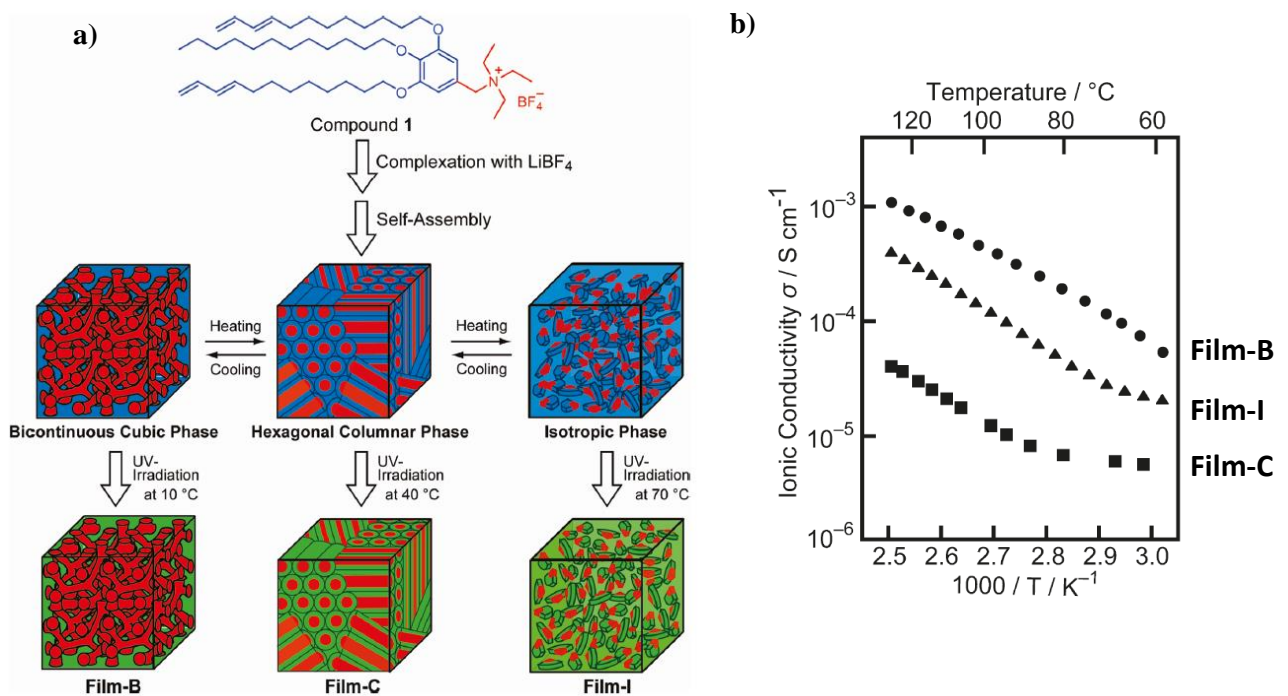


Figure 4-8 : a) Représentation de la préparation des films conducteurs ioniques et b) Conductivité ionique des films obtenus en fonction de la température ^[54]

Le complexe forme une phase cubique bicontinue à 10 °C, une phase colonnaire hexagonale à 40 °C et une phase isotrope à 70 °C. La photopolymérisation du complexe à chaque changement de phase permet d'obtenir des films auto-organisés. La conductivité ionique du film, présentant des canaux de conduction ionique selon trois dimensions (Film B), est supérieure à celle des films présentant une structure colonnaire (Film-C) ou amorphe (Film-I) (**Figure 4-8b**). De plus, la conductivité ionique du monomère s'avère similaire à celle du Film B. Ces travaux montrent tout l'intérêt d'une maîtrise de la corrélation organisation structurale/propriétés de transport ionique pour l'obtention de nouvelles générations d'électrolytes polymères à hautes performances.

4.3.3.2. Les « Single-ion polymer electrolyte »

Une nouvelle génération d'électrolytes polymères a été développée afin d'améliorer les performances en cyclage à haut régime. En effet, classiquement, la formation d'un gradient de concentration des charges ioniques pendant le fonctionnement de la batterie induit une augmentation de l'impédance. Les anions mobiles dans l'électrolyte peuvent s'accumuler aux électrodes en réduisant leur surface active. L'augmentation de la conductivité ionique ainsi que du nombre de transport du lithium permettraient d'éviter ce gradient de concentration. En

effet, le nombre de transport d'ions lithium expérimental dépend fortement du choix du sel de lithium et de l'environnement des ions mobiles (contre-ions et polymère).

L'une des stratégies consiste à immobiliser l'anion par liaison covalente sur la chaîne polymère et ainsi éviter l'accumulation de charges aux niveaux des électrodes. Les électrolytes polymères développés permettent la conduction des ions lithium par les segments POE. Les premiers systèmes proposés ont une conductivité ionique limitée par l'utilisation d'anions peu dissociés comme les carboxylates [62]. Par la suite, des électrolytes polymères à conduction unique d'ions de type « sulfonimide » ont été proposés et leurs conductivités ioniques ainsi que le transport de lithium sont répertoriés dans le **Tableau 4-4**.

Meziane *et al.* [63] ont synthétisé un polymère anionique de type sulfonimide (PSTFSILi). L'électrolyte polymère est composé de mélange de polymère PSTFSILi (source d'ions lithium) et de POE (mobilité des ions lithium). Il présente une conductivité ionique de 0,01 mS.cm⁻¹ à température ambiante. Puis, Bouchet *et al.* [64] propose l'association du POE et du PSTFSILi sous forme de copolymère tribloc ABA. Ce copolymère anionique allie de bonnes propriétés mécaniques (10 MPa à 40 °C) ainsi qu'une conductivité ionique satisfaisante de 0,01 mS.cm⁻¹ à 60 °C (**Figure4- 9a**). Les tests électrochimiques ont montré de meilleures performances à haut régime que les systèmes POE-LiX. (**Figure4- 9b**)

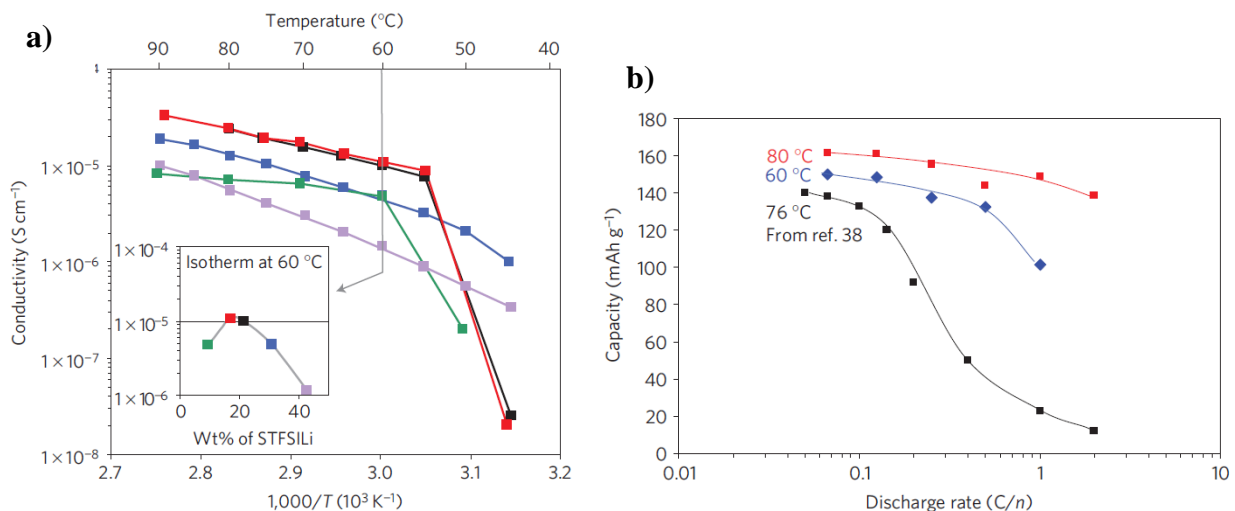
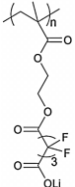
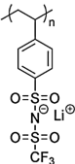
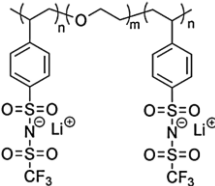
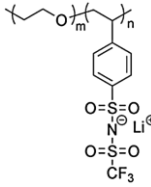
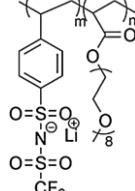
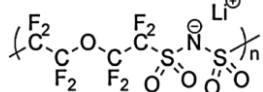
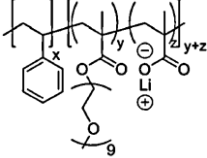


Figure4- 9 : a) Conductivité ionique en fonction de la température des copolymères P(STFSILi)-PEO-P(STFSILi) et à 60 °C en fonction de la quantité du bloc P(STFSILi) ; b) capacité massique déchargée en fonction du régime à 60 °C et 80 °C comparé à l'électrolyte P(EO)₂₀LiClO₄[64]

Tableau 4-4 : Exemples de « single ion polymer electrolyte »

Polymère Anionique	Composition	t_{Li^+}	σ (mS.cm ⁻¹)	T (°C)	Références/ Electrodes
<p>mélange PCHFEM-Li/PEO</p> 	EO/Li = 15 ^a	-	0,01	100	[62]
<p>mélange PSTFSILi/PEO</p> 	EO/Li = 20 ^a	-	~ 0,01	TA	[63]
<p>P(STFSILi)-b-PEO-b-P(STFSILi)</p> 	31 P(STFSILi) ^b EO/Li = 16 ^a	0,85	~ 0,013	60	[64]
<p>PEO-b-P(STFSILi)</p> 	Li/EO = 0,088 ^a	0,95	~0,38	90	[65]
<p>P(STFSILi-co-OEA)</p> 	EO/Li = 12,1 ^a	0,94	~ 0,1	40	[66]
<p>Mélange PEO/PFSILi</p> 	24,5 PFSILi ^b EO/Li = 25 ^a	0,91	~0,176	80	[67]
<p>PS-b-P(MALi-co-OEGMA)</p> 	EO/Li = 20 OEGMA/MALi 75/25	-	~ 0,02	TA	[68]

^arapport molaire, ^bpourcentage massique, ^c rapport massique

4.4. Conclusions

Le POE reste le matériau le plus étudié comme solvant polymère pour le développement d'électrolytes polymères pour batterie lithium. Cependant, l'augmentation du niveau de conductivité ionique reste à ce jour l'objectif majeur afin d'améliorer les performances des batteries. A cette fin, les efforts se sont concentrés sur la diminution de la cristallinité du POE en modifiant la structure du polymère. Ainsi, il devient possible de contrôler la nanostructuration en utilisant un copolymère. L'alignement des blocs conducteurs ioniques est particulièrement intéressant dans l'objectif de favoriser la conduction des ions lithium. Cependant, les conductivités ioniques obtenues à ce jour restent modérées en raison de l'utilisation du POE. Afin d'améliorer les performances des électrolytes, les « Single-ion polymer electrolyte » présentant un nombre de transport du lithium proche de l'unité ont été proposés. Cette stratégie permet de limiter le phénomène de gradient de concentration d'espèces ioniques dans la batterie. Néanmoins, la mobilité des ions lithium est toujours assurée par la présence des chaînes polyéthers qui nécessite leur utilisation à une température supérieure à l'ambiante (entre 60 et 80 °C).

Ainsi et afin d'augmenter la conductivité ionique des électrolytes polymères, nous avons choisi de favoriser un mécanisme de transport de lithium par saut. Actuellement, la présence de groupement polyéther dans le polymère induit une mobilité du lithium par un mécanisme de solvation/désolvation entre les chaînes polyéthers. Ce mécanisme de transport est lent. Pour cette raison, nous avons conçu une architecture permettant d'obtenir une conductivité ionique anisotrope par saut du Li^+ entre sites ioniques.

Références

- [1] M. Armand, *Solid State Ionics*, 1994, **69**, 309
DOI: 10.1016/0167-2738(94)90419-7
- [2] D. Baril, C. Michot, M. Armand, *Solid State Ionics*, 1997, **94**, 35
DOI: 10.1016/S0167-2738(96)00614-5
- [3] M. Armand, J. M. Chabagno, M. Duclot, *Fast Ion Transport in Solids Electrodes and Electrolytes*, ed. eds Vashishta. 1979: North-Holland, Amsterdam, 1979.
- [4] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, and B. Scrosati, *Nature Materials*, 2009, **8**, 621
DOI: 10.1038/nmat2448
- [5] S. Cheng, D. M. Smith, Q. Pan, S. Wang, C. Y. Li, *RSC Advances*, 2015, **5**, 48793
DOI: 10.1039/C5RA05240H
- [6] A. Killis, J.-F. Le Nest, H. Cheradame, *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, 1980, **1**, 595
DOI: 10.1002/marc.1980.030010914
- [7] D. R. Payne and P. V. Wright, *Polymer*, 1982, **23**, 690
DOI: 10.1016/0032-3861(82)90052-0
- [8] D. E. Fenton, J. M. Parker, and P. V. Wright, *Polymer*, 1973, **14**, 589
DOI: 10.1016/0032-3861(73)90146-8
- [9] K. Murata, S. Izuchi, and Y. Yoshihisa, *Electrochimica Acta*, 2000, **45**, 1501
DOI: 10.1016/S0013-4686(99)00365-5
- [10] W. H. Meyer, *Advanced Materials*, 1998, **10**, 439
DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199804)10:6<439::AID-ADMA439>3.0.CO;2-I
- [11] S. Takeoka, H. Ohno, E. Tsuchida, *Polymers for Advanced. Technologies*, 1993, **4**, 53
DOI: 10.1002/pat.1993.220040202
- [12] M. A. Ratner, D. F. Shriver, *Chemical. Review.*, 1988, **88**, 109
DOI: 10.1021/cr00083a006
- [13] W.-S. Young, W.-F. Kuan, T. H. Epps, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2014, **52**, 1
DOI: 10.1002/polb.23404
- [14] F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi, B. Scrosati, *Nature*, 1998, **394**, 456
DOI: 10.1038/28818
- [15] F. Croce, L. Persi, F. Ronci, and B. Scrosati, *Solid State Ionics*, 2000, **135**, 47
DOI: 10.1016/S0167-2738(00)00329-5
- [16] Y. Yang, T. Inoue, T. Fujinami, and M. A. Mehta, *Solid State Ionics*, 2001, **140**, 353
DOI: 10.1016/S0167-2738(01)00820-7
- [17] H. Ohno, *Electrochimica Acta*, 2001, **46**, 1407
DOI: 10.1016/S0013-4686(00)00733-7
- [18] T. Kato, *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, **49**, 7847
DOI: 10.1002/anie.201000707
- [19] E. Quartarone and P. Mustarelli, *Chemical Society Reviews*, 2011, **40**, 2525
DOI: 10.1039/C0CS00081G
- [20] A. M. Christie, S. J. Lilley, E. Staunton, Y. G. Andreev, P. G. Bruce, *Nature*, 2005, **433**, 50
DOI: 10.1038/nature03186

- [21] Z. Stoeva, I. Martin-Litas, E. Staunton, Y. G. Andreev, and P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 4619
DOI: 10.1021/ja029326t
- [22] Z. Gadjourova, Y. G. Andreev, D. P. Tunstall, and P. G. Bruce, *Nature*, 2001, **412**, 520 DOI: 10.1038/35087538
- [23] K. Xu and A. von Cresce, *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**, 9849
DOI: 10.1039/C0JM04309E
- [24] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, and A. Mitsui, *Nature Materials*, 2011, **10**, 682 .
DOI: 10.1038/nmat3066
- [25] C. Masquelier, *Nature Materials*, 2011, **10**, 649
DOI: 10.1038/nmat3105
- [26] C. Chauvin, Utilisation d'anions à fonction sulfate dans des électrolytes pour batterie au lithium. Etude des mécanismes de transport, Thèse de doctorat, Université de grenoble, 2005
- [27] C. Monroe and J. Newman, *Journal of The Electrochemical Society*, 2005, **152**, A396
DOI: 10.1149/1.1850854
- [28] H. Zhang, C. Liu, L. Zheng, F. Xu, W. Feng, H. Li, X. Huang, M. Armand, J. Nie, and Z. Zhou, *Electrochimica Acta*, 2014, **133**, 529
DOI: 10.1016/j.electacta.2014.04.099
- [29] G. B. Appetecchi, J. H. Shin, F. Alessandrini, S. Passerini, *Journal of Power Sources*, 2005, **143**, 236
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.11.039
- [30] E. Paillard, F. Toulgoat, R. Arvai, C. Iojoiu, L. Cointeaux, M. Medebielle, F. Alloin, B. Langlois, J. Y. Sanchez, *Journal of Fluorine Chemistry*, 2011, **132**, 1213
DOI: 10.1016/j.jfluchem.2011.06.041
- [31] G. B. Appetecchi, D. Zane, and B. Scrosati, *Journal of The Electrochemical Society*, 2004, **151**, A1369
DOI: 10.1149/1.1774488
- [32] A. Magistris, P. Mustarelli, E. Quartarone, and C. Tomasi, *Solid State Ionics*, 2000, 136–**137**, 1241
DOI: 10.1016/S0167-2738(00)00594-4
- [33] G. B. Appetecchi, W. Henderson, P. Villano, M. Berrettoni, S. Passerini, *Journal of The Electrochemical Society*, 2001, **148**, A1171
DOI: 10.1149/1.1403728
- [34] S. H. Kim, J. Y. Kim, H. S. Kim, and H. N. Cho, *Solid State Ionics*, 1999, **116**, 63
DOI: 10.1016/S0167-2738(98)00265-3
- [35] C. Wang, T. Sakai, O. Watanabe, K. Hirahara, and T. Nakanishi, *Journal of The Electrochemical Society*, 2003, **150**, A1166
DOI: 10.1149/1.1593652
- [36] T. Niitani, M. Shimada, K. Kawamura, K. Dokko, Y.-H. Rho, K. Kanamura, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005, **8**, A385
DOI: 10.1149/1.1940491
- [37] T. Niitani, M. Amaike, H. Nakano, K. Dokko, K. Kanamura, *Journal of The Electrochemical Society*, 2009, **156**, A577
DOI: 10.1149/1.3129245

- [38] P. W. Majewski, M. Gopinadhan, W.-S. Jang, J. L. Lutkenhaus, C. O. Osuji, *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**, 17516
DOI: 10.1021/ja107309p
- [39] S. Ü. Çelik and A. Bozkurt, *Solid State Ionics*, 2010, **181**, 987
DOI: 10.1016/j.ssi.2010.05.039
- [40] B. Tran, I. O. Oladeji, J. Zou, G. Chai, and L. Zhai, *Solid State Ionics*, 2013, **232**, 37
DOI: 10.1016/j.ssi.2012.11.007
- [41] N. P. Young, D. Devaux, R. Khurana, G. W. Coates, and N. P. Balsara, *Solid State Ionics*, 2014, **263**, 87
DOI: 10.1016/j.ssi.2014.05.012
- [42] J.-C. Daigle, A. Vijh, P. Hovington, C. Gagnon, J. Hamel-Pâquet, S. Verreault, N. Turcotte, D. Clément, A. Guerfi, K. Zaghbi, *Journal of Power Sources*, 2015, **279**, 372
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.12.061
- [43] J. Mindemark, L. Imholt, and D. Brandell, *Electrochimica Acta*, 2015, **175**, 247
DOI: 10.1016/j.electacta.2015.01.074
- [44] L. Leibler, *Macromolecules*, 1980, **13**, 1602
DOI: 10.1021/ma60078a047
- [45] M. W. Matsen and F. S. Bates, *Macromolecules*, 1996, **29**, 1091
DOI: 10.1021/ma951138i
- [46] V. Gernigon, *Utilisation de copolymères à bloc dans les cellules solaires organiques: morphologie, transport de charges et conversion photovoltaïque*, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 2012
- [47] M. Singh, O. Odusanya, G. M. Wilmes, H. B. Eitouni, E. D. Gomez, A. J. Patel, V. L. Chen, M. J. Park, P. Fragouli, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, D. Cookson, N. P. Balsara, *Macromolecules*, 2007, **40**, 4578
DOI: 10.1021/ma0629541
- [48] G. Jo, H. Ahn, M. J. Park, *ACS Macro Letters*, 2013, **2**, 990
DOI: 10.1021/mz400468m
- [49] A. de Cuendias, R. C. Hiorns, E. Cloutet, L. Vignau, and H. Cramail, *Polymer International*, 2010, **59**, 1452
DOI: 10.1002/pi.2915
- [50] B. D. Olsen, R. A. Segalman, *Macromolecules*, 2005, **38**, 10127
DOI: 10.1021/ma051468v
- [51] A. de Cuendias, M. Le Hellaye, S. Lecommandoux, E. Cloutet, H. Cramail, *Journal of Materials Chemistry*, 2005, **15**, 3264
DOI: 10.1039/B508490C
- [52] T. Ichikawa, M. Yoshio, A. Hamasaki, J. Kagimoto, H. Ohno, and T. Kato, *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**, 2163
DOI: 10.1021/ja106707z
- [53] J. Wang, X. He, H. Zhu, and D. Chen, *RSC Advances*, 2015, **5**, 43581
DOI: 10.1039/C5RA04860E
- [54] H. Zhang, C. Liu, L. Zheng, W. Feng, Z. Zhou, and J. Nie, *Electrochimica Acta*, 2015, **159**, 93
DOI: 10.1016/j.electacta.2015.01.213
- [55] C. Gayot, J. Charoloy, G. Gebel, S. Mailley, and L. Picard, *CEA*, DD 14257 FB. 2013.
- [56] K. V. Axenov, S. Laschat, *Materials*, 2011, **4**, 206
DOI: 10.3390/ma4010206

- [57] K. Binnemans, *Chemical Reviews*, 2005, **105**, 4148
DOI: 10.1021/cr0400919
- [58] B. Soberats, M. Yoshio, T. Ichikawa, H. Ohno, T. Kato, *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3, 11232
DOI: 10.1039/C5TA00814J
- [59] H. Shimura, M. Yoshio, and T. Kato, *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2009, **7**, 3205 DOI: 10.1039/B908669B
- [60] J. Sakuda, E. Hosono, M. Yoshio, T. Ichikawa, T. Matsumoto, H. Ohno, H. Zhou, T. Kato, *Advanced Functional Materials*, 2015, **25**, 1206
DOI: 10.1002/adfm.201402509
- [61] T. Ohtake, K. Ito, N. Nishina, H. Kihara, H. Ohno, T. Kato, *Polymer Journal*, 1999, **31**, 1155
DOI: 10.1295/polymj.31.1155
- [62] D. J. Bannister, G. R. Davies, I. M. Ward, J. E. McIntyre, *Polymer*, 1984, **25**, 1291
DOI: 10.1016/0032-3861(84)90378-1
- [63] R. Meziane, J.-P. Bonnet, M. Courty, K. Djellab, M. Armand, *Electrochimica Acta*, 2011, **57**, 14
DOI: 10.1016/j.electacta.2011.03.074
- [64] R. Bouchet, S. Maria, R. Meziane, A. Aboulaich, L. Lienafa, J.P. Bonnet, N.T. Phan, D. Bertin, D. Gigmes, D. Devaux, R. Denoyel, M. Armand, *Nature Materials*, 2013, **12**, 452
DOI: 10.1038/nmat3602
- [65] S. Inceoglu, A. A. Rojas, D. Devaux, X. C. Chen, G. M. Stone, N. P. Balsara, *ACS Macro Letters*, 2014, 3, 510
DOI: 10.1021/mz5001948
- [66] S. Feng, D. Shi, F. Liu, L. Zheng, J. Nie, W. Feng, X. Huang, M. Armand, and Z. Zhou, *Electrochimica Acta*, 2013, 93, 254
DOI: 10.1016/j.electacta.2013.01.119
- [67] Q. Shi, L. Xue, D. Qin, B. Du, J. Wang, and L. Chen, *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2, 15952
DOI: 10.1039/C4TA02810D
- [68] J. Rolland, E. Poggi, A. Vlad, and J.-F. Gohy, *Polymer*, 2015, 68, 344
DOI: 10.1016/j.polymer.2015.04.056

Chapitre 5

Synthèse et caractérisations de l'ANLi-BDGE

Dans ce chapitre, un nouveau composé conducteur ionique est synthétisé en vue de favoriser un transport ionique par saut. Une structure moléculaire est alors proposée afin de répondre aux critères attendus. Puis, la synthèse du composé qui sera considéré comme notre standard, est détaillée en vue d'établir un protocole optimisé. Ensuite, un modèle d'organisation structurale de ce composé est proposé sur la base des résultats de différentes caractérisations. Les propriétés de transport ionique sont mesurées par spectroscopie d'impédance électrochimique en vue d'établir un lien entre la structure et les propriétés du composé. Enfin, des premiers tests électrochimiques sont détaillés afin de prouver le transport d'ions lithium.

5.1. Choix du système

5.1.1. Choix du design

L'unité monomère doit être *porteuse de sites anioniques avec comme contre ion le lithium* afin que celui-ci soit le seul responsable du transport ionique. Afin de favoriser un mécanisme de conduction d'ion lithium par saut, *les sites ioniques doivent être à une distance régulière et adaptée à un mécanisme de saut*. L'objectif est de favoriser des domaines de conduction via l'obtention de « lamelles » ou de « canaux » d'ions lithium. L'unité monomère doit donc aussi être *porteuse d'un groupement capable de maintenir cet état d'organisation*.

Un autre paramètre qui conditionne le transport des ions lithium est *la distance entre deux sites anioniques*. Dans la littérature concernant les matériaux solides conducteurs ioniques comme le lithium argyrodite (Li_7PSe_6), des auteurs ont montré que la distance entre deux sauts d'ions lithium était de 2,9 Å ^[1]. Il est donc important de respecter cet ordre de grandeur pour permettre ce mécanisme de conduction. Les interactions π - π , présentant une distance inter(hétéro)cycles de 3,4 Å à 3,8 Å devraient permettre d'atteindre ce type de longueurs caractéristiques.

5.1.2. Design de la structure moléculaire

Sur la base de ces critères, nous avons proposé une structure moléculaire composée d'une partie rigide, d'une partie flexible et de sites anioniques permettant le transport d'ions lithium (**Schéma 5-1**).

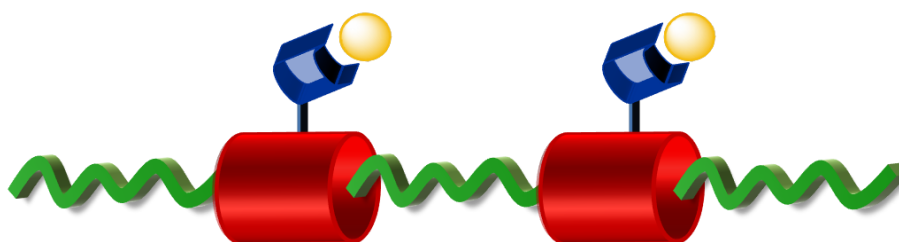


Schéma 5-1: Structure moléculaire constituée d'un motif flexible (en vert) et d'un motif rigide (en rouge) porteur d'un groupement anionique (en bleu) ayant comme contre ion Li^+ (en jaune)

Le site anionique est un anion sulfonate (R-SO_3^-) combiné au cation Li^+ . L'anion est fixé par liaison covalente directe sur la partie rigide aromatique dans le but de fixer la distance entre les sites anioniques. Une structure aromatique de type naphthalène a été privilégiée pour obtenir des interactions π - π entre les cycles aromatiques. L'anion étant greffé sur la structure aromatique, les interactions π - π permettront de fixer la distance entre les sites ioniques (anion sulfonate) à environ 3,5 Å pour favoriser le transport ionique par saut. Tandis que la partie flexible de type aliphatique est choisie afin d'apporter de la mobilité au squelette du polymère. La **Schéma 5-2** représente la structure moléculaire du composé susceptible d'engendrer un état organisé avec un nombre de transport de lithium théorique égal à 1.

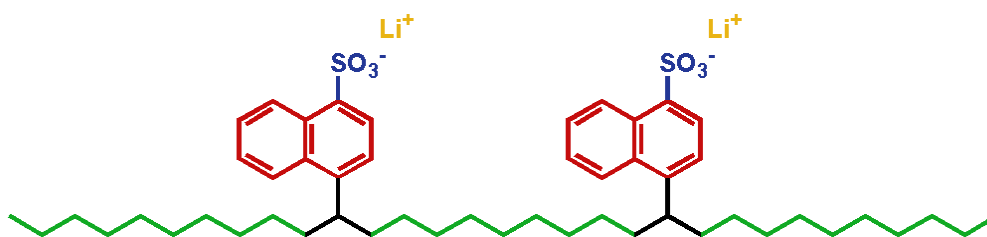


Schéma 5-2: Structure moléculaire du composé proposé

5.1.3. Stratégie de synthèse du composé

Afin de réaliser la synthèse du composé, une approche rétrosynthétique est réalisée afin d'envisager les différents chemins de synthèse. Deux synthons (a et b) correspondant aux produits de départs possibles sont utilisés pour le design du composé anionique (**Schéma 5-3**).

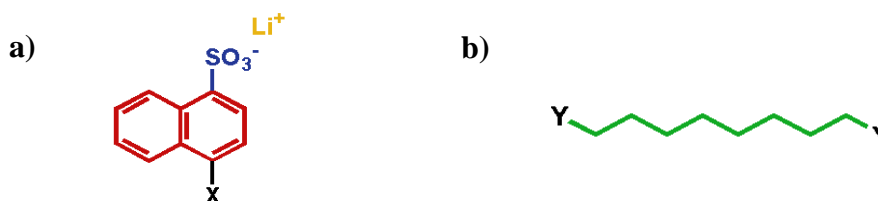

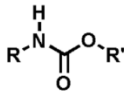

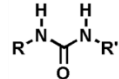
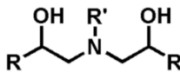


Schéma 5-3 : Structures moléculaires des deux produits de départs possibles pour la synthèse du composé anionique où X et Y sont des fonctions réactives

Ensuite, pour la synthèse de ce composé, une polymérisation par étape telle que la polycondensation ou la polyaddition est privilégiée. En effet, bien que la vitesse de polymérisation soit plus lente que pour une polymérisation en chaîne, aucune étape de purification ne sera nécessaire si et seulement si l'avancement de la réaction est total.

Plusieurs types de polymères peuvent être obtenus à partir d'une polymérisation par étape. La nature chimique des liaisons est un paramètre important et pour l'application visée car elles doivent être stables électrochimiquement. Le **Tableau 5-1** présente les liaisons formées des polymères obtenus après une polymérisation par étape.

Tableau 5-1: Types de polymères obtenus par polymérisation par étape et les liaisons chimiques associées

Type de polymère	Type de liaison	Type de polymère	Type de liaison
Polyester		Polyuréthane	
Polyamide		Polyurée	
Polyépoxyde			

Parmi les différents types de polymères, nous avons choisi le polyépoxyde. Seule la réaction époxy/amine permet de faire réagir les deux protons de l'amine. La réaction secondaire est très difficile sur les polymères de type polyurée, polyuréthane et polyamide.

Afin d'obtenir le composé par réaction époxy/amine, nous avons sélectionné comme produits de départ :

- i) le 4-amino-1-naphtalènesulfonate de lithium (ANLi) qui est porteur d'un groupement nucléophile difonctionnel (X= Amine) (**Schéma 5-3a**) ;
- ii) une chaîne alkyle porteuse de deux groupements électrophiles monofonctionnels (Y = glycidyles) (**Schéma 5-3b**) ;

Concernant le 4-amino-1-naphtalènesulfonate de lithium (ANLi), il est nécessaire de réaliser la lithiation de l'acide 4-amino-1-naphtalènesulfonique (ANH) avant la réaction en présence du diépoxyde.

5.2. Synthèse et caractérisations de l'ANLi

L'objectif de cette partie vise à synthétiser le monomère 4-amino-1-naphtalènesulfonate de lithium (ANLi) et à caractériser sa structure.

5.2.1. Description de la synthèse

La synthèse en une seule étape de l'ANLi est réalisée par lithiation de l'ANH. Pour cela, de l'hydroxyde de lithium monohydraté (LiOH. H₂O) (19,86 g, 0,47 mol, Aldrich) est ajouté en quantité stœchiométrique au mélange contenant l'ANH (105,64 g, 0,47 mol Aldrich) dans 1 L d'eau distillée. Le mélange initialement hétérogène lié à la faible solubilité de l'ANH dans l'eau (0,31 g/L à 20 °C [2]) amène après réaction à l'obtention d'une solution homogène de couleur rose pâle. Suite à une nuit de réaction sous agitation magnétique à température ambiante, une poudre est obtenue après évaporation sous vide. La poudre est puis séchée sous vide (10 mbar) à 70 °C pendant 24 h. La réaction attendue est présentée sur le **Schéma 5-4**.

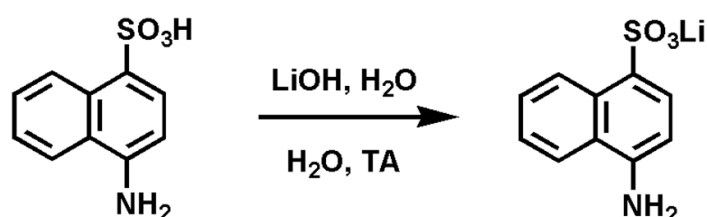


Schéma 5-4 : Synthèse de l'ANLi à partir de l'ANH

5.2.2. Caractérisations de l'ANLi

La poudre obtenue est caractérisée par les méthodes de caractérisations suivantes : RMN, spectroscopie IR, ATG, DRX. Les caractéristiques des équipements utilisés sont présentées en **Annexe 1**.

5.2.2.1. Résonance magnétique nucléaire

La spectroscopie RMN du carbone (RMN ¹³C), du proton (RMN ¹H) et du lithium (RMN ⁷Li) ont été effectuées sur la poudre synthétisée dans le solvant deutéré (DMSO-d₆). Le spectre obtenu par RMN ¹H est donné dans la **Figure 5-1**.

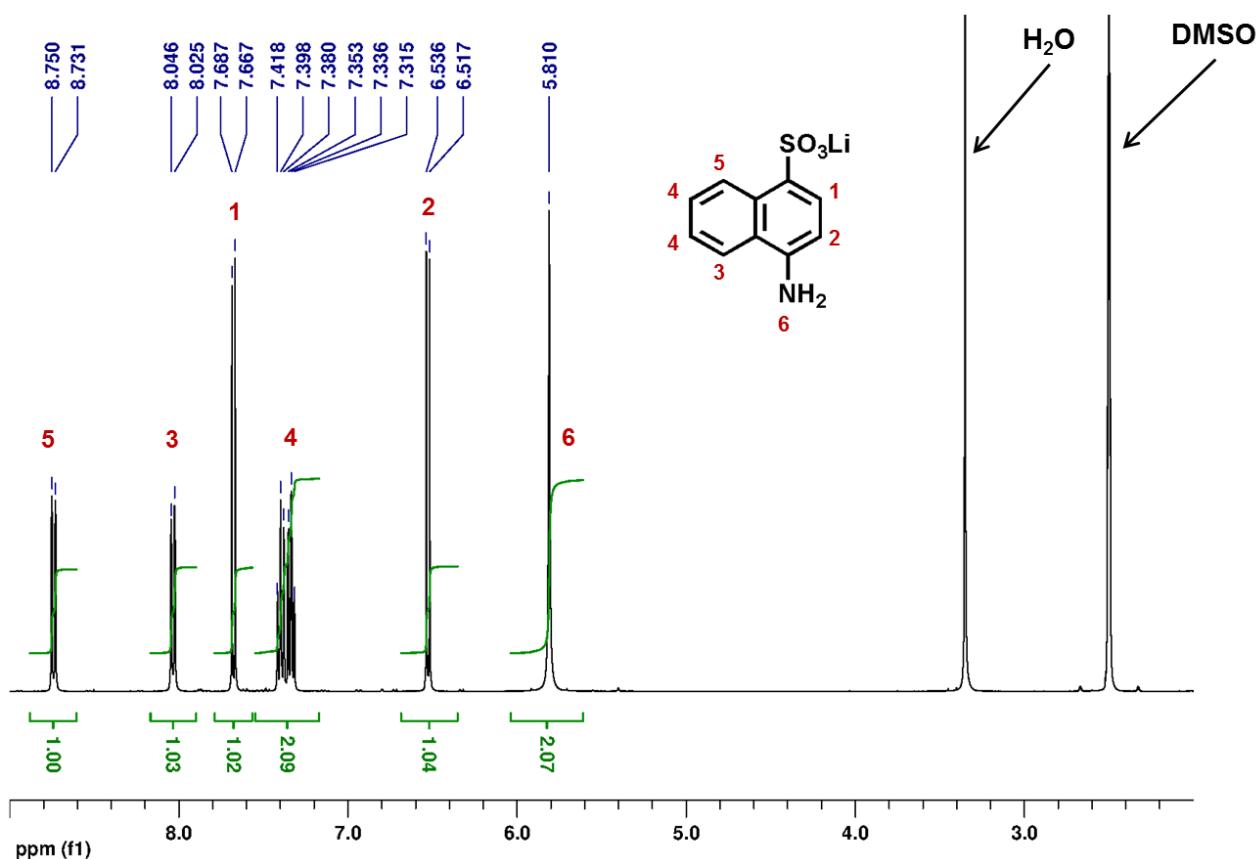


Figure 5-1 : Spectre RMN ^1H du 4-amino-1-naphtalènesulfonate de lithium dans le DMSO-d_6

Le produit synthétisé présente 6 pics dont l'attribution de chaque proton est sur la **Figure 5-1**. L'intégration de ces pics permet de vérifier le nombre de protons de la molécule qui est dans ce cas de 8 protons. En effet, on retrouve bien les pics correspondant aux protons des cycles aromatiques du naphthalène (6 protons) et ceux de l'amine à 5,8 ppm. De plus, le proton associé à la fonction acide sulfonique (δ à environ 4 ppm) a totalement disparu signe que le produit obtenu est pur. Le spectre RMN ^{13}C et RMN ^7Li sont présentés en **Annexe 4**. Pour le spectre RMN ^7Li , un seul pic est observé correspondant au déplacement chimique du sulfonate de lithium ($\text{RSO}_3^-\text{Li}^+$) à $\delta = 0,157$ ppm.

Le spectre RMN ^1H a permis d'identifier également la présence d'eau dans le produit analysé car le sel de lithium est de nature hygroscopique.

5.2.2.2. Spectroscopie infrarouge

Ainsi, les analyses FTIR sont réalisées par transmission afin de caractériser les bandes d'absorptions de l'ANLi et de l'ANH, nécessitant l'utilisation de pastilles de KBr contenant le produit à analyser. Les spectres obtenus sont présentés sur la **Figure 5-2** et l'attribution des bandes d'absorptions du réactif ANH et du produit ANLi est listée dans le **Tableau 5-2** ^[3 4].

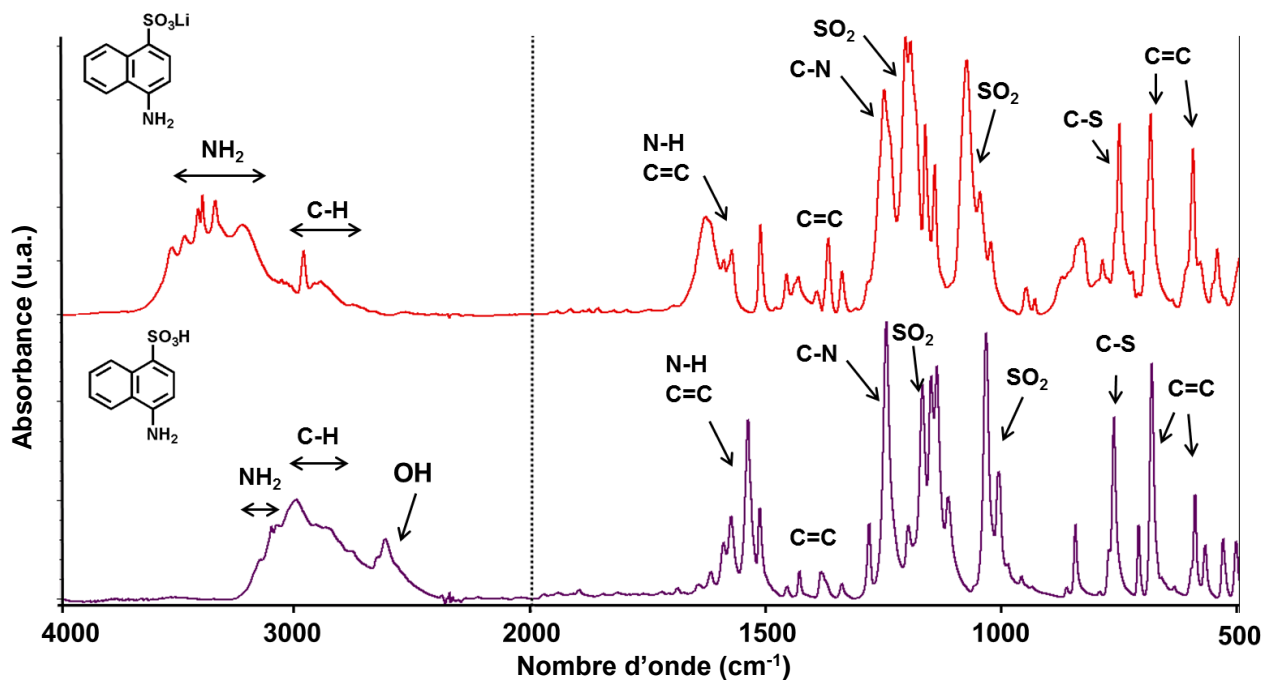


Figure 5-2 : Spectres IR caractéristiques du produit obtenu ANLi et du réactif de départ l'ANH

Dans le domaine 3500-2500 cm^{-1} , la bande large associée à la fonction acide sulfonique (vibration d'élongation O-H à 2623 cm^{-1}) est clairement visible sur le spectre de l'ANH et absente sur le spectre de l'ANLi. Les deux bandes associées aux élongations SO_2 apparaissent à des nombres d'ondes différents pour l'acide sulfonique ANH (1037 et 1170 cm^{-1}) et pour le sulfonate de lithium ANLi (1077 et 1207 cm^{-1}). Ces différences majeures permettent de confirmer que le sel de lithium a bien été obtenu.

Tableau 5-2 : Attribution des bandes d'absorption de l'ANH et ANLi

ANH		ANLi	
Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution	Nombre d'onde (cm ⁻¹) ^o	Attribution
3150-3100	NH ₂ (Elongation antisymétrique N-H)	3350-3250	NH ₂ (Elongation N-H)
3100-3000	C-H (Elongation)	3100-3000	C-H (Elongation)
2623	OH (Elongation acide sulfonique)		
1620-1390	C=C (Elongation cycle naphthalène)	1620-1390	C=C (Elongation cycle naphthalène)
1595/1578	NH ₂ (Déformation δ)	1595/1578	NH ₂ (Déformation δ)
1350-1270	C=C (Déformation cycle naphthalène)	1350-1270	C=C (Déformation cycle naphthalène)
1300-1000	C-H (Déformation dans le plan)	1300-1000	C-H (Déformation dans le plan)
1285-1105	NH ₂ (Déformation β)	1285-1105	NH ₂ (Déformation β)
1360-1180	C-N (Elongation Amine)	1360-1180	C-N (Elongation Amine)
1248	SO ₂ (Elongation symétrique)	1253	SO ₂ (Elongation symétrique)
1037	SO ₂ (Elongation antisymétrique)	1077	SO ₂ (Elongation antisymétrique)
1000-750	C-H (Déformation hors plan)	1000-750	C-H (Déformation hors plan)
850	NH ₂ (Déformation ω)	850	NH ₂ (Déformation ω)
765	C-S (Elongation)	754	C-S (Elongation)
533	C-S (Déformation hors plan)	546	C-S (Déformation hors plan)

5.2.2.3. Analyse thermogravimétrique

Une analyse thermogravimétrique ATG est utilisée pour déterminer la température de dégradation de l'ANLi et de l'ANH et de détecter la présence de solvants. Cette analyse est donc réalisée sur l'ANLi et l'ANH sous azote suivant une rampe de 20 °C/min (**Figure 5-3**).

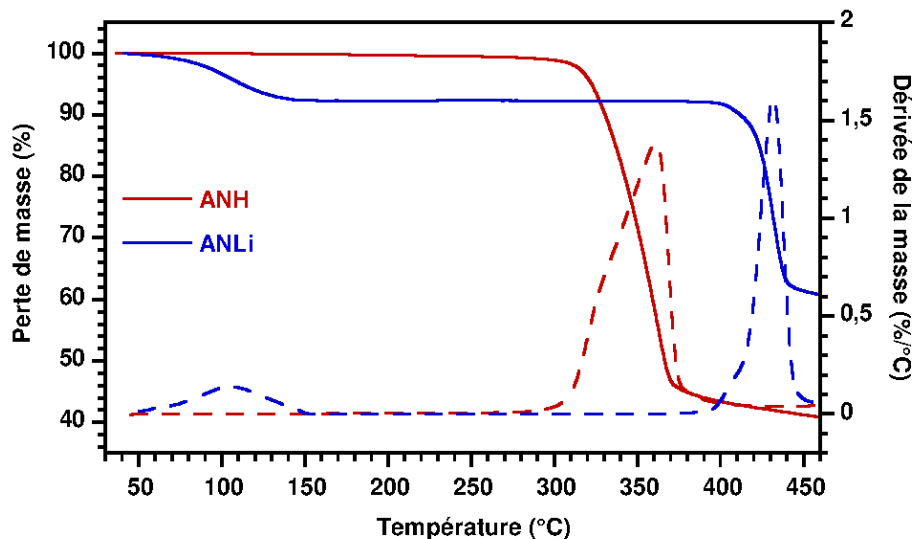


Figure 5-3 : Courbes d'analyses thermogravimétriques (ATG) caractéristiques de l'ANLi et du produit de départ ANH (atmosphère azote à 20 °C/min)

La courbe ATG et la dérivée de la courbe (DTG) obtenues de l'ANH montrent une perte de masse rapide comprise entre 300 et 380 °C correspondant à la décomposition de l'échantillon ($Td^{5\%} = 320$ °C). Concernant l'ANLi, deux pertes de masses sont observées entre :

- i) 50 et 150 °C : perte de l'eau (-8 % en masse) ;
- ii) 400 et 450 °C : décomposition de l'ANLi ;

La stabilité thermique du sel synthétisé après la perte d'eau est supérieure à celle de l'acide correspondant ($Td^{5\%} = 420$ °C).

5.2.2.4. Diffraction des rayons X

Des monocristaux d'ANLi de l'ordre du centimètre sont obtenus par cristallisation dans l'eau. Une détermination structurale par diffraction des rayons X sur monocristal est réalisée sur les cristaux obtenus. Les données sont collectées à 150 K avec un diffractomètre Bruker SMART CCD à rayonnement X monochromatique ($\lambda = 0,71073$ Å) à l'aide du logiciel CrysAlisPro-CCD. La résolution de la structure est réalisée à l'aide du logiciel CrysAlisPro-Red. Les données cristallographiques ainsi que la structure sont présentées dans le **Tableau 5-3** et en **Annexe 5**.

Tableau 5-3 : Données cristallographiques et résultats des affinements pour l'ANLi

ANLi	
Formule	C ₁₀ H ₁₄ LiNO ₆ S
Masse Molaire (g/mol)	283,22
T (K)	159(2)
Maille cristalline	Monoclinique
Groupe d'espace	P21/c
Paramètres de maille	a = 12,1366(9) Å b = 9,6695(5) Å c = 13,834(4) Å $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 115,934(9)^\circ$
Volume (Å³)	1260,31(17)
Z	4
Densité calculée (g/cm³)	1,493
Indices	R _F [I>2 σ (I)] = 3,54 % R _w (all) = 4,39 %

L'ANLi (C₁₀H₈LiNO₃S) cristallise dans une maille monoclinique (groupe d'espace P 21/c n° 14) en présence de trois molécules d'eau en interaction avec le lithium (**Figure 5-4a**) ce qui est cohérent par rapport à la littérature ^[5]. La structure est composée de naphthalène en empilement π et séparés d'une distance d'environ 3,5 Å (**Figure 5-4b**). Selon le plan (ca) et (ba), une structure lamellaire est observée avec une alternance de lamelles de lithium et de naphthalène (**Figure 5-4d** et **Figure 5-4e**).

Les 3 molécules d'eau présentes dans la structure cristalline sont coordonnées au lithium. Avant la synthèse du polymère, une étape de séchage est nécessaire pour obtenir l'ANLi anhydre. Nous avons donc un monomère présentant des interactions π - π entre au moins deux naphthalènes séparés de 3,5 Å. De plus une structure lamellaire alternant des domaines ioniques et non ioniques est observée ce qui devrait avoir un impact sur l'organisation du composé final.

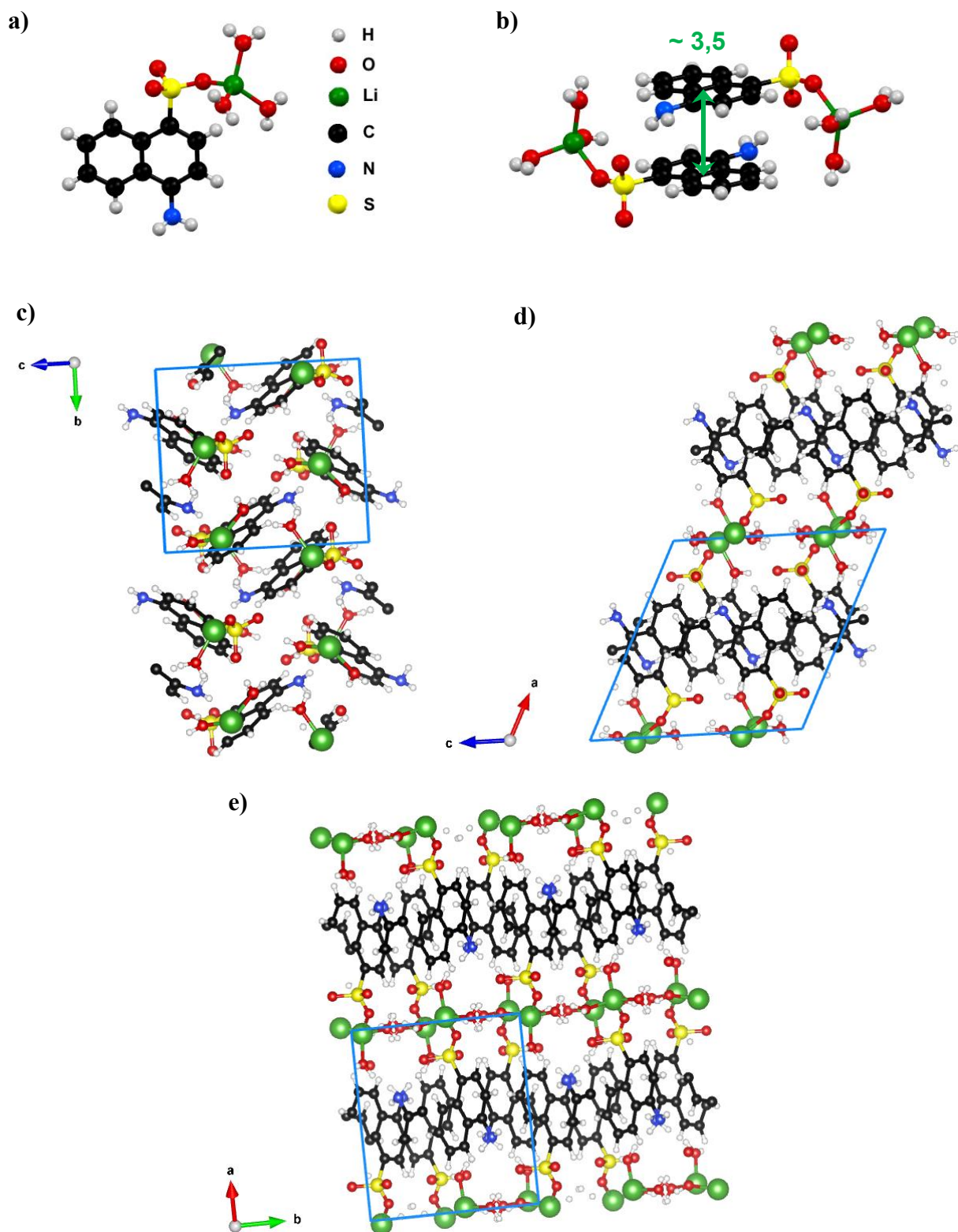


Figure 5-4 : Projection de la structure de l'ANLi : a) la molécule ANLi-3H₂O (C₁₀H₈LiNO₃S-3H₂O), b) interaction π entre deux molécules d'ANLi-3H₂O, c) le long de l'axe a, d) le long de l'axe b, et e) le long de l'axe c

5.3. Synthèse du composé anionique : ANLi-BDGE

Après synthèse et séchage de l'ANLi, la synthèse du composé standard est réalisée en présence d'un diépoxy linéaire disponible commercialement, le diglycidyl éther du 1,4-Butanediol (BDGE). Les précurseurs sont choisis afin d'obtenir la structure macromoléculaire proposée sur le **Schéma 5-5**.

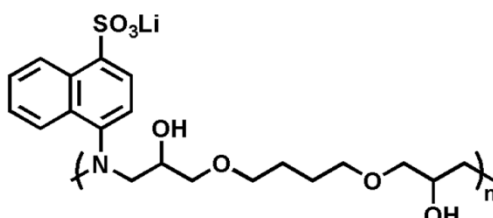


Schéma 5-5 : Structure macromoléculaire de composé de référence ANLi-BDGE

5.3.1. Protocole de synthèse

La synthèse de l'ANLi-BDGE est réalisée par réaction époxy/amine de l'ANLi et du BDGE en quantité stœchiométrique. Pour cela, l'ANLi (2,20 g, 11,82 mmol) est solubilisé dans 15 mL de diméthylformamide (DMF) dans un ballon équipé d'un réfrigérant sous flux d'argon. Le BDGE (2,3 mL, 11,82 mmol, Aldrich) est ajouté au mélange puis le milieu réactionnel est chauffé pendant 48 h à 70 °C puis pendant 24 h à 100 °C afin d'atteindre une conversion maximale. Après avoir vérifié par spectroscopie infrarouge que la réaction n'évolue plus, le solvant est évaporé sous vide. Ensuite, deux lavages avec 15 mL d'éthanol sont réalisés ce qui permet d'obtenir une poudre. Un lavage avec un large volume d'éther est effectué afin d'extraire le DMF restant. Enfin, une dernière étape de séchage sous vide (10 mbar) à 120 °C pendant une nuit est appliquée. La réaction attendue est présentée sur le **Schéma 5-6**.

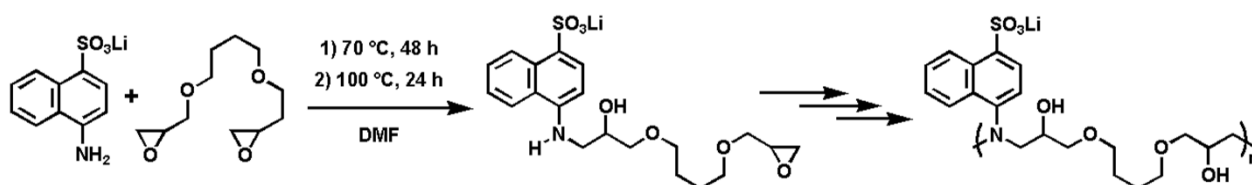


Schéma 5-6 : Synthèse de l'ANLi-BDGE à partir des monomères ANLi et BDGE

5.3.2. Suivi réactionnel

5.3.2.1. Par spectroscopie infrarouge

Afin de suivre la réaction époxy/amine, la spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est utilisée. Pour cela, un prélèvement du milieu réactionnel est réalisé et déposé sur une pastille de ZnSe puis placé dans un spectromètre FTIR Nicolet 6700. Les spectres IR obtenus à $t = 24$ h et $t = 72$ h sont présentés sur la **Figure 5-5**. Les flèches sur le spectre $t = 72$ h indiquent le sens d'évolution des bandes d'absorption. L'attribution des bandes d'absorption est listée dans le **Tableau 5-4** [6 7].

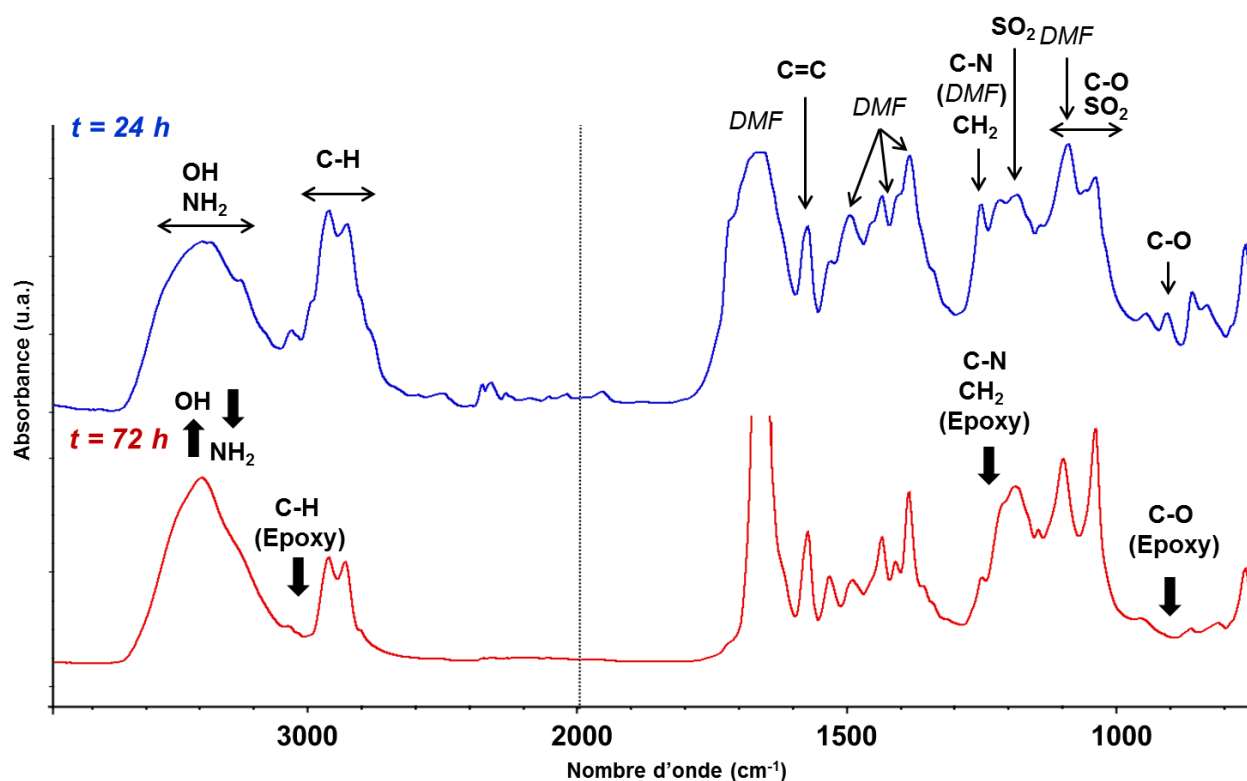


Figure 5-5 : Spectres IR caractéristiques du milieu réactionnel à $t = 24$ h et $t = 72$ h, les flèches épaisses (noir) indiquent le sens d'évolution des bandes d'absorption

Entre $t = 24$ h et $t = 72$ h, plusieurs bandes d'absorption associées aux fonctions réactives disparaissent en particulier la bande correspondant aux fonctions époxy à 910 cm^{-1} , et la bande correspondant aux fonctions amine à 3259 cm^{-1} . L'évolution des autres bandes de fonctions réactives est dépendante du solvant utilisé (DMF). La spectroscopie infrarouge permet de vérifier que la réaction époxy/amine a atteint une conversion maximale.

Tableau 5-4 : Attribution des bandes d'absorption du milieu réactionnel à $t = 24h$ et $t = 72 h$

t = 24 h		t = 72 h	
Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution	Nombre d'onde (cm ⁻¹) ^o	Attribution
3506	OH (Elongation)	3506	OH (Elongation)
3259	NH ₂ (Elongation N-H)	-	-
3054, 2997	CH (Elongation époxy)	-	-
3000-2760	C-H (Elongation)	3000-2760	C-H élongation
1676	C=O (Elongation DMF)	1620-1390	C=C (Elongation cycle naphthalène)
1578, 1535	C=C (Elongation) N-H (Déformation)	1578, 1535	C=C (Elongation) N-H (Déformation)
1499	C-N (Elongation DMF) N-CH ₃ (Déformation DMF)	1499	C-N (Elongation DMF) N-CH ₃ (Déformation DMF)
1480-1203	C-H (Déformation)	1480-1203	C-H (Déformation)
1439	N-CH ₃ (Déformation DMF)	1439	N-CH ₃ (Déformation DMF)
1408	N-CH ₃ (Elongation DMF)	1414	N-CH ₃ (Elongation DMF)
1388	C-N (Elongation DMF)	1389	C-N (Elongation DMF)
1255	N-CH ₃ (Elongation DMF) N-C (Elongation amine I) CH ₂ (Déformation époxy)	1253	N-CH ₃ (Elongation DMF) N-C (Elongation amine I) CH ₂ (Déformation époxy)
1190	SO ₂ (Elongation symétrique)	1190	SO ₂ (Elongation symétrique)
1220, 1189	C=C (Déformation) C-O (Elongation)	1220, 1192	C=C (Déformation) C-O (Elongation)
1093	N-C-H (Déformation DMF) C-O (Elongation)	1102	N-C-H (Déformation DMF) C-O (Elongation)
1043	SO ₂ (Elongation antisymétrique)	1043	SO ₂ (Elongation antisymétrique)
1000-750	C-H (Déformation)	1000-750	C-H (Déformation hors plan)
910	C-O (Elongation époxy)	-	-
863	N- CH ₃ (Elongation DMF)	866	N- CH ₃ (Elongation DMF)
840-760	C-H (Déformation)	840-760	C-H (Déformation)

5.3.2.2. Par résonance magnétique nucléaire

La réaction époxy/amine a été suivie par RMN ¹H. Des prélèvements du milieu réactionnel sont réalisés. Les prélèvements sont dilués dans un solvant deutéré (DMSO-d₆) puis analysés sur un spectromètre de masse Bruker 400 MHz. Les spectres RMN-¹H obtenus sont présentés sur la **Figure 5-6**.

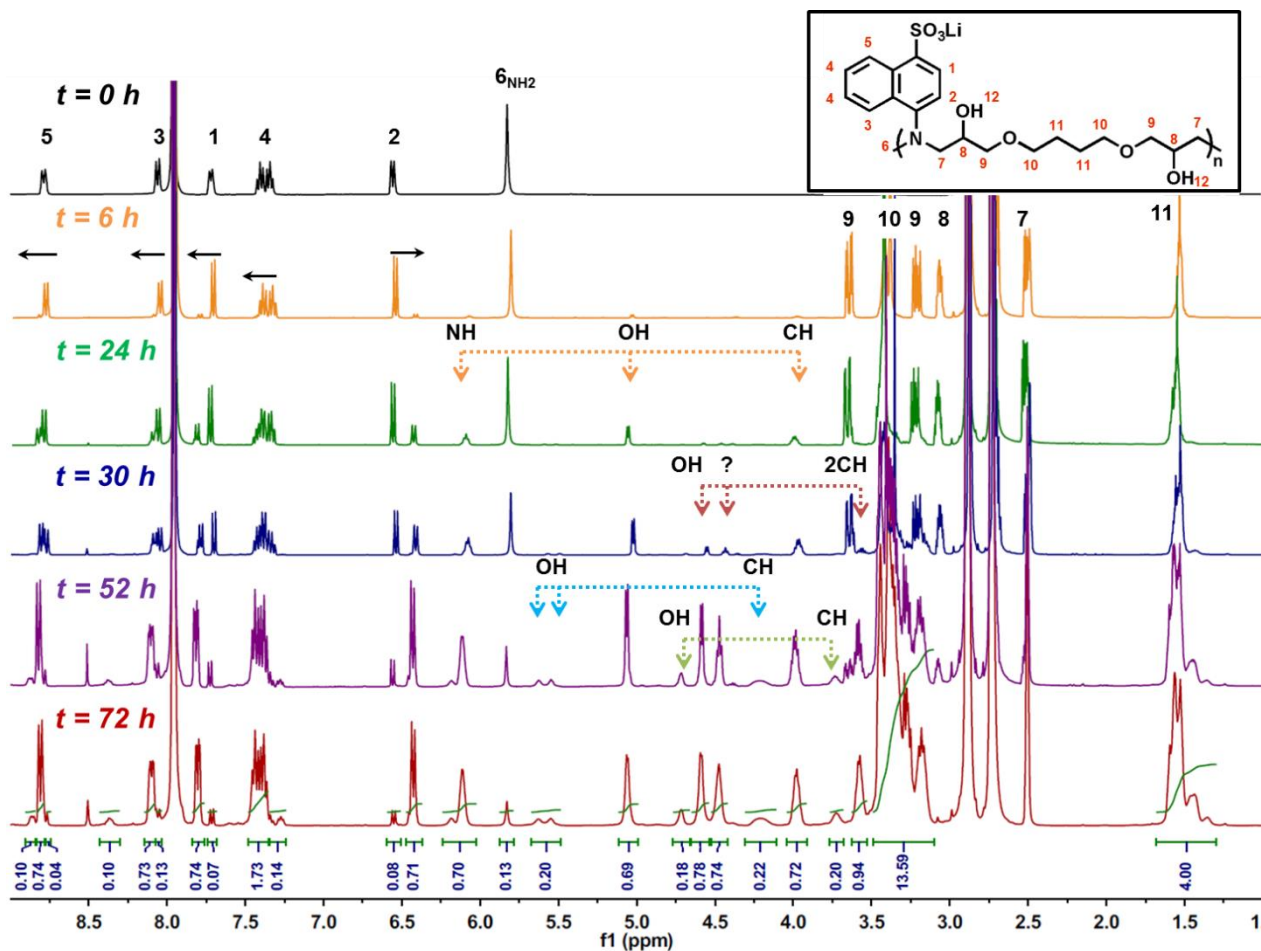


Figure 5-6 : Spectres RMN ¹H caractéristiques du milieu réactionnel au cours du temps

L'évolution et l'attribution des pics sont présentées sur la **Figure 5-6**. Ainsi, la réaction entre les fonctions amine primaire et les fonctions époxy est identifiée par la formation simultanée de l'amine secondaire (NH) et de l'alcool (OH). Cependant, l'attribution exacte des pics est difficile au cours de l'avancement de la réaction. En fin de réaction, les fonctions époxy (7 et 8) sont totalement consommées alors qu'il reste encore environ 7 % d'ANLi.

La présence d'ANLi en fin de réaction peut être liée à :

- 1- La pureté des monomères qui induit un défaut de stœchiométrie ;
- 2- Une réaction secondaire ;

Une intégration des pics est réalisée sur le spectre de fin de réaction (t = 72 h) par rapport à un pic de référence à 1,5 ppm représentant 4 protons. L'intégration du pic associé à la fonction amine secondaire (NH), correspondant à un bout de chaîne, est équivalente au proton de aromatique indiquant un degré de polymérisation en nombre est faible : NH(6) = 0,7 pour H(2) = 0,71 ;

5.3.3. Caractérisations chimiques de l'ANLi-BDGE

L'ANLi-BDGE est caractérisé par différentes techniques afin de s'assurer du bon déroulement de la synthèse. Les caractéristiques des équipements utilisés sont présentées en **Annexe 1**.

5.3.3.1. Résonance magnétique nucléaire

L'analyse RMN du proton (RMN ^1H) et du carbone (RMN ^{13}C et DEPT 135) et du lithium (RMN ^7Li) sont réalisées et discutées afin d'analyser le produit obtenu dans un solvant deutéré (D_2O ou DMSO-d_6). Des expériences bidimensionnelle homonucléaire et hétéronucléaire (COSY- ^1H - ^1H , TOCSY- ^1H - ^1H , NOESY- ^1H - ^1H , HSQC- ^1H - ^{13}C) sont effectuées pour permettre l'interprétation des spectres RMN ^1H et RMN ^{13}C et sont présentées en **Annexe 4**. Le spectre obtenu par RMN ^1H dans le DMSO-d_6 est reporté sur la **Figure 5-7**.

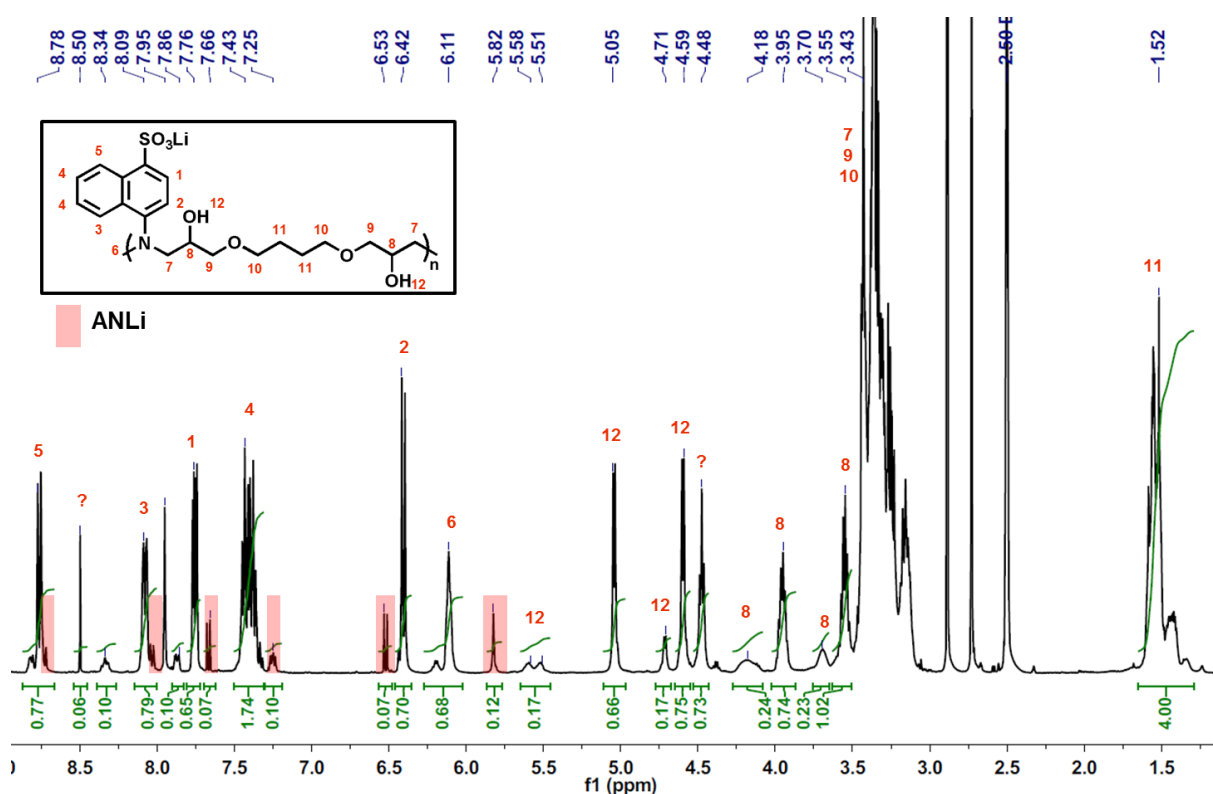


Figure 5-7 : Spectre RMN ^1H caractéristique de l'ANLi-BDGE dans le DMSO-d_6

En intégrant le spectre du proton par rapport au CH_2 (11), il est possible d'avoir accès à la quantité de monomère restante soit environ 7 % comme identifiée lors du suivi réactionnel. Les analyses supplémentaires (COSY, NOESY et TOCSY) ont permis de confirmer l'attribution des quatre groupes de pics OH (12), CH(8) avec ou sans NH(6) observés lors du

suivi réactionnel. Deux groupes constitués de trois pics sont majoritairement présents et en quantité similaire soit pour :

- i) Le groupe 1, 38 % : un pic large à 6,11 ppm (NH), un doublet à 5,05 ppm (OH) et un multiplet à 3,95 ppm (CH) ;
- ii) Le groupe 2, 43 % : un doublet à 4,57 ppm (OH), un triplet à 4,45 ppm (non identifié), un multiplet à 3,55 ppm (CH) ;

Le spectre obtenu par RMN ^1H obtenu dans le D_2O est représenté sur la **Figure 5-8**.

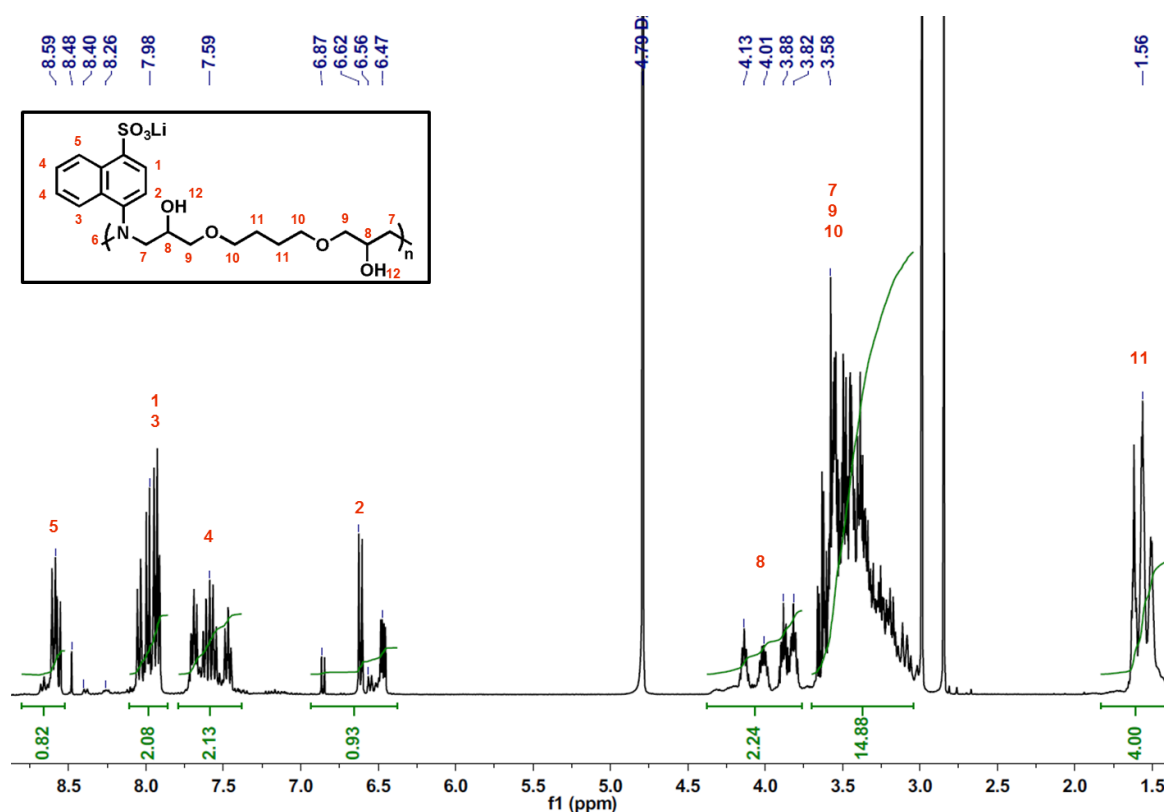


Figure 5-8 : Spectre RMN ^1H caractéristique de l'ANLi-BDGE dans le D_2O

Les pics correspondant aux protons aromatiques se situent entre 9 ppm et 6,5 ppm. Les pics entre 4,3 ppm et 3,7 ppm sont attribués aux protons CH (8) qui portent les fonctions alcool formées lors de la réaction époxy/amine. Le massif (7, 9 et 10) représente les protons du BDGE hormis les deux CH_2 (11) qui sont visibles à un déplacement chimique de 1,5 ppm. Les pics correspondants aux protons échangeables ne sont pas observables dans l'eau deutérée. Le proton aromatique H(2) à 6,6 ppm présente un découplage plus important que dans le spectre RMN ^1H réalisé dans le DMSO.

On peut alors nettement identifier trois populations majoritaires et les quantifier par intégration :

- i) 6,9 ppm (7 %) correspondant à l'ANLi ;
- ii) 6,6 ppm (41 %) associée à la réaction de l'ANLi avec le BDGE;
- iii) 6,47 ppm (45 %) pouvant être attribuées aux populations présentant une longueur de chaîne plus importante.

Le spectre RMN ^1H suggère que le composé est constitué d'au moins deux motifs naphthalène pour deux motifs BDGE. Cette hypothèse est en accord avec l'observation précédente où différentes fonctions hydroxyles ont été identifiées. Les pics obtenus étant fin et bien définis, nous permettent de penser que la réaction époxy/amine mène à l'obtention d'architecture de faible degré de polymérisation en nombre. Afin de compléter cette étude, le spectre DEPT 135 obtenu dans le DMSO- d_6 est analysé (**Figure 5-9**).

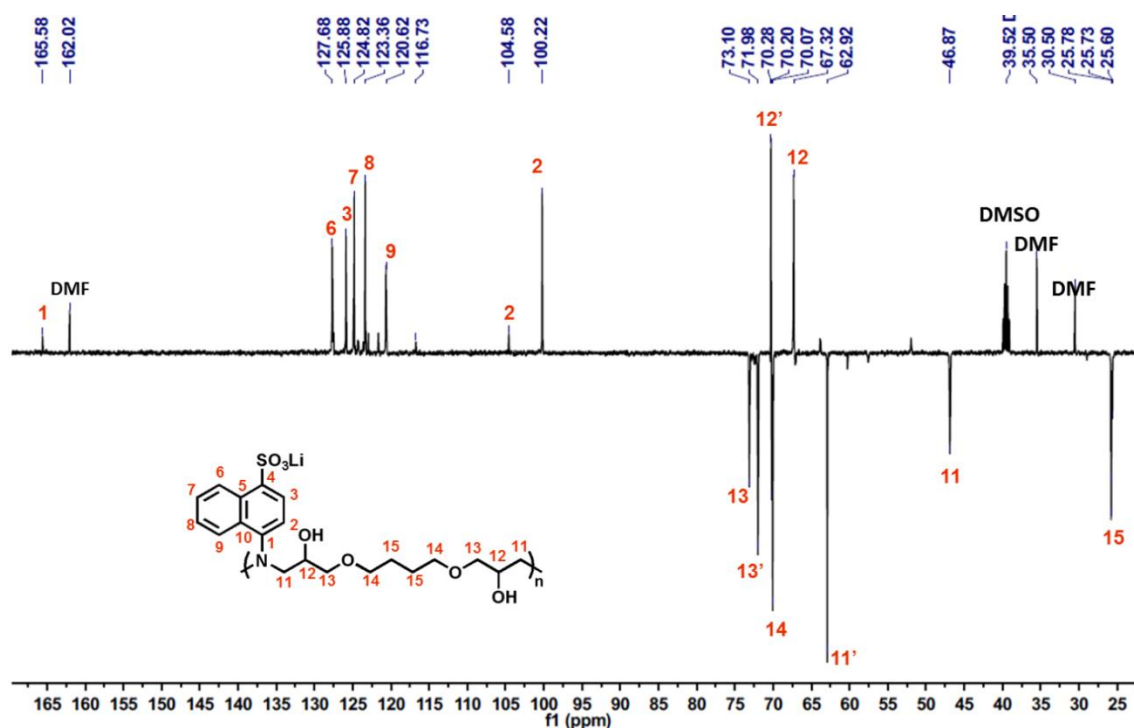


Figure 5-9 : Spectre DEPT 135 caractéristique de l'ANLi-BDGE dans le DMSO- d_6

Le spectre DEPT 135 permet d'identifier les carbones secondaires qui sont alors négatifs. L'attribution des pics est réalisée à l'aide de l'analyse bidimensionnelle HSQC (^1H - ^{13}C). Ainsi deux populations majoritaires sont identifiées à l'aide des carbones (11, 12 et 13) et (11', 12' et 13'). La différence de déplacement chimique entre les carbones 11 et 11' est attribuée aux changements d'environnement chimique de l'amine. Ainsi le groupe 11-12-13 est attribué aux carbones voisins d'amine secondaire (NH) et le groupe 11'-12'-13' aux

carbones voisins d'amine tertiaire. Ces observations sont en accord avec les hypothèses posées lors de l'analyse du spectre RMN $^1\text{H-D}_2\text{O}$.

Le spectre RMN ^7Li est présenté en **Annexe 4** où un seul pic est observé correspondant au déplacement chimique du sulfonate de lithium ($\text{RSO}_3^-\text{Li}^+$) avec $\delta = 0,158$ ppm. Les spectres ont permis d'identifier la présence de DMF dans le produit analysé ce qui signifie que les étapes de lavages et séchages réalisées ne sont pas suffisantes. De plus, la présence d'ANLi dans le produit analysé signifie que des étapes supplémentaires de purification peuvent être nécessaires pour l'application visée.

5.3.3.2. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge en mode ATR est utilisée afin de caractériser les bandes d'absorption associées aux fonctions caractéristiques de la molécule synthétisée tout en restant en atmosphère anhydre. Afin d'éliminer le DMF restant dans l'échantillon après synthèse, une nouvelle étape de séchage à $150\text{ }^\circ\text{C}$ sous vide (10 mbar) est réalisée. Ainsi, la poudre obtenue avant et après cette étape de séchage est analysée par le mode ATR dont les spectres sont présentés sur la **Figure 5-10**.

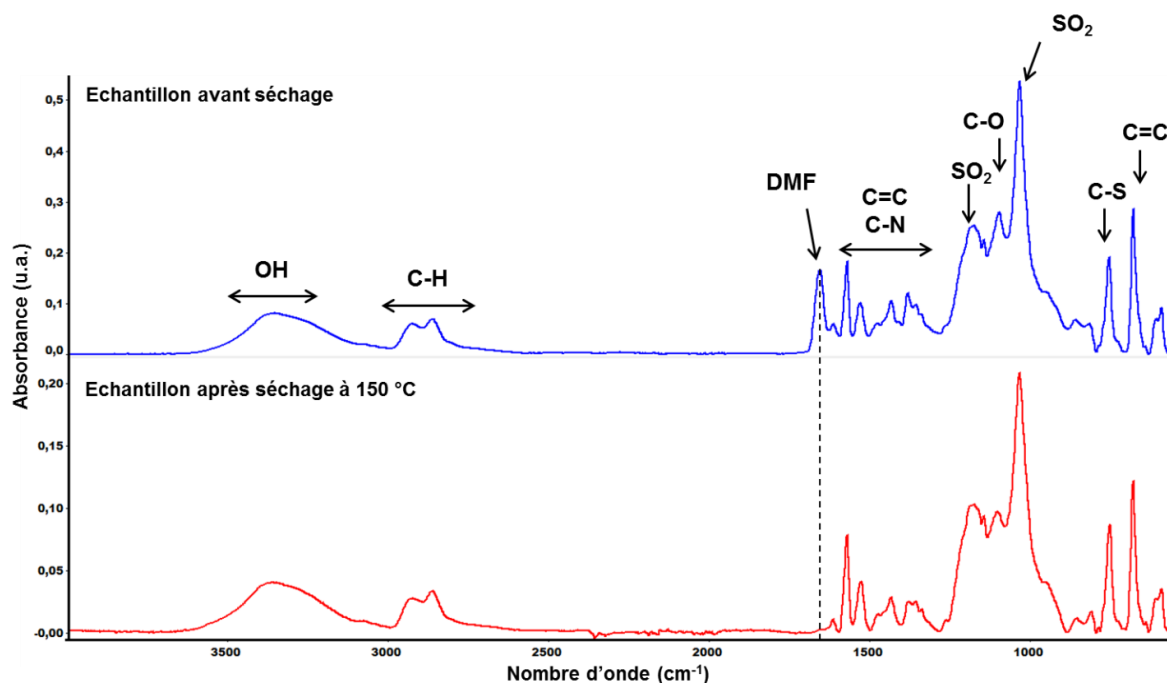


Figure 5-10 : Spectres IR caractéristique du composé obtenu après la synthèse (bleu) et après un nouveau séchage sous vide à $150\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24h (rouge)

Comme attendu, le composé obtenu présente des bandes d'absorption correspondant à la présence du solvant (DMF). L'étape de séchage semble suffisante pour l'éliminer sans dégrader le composé puisque les bandes d'absorption attribuées à ses fonctions ne sont pas impactées (**Tableau 5-4**).

Pour conclure, les différentes techniques de caractérisations chimiques utilisées permettent de confirmer que la réaction époxy/amine a eu lieu. Elles ont également mis en évidence que le solvant de synthèse (DMF) est difficile à extraire. Afin d'optimiser cette étape d'extraction de solvant, des synthèses sont réalisées en utilisant d'autres solvants (DMAc, pyridine, DMSO) qui s'avèrent aussi difficiles à extraire.

La masse moléculaire du composé obtenu reste inconnue. En effet les mesures réalisées par une chromatographie d'exclusion stérique (SEC) n'ont pas permis de déterminer la masse moléculaire car le produit reste piégé dans la colonne. Différentes conditions sont utilisées en fonction du solvant (eau, DMF) ou de la présence de sels (LiTFSI, LiCF₃SO₃) sans succès. Il est donc nécessaire de trouver une méthode permettant de déterminer la masse moléculaire du composé afin de la corrélérer à ses propriétés. L'étude du produit par RMN permet de supposer que la réaction époxy/amine mène à l'obtention d'architectures à faible degré de polymérisation en nombre par la présence d'amines secondaires en quantité importante. De plus, la présence du monomère ANLi en fin de réaction signifie qu'une étape de purification pourrait être nécessaire.

5.4. Caractérisations de l'ANLi-BDGE

Les propriétés de l'ANLi-BDGE sont caractérisées par rhéologie (mesure de la viscosité), par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), par microscopie optique à lumière polarisée (POM) et par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). Ces trois dernières techniques sont complémentaires et permettront d'identifier une éventuelle organisation structurale du composé.

5.4.1. Analyse thermique

Une analyse thermogravimétrique ATG est effectuée afin de déterminer la température de dégradation du composé et ainsi fixer la température limite d'utilisation de l'électrolyte. Cette analyse est réalisée sur le produit obtenu après synthèse sans le post-séchage à 150 °C sous azote suivant une rampe de 20 °C.min⁻¹ (**Figure 5-11**).

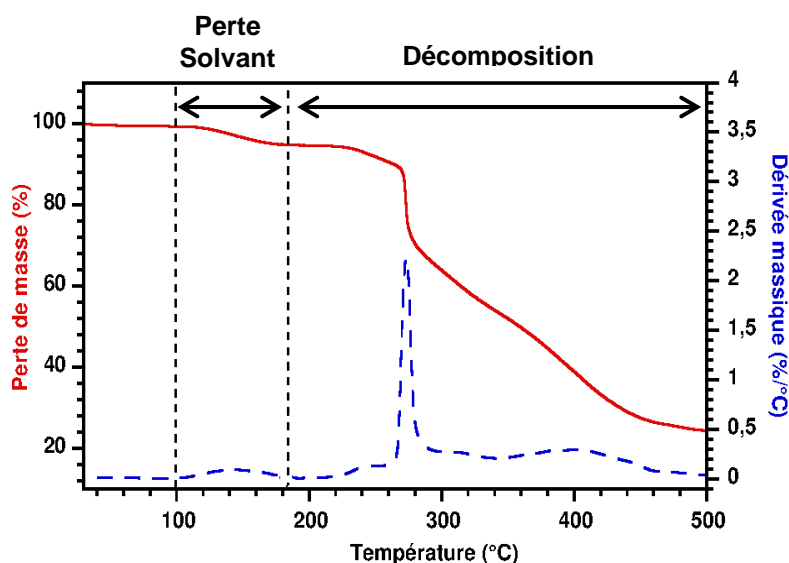


Figure 5-11: Courbe d'analyse thermogravimétrique (ATG) et la dérivée DTG caractéristiques de l'ANLi-BDGE (atmosphère azote à 20 °C.min⁻¹)

La courbe ATG du produit indique tout comme l'analyse IR et RMN qu'il reste du solvant. Le DMF qui est le solvant de synthèse, a une température d'ébullition à 153 °C. Ainsi, la première perte de masse entre 100 °C et 200 °C est associée à la perte du solvant (environ 5 % en masse). Tandis que la décomposition du composé a lieu entre 220 °C et 480 °C où deux étapes peuvent être identifiées ^[8] :

- i) entre 220 °C et 300 °C : dégradation des fonctions sulfonate ;
- ii) entre 300 °C et 480 °C : dégradation du squelette macromoléculaire ;

Une analyse par calorimétrie différentielle à balayage (sous azote à 10 °C/min entre -70 °C et 200 °C) du composé montre une transition du second ordre T_g^{onset} de 27 °C. En conclusion, les résultats de l'analyse thermique de l'ANLi-BDGE montrent que le polymère présente une stabilité thermique satisfaisante pour une utilisation en tant qu'électrolyte pour batterie ($T_d^{5\%}$ ANLi-BDGE = 258 °C).

5.4.2. Analyse rhéologique

Des mesures de viscosité sont réalisées en fonction du gradient de cisaillement à l'aide d'un rhéomètre, équipé d'une géométrie plan-plan. L'échantillon est préalablement séché pendant 24 h sous vide (10 mBar) à 150 °C afin d'éliminer toutes traces de DMF. Les mesures sont effectuées entre la température ambiante et 200 °C. Une viscosité est mesurée à partir de 100 °C et les résultats obtenus sont représentés sur la **Figure 5-12**.

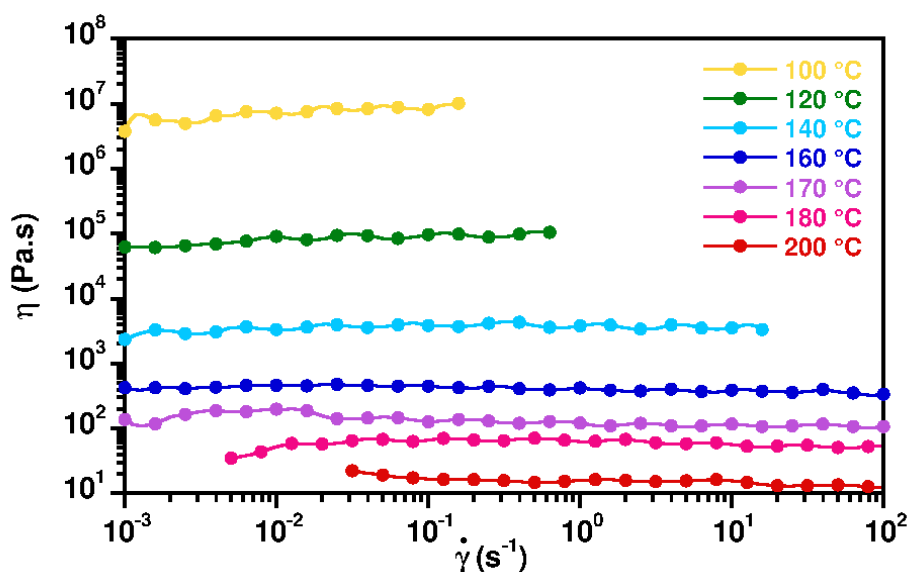


Figure 5-12 : Viscosité en fonction du gradient de cisaillement pour l'ANLi-BDGE à différentes températures

Dans tous les cas, l'ANLi-BDGE présente un comportement newtonien à toutes les températures. En effet, la viscosité est indépendante du gradient de cisaillement. Néanmoins, entre 100 °C et 200 °C, la viscosité diminue de 10^7 Pa.s à 10 Pa.s. Entre 100 °C et 120 °C, les analyses en oscillation et en balayage en fréquences nous indique que l'ANLi-BDGE se comporte comme un solide puis évolue peu à peu vers un l'état d'un liquide visqueux.

5.4.3. Analyse thermomicroscopique

La thermomicroscopie optique polarisée est généralement utilisée pour visualiser les mésophases de composés mésomorphes en exploitant leur biréfringence. Une mésophase est un état organisé intermédiaire entre l'état solide cristallin et l'état liquide isotrope.

L'échantillon est placé dans une platine chauffante sous un POM. L'échantillon est chauffé progressivement et les transitions de phases suivantes ont été identifiées :

- À 50 °C : transition d'un état vitreux vers une mésophase ;
- À 210 °C : transition de la mésophase vers un état isotrope ;

Les clichés POM obtenus pour l'ANLi-BDGE sont montrés sur la **Figure 5-13** avant la montée en température ($T = 24,10$ °C), à $T = 100$ °C et à $T = 150$ °C ainsi que les transitions observées.

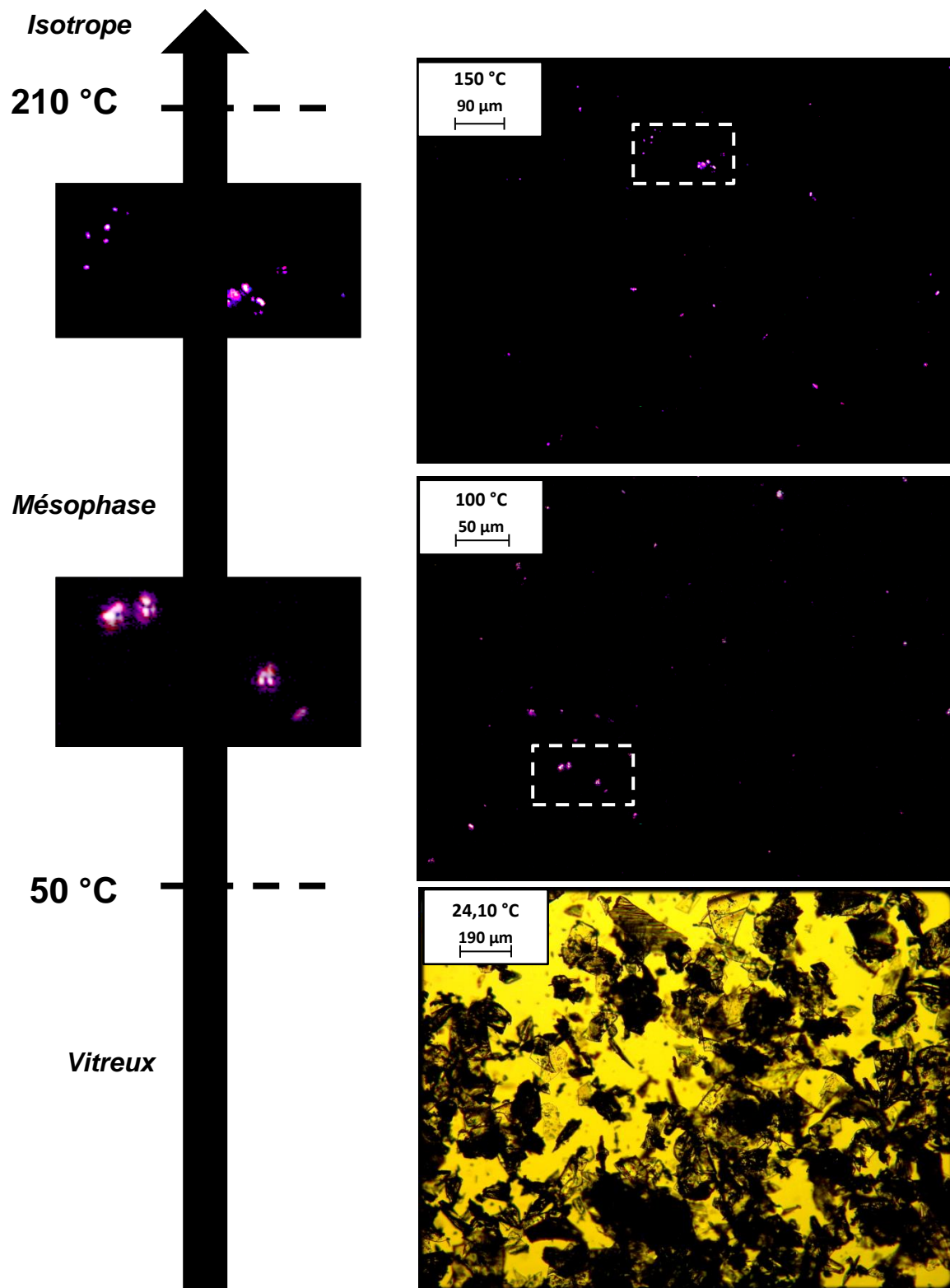


Figure 5-13 : Clichés POM de l'ANLi-BDGE à différentes températures. Un zoom de la zone délimitée en blanc des clichés obtenus à 100 °C et 150 °C est présenté sur la flèche

La transition du second ordre observée par DSC est la transition d'un état vitreux vers une mésophase. Les clichés obtenus dans la mésophase montrent de zones noires et colorées. Les zones blanches sont le début de croissance de défauts de type focal conique caractéristique de l'alignement homogène de mésophases de type smectique A ou B indiquant une organisation structurale de type lamellaire (**Figure 5-13** à 100 °C et 150 °C) [9]. Après 210 °C pour l'ANLi-BDGE, la biréfringence disparaît (une image noire est obtenue) ce qui correspond à la transition de cette mésophase vers l'état isotrope.

Les analyses POM mettent clairement en évidence la présence de transitions de phase dépendantes de la température. Afin de déterminer la taille des domaines observés, des mesures de diffusions des rayons X aux petits angles sont requises.

5.4.4. Analyse structurale

Les échantillons placés dans un capillaire sont analysés par SAXS et les mesures sont réalisées en rampe de température. Les conditions expérimentales sont précisées en **Annexe 1**.

5.4.4.1. Entre q entre 0,1 et 2,5 Å⁻¹

L'analyse des diffractogrammes issus de la reconstruction 1D des clichés 2D obtenus pour l'ANLi-BDGE en fonction de la température est présentée sur la **Figure 5-14**.

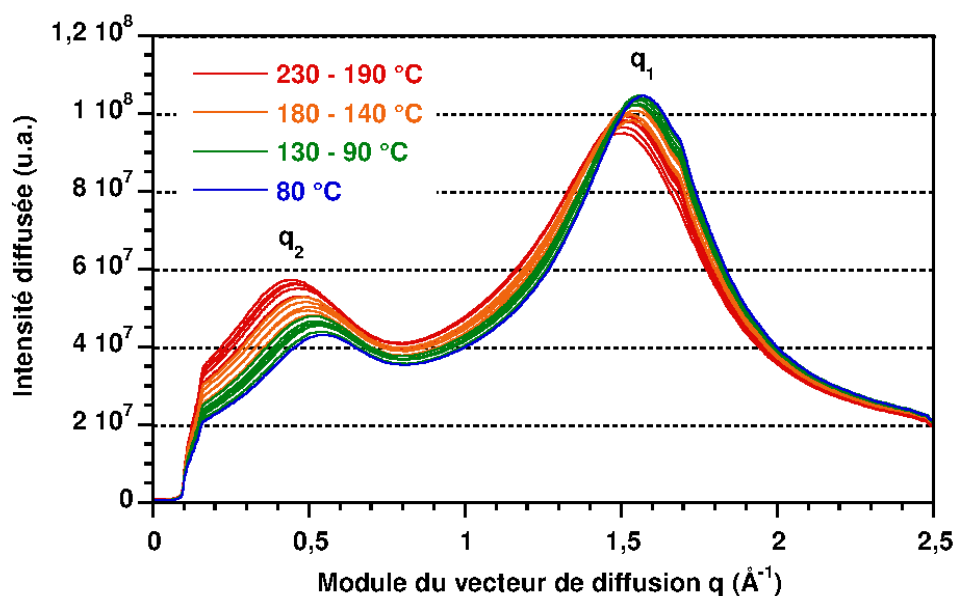


Figure 5-14 : Diffractogrammes de l'ANLi-BDGE en fonction de la température

Sur chaque diffractogramme, deux pics larges sont observables dont les maximums sont à $q_1 \sim 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ et $q_2 \sim 0,5 \text{ \AA}^{-1}$. La présence de ces pics est la signature d'interactions spécifiques du composé analysé dans cette plage de température. Avec l'augmentation de la température le pic de diffusion q_2 diminue légèrement en intensité diffusée tandis que le pic de diffusion q_1 augmente. Ceci peut être corrélé à la proportion des interactions. Les distances de corrélation observées sont réversibles. L'organisation structurale de type lamellaire identifiée lors de l'analyse thermomicroscopique, n'a pas été caractérisée sur la gamme de q balayée car aucune distance de corrélation supplémentaire n'a été observée.

La position des pics permet de remonter à la distance moyenne entre les motifs de l'ANLi-BDGE. Dans le cas de l'ANLi-BDGE, d_1 associé à q_1 varie entre 4 et 4,15 \AA et d_2 associé à q_2 entre 11,5 et 14,3 \AA en fonction de la température (**Figure 5-15**).

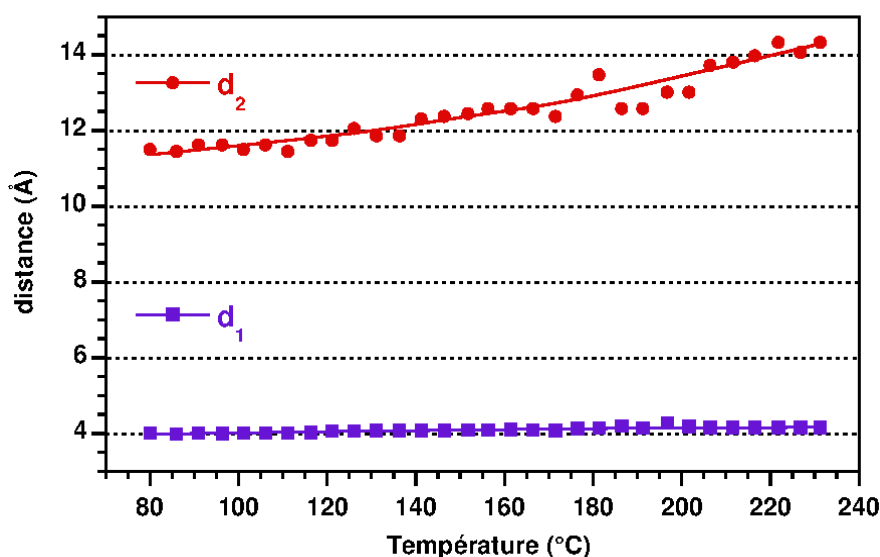


Figure 5-15 : Distances de corrélation calculées associées aux pics observés en SAXS pour l'ANLi-BDGE

Les distances d_1 et d_2 restent relativement constantes jusque 120 °C puis augmentent avec la température. La distance d_1 est une distance caractéristique des interactions de van der Waals par empilement π entre les centres aromatiques naphthalène et ne sont que très légèrement influencées par la température ^[10,11]. La distance d_2 qui est beaucoup plus sensible à la température, peut être corrélée à des interactions entre les groupements ioniques.

5.4.4.2. Entre q entre 0,02 et 0,25 \AA^{-1}

Des analyses complémentaires sont réalisées sur une gamme de q allant jusqu'à 0,02 \AA^{-1} à l'aide d'une ligne SAXS de laboratoire afin de déterminer la présence d'une organisation à

longue distance. Les diffractogrammes issus de la reconstruction 1D des clichés 2D obtenus en fonction de la température sont présentés sur la **Figure 5-16**.

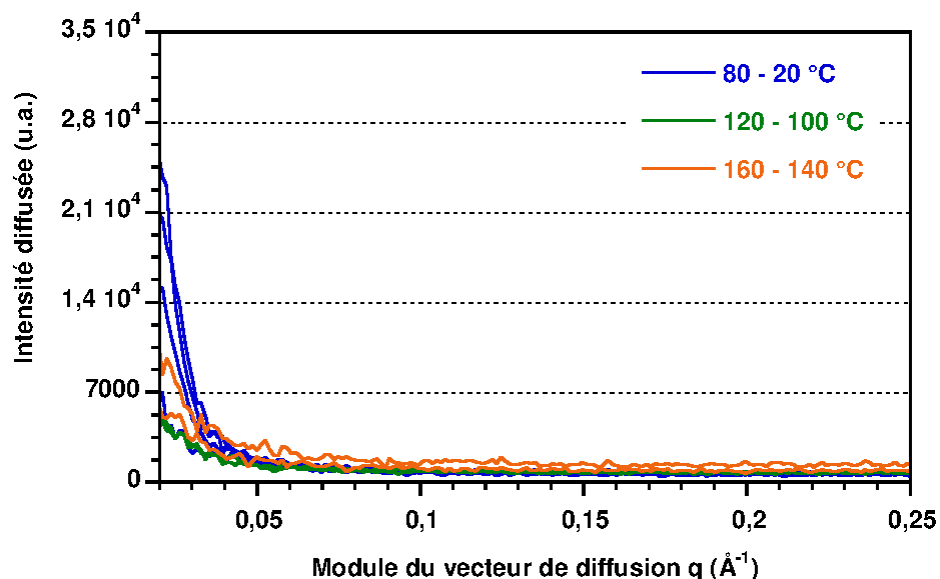


Figure 5-16 : Diffractogrammes de l'ANLi-BDGE en fonction de la température entre 0,02 et 0,25 \AA^{-1}

Entre 80 °C et 160 °C, aucune organisation à longue distance n'est détectée selon la configuration expérimentale utilisée. Des analyses complémentaires par SAXS sont nécessaires afin d'identifier exactement la structure supramoléculaire du composé.

5.5. Proposition de modèle d'organisation structurale

L'ANLi-BDGE présente une organisation structurale avec des interactions ioniques et des interactions π - π . À partir de ces interactions, un modèle d'organisation structurale peut être proposé. Les distances entre chaque motif naphthalène et l'anion sulfonate attendues sont représentées sur la **Figure 5-17**.

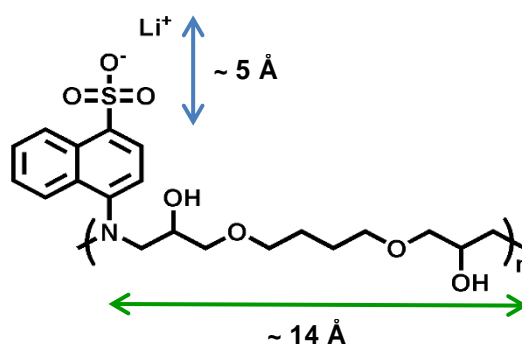


Figure 5-17 : Représentation structurale de l'ANLi-BDGE des distances attendues

D'après les résultats obtenus par SAXS, l'ANLi-BDGE présente deux distances de corrélation : $d_1 \sim 4 \text{ \AA}$ et $d_2 \sim 13 \text{ \AA}$.

La distance de corrélation d_1 est associée aux interactions de van der Waals par empilement π entre les cycles aromatiques naphthalènes et la distance de corrélation d_2 peut être associée à plusieurs distances :

- 1- Entre les naphthalènes au sein d'une même chaîne correspondant à l'espaceur ;
- 2- Entre lamelles ioniques ;

A partir de ses distances, une représentation de l'organisation supramoléculaire est proposée afin d'obtenir les distances caractéristiques (**Figure 5-18**).

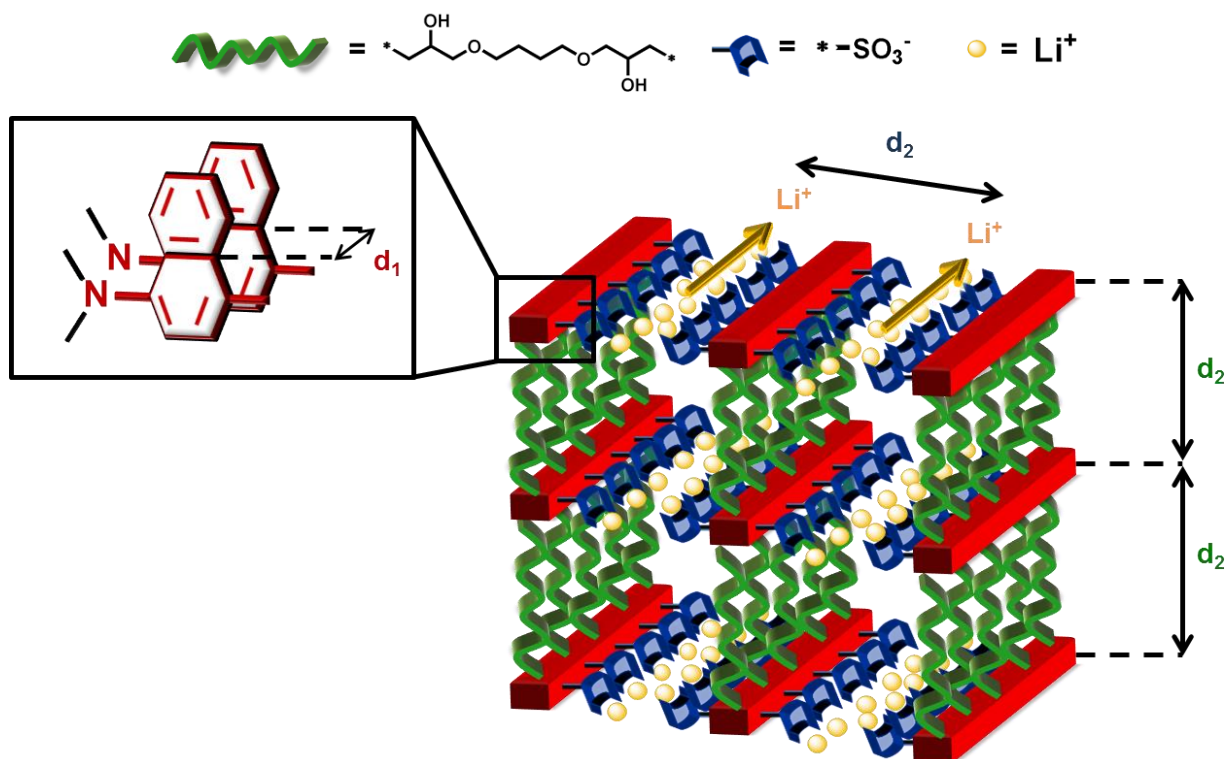


Figure 5-18 : Représentation de l'organisation structurale proposée pour l'ANLi-BDGE où l'élément rouge correspond aux naphthalènes en interaction π - π , l'élément vert correspond au BDGE, l'élément bleu correspond à l'anion et l'élément jaune au lithium

Le modèle d'organisation structurale proposée permet d'obtenir une structure lamellaire en respectant les distances de corrélation d_1 et d_2 . Cette organisation permet d'obtenir un transport d'ions lithium selon une dimension, représenté par des flèches jaunes sur la **Figure 5-18**. Afin de confirmer le modèle d'organisation structurale, il est nécessaire de dissocier la distance de corrélation d_2 comprenant la distance entre les lamelles ioniques et la distance correspondant à l'« espaceur » (BDGE).

5.6. Propriétés de transport ionique de l'ANLi-BDGE

Des mesures de spectroscopie d'impédance sont réalisées à l'aide d'un potentiostat couplé à un rhéomètre. L'échantillon, préalablement séché 24 h sous vide (10 mBar) à 150 °C, est placé entre deux plans parallèles en aluminium (électrodes bloquantes) et les mesures sont effectuées entre 100 °C et 220 °C. La distance entre les deux plateaux ainsi que la température sont contrôlées par un rhéomètre. Afin d'assurer un contact homogène entre l'échantillon et les électrodes, une contrainte constante de 1 N/cm² est fixée. Le principe de la mesure et la cellule de mesure sont présentés sur l'**Annexe 2**.

5.6.1. Spectres d'impédances

Les spectres d'impédances obtenus entre 120 °C et 190 °C sont représentés sur la **Figure 5-19** selon la représentation de Nyquist et de Bode.

Sur le diagramme de Nyquist (**Figure 5-19a**), un demi-cercle est obtenu entre 120 °C et 150 °C. Ce phénomène est associé à un comportement capacitif de l'ANLi-BDGE où une faible conduction ionique est observée. Entre 160 °C et 200 °C, le demi-cercle a tendance à disparaître avec une diminution de la résistance de l'ANLi-BDGE ce qui est la signature d'un système bon conducteur ionique comme discuté dans la **partie 3.1.2.1 et 3.1.2.2**.

Sur le diagramme de Bode (**Figure 5-19a et Figure 5-19b**), la résistance de l'électrolyte caractérisée par un plateau sur les courbes de module $|Z|$ et par une phase(Z) nulle, évolue vers les hautes fréquences lorsque la température augmente. Le module du plateau diminue avec la température. Ces observations signifient que la résistance de l'électrolyte diminue comme observée sur le diagramme de Nyquist. Le phénomène capacitif caractérisant les propriétés diélectriques de l'ANLi-BDGE, est observé à haute fréquence entre 120 °C et 150 °C. Le phénomène de double couche est observé à basse fréquence à partir de 140 °C jusque 200 °C.

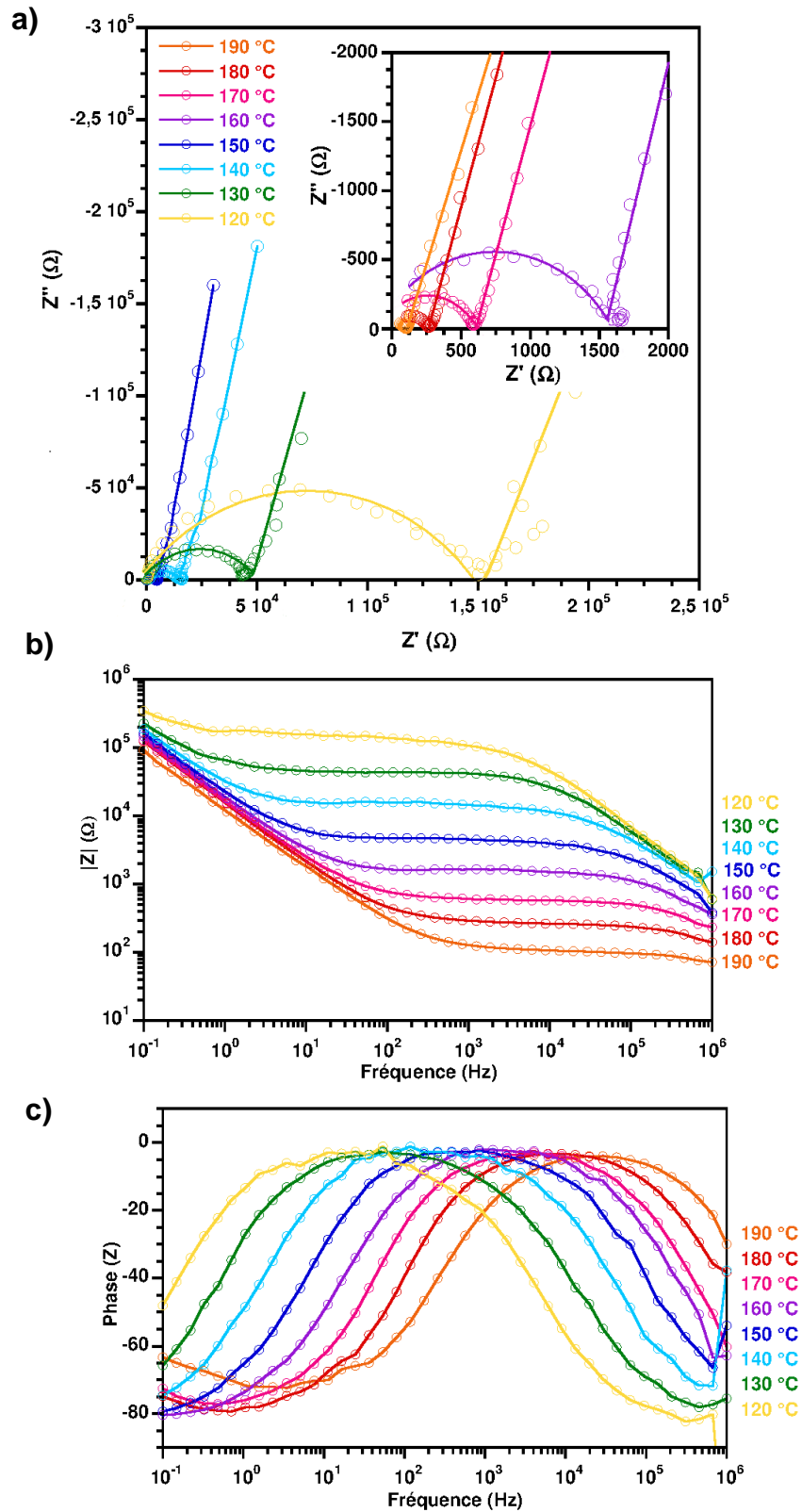


Figure 5-19 : Spectres d'impédances obtenus à différentes températures de l'ANLi-BDGE selon la représentation : a) de Nyquist, b) de Bode(Module) et c) de Bode(Phase)

Les spectres obtenus entre 100 °C et 190 °C sont modélisés à l'aide des circuits équivalents présentés sur la **Figure 5-20**.

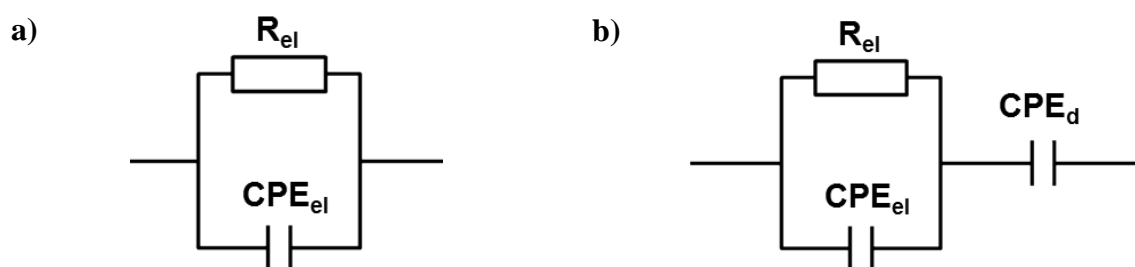


Figure 5-20 : Circuits électriques équivalents utilisés pour modéliser les spectres d'impédances de l'ANLi-BDGE a) entre 100 °C et 150 °C et b) entre 150 °C et 200 °C

Le **circuit équivalent a** est composé de la résistance de l'électrolyte R_{el} et d'un CPE associé aux propriétés diélectriques de l'électrolyte (CPE_{el}). Lorsque le phénomène de double couche est observé, le **circuit équivalent b** est utilisé pour modéliser les spectres d'impédances dans lequel un CPE est ajouté, correspondant à ce phénomène (CPE_d). Les paramètres issus de la modélisation des spectres d'impédance sont présentés dans le **Tableau 5-5**.

Tableau 5-5 : Paramètres issus de la modélisation des spectres d'impédances de l'ANLi-BDGE à partir des circuits équivalents a ou b

T (°C)	Circuit équivalent	R_{el} (Ω)	Capacité		Capacité	
			Propriétés diélectriques		double couche	
			Q_{el} ($F.s^{(n-1)}$)	n	Q_d ($F.s^{(n-1)}$)	n
100	a	$1,74.10^6$	$4,91.10^{-10}$	0,93	-	-
110	a	$4,46.10^5$	$7,17.10^{-10}$	0,91	-	-
120	b	$1,42.10^5$	$1,66.10^{-9}$	0,85	$5,26.10^{-6}$	0,71
130	b	$4,42.10^4$	$2,16.10^{-9}$	0,84	$6,91.10^{-6}$	0,81
140	b	$1,5.10^4$	$4,33.10^{-9}$	0,80	$7,79.10^{-6}$	0,86
150	b	4503	$8,36.10^{-9}$	0,79	$9,82.10^{-6}$	0,84
160	b	1580	$8,92.10^{-9}$	0,80	$1,12.10^{-5}$	0,85
170	b	597	$9,29.10^{-9}$	0,83	$1,34.10^{-5}$	0,84
180	b	276	$6,02.10^{-8}$	0,72	$1,45.10^{-5}$	0,84
190	b	106	$1,19.10^{-7}$	0,70	$1,95.10^{-5}$	0,81

Jusqu'à 120 °C, l'ANLi-BDGE peut être considéré comme un matériau de faibles propriétés de transport ionique où le phénomène capacitif associé aux propriétés diélectriques domine car aucune contribution de la double couche n'est mesurée. Puis entre 120 °C et 190 °C, le phénomène de double couche correspondant à l'accumulation d'espèces ioniques à la surface

des électrodes est observé. De plus, l'écart à l'idéalité n de la contribution diélectrique diminue jusque 0,7 à 190 °C ce qui signifie que le CPE_{el} s'éloigne d'un comportement capacitif.

Entre 120 °C et 190 °C, l'ANLi-BDGE est dans un état mésomorphe avec des domaines lamellaires. Les domaines peuvent avoir des orientations différentes et limiter la mobilité des porteurs de charge par des joints de grains dynamiques qui impacteraient la résistance de l'électrolyte et pourraient expliquer les propriétés diélectriques mesurées.

5.6.2. Conductivité ionique

La résistance de l'électrolyte issue de l'analyse des spectres d'impédances permet de calculer la conductivité ionique en utilisant l'équation (3-3) p119.

Comme les électrodes utilisées sont bloquantes, la mesure de conductivité ionique correspond à une mobilité ionique (μ) multipliée par la densité de porteurs de charge (n). La conductivité ionique est calculée et présentée en fonction de la température sur la **Figure 5-21**.

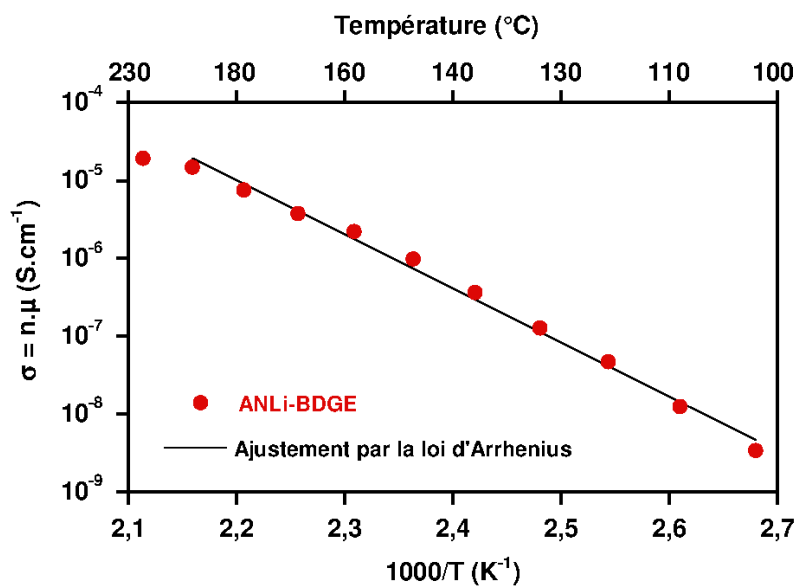


Figure 5-21 : Conductivité ionique de l'ANLi-BDGE en fonction de la température

La conductivité ionique est comprise entre $10^{-9} S \cdot cm^{-1}$ et $10^{-4} S \cdot cm^{-1}$ entre 100 °C et 210 °C. L'évolution de σ en fonction de la température suit une loi d'Arrhenius dans la mésophase de l'ANLi-BDGE. Ce qui signifie un transport d'ions indépendant de la mobilité des chaînes moléculaires. Lors de la transition de phase vers l'état isotrope, la conductivité ionique correspond alors à celle d'un liquide sans organisation.

La conductivité ionique est modélisée par la loi d'Arrhenius (équation (3-4) p 120) entre 100 °C et 190 °C. L'énergie d'activation issue de l'ajustement des données expérimentales est de 133 kJ.mol⁻¹ soit 1,38 eV (R² = 0,996). Le mécanisme de conduction serait alors assisté thermiquement avec une énergie d'activation élevée. Nous pouvons donc conclure que nous avons mis en évidence un mécanisme de transport des ions lithium par saut dans sa mésophase de l'ANLi-BDGE.

5.7. Tests électrochimiques de l'ANLi-BDGE

De premiers tests électrochimiques sont réalisés afin de déterminer si l'électrolyte est stable vis-à-vis du lithium métal et évaluer sa capacité à transporter les ions lithium.

5.7.1. Chronopotentiométrie

L'ANLi-BDGE est placé entre deux disques de lithium sans l'ajout de séparateur. Une chronopotentiométrie est utilisée en appliquant un courant constant de 1 μA à 150 °C afin de transporter des ions lithium entre les deux électrodes de lithium. La Figure 5-22 présente l'évolution du potentiel mesuré en fonction du temps de la cellule Li|ANLi-BDGE|Li à 150 °C.

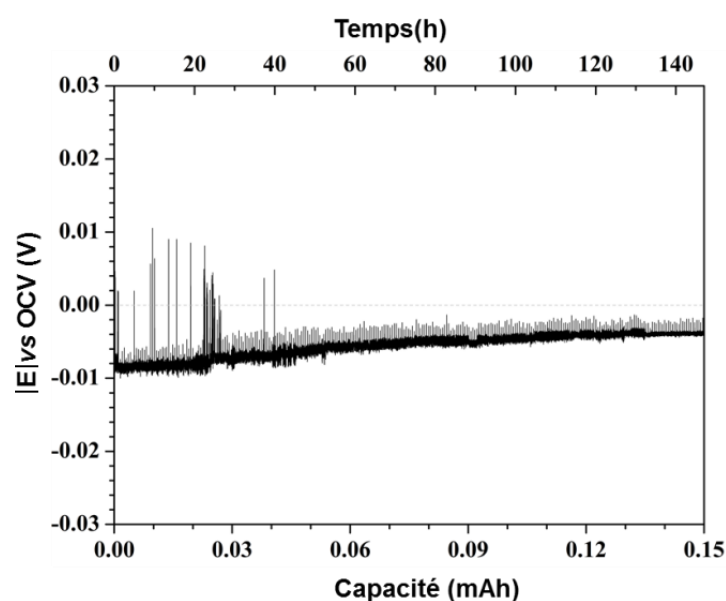


Figure 5-22 : Potentiogramme obtenu pour une cellule Li|ANLi-BDGE|Li à 150 °C avec $I = 1 \mu A$

Le potentiel mesuré montre qu'il est possible de transporter les ions lithium pendant au moins 150 h. Une faible surtension est observée ainsi qu'une bonne stabilité vis-à-vis de lithium métal puisqu'aucun court-circuit n'est observable sur le temps de la mesure. Le design de la cellule doit être optimisé afin de pouvoir mesurer le nombre de transport d'ions lithium.

5.7.2. Cyclage galvanostatique

Un cyclage galvanostatique est réalisé sur une cellule symétrique Li|Li contenant un séparateur Whatman® préalablement imprégné d'ANLi-BDGE. Pour cela, l'ANLi-BDGE est placé sur une feuille de Whatman® qui est pressé à 120 °C pendant 5 min. Après une étape de séchage à 120 °C pendant 24 h, le séparateur imprégné est placé entre deux disques de lithium de 12 mm et 14 mm de diamètre. Un cyclage galvanostatique est réalisé en appliquant un courant alternatif de 1 μ A. (**Figure 5-23**)

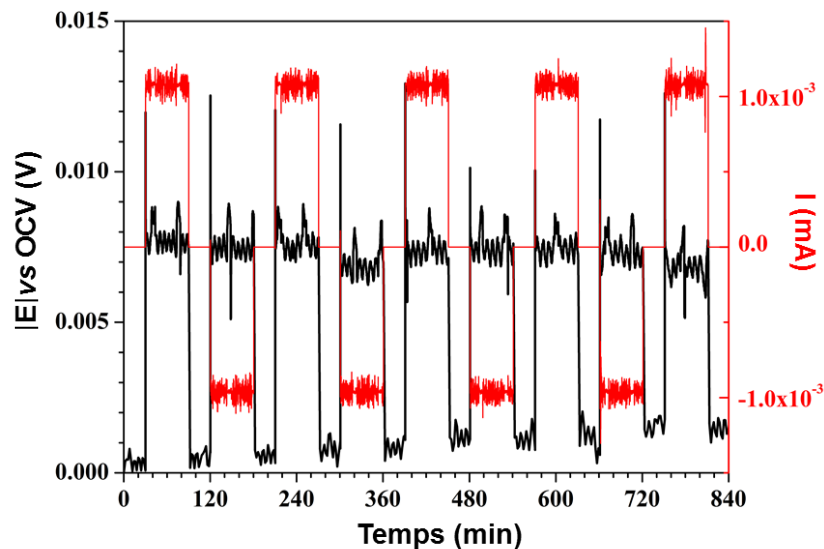


Figure 5-23 : Cyclage de la cellule symétrique Li/ANLi-BDGE/Li en présence d'un séparateur à 150 °C

Ainsi lors de l'application d'un courant positif ou négatif, un potentiel de l'ordre de 8 mV vs OCV est mesuré. Le transport d'ions lithium est donc réversible. Sur les 5 premiers cycles, le potentiel mesuré pendant le repos augmente de 0 V à 1,5 mV vs OCV. Ce phénomène est attribué à la formation d'une couche de passivation (SEI) à la surface de l'électrode.

Pour conclure, ces premiers tests électrochimiques sont très encourageants. L'ANLi-BDGE présente une bonne stabilité électrochimique vis-à-vis du lithium métal. De plus, nous avons montré que l'ANLi-BDGE permet un transport réversible d'ions lithium dans sa mésophase par saut. Des études complémentaires sont nécessaires afin de connaître le nombre de transport d'ion lithium ainsi que la stabilité de la couche de passivation observée.

5.8. Conclusions

Sur la base des critères établis pour développer un électrolyte capable de favoriser un mécanisme de transport de lithium par saut, le design d'une architecture macromoléculaire a

été proposé. Afin de respecter cette architecture macromoléculaire, un composé standard constitué d'une partie « rigide » porteuse de fonction anionique (ANLi) et d'une partie « flexible » (BDGE) a été synthétisé par réaction époxy/amine.

Le composé obtenu a été caractérisé par différentes techniques (RMN, IR). Nous avons mis en évidence :

- la présence de monomère ANLi ;
- l'obtention d'une architecture à faible degré de polymérisation en nombre ;

Des analyses complémentaires sont nécessaires afin de déterminer précisément la masse moléculaire. Afin d'éliminer le monomère présent en excès, une étape de purification est indispensable. Dans le but d'éviter cette étape de purification, il est possible de modifier le rapport stœchiométrique Epoxy/Amine afin d'éviter l'excès d'ANLi.

La présence de l'ANLi en excès, alors qu'un rapport stœchiométrique Epoxy/Amine est utilisé, peut être attribuée à la faible réactivité de l'amine primaire aromatique. En effet, la position de l'amine primaire sur l'aromatique (naphtalène) peut diminuer sa réactivité à cause de l'encombrement stérique tout comme pour l'amine secondaire. De plus, le diépoxyde semble avoir totalement réagi ce qui est attribué à l'existence d'une réaction secondaire.

La température de dégradation du composé est supérieure à 250 °C ce qui est satisfaisant pour une application en tant qu'électrolyte pour batterie lithium. Les caractérisations de l'ANLi-BDGE ont révélé son mésomorphisme. L'analyse DSC a montré la présence de transition du second ordre qui est attribuée à une transition vitreuse vers une mésophase. Les analyses SAXS effectuées ont permis d'identifier la présence d'interactions ionique et π - π . Un modèle d'organisation structurale a été proposé, favorisant un mécanisme de transport des ions lithium selon une dimension.

L'ANLi-BDGE présente une conductivité ionique comprise entre 10^{-9} S.cm⁻¹ et 10^{-4} S.cm⁻¹ entre 100 °C et 210 °C, c'est-à-dire dans sa mésophase selon un mécanisme de transport d'ions lithium par saut. Les premiers tests électrochimiques ont permis de mettre en évidence le transport d'ions lithium réversible entre deux électrodes de lithium métal. Nous avons donc démontré, pour la première fois, le transport d'ions lithium réversible par saut dans un nouvel électrolyte sans présence de chaîne POE et sans ajout de sels de lithium.

Afin de confirmer ce modèle d'organisation structurale, il est nécessaire de dissocier la distance associée aux lamelles ioniques et la distance correspondant à l'« espaceur ». Afin de

dissocier cette distance, nous avons décidé, dans la suite de ces travaux, de synthétiser et caractériser un nouveau composé ayant une architecture similaire au composé standard avec un « espaceur » polysiloxane plus long.

Références

- [1] V. Epp, O. Gun, H. J. Deiseroth, M. Wilkening, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, **15**, 7123
DOI: 10.1039/C3CP44379E
- [2] R. Ellis, S. Faint, J. Hetherington, A. Skull, *The Dictionary of Substances and their Effects*, ed. Gangolli. 1999.
- [3] N. B. Colthup, L. H. Daly, S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, ed. Inc. 1975.
- [4] S. Sebastian, S. Sylvestre, N. Sundaraganesan, M. Amalanathan, S. Ayyapan, K. Oudayakumar, and B. Karthikeyan, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2013, **107**, 167
DOI: 10.1016/j.saa.2013.01.041
- [5] D. E. C. Corbridge, C. J. Brown, and S. C. Wallwork, *Acta Crystallographica*, 1966, **20**, 698
DOI: 10.1107/S0365110X66001646
- [6] M. Pramanik, S. K. Mendon, and J. W. Rawlins, *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, **126**, 1929
DOI: 10.1002/app.36985
- [7] A. Sharma, S. Kaur, C. G. Mahajan, S. K. Tripathi, and G. S. S. Saini, *Molecular Physics*, 2007, **105**, 117
DOI: 10.1080/00268970601146856
- [8] J. Pang, K. Shen, S. Feng, H. Zhang, and Z. Jiang, *Journal of Power Sources*, 2014, **263**, 59
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.100
- [9] J. Yonezawa, S. M. Martin, C. W. Macosko, and M. D. Ward, *Macromolecules*, 2004, **37**, 6424
DOI: 10.1021/ma0493729
- [10] F. B. Dias, S. V. Batty, G. Ungar, J. P. Voss, and P. V. Wright, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1996, **92**, 2599
DOI: 10.1039/FT9969202599
- [11] S. Miyanishi, T. Fukushima, T. Yamaguchi, *Macromolecules*, 2015, **48**, 2576
DOI: 10.1021/ma502448g

Chapitre 6

Synthèse et caractérisations de l'ANLi-PDMSDGE

Afin de valider le modèle d'organisation structurale proposé, un composé anionique est synthétisé à partir d'un « espaceur » diglycicyl ether plus long que le BDGE. Dans ce chapitre, un « espaceur » de type polysiloxane est privilégié en vue d'obtenir un comportement mésomorphe d'une nano/microségrégation de phase renforcée ^[1,2]. Le composé anionique est synthétisé selon le même protocole que l'ANLi-BDGE. Puis, l'organisation structurale est abordée selon les mêmes modalités. Enfin, les propriétés de transport ionique sont mesurées par spectroscopie d'impédance pour établir un lien avec l'architecture du matériau.

6.1. Synthèse du composé anionique : ANLi-PDMSDGE

Selon la structure moléculaire proposée dans le **chapitre 5, 5.1.2.**, le composé anionique ANLi-PDMSDGE représenté dans le **Schéma 6-1** a été synthétisé.

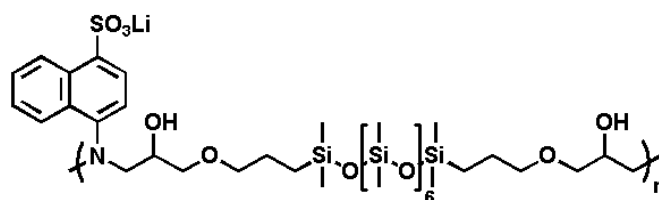


Schéma 6-1 : Structure moléculaire générale du composé ANLi-PDMSDGE

6.1.1. Protocole

La synthèse de l'ANLi-PDMSDGE est réalisée selon le même protocole défini au **chapitre 5, 5.3.1.** Ainsi, les réactifs de départ sont introduits en quantité stœchiométrique et les conditions expérimentales utilisées sont présentées dans le **Tableau 6-1.**

Tableau 6-1 : Conditions expérimentales utilisées pour la synthèse du composé ANLi-PDMSDGE

Nom	ANLi-PDMSDGE
Monomère Epoxy	11,7 mL 11,83 mmol Aldrich
Structure Moléculaire Epoxy	
Monomère Amine	2,71 g 11,83 mmol
Structure Moléculaire Amine	
Solvant	DMF, 15 mL

6.1.2. Suivi réactionnel

Comme pour la synthèse de l'ANLi-BDGE, le suivi de la réaction époxy/amine est réalisé par spectroscopie infrarouge (FTIR). Un prélèvement du milieu réactionnel est effectué et déposé sur une pastille de ZnSe puis placé dans un spectromètre FTIR Nicolet 6700 pour suivre la conversion des fonctions époxy. Les spectres IR obtenus à $t = 72$ h ainsi que celui du monomère diépoxyde PDMSDGE sont présentés sur la **Figure 6-1**.

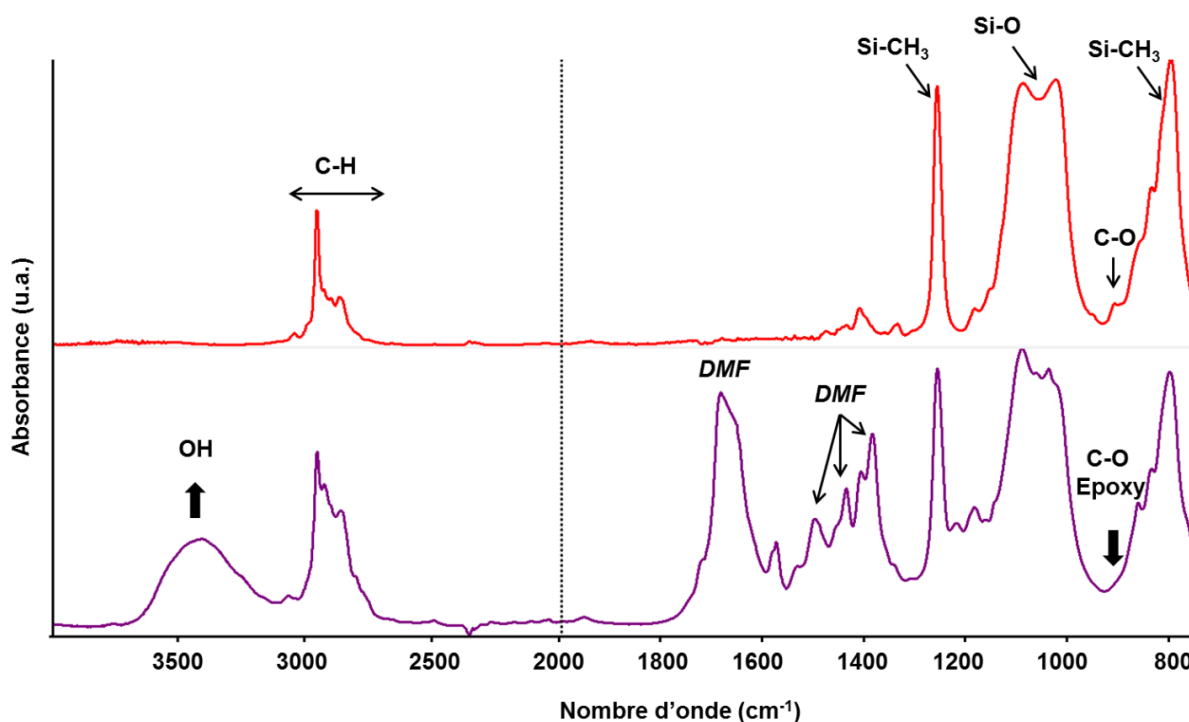


Figure 6-1 : Spectres IR caractéristiques du diépoxyde PDMSDGE (rouge) et du milieu réactionnel en fin de réaction pour l'ANLI-PDMSDGE (violet)

L'attribution des bandes d'absorption du milieu réactionnel est similaire aux attributions listées dans le **chapitre 5, Tableau 5-4**. Les bandes d'absorption supplémentaires correspondant au groupement polysiloxane sont identifiées : présence de la liaison Si-CH₃ (1257 cm⁻¹ et 791 cm⁻¹) et de la liaison Si-O (1020 cm⁻¹). De plus, la bande d'absorption associée à la fonction époxyde à 910 cm⁻¹ a disparu en fin de réaction.

6.1.3. Caractérisations chimiques de l'ANLi-PDMSDGE

Les différentes techniques de caractérisation utilisées sont décrites en **Annexe 1**.

6.1.3.1. Résonance magnétique nucléaire

Le produit obtenu est analysé par RMN ^1H et RMN ^7Li . Expérimentalement, 20 mg de produit est solubilisé dans un solvant deutéré (D_2O ou DMSO-d_6). Le spectre RMN ^1H obtenu dans le DMSO-d_6 est présenté sur la **Figure 6-2**.

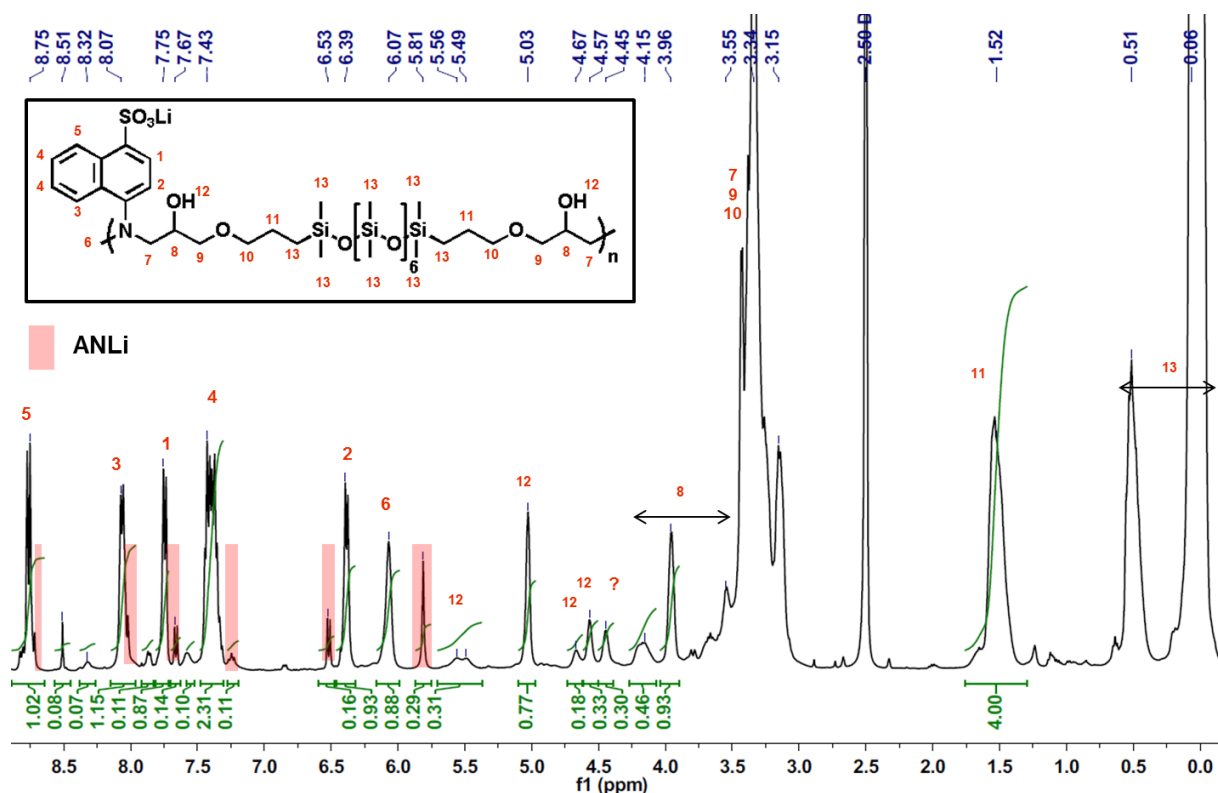


Figure 6-2 : Spectre RMN ^1H caractéristique de l'ANLi-PDMSDGE obtenu dans le DMSO-d_6

L'attribution des pics est présentée sur la **Figure 6-2**. La réaction entre les fonctions époxy et amine induit la formation d'alcool (12) et d'amine secondaire (6). Le composé obtenu contient toujours du monomère ANLi qui est surligné en rouge sur le spectre. À partir de l'intégration du spectre par rapport aux 4 protons (11) à 1,5 ppm, il reste environ 15 % d'ANLi soit le double comparé à l'ANLi-BDGE (7 % d'ANLi).

L'ANLi-PDMSDGE présente les quatre groupes de pics (CH-8, OH-12 et NH-6) identifiés pour le composé ANLi-BDGE (**chapitre 5, partie 5.3.2.2**). Cependant, l'intégration de ces pics est différente. Seul un groupe constitué de trois pics est majoritaire : ~ 52 % (un pic large à 6,07 ppm (NH), un doublet à 5,03 ppm (OH) et un multiplet à 3,96 ppm (CH)). De plus, il semblerait qu'il reste moins d'amine secondaire non réagit en comparaison à l'ANLi-BDGE puisque l'intégration de l'amine secondaire est inférieure à l'intégration du proton aromatique H(2) : $\text{NH}(6) = 0,88$ pour $\text{H}(2) = 0,93$. Ces observations nous permettent de penser que

l'ANLi-PDMSDGE a un degré de polymérisation en nombre supérieur à celui de l'ANLi-BDGE.

Le spectre RMN ^1H obtenu dans le D_2O et l'attribution des pics sont présentés sur la **Figure 6-3**. Comme pour l'ANLi-BDGE, les protons échangeables ne sont pas observables. Le spectre du proton dans le D_2O permet de déterminer les populations présentes grâce à l'intégration du proton H(2). En effet, le découplage du proton aromatique H(2) permet d'identifier quatre populations majoritaires :

- i) 6,93 ppm (11%) correspondant à l'ANLi ;
- ii) 6,72 ppm (18 %) associée à la réaction de l'ANLi avec un PDMSDGE ;
- iii) 6,4 ppm (12 %) et ;
- iv) 6,3 ppm (51 %) pouvant être attribuées aux populations présentant une longueur de chaîne plus importante.

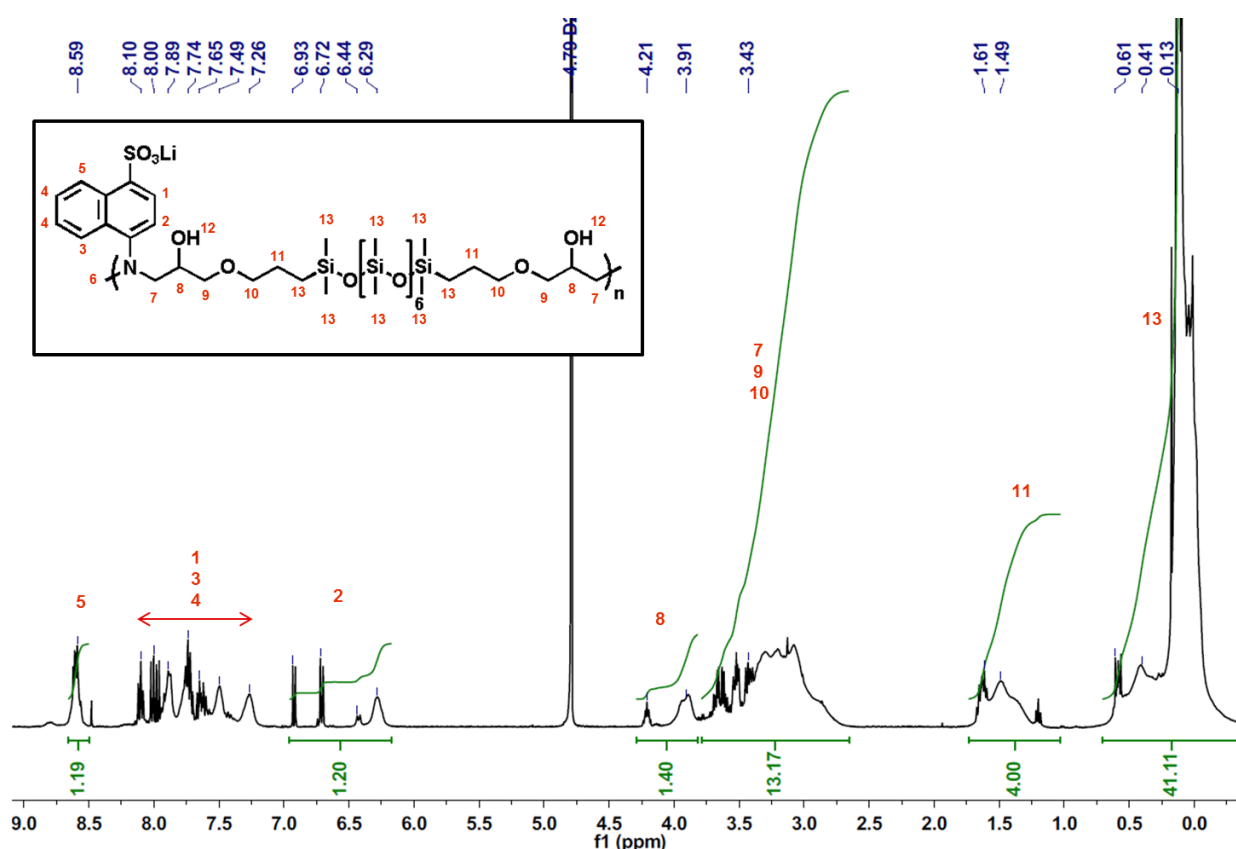


Figure 6-3 : Spectre RMN ^1H caractéristique de l'ANLi-PDMSDGE obtenu dans le D_2O

Le pics **ii)** et **iii)** sont des doublets tandis que le pic **iv)** se présente sous la forme d'un massif qui est la signature d'un degré de polymérisation en nombre supérieur à l'ANLi-BDGE comme identifié dans le spectre RMN ^1H dans le DMSO-d_6 . D'après, le spectre RMN ^7Li , le

déplacement chimique correspondant au sulfonate de lithium ($\text{RSO}_3^-\text{Li}^+$) est de 0,146 ppm (**Annexe 4**).

Pour conclure, les spectres RMN ^1H montrent que l'ANLi-PDMSDGE ne présente pas de DMF et qu'il reste environ 15 % d'ANLi en fin de réaction soit le double comparé à l'ANLi-BDGE. L'ANLi-PDMSDGE semble présenter un degré de polymérisation en nombre supérieure à l'ANLi-BDGE. Mais celui-ci reste tout de même faible car il reste encore une quantité importante d'amines secondaires non réagies. La longueur des chaînes et la masse moléculaire des composés obtenus sont encore inconnues.

6.1.3.2. Spectroscopie infrarouge

Le composé anionique est analysé par spectroscopie IR en mode ATR afin de caractériser les fonctions présentes. Les spectres obtenus sont présentés sur la **Figure 6-4**.

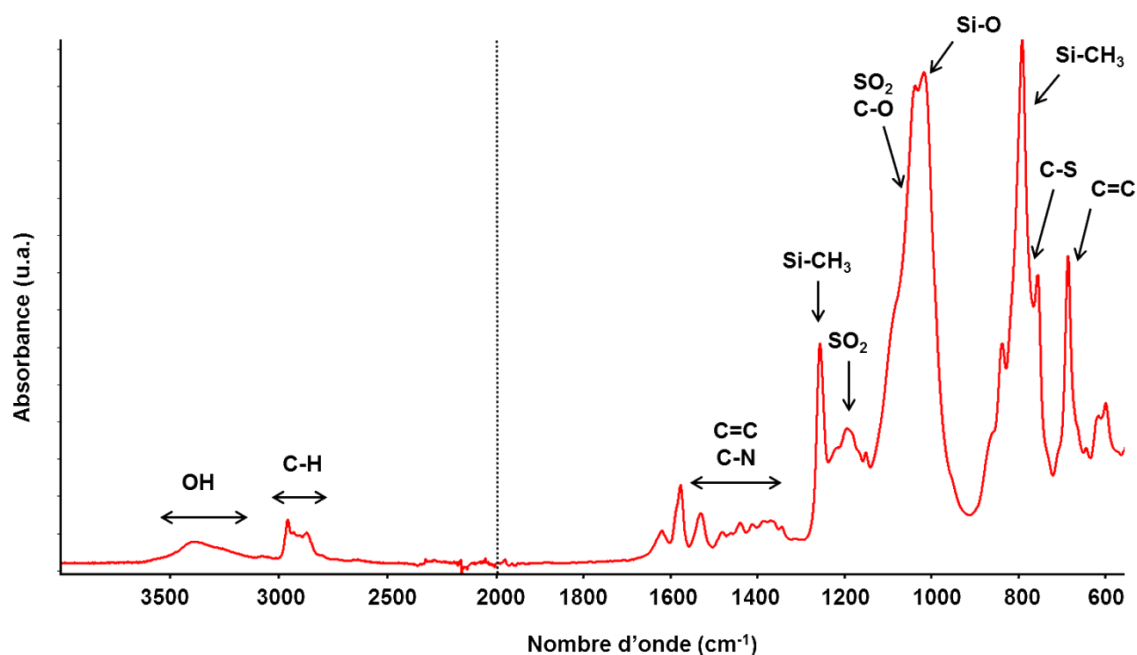


Figure 6-4 : Spectres IR caractéristique l'ANLi-PDMSDGE

Les mêmes bandes d'absorption observées pendant le suivi réactionnel (6.1.2) sont identifiées. Comme constaté lors de l'étude RMN, l'ANLi-PDMSDGE ne présente pas de solvant DMF. La nature chimique du diépoxyde semble faciliter l'extraction du solvant et le composé obtenu ne nécessite pas d'étape de séchage complémentaire.

6.2. Caractérisations de l'ANLi-PDMSDGE

Par la suite de cette étude, l'ANLi-PDMSDGE a été analysé par ATG, DSC, POM puis SAXS afin de déterminer sa température de dégradation, les températures de transition de phase ainsi que sa possible organisation structurale.

6.2.1. Analyse thermique

L'analyse thermogravimétrique ATG est utilisée pour déterminer la température de dégradation. Cette analyse est réalisée sur le produit obtenu après synthèse de l'ANLi-PDMSDGE sous azote suivant une rampe de 20 °C.min⁻¹. (Figure 6-5)

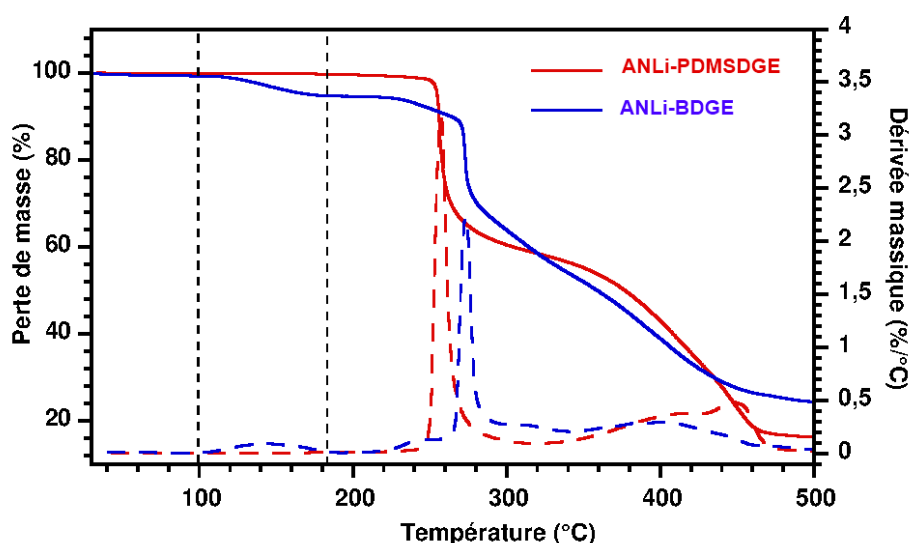


Figure 6-5 : Courbes d'analyses thermiques (ATG) caractéristiques du produit issu de la synthèse de l'ANLi-BDGE (bleu) et de l'ANLi-PDMSDGE (rouge) (atmosphère azote à 20 °C.min⁻¹)

Contrairement à l'ANLi-BDGE, l'ANLi-PDMSDGE ne présente pas la première perte de masse associée à la présence de solvant. Par contre, la température de décomposition est similaire à celle de l'ANLi-BDGE et a été attribuée à la dégradation du sulfonate de lithium ($T_d^{5\%}{}_{\text{ANLi-PDMSDGE}} = 256 \text{ °C}$). Ces résultats montrent une stabilité thermique suffisante pour l'application visée.

Une analyse DSC du composé ANLi-PDMSDGE est réalisée entre -70 °C et 200 °C à une vitesse de 10 °C.min⁻¹ sous flux d'azote afin d'identifier des transitions de phase. Le composé présente une transition du second ordre (T_g^{onset}) à 32 °C ce qui est tout à fait comparable à la température de transition vitreuse de l'ANLi-BDGE ($T_g^{\text{onset}} = 27 \text{ °C}$).

Les courbes de DSC obtenues n'ont pas permis d'identifier d'autres transitions de phases. L'utilisation du diépoxyde BDGE ou PDMSDGE mène à une transition vitreuse similaire soit environ 30 °C. Afin de s'assurer de la présence de mésophases dépendantes de la température des analyses supplémentaires sont nécessaires.

6.2.2. Analyse thermomicroscopique

La thermomicroscopie optique polarisée est utilisée pour identifier la nature des mésophases observées. Les échantillons sont placés dans une platine chauffante sous un POM. Lors de la montée progressive en température, des transitions de phases sont observées :

- À 40 °C : transition d'un état vitreux vers une mésophase ;
- À 235 °C : transition de la mésophase vers un état isotrope ;

Les clichés POM obtenus de l'ANLi-PDMSDGE dans son état mésomorphe à $T = 125$ °C et $T = 200$ °C sont présentés sur la **Figure 6-6** ainsi que les transitions de phases identifiées.

Le cliché obtenu à 125 °C dans la mésophase montre de zones noires et colorées. Le début de croissance de défauts de type focal-conique est observable sur le zoom (**Figure 6-6** à 125 °C). Lorsqu'une pression est appliquée sur l'échantillon, une biréfringence marquée est observée (**Figure 6-6** à 200 °C) ce qui signifie que le composé présente une mésophase dont la biréfringence peut être révélée sous l'application d'une contrainte mécanique. L'alternance de zones noires et colorées peut être interprétée comme la signature d'un film mince présentant simultanément des domaines alignés de manière homéotrope et homogène et caractéristiques de mésophases. Après 235 °C pour l'ANLi-PDMSDGE, la biréfringence disparaît (un cliché noir est obtenu) ce qui correspond à la transition de phase vers l'état isotrope.

Les analyses POM montrent clairement la présence de transitions de phases dépendantes de la température. Par la suite et afin de déterminer la taille des domaines observés, des mesures de diffusions des rayons X aux petits angles sont menées.

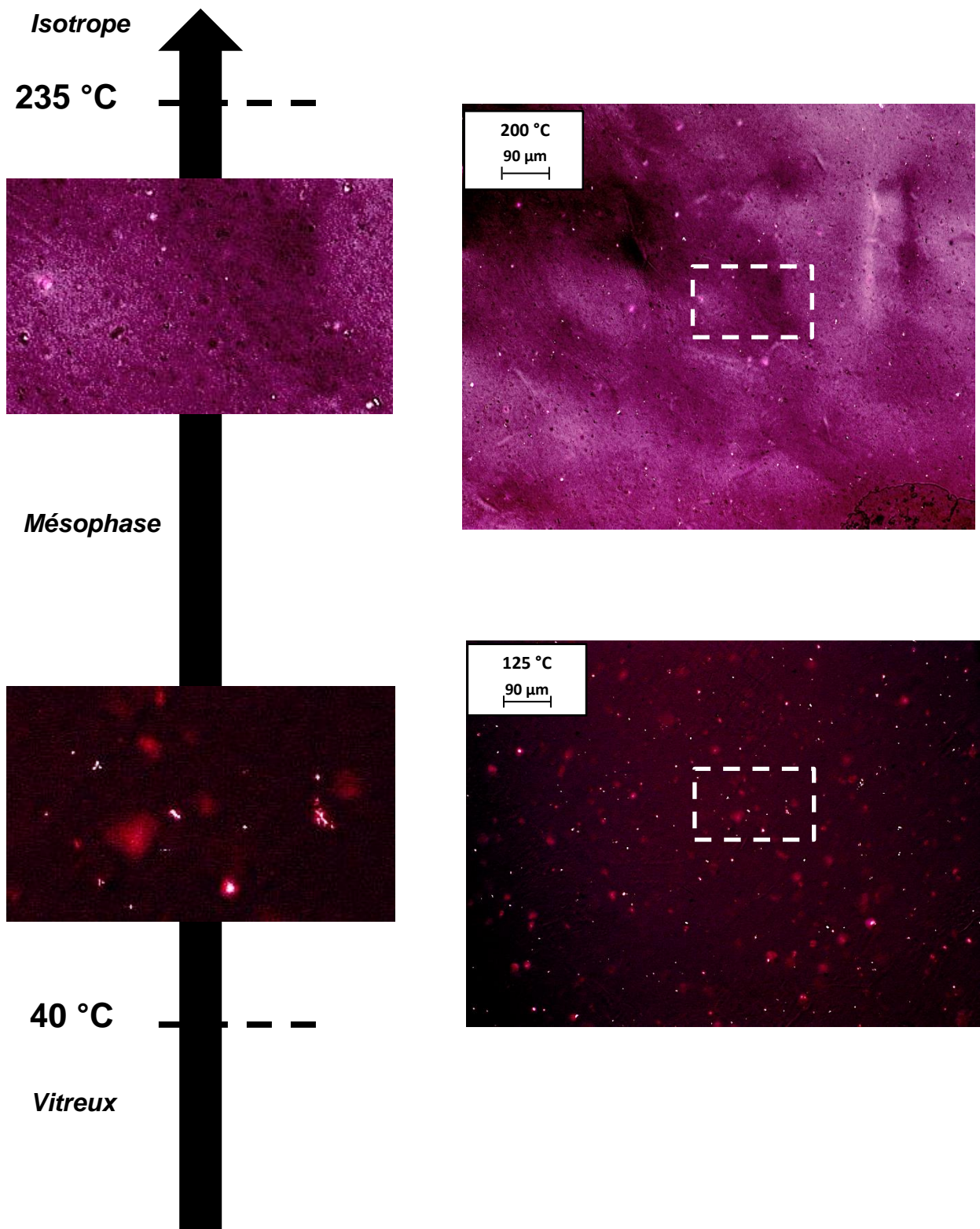


Figure 6-6 : Clichés POM de l'ANLi-PDMSDGE à 100 °C et à 150 °C avec une pression appliquée sur l'échantillon

6.2.3. Analyse structurale

Pour les mesures SAXS en température, les échantillons ont été introduits dans des capillaires. Les diffractogrammes de l'ANLi-PDMSDGE sont analysés afin de confirmer le modèle d'organisation structurale proposée. A cette fin, deux gammes de q identiques à l'ANLi-BDGE sont utilisées : entre 0,1 et 2,5 \AA^{-1} et entre 0,02 et 0,25 \AA^{-1}

6.2.3.1. Entre 0,1 et 2,5 \AA^{-1}

L'analyse des diffractogrammes obtenus pour l'ANLi-PDMSDGE en fonction de la température est présentée sur la **Figure 6-7**.

Comme pour l'ANLi-BDGE, deux pics larges sont observés avec des maxima localisés à $q_1 \sim 1,5 \text{\AA}^{-1}$ et $q_2 \sim 0,5 \text{\AA}^{-1}$ sur chaque profil. L'ANLi-PDMSDGE présente également la signature d'une structuration faisant intervenir des interactions π - π et ioniques dans la plage de température analysée. L'augmentation de la température n'a pas d'effet sur l'intensité diffusée du pic q_1 alors que l'intensité diffusée du pic q_2 augmente. A la limite de détection des spectres (0,15 \AA^{-1}), un épaulement pouvant correspondre à la présence d'un nouveau pic est visible.

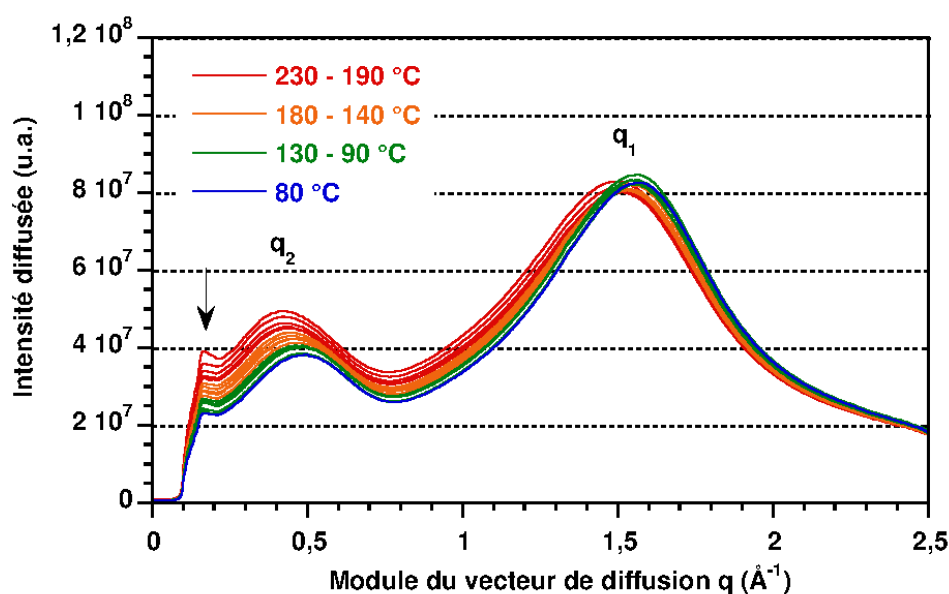


Figure 6-7 : Diffractogrammes de l'ANLi-PDMSDGE en fonction de la température

Les distances de corrélation calculées sont identiques à l'ANLi-BDGE et varient en fonction de la température pour d_1 entre 4 \AA et 4,25 \AA et pour d_2 entre 12,5 \AA et 15 \AA (**Figure 6-8**) ce qui laisse supposer le même type d'interactions.

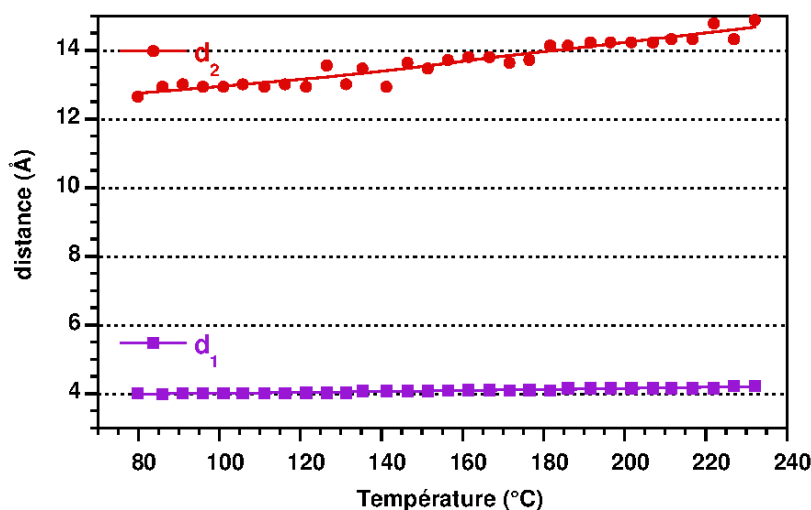


Figure 6-8 : Distances de corrélation calculées associées aux pics observés en SAXS pour l'ANLi-PDMSDGE

Les distances de corrélation d_1 et d_2 restent constantes jusqu'à 120 °C puis augmentent avec la température avec un impact plus marqué sur la distance d_2 . La distance d_2 a été attribuée aux interactions ioniques plus influencées par la température.

Cependant, la présence d'un épaulement aux faibles $q \sim 0,17 \text{ \AA}^{-1}$ soit environ 37 Å sur la **Figure 6-7** montrent que l'ANLi-PDMSDGE présente probablement un autre ordre à plus longue portée que dans le cas de l'ANLi-BDGE. Cet ordre devrait être observé à de plus faible valeur de vecteur de diffusion q .

6.2.3.2. Entre 0,02 et 0,25 Å⁻¹

Les analyses complémentaires sont réalisées sur une gamme de q allant jusqu'à 0,02 Å⁻¹ à l'aide d'une ligne SAXS de laboratoire afin de déterminer la présence de pics supplémentaires. L'évolution des spectres de diffusion 2D obtenus lors d'une rampe en température est présentée sur la **Figure 6-9**.

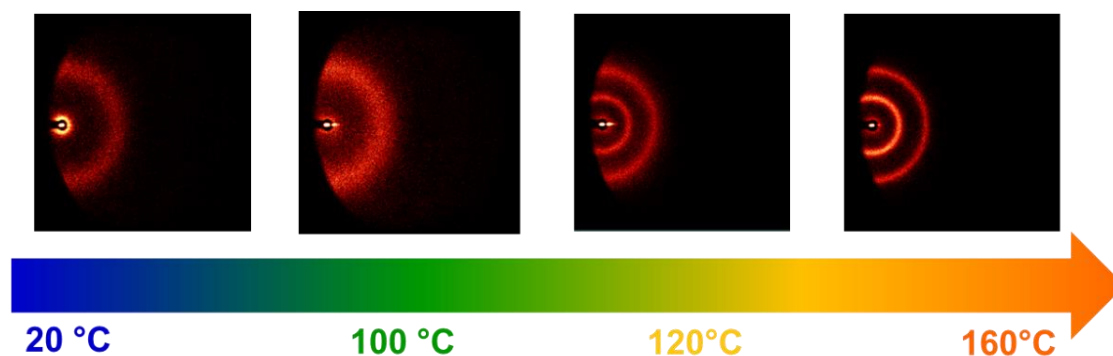


Figure 6-9 : Spectres 2D des mesures SAXS réalisées sur l'ANLi-PDMSDGE en fonction de la température

Les spectres de diffusion se présentent sous la forme d'anneau, signature d'une mosaïcité élevée. Entre 20 °C et 100 °C, les spectres de diffusion présentent un anneau large associé à une structuration isotrope. L'anneau augmente en intensité avec la température. Puis, une transition de phase est observée entre 100 °C et 120 °C avec l'apparition d'un deuxième anneau concentrique plus proche du faisceau incident masqué par un atténuateur. Cet anneau augmente en intensité et en finesse avec la température.

Le regroupement 1D des clichés 2D, réalisés en chauffant de 20 °C à 160 °C puis en refroidissant de 160 °C à 20 °C, est montré sur la **Figure 6-10**.

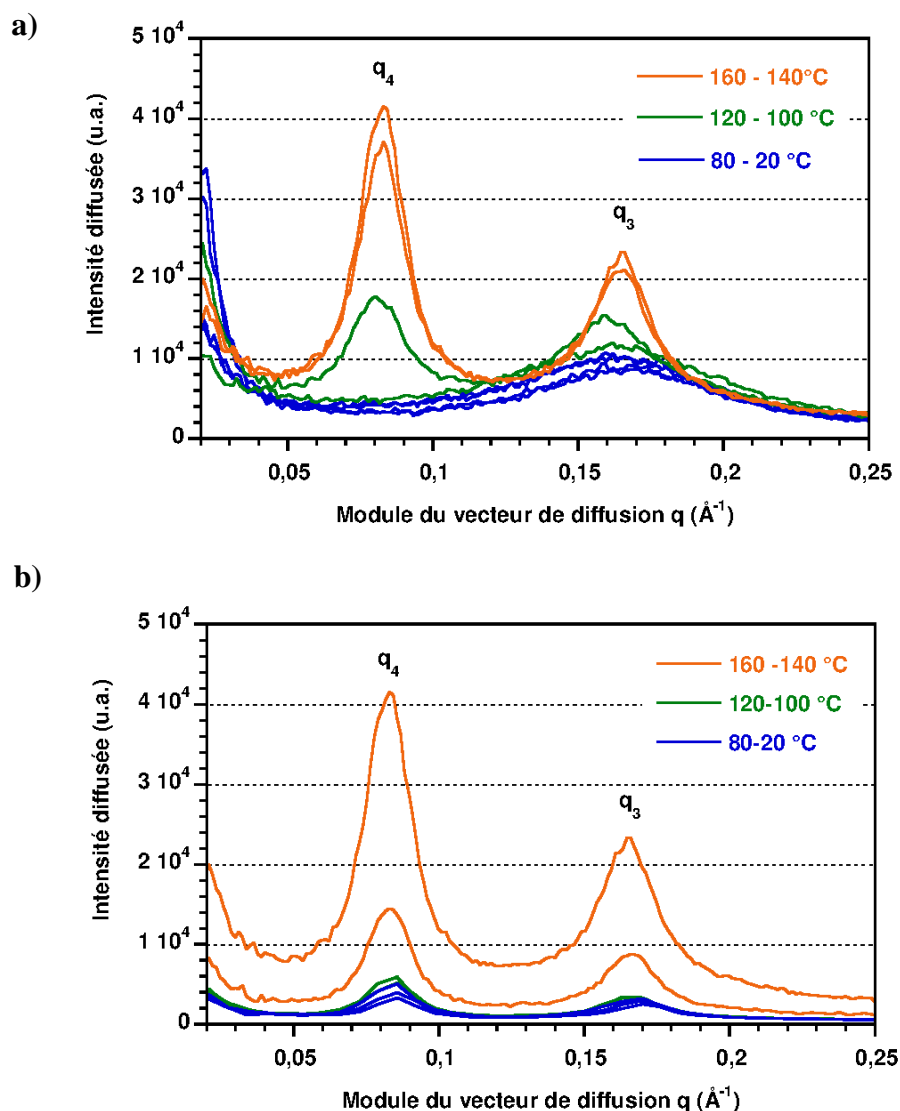


Figure 6-10 : Diffractogrammes de l'ANLi-PDMSDGE a) en chauffant de 20 °C à 160 °C puis b) en refroidissant de 160 °C à 20 °C

Sur la **Figure 6-10a**, entre 80 °C et 100 °C, un pic large à $q_3 \sim 0,16 \text{\AA}^{-1}$ est obtenu, correspondant à l'épaule observé sur la **Figure 6-7**. Le diffractogramme obtenu à 120 °C

montre l'apparition d'un nouveau pic à $q_4 \sim 0,08 \text{ \AA}^{-1}$ indicateur d'une distance deux fois plus grande que celle relié au pic q_3 . Les pics augmentent en intensité diffusée avec la température, ceci signifie que le nombre de domaines auto-organisés augmentent en RX. L'intensité du pic est relié au nombre de domaines alors que sa largeur à mi-hauteur est relié aux dimensions du domaine.

Sur la **Figure 6-10b**, le pic q_4 formé lors de la montée en température ne disparaît pas lors de la redescente en température, ceci signifie que l'ordre créé est maintenu. Cependant, l'intensité diffusée diminue signe d'une diminution du nombre de domaines organisés. Les spectres suggèrent donc une organisation structurale de type lamellaire dont la perfection structurale est modulée par la température.

Les distances de corrélation d_3 associée à q_3 et d_4 associée à q_4 sont calculées et présentées sur la **Figure 6-11**.

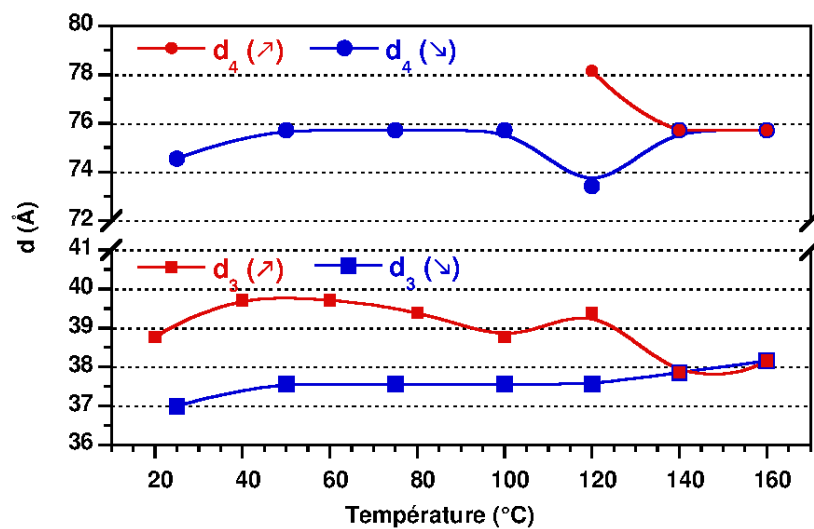


Figure 6-11 : Distances de corrélation calculées associées aux pics observés pendant la montée de température et pendant le refroidissement en SAXS pour l'ANLi-PDMSDGE

Lors de la montée en température, la distance de corrélation d_3 varie entre 39 \AA et 40 \AA . Puis lors de l'apparition de l'ordre supplémentaire entre 100 °C et 120 °C , la distance d_3 se stabilise à 38 \AA . La distance d_4 qui apparaît entre 100 °C et 120 °C , est le double de la distance d_3 et est fixée à 76 \AA . À 120 °C , une réorganisation effective est observée qui est maintenue à haute température fixant la structure lamellaire. Lors de la descente en température, l'organisation obtenue en température est maintenue et les distances de corrélation d_3 et d_4 sont constantes.

Afin de déterminer précisément la température d'apparition de cette réorganisation, une nouvelle analyse est réalisée entre 100 et 116 °C avec un intervalle de 2 °C. L'analyse des diffractogrammes obtenus en fonction de la température est présentée sur la **Figure 6-12**.

Ainsi, le pic q_4 apparaît à partir de 106 °C et augmente en intensité avec la température. L'amélioration de l'ordre structural de l'ANLi-PDMSDGE sous l'effet de la température peut être induite par la mobilité de la chaîne polysiloxane.

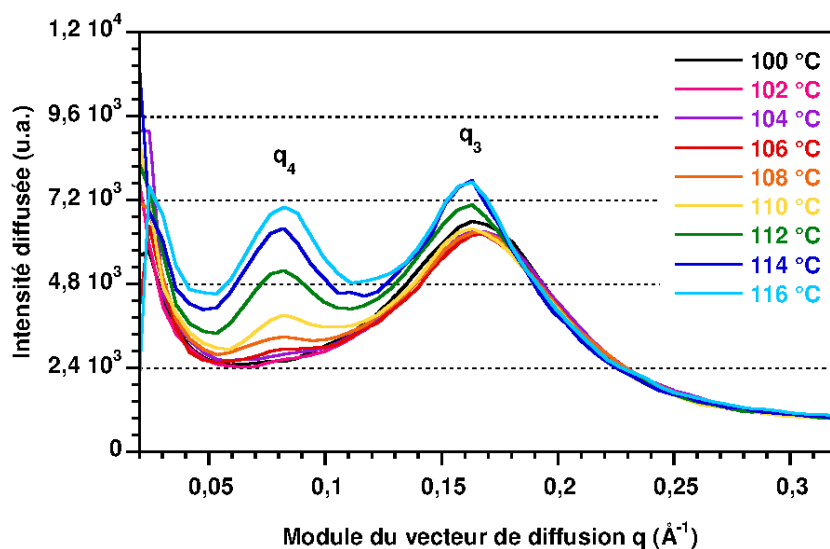


Figure 6-12 : Diffractogrammes de l'ANLi-PDMSDGE entre 100 °C et 116 °C

Pour conclure, l'ANLi-PDMSDGE présente aussi une organisation structurale de type lamellaire avec des interactions similaires à l'ANLi-BDGE (interactions ioniques et π - π). Une transition de phase a été identifiée permettant de confirmer l'organisation lamellaire. L'utilisation du motif polysiloxane a donc permis de dissocier les distances de corrélation.

Pour conclure, les caractérisations réalisées ont permis de mettre en évidence l'existence d'une mésophase smectique en accord avec une organisation lamellaire induite par la micro-ségrégation de phases entre les différents constituants de l'architecture ANLi-PDMSDGE.

6.3. Proposition de modèle d'organisation structurale

A partir des distances de corrélation obtenues pour l'ANLi-PDMSDGE, la correspondance au modèle d'organisation structurale proposé pour l'ANLi-BDGE est étudiée. Pour cela, la distance entre chaque motif naphthalène ainsi que la distance de la partie ionique de l'ANLi-PDMSDGE attendues sont représentées sur la **Figure 6-13**.

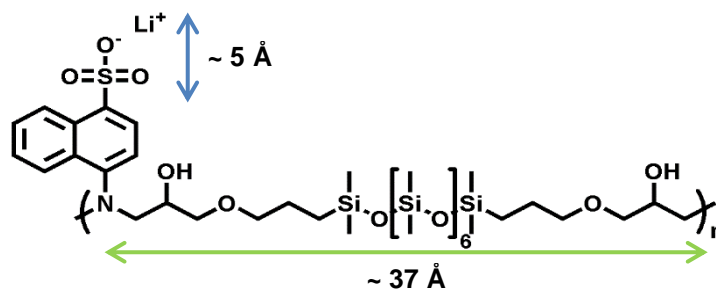


Figure 6-13 : Représentation de l'ANLi-PDMSDGE et des distances attendues

D'après les analyses SAXS, l'ANLi-PDMSDGE présente un ordre structural supplémentaire avec les distances de corrélation $d_3 \sim 38 \text{ \AA}$ et $d_4 \sim 76 \text{ \AA}$. Les distances de corrélation similaires à l'ANLi-BDGE sont observées avec $d_1 \sim 4 \text{ \AA}$ et $d_2 \sim 13 \text{ \AA}$. La distance de corrélation d_3 est attribuée au motif polysiloxane présent entre deux naphthalènes d'une même chaîne. La distance de corrélation d_4 pourrait correspondre à un réarrangement de la chaîne polysiloxane aboutissant à un ordre structural constitué d'un motif répétitif de deux chaînes polysiloxane.

Le modèle d'organisation structurale proposée pour l'ANLi-BDGE, présentant des interactions π - π entre les naphthalènes de chaînes distinctes et des lamelles ioniques, permet de tenir compte des distances correspondants à l'« espaceur » PDMSDGE (**Figure 6-14**).

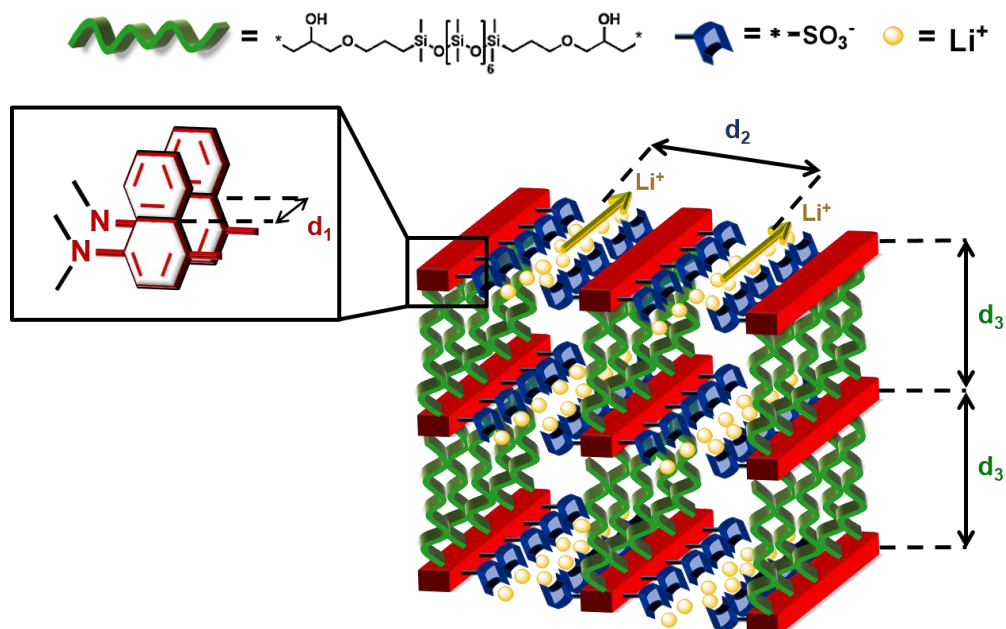


Figure 6-14 : Représentation de l'organisation structurale de l'ANLi-PDMSDGE où l'élément rouge correspond aux naphthalènes en interaction π - π , l'élément vert correspond au PDMSDGE, l'élément bleu correspond à l'anion et l'élément jaune au lithium

Pour conclure, l'ANLi-PDMSDGE a été synthétisé dans le but de confirmer le modèle d'organisation structurale proposé pour l'ANLi-BDGE. Les caractérisations chimiques de l'ANLi-PDMSDGE ont mis en évidence l'absence de solvant et un degré de polymérisation en nombre supérieur à l'ANLi-BDGE. Les expériences DSC-POM-SAXS réalisées ont permis de mettre en évidence l'obtention d'une mésophase smectique entre 40 °C et 235 °C. Ainsi, le modèle organisation structurale proposé a été confirmé en tenant compte des distances mesurées par SAXS pour l'ANLi-PDMSDGE.

6.4. Propriétés de transport ionique de l'ANLi-PDMSDGE

Des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique sont réalisées à l'aide d'un potentiostat couplé à un rhéomètre selon les mêmes conditions que l'ANLi-BDGE entre 100 °C et 180 °C. Le principe de la mesure est présenté en **Annexe 2**. Les spectres d'impédances obtenus pour l'ANLi-PDMSDGE sont analysés puis les conductivités ioniques obtenues sont comparées à celles mesurées sur l'ANLi-BDGE.

6.4.1. Spectres d'impédances

Les spectres d'impédances obtenus entre 100 °C et 180 °C sont représentés sur la **Figure 6-15** selon la représentation de Nyquist et de Bode.

Sur le diagramme de Nyquist (**Figure 6-15a**), un début de demi-cercle est observé entre 100 °C et 130 °C puis un demi-cercle complet est obtenu entre 140 °C et 180 °C. Ce phénomène déjà observé pour l'ANLi-BDGE correspond au comportement capacitif du composé analysé et est associé à un niveau de conductivité ionique modéré. Le diamètre du demi-cercle diminue lorsque la température augmente mais il reste toujours observable.

Sur le diagramme de Bode (**Figure 6-15a** et **Figure 6-15b**), la résistance de l'électrolyte est observée dans la gamme de fréquence relativement faible allant de 1 Hz à 100 Hz. Le caractère isolant de l'ANLi-PDMSDGE est observé à haute fréquence pour toutes les températures. Le phénomène de double couche associé à l'accumulation de charge à la surface électrode/électrolyte est observé à partir de 140 °C. L'ANLi-PDMSDGE permet alors le transport d'ions lithium entre 130 °C et 180 °C, ceci peut être attribué à l'organisation structurale lamellaire identifiée dans la **partie 6.2.3.2**.

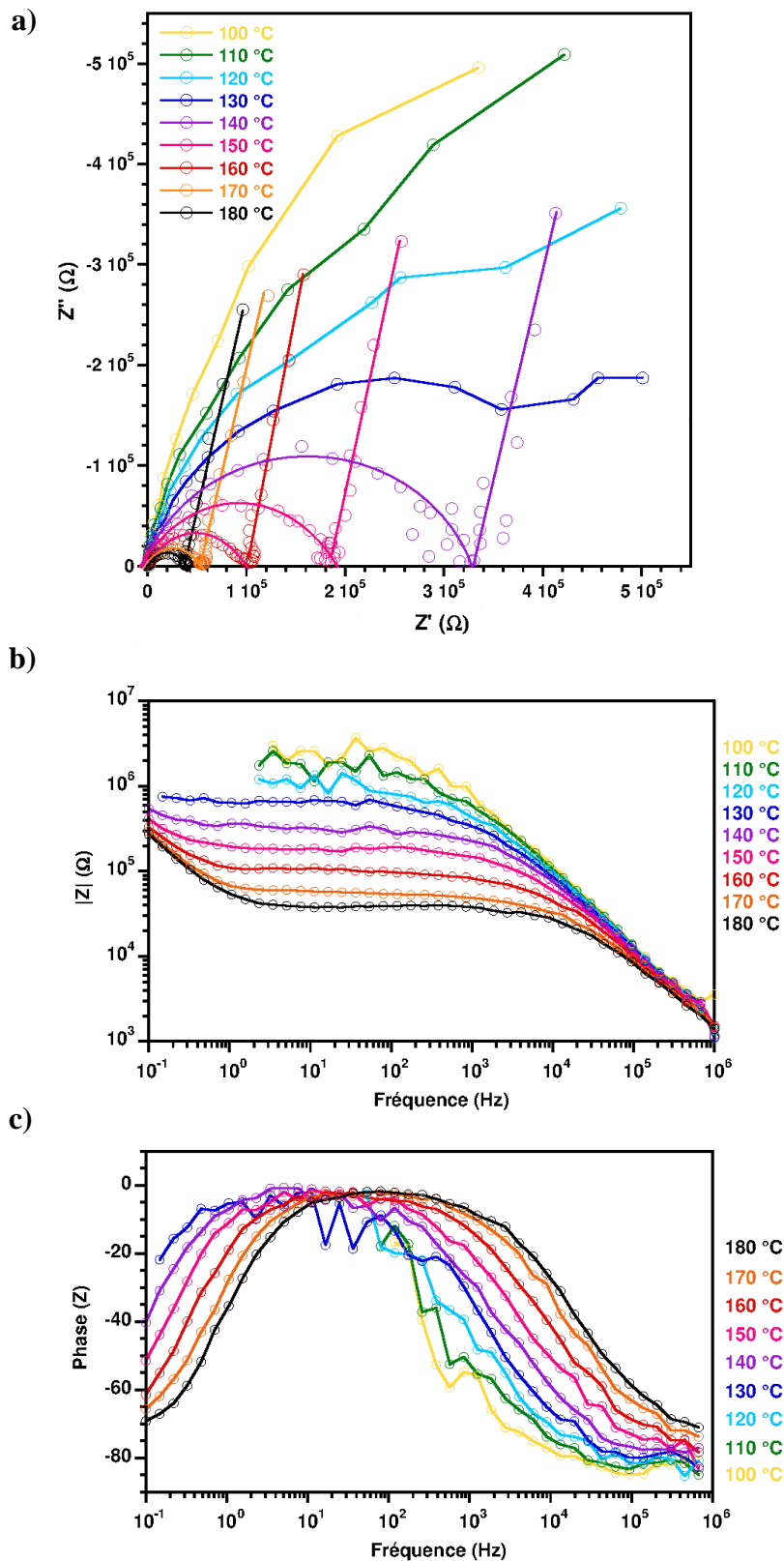


Figure 6-15 : Spectres d'impédance obtenus à différentes températures de l'ANLi-PDMSDGE selon : a) la représentation de Nyquist, b) de Bode (Module) et c) de Bode (Phase)

Contrairement à l'ANLi-BDGE, la contribution des propriétés diélectriques est visible sur toute la gamme de température balayée. L'ANLi-PDMSDGE est donc un matériau moins bon conducteur ionique que l'ANLi-BDGE dans ces conditions de mesures spécifiques. En effet, nous avons pu remarquer que l'ANLi-BDGE présentait une meilleure compatibilité et probablement une meilleure interface avec les électrodes contrairement à l'ANLi-PDMSDGE. Il est donc important de noter que la nature des électrodes peut avoir un impact sur les propriétés de transport ionique.

Les spectres d'impédances obtenus entre 100 °C et 180 °C sont modélisés à l'aide des circuits équivalents présentés sur la **Figure 5-20**. Le **circuit équivalent a** est utilisé pour modéliser les spectres d'impédances obtenus entre 100 °C et 130 °C puis le **circuit équivalent b** est utilisé pour modéliser les spectres d'impédances obtenus entre 140 °C et 180 °C. Les paramètres issus de la modélisation des spectres d'impédances sont présentés dans le **Tableau 6-2**.

Tableau 6-2 : Paramètres de la modélisation des spectres EIS de l'ANLi-PDMSDGE à partir des circuits équivalents a ou b

T (°C)	Circuit équivalent	R _{el} (Ω)	Capacité Propriétés diélectriques		Capacité double couche	
			Q _{el} (F.s ⁽ⁿ⁻¹⁾)	n	Q _d (F.s ⁽ⁿ⁻¹⁾)	n
100	a	2,40.10 ⁶	4,34.10 ⁻¹⁰	0,90	-	-
110	a	1,38.10 ⁶	4,46.10 ⁻¹⁰	0,9	-	-
120	a	8,28.10 ⁵	5,27.10 ⁻¹⁰	0,89	-	-
130	a	4,58.10 ⁵	8,42.10 ⁻¹⁰	0,86	-	-
140	b	3,12.10 ⁵	1,38.10 ⁻⁹	0,83	4,23.10 ⁻⁶	0,78
150	b	1,81.10 ⁵	1,91.10 ⁻⁹	0,80	4,72.10 ⁻⁶	0,87
160	b	9,77.10 ⁴	2,46.10 ⁻⁹	0,79	5,16.10 ⁻⁶	0,87
170	b	5,39.10 ⁴	3,19.10 ⁻⁹	0,78	5,71.10 ⁻⁶	0,86
180	b	3,83.10 ⁴	3,08.10 ⁻⁹	0,79	5,86.10 ⁻⁶	0,89

Entre 100 °C et 130 °C, seul le comportement capacitif est observable et est associé à une résistance d'électrolyte R_{el} élevée. L'ANLi-PDMSDGE peut alors être considéré comme un matériau de faible capacité de transport ionique. A partir de 140 °C, le phénomène de la double couche correspondant à l'accumulation d'espèces ioniques à la surface des électrodes est observé. Avec la température, la contribution diélectrique diminue (n diminue et devient inférieure à 0,8) mais elle reste toujours observable. Même si le phénomène lié aux propriétés diélectriques diminue avec la température, les résistances R_{el} mesurées restent élevées en comparaison de celles déterminées pour l'ANLi-BDGE.

Dans la gamme de température étudiée allant de 100 °C à 180 °C, l'ANLi-PDMSDGE est dans sa mésophase. Dans les conditions de mesures utilisées, la présence d'un ordre structural supplémentaire ne semble pas avoir améliorée les propriétés de transport ionique. Il serait donc intéressant d'orienter la mésophase afin d'améliorer le transport d'ions lithium dans ces composés.

6.4.2. Conductivité ionique

La résistance de l'électrolyte a permis de calculer la conductivité ionique à l'aide de l'équation (3-3) p119. La conductivité ionique est calculée et présentée avec celle de l'ANLi-BDGE à titre comparatif sur la **Figure 6-16**.

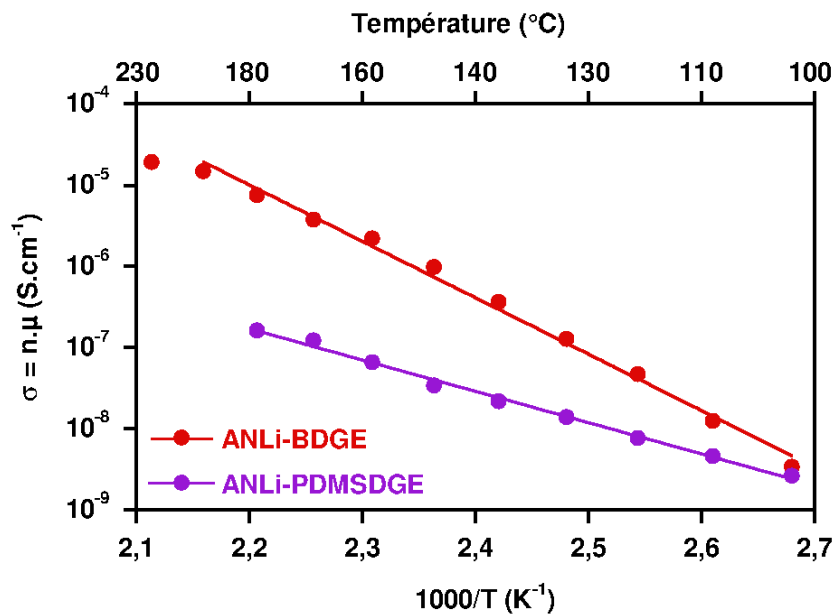


Figure 6-16 : Conductivité ionique de l'ANLi-BDGE et de l'ANLi-PDMSDGE en fonction de la température

Concernant l'ANLi-PDMSDGE, la conductivité ionique est comprise entre 10^{-9} S.cm⁻¹ et 10^{-7} S.cm⁻¹ pour une gamme de température comprise entre 100 °C et 180 °C. À 100 °C, les composés ont une conductivité ionique similaire soit environ 10^{-9} S.cm⁻¹. Puis, la conductivité ionique de l'ANLi-BDGE devient supérieure de près de deux ordres de grandeur à celle de l'ANLi-PDMSDGE.

Ces différences peuvent être corrélées :

- i) à la densité de porteurs de charge qui serait plus importante pour l'ANLi-BDGE ;
- ii) à l'orientation préférentielle des domaines de conduction ionique en fonction de l'organisation structurale induite par l'énergie de surface des électrodes ;

Comme l'ANLi-BDGE, l'évolution de σ de l'ANLi-PDMSDGE en fonction de la température suit une loi d'Arrhenius dans la mésophase ce qui prouve le même mécanisme de transport des ions lithium par saut. Elle est modélisée par la loi d'Arrhenius entre 100 °C et 180 °C à partir de l'équation (3-4). L'énergie d'activation issue de l'ajustement des données expérimentales de l'ANLi-PDMSDGE est de 74 kJ.mol⁻¹ soit 0,77 eV ($R^2 = 0,988$). L'ANLi-PDMSDGE présente un mécanisme de conduction des ions lithium avec une énergie d'activation inférieure à celle de l'ANLi-BDGE (133 kJ.mol⁻¹).

En conclusion, les deux composés révèlent un mécanisme de conduction de type Arrhenius probablement par saut plutôt qu'un mécanisme de conduction de type VTF où les ions lithium sont mobiles par le mouvement de la chaîne.

6.5. Conclusions

Dans le but de dissocier les contributions observées lors de l'étude structurale de l'ANLi-BDGE, un nouveau composé anionique présentant un « espaceur » plus long de type polysiloxane a été synthétisé. La synthèse a été effectuée selon le même protocole de synthèse de l'ANLi-BDGE et le suivi réactionnel réalisé par spectroscopie infrarouge a permis d'observer la disparition de la bande d'absorption des fonctions époxy. La caractérisation chimique du composé obtenu a permis de mettre en évidence un degré de polymérisation en nombre supérieure à celui de l'ANLi-BDGE et l'absence de solvant DMF résiduel. De plus, en fin de réaction, le diépoxyde a totalement réagi alors qu'il reste environ 15 % d'ANLi.

L'ANLi-PDMSDGE présente une température de dégradation similaire à l'ANLi-BDGE soit environ 250 °C. Les caractérisations réalisées ont permis d'identifier l'organisation structurale de l'ANLi-PDMSDGE. En effet, comme l'ANLi-BDGE, l'ANLi-PDMSDGE présente un mésomorphisme. L'analyse thermomicroscopique a révélé la présence d'une transition vers une mésophase à 40 °C et une transition vers un état isotrope à 235 °C. L'observation de la croissance de défauts structuraux typiques a permis d'identifier une mésophase de type smectique. Les analyses SAXS effectuées ont montré des interactions ioniques et π - π similaires à celles identifiées pour l'ANLi-BDGE ainsi que l'existence d'une organisation lamellaire d'ordre 2 lors de la montée en température :

- i) Un ordre 1 est observé entre la température ambiante et 106°C ;
- ii) Un ordre 2 est apparu à partir de 106 °C ;

Comment expliquer cette transition de phase et pourquoi cet ordre subsiste lors de la descente en température ?

La transition de phase peut être corrélée à un réarrangement de la chaîne polysiloxane. À cette température de transition, le mouvement de la chaîne polysiloxane est possible et évolue vers une conformation plus stable. Cet état stable est alors maintenu lors de la redescende en température. La structure, bien que non résolue, est bien organisée sur plusieurs échelles.

Sur la base des caractérisations effectuées, le modèle d'organisation structurale proposée a été confirmé et privilégie des canaux de conduction d'ions lithium. L'évaluation des propriétés de transport ionique a été effectuée par spectroscopie EIS afin d'établir un lien avec la structure identifiée. L'ANLi-PDMSDGE permet le transport d'ions lithium à partir de 140 °C ce qui a été attribué à l'organisation structurale lamellaire du composé. La conductivité ionique est cependant inférieure à celle mesurée pour l'ANLi-BDGE, ce qui a été corrélée à la nature des électrodes, à la nature chimique du diépoxyde ou au degré de polymérisation en nombre.

Nous avons prouvé le mécanisme de transport d'ions lithium par saut grâce à une organisation structurale qui favorise ce mécanisme. Ces premières études ouvrent de nombreuses perspectives pour améliorer les performances des composés anioniques.

6.6. Perspectives

Les premières perspectives de ces travaux portent sur l'optimisation du protocole de synthèse des composés anioniques. Il semble nécessaire de comprendre exactement pourquoi il reste du monomère ANLi en fin de réaction, ceci pouvant être lié à la faible réactivité de l'amine aromatique ou à l'homopolymérisation du diépoxyde. Pour cela une étude cinétique par RMN du proton ou du carbone en modifiant les paramètres de synthèse comme le solvant, la position de la fonction amine ou la stœchiométrie de la réaction époxy/amine, devrait apporter des réponses. De plus, il est tout aussi important de connaître la masse moléculaire des composés obtenus afin de savoir si cette grandeur a un impact sur la structure et les propriétés de transport ionique.

Afin de confirmer la nature et la structure de la mésophase, des analyses complémentaires DSC, POM et SAXS doivent être effectuées. Des mesures DSC avec différentes rampes de température devrait permettre d'identifier les transitions de phases des composés. L'analyse thermomicroscopique avec un suivi de la croissance des défauts devrait permettre d'identifier précisément la nature de la mésophase smectique des composés. Enfin, des analyses SAXS

complémentaires sont nécessaires afin de dissocier les pics observés et de confirmer le modèle d'organisation structurale proposé.

Les conditions de mesures des propriétés de transport ionique, c'est-à-dire à partir d'électrodes bloquantes en l'aluminium, ne permettent pas d'évaluer les performances de ces composés. Les résultats obtenus sont potentiellement liée à l'existence d'une mosaïcité dynamique où des joints de grains dynamiques pénalisent l'efficacité du transport ionique. L'organisation des domaines à l'aide d'un champ électrique, magnétique ou par l'application d'une contrainte mécanique devrait avoir un impact sur les propriétés de transport ionique. De plus, la nature des électrodes peut aussi avoir un impact. La conductivité ionique de l'ANLi-BDGE a aussi été mesurée à l'aide d'un dispositif constitué d'électrodes interdigitées en or et elle est supérieure d'un ordre de grandeur comparée aux électrodes en aluminium (**Figure 6-17**).

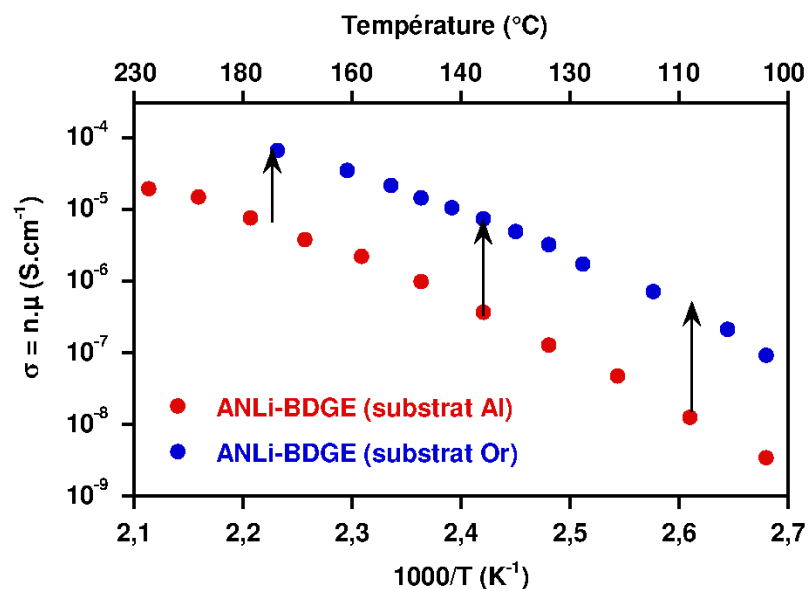


Figure 6-17 : Conductivité ionique de l'ANLi-BDGE en fonction de la température mesurée à partir d'électrodes en aluminium ou en or

La nature de l'électrode joue un rôle clé car l'interface électrode/électrolyte a un impact sur la mesure des propriétés de transport des ions. Des analyses complémentaires en variant la nature des électrodes devraient permettre d'améliorer la conductivité ionique. L'augmentation de la densité de porteurs de charges est une voie intéressante pour améliorer le transport d'ions lithium. Une autre stratégie pour améliorer les propriétés de transport ionique est d'augmenter la mobilité de l'ion lithium en utilisant un anion plus dissocié comme les imides.

Enfin, une modification de l'organisation structurale peut être envisagée afin de favoriser des domaines de transports des ions lithium selon deux ou trois dimensions. Pour cela, différentes stratégies sont possibles comme modifier la longueur de la chaîne alkyle du diépoxyde pour optimiser les interactions π - π inter-chaînes, ou modifier le synthon aromatique ce qui peut avoir un impact sur la nature et la gamme de température de la mésophase.

Références

- [1] R. Simon, H. J. Coles, *Polymer*, 1986, **27**, 811
DOI: 10.1016/0032-3861(86)90286-7
- [2] W. Ren, *Main chain liquid crystalline elastomers and related linear polymers* 2007



Conclusions de la partie B

Ce second travail s'inscrit dans le même objectif de développer des électrolytes plus sécuritaires. Pour cela, de nouveaux électrolytes polymères présentant un transport ionique par saut ont été envisagés. Les électrolytes polymères développés jusqu'à présent ont un mécanisme de transport d'ions lithium par la mobilité de la chaîne polymère généralement de type POE. Ce mécanisme est un transport assisté et induit des conductivités ioniques modérées à température ambiante et dépendantes de la transition vitreuse. C'est pourquoi l'utilisation de ces électrolytes polymères dans une batterie nécessite une température d'utilisation relativement élevée.

Afin de favoriser un transport d'ions lithium par saut, une structure moléculaire a été proposée pour fixer la distance entre les sites ioniques. Sur la base de cette structure moléculaire, un protocole de synthèse a été établi à partir d'une réaction époxy/amine entre un précurseur anionique aromatique et un précurseur présentant une chaîne flexible. A partir de ce protocole, deux composés anioniques ont été synthétisés présentant une longueur de chaîne flexible différente.

Le suivi réactionnel a montré que la réaction époxy/amine n'était pas totale et mène à d'un degré de polymérisation moyen en nombre faible. En effet, en fin de réaction, il restait environ 10 % de précurseur ANLi ainsi que des fonctions amine secondaire non réagies alors que le précurseur diépoxy est totalement consommé. La faible réactivité de l'amine secondaire aromatique et une réaction secondaire du diépoxyde sont à l'origine du faible DPn.

Les composés synthétisés présentent une excellente stabilité thermique en montrant une température de dégradation supérieure à 250 °C ce qui est un atout pour une sécurité des batteries accrue. Les analyses thermomicroscopiques ont montré que les composés présentaient un état mésomorphe.

Les caractérisations structurales ont permis de mettre en évidence des interactions de type ioniques et π - π pour les deux composés anioniques. L'ANLi-PDMSDGE présente une organisation structurale supplémentaire lamellaire avec une transition de phase à 106 °C. À partir des distances de corrélation, un modèle de cette organisation a été proposé favorisant l'obtention de canaux de transport d'ions lithium.

Les mesures de propriétés de conduction des composés anioniques ont été réalisées par spectroscopie d'impédance électrochimique entre électrodes bloquantes sans stimulus. Selon ces conditions, l'ANLi-BDGE présente une conductivité ionique supérieure à l'ANLi-

PDMSDGE ce qui peut être corrélé à la mobilité de la mésophase. La nature du diépoxyde semble avoir un impact sur les propriétés de conduction. L'ANLi-PDMSDGE présente une moins bonne compatibilité avec les électrodes en aluminium se traduisant par un comportement capacitif à haute fréquence.

Les premiers essais électrochimiques réalisés sur le composé anionique ANLi-BDGE ont relevé une bonne stabilité électrochimique vis-à-vis du lithium métal à 150 °C. Lors de l'application d'un courant alternatif dans un système symétrique Li|Li, un transport d'ions lithium réversible a été observé. Nous avons donc montré le transport d'ion lithium réversible par saut dans ces électrolytes.

Ce travail réalisé ouvre de nombreuses perspectives. Tout d'abord, il est envisageable de réaliser une optimisation de la synthèse de ces composés anioniques. L'objectif étant d'éviter la présence de monomère en fin de réaction et de contrôler la masse moléculaire des composés obtenus. En effet, le degré de polymérisation en nombre peut avoir un impact sur les propriétés finales du composé.

Afin de confirmer le modèle d'organisation structurale proposé des analyses complémentaires sont nécessaires. Dans un premier temps, une étude DSC des différents composés en utilisant des vitesses de montée en température différentes devraient permettre d'identifier les températures de transitions de phase (transition de l'état vitreux vers une mésophase, les transitions de mésophases et la transition de la mésophase vers l'isotrope). L'observation de la croissance des défauts par thermomicroscopie devrait permettre d'identifier précisément la nature des mésophases. La synthèse de nouveaux précurseurs présentant une partie flexible de même nature que l'ANLi-BDGE, devrait permettre de dissocier les distances d'interactions par analyse SAXS.

Pour améliorer les propriétés de transport ionique des composés, plusieurs stratégies sont envisageables. L'amélioration de l'interface électrode/électrolyte et l'orientation des domaines de transport ionique devraient permettre d'améliorer considérablement le transport des ions lithium. L'interface électrode/électrolyte peut être modifiée en utilisant des électrodes de natures différentes (Aluminium, Or, ITO, Li, matériaux actifs...). Ils existent différentes techniques pour orienter les domaines comme par exemple l'application de champs magnétiques.

Pour élargir les perspectives afin d'augmenter la conductivité ionique et diminuer la température d'utilisation, il est souhaitable d'utiliser un anion permettant une meilleure dissociation des ions lithium. Dans cet objectif, l'utilisation d'un nouveau précurseur aromatique sulfonimide lithié pour la synthèse de composé anionique est une voie à explorer. En parallèle, il est possible d'augmenter la densité des porteurs de charge en augmentant le nombre de sites anioniques porté par le précurseur aromatique. L'utilisation d'un « espaceur » présentant une chaîne alkyle plus longue devrait permettre de diminuer la température de transition de l'état vitreux vers les mésophases et donc diminuer la température d'utilisation.

Conclusions générales

Ce travail de thèse s'inscrit dans le contexte actuel qui vise à améliorer la sécurité des batteries. Les électrolytes actuellement utilisés dans les batteries lithium, essentiellement constitués de solvants organiques inflammables, peuvent conduire à un emballement thermique lié à des réactions de dégradation. Afin de répondre à cette problématique, plusieurs voies sont envisagées pour développer des nouveaux matériaux d'électrolytes. Nous avons choisi d'orienter nos travaux vers la mise en œuvre d'électrolytes gélifiés à partir de LIs phosphonium et vers le développement d'une nouvelle famille d'électrolyte permettant le transport d'ions lithium par saut. Les différentes étapes et conclusions que nous avons pu réaliser au cours de ce travail sont résumées ci-après.

En première partie de cette thèse, nous avons montré que les LIs, présentant une basicité élevée, participe à la polymérisation en amorçant et catalysant l'éthérification de la DGEBA. Nous avons interprété l'effet de l'ajout des LIs dans le réseau DGEBA/D2000 sur les propriétés thermo-mécaniques par le double rôle du LI sur la formation du réseau et sur la plastification du réseau.

Nous avons mis en évidence une bonne compatibilité entre le réseau DGEBA/D2000 en sous-stoechiométrie et le LI [P₆₆₆₁₄][TMP] en intégrant 70 % en masse de LI. Nous nous sommes alors intéressés à la préparation de l'électrolyte en présence de sels de lithium. Un électrolyte gélifié maniable, présentant jusqu'à 75 % en masse d'électrolyte (0,45 M LiTMP dans le [P₆₆₆₁₄][TMP]), a été obtenu.

Nous avons déterminé la température minimale d'utilisation qui est fixé à 130 °C, correspondant à une température où le sel de lithium est soluble dans le LI. Nous avons aussi montré que l'électrolyte gélifié présente une faible stabilité électrochimique (< 3V) à 150 °C, que nous avons attribué à l'oxydation de l'anion phosphinate.

La stabilité électrochimique du cation phosphonium prouvée, nous avons choisi de développer un nouvel électrolyte gélifié à partir d'un électrolyte : 0,75 M LiTFSI dans le [P₆₆₆₁₄][TFSI] dans un second temps. Nous avons mesuré des propriétés de transport ionique et une stabilité électrochimique satisfaisante pour envisager des tests en batterie Lithium.

Nous avons montré que l'électrolyte présente une excellente affinité avec un réseau PPO/D2000 puisqu'un gel maniable, présentant 70 % en masse d'électrolyte, a été obtenu. Nous avons étudié l'influence du LI sur la polymérisation et sur les propriétés des gels. Nous

avons alors montré que le LI catalyse la réaction époxy/amine et que les gels ont une excellente stabilité thermique ($> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Nous avons montré que l'électrolyte gélifié présente une conductivité ionique modérée de $0,13\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ et une fenêtre électrochimique de 4 V , nous permettant de tester électrochimiquement les performances du gel dans une batterie Li|LFP. Nous avons mis au point un prototype gélifié permettant d'obtenir une capacité réversible proche de la théorie et une stabilité en cyclage sur 30 cycles lors d'un cyclage galvanostatique à régime lent ($C/100$) et à température élevée ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Cependant, les analyses ont révélé une polarisation élevée entre les électrodes ce qui a été interprété par la faible conductivité ionique de l'électrolyte gélifié, à la formulation non optimisée de l'électrode et à l'assemblage électrode/électrolyte. Une des perspectives intéressantes vise à utiliser des LIs phosphonium présentant une conductivité ionique plus importante afin de minimiser le phénomène de polarisation lors du cyclage de la batterie.

Les perspectives de ces travaux reposent sur le développement d'électrolytes gélifiés à partir de LIs phosphonium présentant une faible viscosité et sur l'optimisation de la formulation d'électrodes gélifiées.

Dans la seconde partie de cette thèse, nous avons proposé une nouvelle famille d'électrolytes polymères permettant un transport d'ions lithium par saut. Pour cela, nous avons proposé une structure moléculaire, susceptible d'engendrer un état organisé ne comprenant pas de motif POE. À cette fin, nous avons choisi :

- De fixer la distance entre les sites anioniques par l'intermédiaire d'interactions π - π , l'ion étant attaché directement sur un naphthalène ;
- D'utiliser un précurseur aromatique et un précurseur de nature flexible (alkyle ou polysiloxane) ;
- De réaliser la synthèse des composés par une réaction époxy/amine ;

Nous avons synthétisé un composé standard (ANLi-BDGE). Nous avons mis en évidence que le composé obtenu présente des impuretés (ANLi) et un faible degré de polymérisation en nombre. Nous avons interprété ces observations par la faible réactivité de l'amine aromatique et par une réaction secondaire du diépoxyde. Beaucoup de questions restent en suspens concernant la masse moléculaire des composés et la nature de la réaction secondaire.

A partir des caractérisations effectuées, nous avons montré que l'ANLi-BDGE présente :

- Une bonne stabilité thermique (> 250 °C) ;
- Un état mésomorphe entre 50 et 210 °C ;
- Une organisation structurale probablement lamellaire ;
- Un transport d'ions lithium réversible par saut à 150 °C ;
- Une bonne stabilité vis-à-vis du lithium métal à 150 °C ;

Un modèle permettant d'interpréter l'organisation structurale de l'ANLi-BDGE a été proposée. Cependant, l'analyse structurale par SAXS n'a pas permis d'identifier des ordres supplémentaires à longue distance permettant de corroborer cette hypothèse.

Afin de dissocier les distances mesurées et de confirmer notre modèle d'organisation structurale, nous avons préparé un composé ANLi-PDMSDGE, présentant un état mésomorphe renforcé. Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'existence d'un ordre structurale supplémentaire avec une transition de phase à 106 °C non réversible. Des questions subsistent quant à l'origine de cette transition et à sa non-réversibilité. Cette structure lamellaire révélée par analyse SAXS, nous a permis de valider le modèle d'organisation supramoléculaire proposée.

A l'issue de ces résultats très prometteurs, où nous avons montré pour la première fois à notre connaissance le transport d'ions lithium par saut, nous avons discuté des efforts actuels et des nombreuses perspectives en vue d'améliorer considérablement les propriétés de transport ionique. Ces travaux ouvrent la voie vers le développement d'une nouvelle génération d'électrolyte.



Annexes

Annexe 1 : Principales techniques de caractérisation

1 Caractérisations chimiques

1.1 *La résonance magnétique nucléaire*

La RMN liquide a été utilisée pour déterminer la structure chimique des composés synthétisés ou de réaliser un suivi réactionnel : la RMN du proton (^1H), la RMN du carbone (^{13}C), la RMN du phosphore (^{31}P) et la RMN du lithium (^7Li). Des expériences RMN bidimensionnelle homonucléaire et hétéronucléaire suivantes ont été utilisées :

- i) COSY (^1H - ^1H) : corrélation des déplacements chimiques par couplage scalaire ;
- ii) TOCSY (^1H - ^1H) : corrélation des déplacements chimiques par couplage scalaire qui renseigne sur la proximité individualiser les systèmes de spin (pas d'indication de distance) ;
- iii) NOESY (^1H - ^1H) : corrélation des déplacements chimiques par couplage dipolaire qui indique des relations de proximité à travers l'espace ;
- iv) HSQC (^1H - ^{13}C) : corrélation des déplacements chimiques des noyaux ^1H et ^{13}C par des couplages directs ^1J ;

Expérimentalement, 20 mg de produit a été solubilisé dans un solvant deutéré. Les analyses ont été réalisées au service commun RMN Polymère à Lyon et au service RMN de l'INAC à l'aide d'un spectromètre Avance III 400. L'acquisition des spectres est réalisée à l'aide du logiciel TOPSPIN.

1.2. *Spectroscopie infrarouge*

1.2.1. *Spectroscopie proche infrarouge*

La spectroscopie proche infrarouge (NIR) a été utilisée pour le suivi cinétique de la polymérisation époxy/amine des électrolytes gélifiés (Partie A). Les spectres ont été enregistrés sur un appareil Bruker équipé d'une cellule chauffante après 32 acquisitions avec une résolution de 4 cm^{-1} entre $10\,000$ et $4\,000\text{ cm}^{-1}$. La température de la cellule a été contrôlée afin d'utiliser les mêmes conditions pour chaque échantillon. Le mélange réactionnel a été injecté dans un tube en verre de 8 mm de diamètre puis placé dans la cellule chauffante.

1.2.2. *Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier*

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée pour caractériser les fonctions chimiques présentes dans le composé obtenu ou pour suivre la réaction époxy/amine des composés anioniques (Partie B). Pour un suivi réactionnel, le prélèvement est placé sur une pastille de sélénure de zinc (ZnSe). Une pastille KBr est préparée pour l'analyse de composé et les spectres sont enregistrés entre 4000 et 400 cm^{-1} . Lorsque le composé est sensible à l'air, l'analyse est effectuée en mode ATR à l'aide d'un accessoire d'analyse par réflexion entre 4000 et 600 cm^{-1} .

2. **Caractérisations thermiques**

2.1. *Analyse thermogravimétrique*

Les analyses thermiques ATG ont été réalisées à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique Q500 TA instruments. Des creusets en aluminium contenant environ 20 mg d'échantillons ont été chauffés à une vitesse de chauffe de 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous azote (flux de 50 mL/min).

2.2. *Calorimétrie différentielle à balayage*

Les analyses sont effectuées à l'aide d'un dispositif DSC Q20 TA instrument. La DSC est calibrée grâce à un échantillon d'indium pur. Des capsules d'aluminium scellées contenant entre 5 et 7 mg de produit ont été chauffées sous flux d'azote en utilisant une rampe de température à 10 ou 20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Cette technique est utilisée afin de déterminer la température de transition vitreuse (T_g) de l'échantillon analysé et/ou de vérifier l'avancement de la polymérisation (partie A) en déterminant l'enthalpie de polymérisation du milieu réactionnel.

3. **Caractérisations mécaniques**

3.1. *Rhéologie*

La viscosité a été analysée à l'aide d'un rhéomètre Malvern Instruments Bohlin Gemini II avec une géométrie plan-plan de 25 mm de diamètre. L'intervalle de taux de cisaillement a été compris entre 10^{-3} s^{-1} et 10^2 s^{-1} et les mesures ont été effectuées à différentes températures (entre 100 $^{\circ}\text{C}$ et 200 $^{\circ}\text{C}$). Ces mesures fournissent la viscosité pour chaque température en fonction du taux de cisaillement.

3.2. *Analyse mécanique dynamique*

Les propriétés viscoélastiques des gels ont été mesurées à l'aide d'un rhéomètre RSA II (Rheometrics Solid Analyser) en mode traction avec 0,01 % de déformation à 1 Hz correspondant au domaine de linéarité. La gamme de température analysée varie de -70 °C à 70 °C selon l'échantillon avec une vitesse de 3 °C.min⁻¹. Les échantillons analysés ont une forme parallélépipédique 1 mm x 9 mm x 30 mm.

Les résultats obtenus montrent l'évolution du module de conservation E' , du module de perte E'' et de la tangente du facteur de perte $\tan \delta$ en fonction de la température. Généralement, la transition mécanique $T\alpha$, assimilée à la transition vitreuse, est déterminée au maximum de la courbe $\tan \delta = f(T)$.

Des mesures rhéologiques en balayage multifréquence ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre Malvern Instruments Bohlin Gemini II avec une géométrie plan-plan à une fréquence de 1 Hz avec une amplitude de 10 %. Des plans parallèles jetables en aluminium de 25 mm de diamètre ont été utilisés. Les mesures ont été effectuées dans des conditions isothermes à 100 °C et la distance entre les deux plateaux est maintenue à 200 μm .

Les résultats obtenus montrent l'évolution du module de conservation G' , du module de perte G'' et de la tangente du facteur de perte $\tan \delta$ en fonction du temps à chaque fréquence. Le temps de gel est déterminé au point de croisement des modules G' et G'' dans des conditions isothermes.

3.3 *Propriétés à la rupture*

Des essais de traction uniaxiale ont été réalisés à l'aide d'une machine de traction MTS 2/M à 22 °C. Des éprouvettes de type H2 (longueur de 25 mm, largeur de 4 mm et une épaisseur de 2 mm) sont préparées et les tests de traction ont été réalisés à une vitesse de traverse de 5 mm.min⁻¹. Le module d'Young mesuré à l'aide d'un extensomètre. Un minimum de quatre éprouvettes de traction a été testé par échantillon.

4. Caractérisation thermomicroscopique

L'analyse des composés anioniques est effectuée à l'aide d'un microscope LEICA DMLM optique polarisé (POM) équipé d'une platine chauffante associé à un régulateur de température. L'observation se fait entre analyseur et polariseur croisés sur un échantillon placé entre une lame et une lamelle de verre. Lorsque l'échantillon est mésomorphe, l'image transmise d'une mésophase généralement biréfringente est observé. La biréfringence observée correspond à l'arrangement de défauts et rendent compte de la structure des mésophases. Leurs évolutions en fonction de la température peuvent donner des indices sur la nature des mésophases.

5. Caractérisations structurales

5.1. Diffusion de neutrons aux petits angles (SANS)

Les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) ont été réalisées au laboratoire Léon Brillouin (LLB) sur le spectromètre PAXY à Saclay. Trois distances échantillon/détecteur (SDD) et longueurs d'ondes (λ) ont été utilisées pour couvrir la gamme de vecteurs de diffusion q de $0,03$ à $4,2 \text{ nm}^{-1}$ ($\lambda = 1,2 \text{ nm}$, SDD = $6,75 \text{ m}$; $\lambda = 1,2 \text{ nm}$, SDD = 3 m ; $\lambda = 0,5 \text{ nm}$, SDD = 1 m).

Cette technique a été utilisée pour mettre en évidence la structuration des gels constitués de LI et de polymère époxy/amine.

5.2. Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

5.2.1. Principe de la mesure

Les rayons X fournissent des informations structurales et morphologiques à l'échelle nanométrique. L'interaction des photons avec les électrons fournissent une information sur les fluctuations de densités électroniques dans les matériaux hétérogènes. En analysant, diffractogramme résultant, des informations sur la taille et la forme des objets diffusant et de leurs corrélations peuvent être obtenues.

Un faisceau monochromatique d'un vecteur d'onde incident \vec{k}_i et de longueur d'onde λ irradie l'échantillon. Le rayonnement est alors élastiquement diffusé par l'échantillon. Comme les interactions élastiques sont caractérisés par un transfert d'énergie nulle, le vecteur d'onde finale \vec{k}_f est égal au module ($2\pi/\lambda$) du vecteur d'onde incident \vec{k}_i . Les vecteurs d'onde sont une construction mathématique dans l'espace réciproque. (**Schéma A1-1a**)

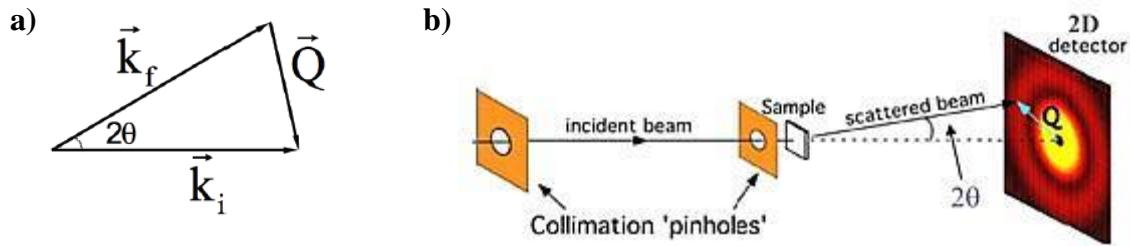


Schéma A1-1 : Représentation a) des vecteurs d'onde et de diffusion et b) d'une expérience SAXS

Le paramètre permettant d'analyser l'interaction est le vecteur de diffusion $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$. Son module est défini par la loi de Bragg :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (A1-1)$$

qui est en corrélation direct avec l'espace direct, avec d la distance directe dans l'espace, connu comme la distance de Bragg à savoir la distance entre objets diffusant :

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad (A1-2)$$

L'intensité diffusée $I(q)$ est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de la densité électronique. La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) est la mesure de $I(q)$ sur de très petits vecteurs de diffusion q afin d'étudier les systèmes avec des tailles caractéristiques allant de quelques Angstrom (\AA) à quelques microns. La **Schéma A1-1b** est une représentation schématique de l'expérience SAXS.

5.2.2. Ligne SAXS de l'INAC

Les expériences réalisées sur une ligne SAXS de laboratoire du CEA-INAC en utilisant un détecteur Vantec ayant une dimension de pixels : 512 x 512 en fonction de la température. Le faisceau de rayons X incident avait une longueur d'onde à 1,5418 \AA (8 keV, 45 kV, 66 mA). La distance entre l'échantillon et le détecteur a été fixée à 77 cm lors des mesures effectuées par intervalle de 20 °C et à 86 cm lors des mesures effectuées par intervalle de 2 °C. Les échantillons sont placés dans un capillaire

5.2.3. *Ligne SAXS de l'ESRF*

Les expériences SAXS ont été effectuées sur la ligne BM02-D2AM à ESRF (Grenoble, France) sur une gamme de q allant de 0,1 à 2,5 \AA^{-1} . La longueur d'onde du faisceau incident était de 1,12713 \AA ($E = 11 \text{ keV}$). La caméra 2D-CCD (dimension de pixels : 50 x 50 μm^2) servant de détecteur, est alignée avec l'échantillon avec une distance de 8 cm entre l'échantillon et le détecteur. Les échantillons sont placés dans un capillaire et chauffés à 150 °C afin d'obtenir un échantillon homogène. Par la suite, la température a été diminuée par 10 °C jusque 80 °C, puis augmentée à nouveau jusque 230 °C (par 5 °C) et finalement diminuée une nouvelle fois jusque 80 °C par 10 °C.

5.2.4. *Traitement des données*

Après l'interaction, l'intensité diffusée, qui est une fonction de 2θ et de ψ (l'angle azimutal) est captée par le détecteur 2D. Un atténuateur est placé au milieu du détecteur pour masquer le faisceau incident. Pour les spectres 2D isotrope, des graphiques 1D représentant l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion q ($I=f(q)$) peut être obtenu par le regroupement radial des spectres 2D.

6. **Caractérisations électrochimiques**

Les mesures électrochimiques ont été réalisées à partir d'un multi-potentiostats de type VMP ou VSP (Biologic SA) permettant des caractérisations électrochimiques en mode galvanostatique ou potentiostatique.

6.1. *Préparation d'électrodes gélifiées*

Les électrodes gélifiées ont été préparées en boîte en gant sous atmosphère d'Argon. Les poudres de matière active et de noir de carbone ont été mélangées. Puis une quantité de DMF (environ 10 % en masse) ont été ajoutée afin d'obtenir une suspension. Une quantité de gel (précuit) a été introduite dans le mélange. Le mélange a été homogénéisé si nécessaire la viscosité du mélange a été ajustée par ajout de DMF. L'électrode a été ensuite enduite manuellement sur un collecteur en aluminium. Un traitement thermique a été appliqué à l'électrode dans un four pendant 6 h à 130 °C. Puis une étape de séchage sous vide (10 mBar) à 80 °C a été réalisée afin d'éliminer le solvant.

6.2. Conditions expérimentales

Après formulation de l'électrode, un montage en cellule de type pile bouton CR2032 a été réalisé. Les éléments constituant la cellule ont été découpés à l'emporte-pièce sous forme de pastilles (14 mm de diamètre). Les éléments ont été préalablement séchés pendant 24 h dans un four Büchi sous vide (10 mBar) à 80 °C avant l'assemblage la cellule en boîte à gants : le système complet est Li | PPO [TFSI]-65 | LFP. Les piles boutons ont été serties puis sortie de la boîte à gants pour être mise en température dans un incubateur à 100 °C.

Annexe 2 : Spectroscopie d'impédance électrochimique

1. Principe de la mesure

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) est une technique qui a été utilisée pour mesurer la conductivité ionique des électrolytes mais aussi pour la détermination du nombre de transport d'ions lithium par la méthode de Bruce et Vincent. Elle consiste à la mesure de la réponse électrique du matériau étudié en fonction de la fréquence du signal alternatif d'excitation. Lorsqu'une tension sinusoïdale est appliquée à la cellule (électrode et matériau), il en résulte une mesure d'un courant sinusoïdale à une fréquence donnée. L'impédance complexe $Z(\omega)$ est définie comme le rapport de la tension complexe $U(\omega)$ et du courant complexe $I(\omega)$ dépendante de la pulsation ω :

$$\mathbf{Z}(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = |\mathbf{Z}| \cdot \exp(-j \cdot \text{Phase}(\mathbf{Z})) = \mathbf{Z}' + j\mathbf{Z}'' \quad (\text{A2-1})$$

où $|\mathbf{Z}|$ correspond au module et $\text{Phase}(\mathbf{Z})$ à la phase de l'impédance complexe et \mathbf{Z}' est la partie réelle et \mathbf{Z}'' est la partie imaginaire de l'impédance complexe.

L'impédance complexe peut être représentée sous la forme :

- i) Le diagramme de Bode (module) : $|\mathbf{Z}| = f(\text{Fréquence})$
- ii) Le diagramme de Bode (phase) : $\text{Phase}(\mathbf{Z}) = f(\text{Fréquence})$
- iii) Le diagramme de Nyquist : $-\text{Im}(\mathbf{Z}) = f(\text{Re}(\mathbf{Z}))$

Le diagramme de Bode a l'avantage de tenir compte du domaine de fréquence balayé.

L'utilisation d'une faible amplitude, en générale 10 mV, autour de la tension d'équilibre du système permet de maintenir un état stationnaire pendant la mesure.

2. Cellule de mesure

La cellule de mesure est constituée de deux électrodes bloquantes de même nature. A partir d'électrodes bloquantes, aucune espèce ne peut s'insérer ou réagir à la surface de ces électrodes. Ce sont des électrodes métalliques soit en acier inoxydable, en aluminium ou en or.

Dans le cas d'électrolyte liquide (LI + sels de lithium), un anneau en polypropylène de géométrie connue est utilisé afin de fixer la constante géométrique de la cellule.

Dans le cas des électrolytes gélifiés ou polymères, un rhéomètre Malvern Instruments Bohlin Gemini II avec une géométrie plan-plan est couplé à la mesure EIS afin de connaître l'épaisseur de l'échantillon à chaque température de la mesure. (*Figure A2-1*)



Figure A2-1 : Image du rhéomètre en configuration plan-plan pour une mesure EIS

Annexe 3 : Etude de la mobilité du lithium

1. Etude de la dynamique moléculaire

Le nombre de transport de lithium peut être considéré par le coefficient de diffusion du lithium par rapport à la somme des coefficients de diffusion de toutes les espèces présentes.

L'autodiffusion dans un liquide est définie comme le mouvement aléatoire de translation des molécules ou des ions qui résulte de l'énergie thermique moléculaire dans des conditions d'équilibre thermodynamique. Elle a été définie par R. Brown en 1827. On explique ce mouvement incessant par des collisions de particules en suspension avec les molécules du milieu.

Le coefficient d'autodiffusion selon l'équation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a f_t} \quad (A3-1)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T la température absolue, f_t le facteur hydrodynamique de frottement, η la viscosité et a le rayon hydrodynamique (rayon de Stokes).

Ils existent deux méthodes pour déterminer le coefficient d'autodiffusion D par RMN :

- Méthode indirecte : analyse des temps de relaxation ;
- Méthode direct : technique à gradient de champ pulsé avec écho de spin (PFGSE)

Ces deux techniques sont liées aux mouvements des molécules dans des échelles de temps différentes. Les temps de relaxation rendent compte du mouvement moléculaire sur une échelle de temps allant de 10^{-6} à 10^{-9} s tandis que la méthode PFGSE correspond à une échelle de temps allant de 10^{-3} à 1a seconde. La méthode PFGSE a été choisie pour la mesure des coefficients de diffusion des ions dans l'électrolyte (Partie A).

C'est en 1950 que Hahn a développé l'amplitude écho de spin qui est reliée à la fluctuation moléculaire par la fluctuation du champ magnétique local. Le coefficient de diffusion peut être déterminé à partir de l'atténuation de l'écho si l'amplitude et la durée du gradient de champ magnétique sont connues ^[1]. Stejskal et Tanner ont démontrés la possibilité de déterminer la diffusion à partir d'une expérience à gradients de champ pulsés et écho de spin qui est devenue une séquence d'impulsion de base ^[2].

La séquence qui a été développée, est schématisée sur la **Figure A3-1** et consiste à appliquer deux impulsions de gradient identique. La position des noyaux peut être détectée avant et après une période de temps de diffusion induit par la séquence d'impulsions.

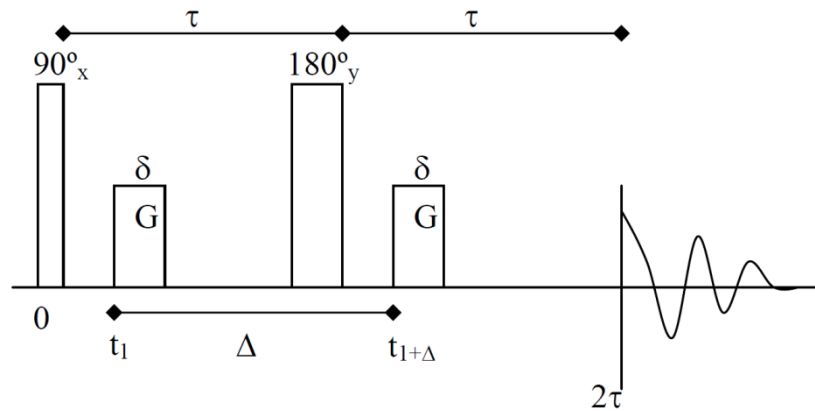


Figure A3-1 : Séquences d'impulsion écho de spin (PGSE)

Après une première impulsion de 90° , un gradient de champ pulsé d'une durée δ , conduit à un déphasage spatial de la phase des spins en fonction de leur position le long de l'axe du gradient de champ pulsé appliqué. Une seconde impulsion de 180° permet de refocaliser au temps τ et inverse la précession liée aux décalages des déplacements chimiques. Un second champ pulsé similaire au premier inverse le codage spatial des phases avant l'enregistrement de l'écho de spin au temps τ .

Les molécules subissant un mouvement brownien, induisent une évolution de la position des spins le long de l'axe du gradient au cours de l'intervalle de temps Δ . Ceci se traduit par un décalage des phases codées et décodées par les deux gradients de champ pulsés. On mesure cet effet par la diminution de l'intensité de l'écho de spin qui suit une fonction exponentielle du coefficient de diffusion.

Le coefficient de diffusion peut être calculé à partir de l'équation de Stejskal-Tanner :

$$I = I_0 e^{(-\gamma g \delta)^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right) D} \quad (A3-2)$$

où I_0 est l'intensité du signal sans application du gradient, I l'intensité du signal d'écho de spin, g est la force du gradient ($G \cdot cm^{-1}$), δ la durée d'application du gradient (s), γ le rapport gyromagnétique ($rad \cdot G^{-1} \cdot s^{-1}$), Δ le délai de diffusion des noyaux dont la phase est codée et décodée par les gradients.

L'analyse de la décroissance exponentielle des signaux en fonction de $-(\gamma g \delta)^2 \Delta$ permet d'estimer la valeur du coefficient de diffusion des espèces moléculaires présentes.

2. Nombre de transport par polarisation

2.1. Principe de la mesure

La technique consiste à appliquer un potentiel constant ΔV à une cellule électrochimique symétrique Li|électrolyte|Li, qui conduit à la mise en place d'un équilibre de migration-diffusion au sein de la cellule et caractérisé par un courant stationnaire I_s . L'équilibre résulte de la formation d'un gradient de concentration en ions lithium entre la cathode et l'anode. Le nombre de transport du lithium peut alors être déterminé comme le rapport du courant stationnaire (courant correspondant à la diffusion des ions lithium) et du courant initial I_0 (correspondant à la diffusion de tous les ions présents) :

$$t_{\text{Li}^+} = \frac{I_s}{I_0} \quad (\text{A3-3})$$

Les systèmes réels étant plus compliqués, une amélioration de cette formule a été proposée en considérant que d'autres espèces peuvent participer à des réactions de transfert de charge aux électrodes (traces d'eau, impuretés,...), et que la formation d'une couche de passivation sur les électrodes peut modifier les paramètres de la cellule pendant la mesure. Un facteur de correction a été introduit dans l'équation (A3-3), et l'une des plus courantes est la méthode de Bruce et Vincent [3, 4]. Ils ont proposé de caractériser la couche de passivation avant et après polarisation par spectroscopie d'impédance électrochimique et de corriger la formule en se rapportant aux modifications des paramètres de la cellule de mesure obtenus à partir des spectres d'impédances :

$$t_{\text{Li}^+} = \frac{I_s (\Delta V - I_0 R_0)}{I_0 (\Delta V - I_s R_s)} \quad (\text{A3-4})$$

où ΔV est le potentiel appliqué pendant la polarisation de la cellule, I_s est le courant à l'état stationnaire, I_0 est le courant initial, R_s est la résistance de la cellule après la polarisation et R_0 est la résistance de la cellule avant polarisation.

2.2. Protocole

Les mesures sont effectuées dans un montage pile bouton symétrique d'électrodes de lithium qui a été assemblé en boîte à gants. Dans le cas des électrolytes liquides, un disque de polypropylène a été ajouté afin de fixer la géométrie de la cellule (épaisseur et section). Les mesures ont été réalisées à 100 °C dans un incubateur, et le programme de mesure suivant a été réalisé à l'aide d'un potentiostat :

- Mise en température : 2h à 100 °C suivi d'une mesure de l'évolution du potentiel en circuit ouvert
- EIS entre 1 MHz et 10 mHz avec $\Delta V = 10$ mV : R_0
- Chronoampérométrie avec $\Delta V = 10$ mV pendant 4 h : I_0 et I_s
- EIS entre 1 MHz et 10 mHz avec $\Delta V = 10$ mV : R_s

Le **Schéma A3-1** représente un spectre d'impédance type correspondant à l'interface entre l'électrolyte et l'électrode de lithium.

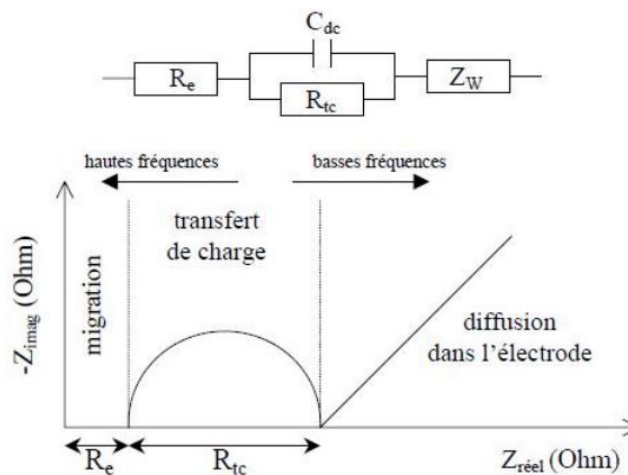


Schéma A3-1 : Spectre d'impédance de l'interface électrode/électrolyte idéale ainsi que les différents phénomènes physico-chimiques observables ^[5]

Les spectres d'impédances peuvent être interprétés par la résistance de l'électrolyte (R_e), la résistance de transfert de charge aux électrodes de lithium (R_{tc}) et la diffusion des ions lithium à basse fréquence. La largeur du demi-cercle (R_{tc}) est mesurée avant et après polarisation et ces valeurs sont utilisées pour calculer le nombre de transport de lithium.

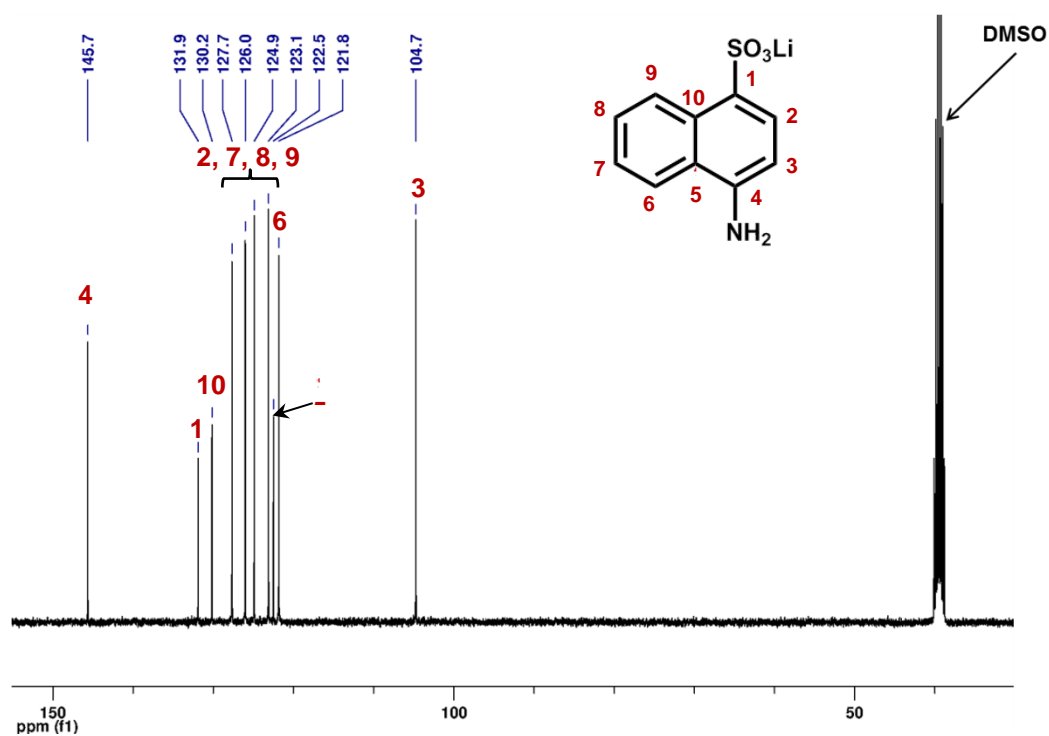
Références

- [1] Johnson C.S., *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 1999, **34**, 203
DOI: 10.1016/S0079-6565(99)00003-5
- [2] J. C. Cobas, P. Groves, M. Martin-Pastor, A D Capua, *Current Analytical Chemistry*, 2005, **3**,289
DOI : 10.2174/157341105774573901#sthash.COX4SEcF.dpuf
- [3] P.G. Bruce, C.A. Vincent, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1987, **255**, 1-17
DOI: 10.1016/0022-0728(87)80001-3
- [4] P.G. Bruce, J. Evans J, C.A. Vincent . *Solid State Ionics*. 1988, **28–30**, 918-22
DOI: 10.1016/0167-2738(88)90304-9
- [5] M. Dollé, *Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique, couplée à la microscopie électronique, d'interfaces de batteries au lithium et à ions lithium: Thèse de doctorat, Université de Picardie Jules Verne; 2002.*

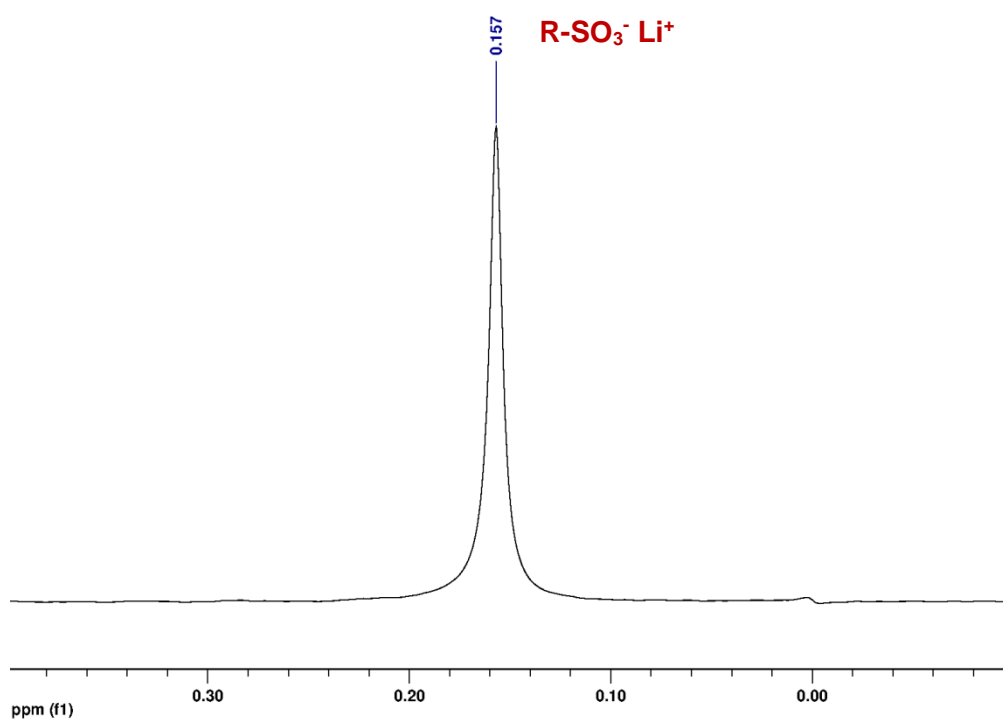
Annexe 4 : Résultats RMN

1. ANLi

RMN¹³C : DMSO-d₆

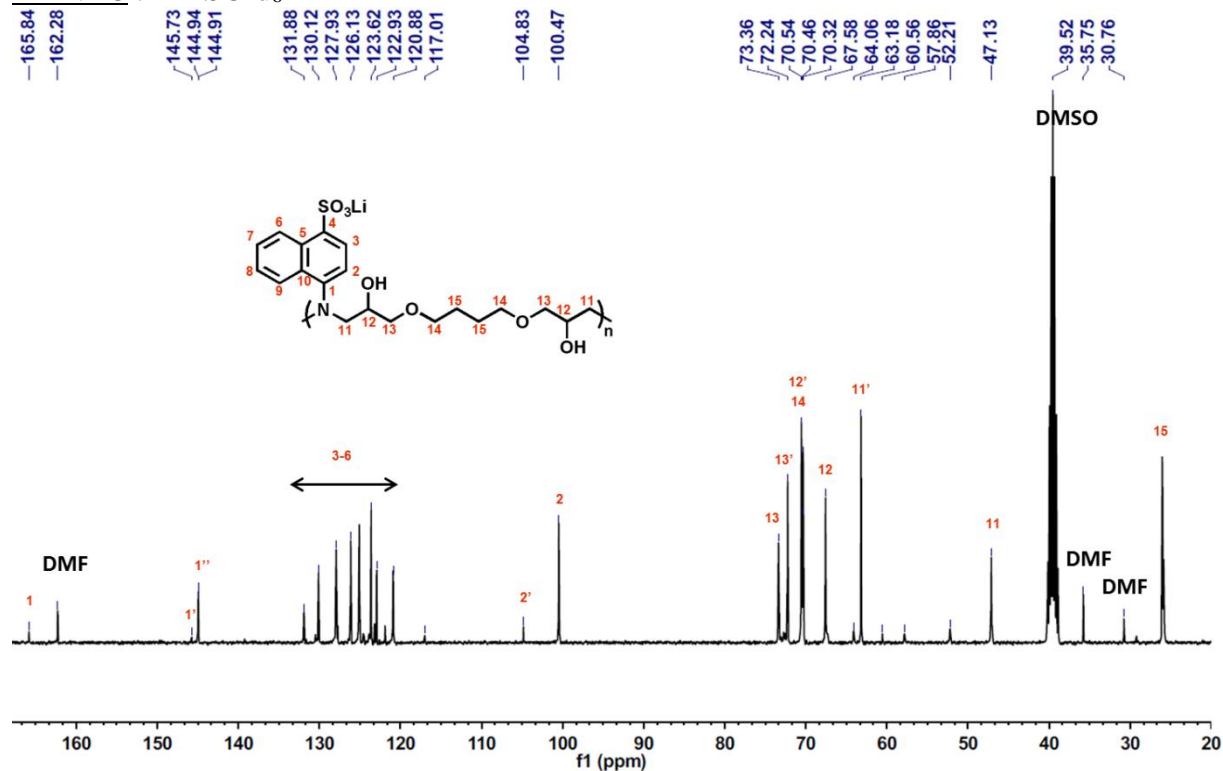


RMN⁷Li : DMSO-d₆

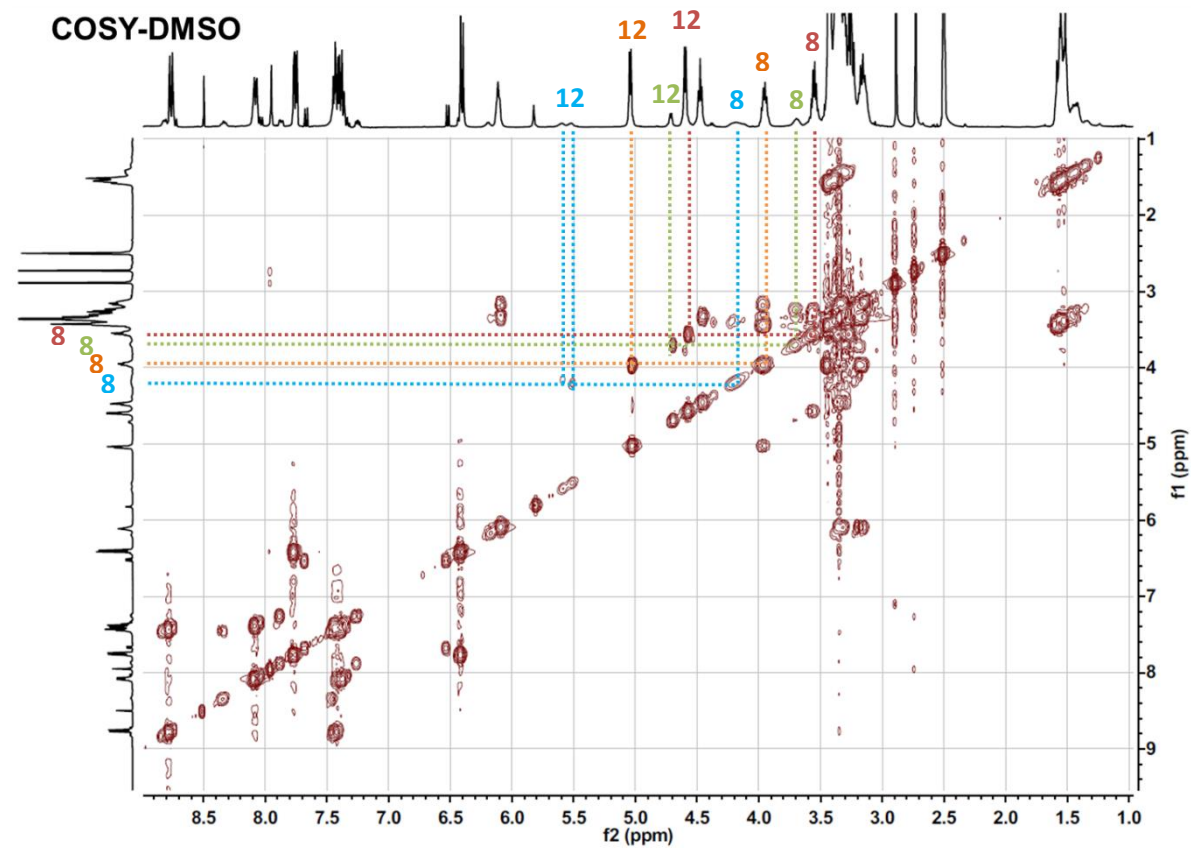


2. ANLi-BDGE

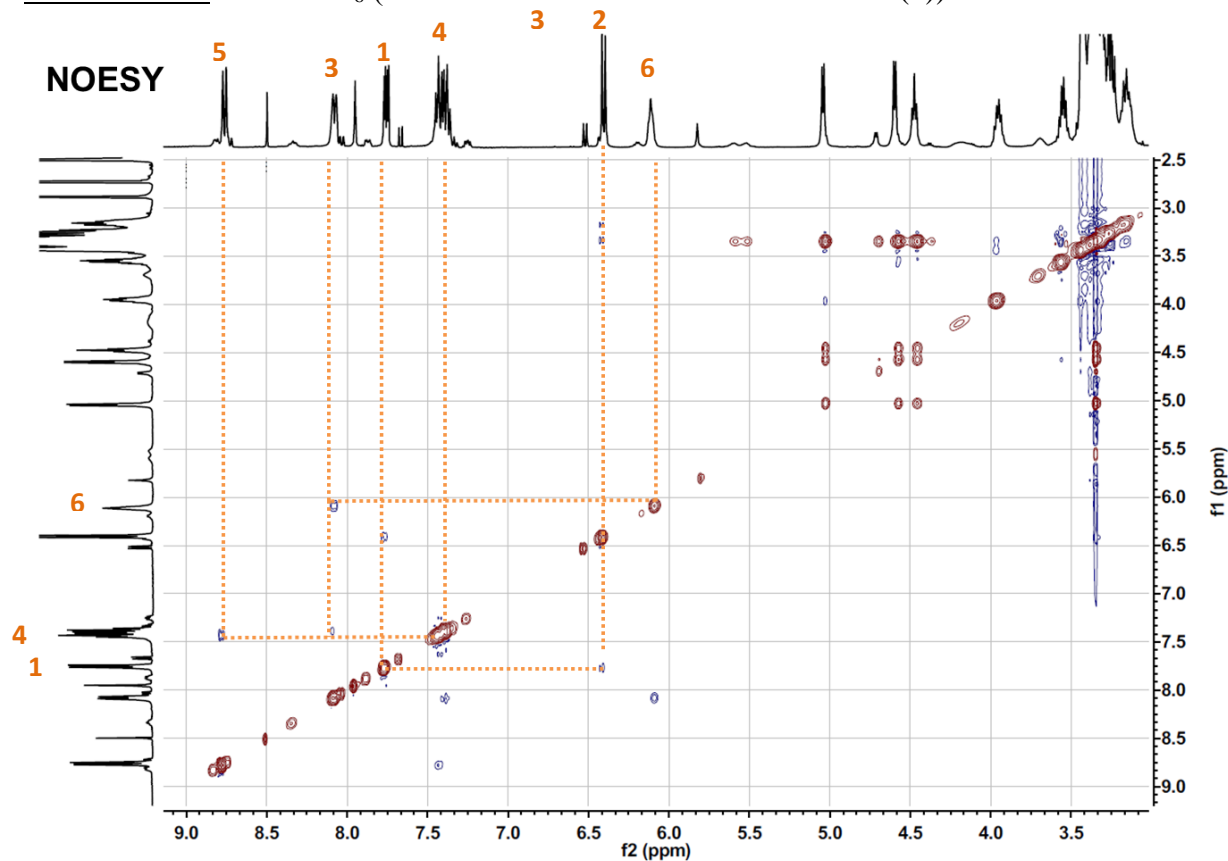
RMN¹³C : DMSO-d₆



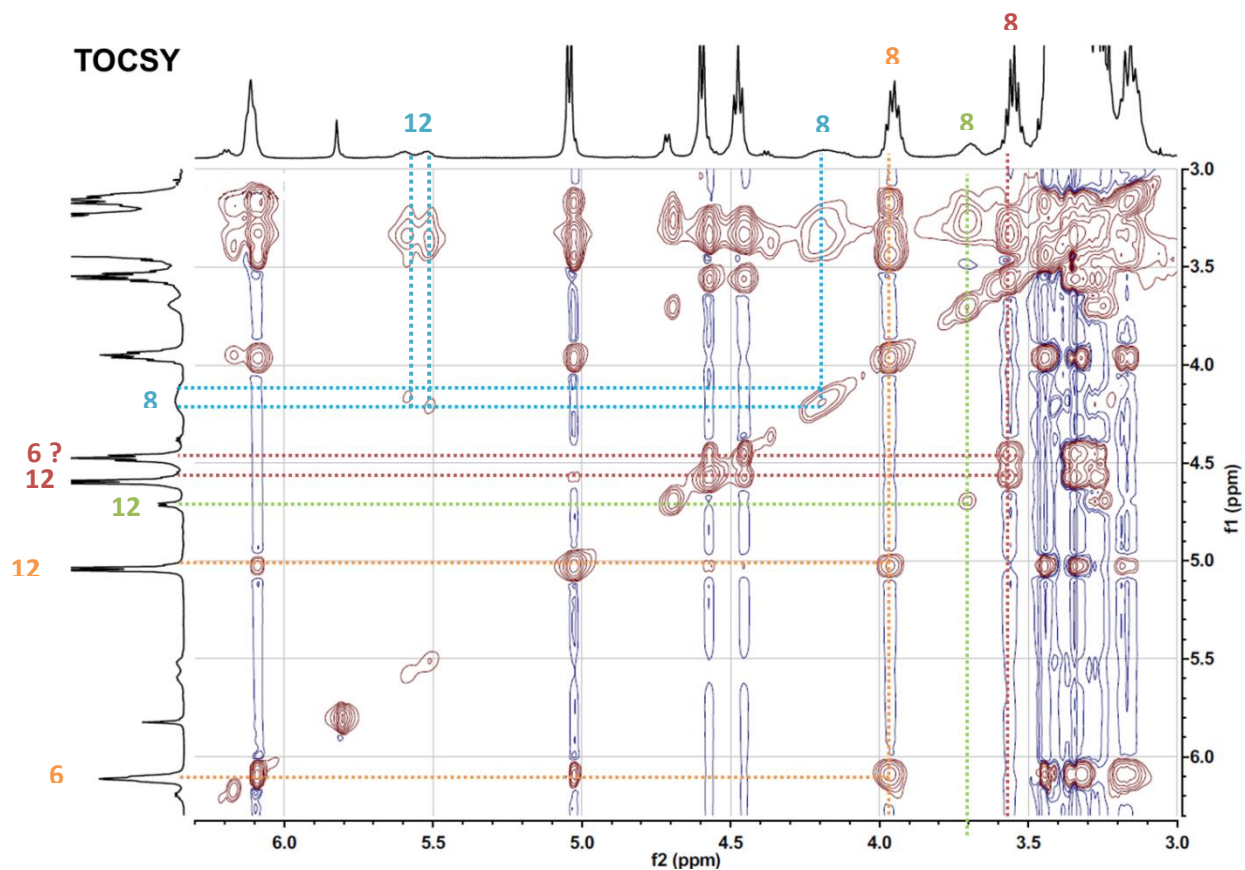
RMN COSY : DMSO-d₆ (Attribution des groupes CH(8), OH(12))



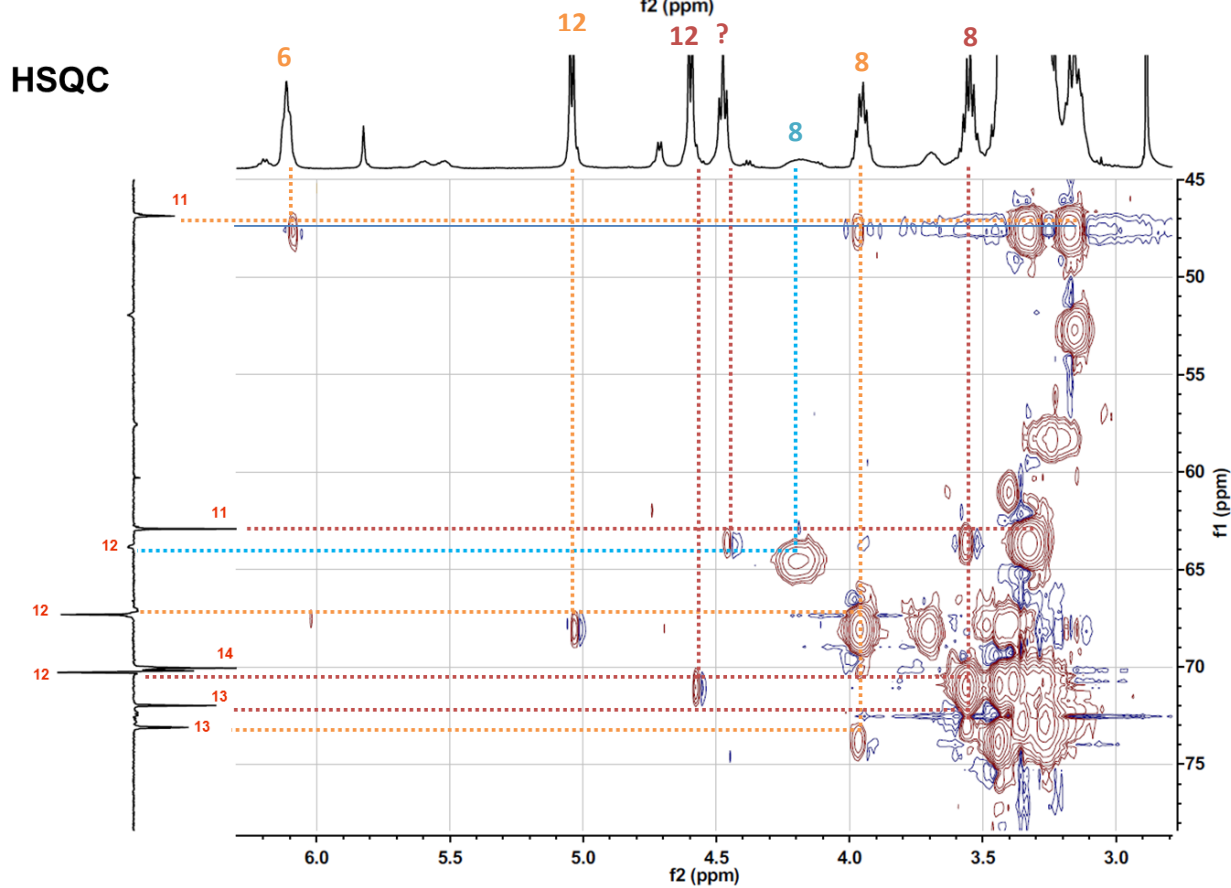
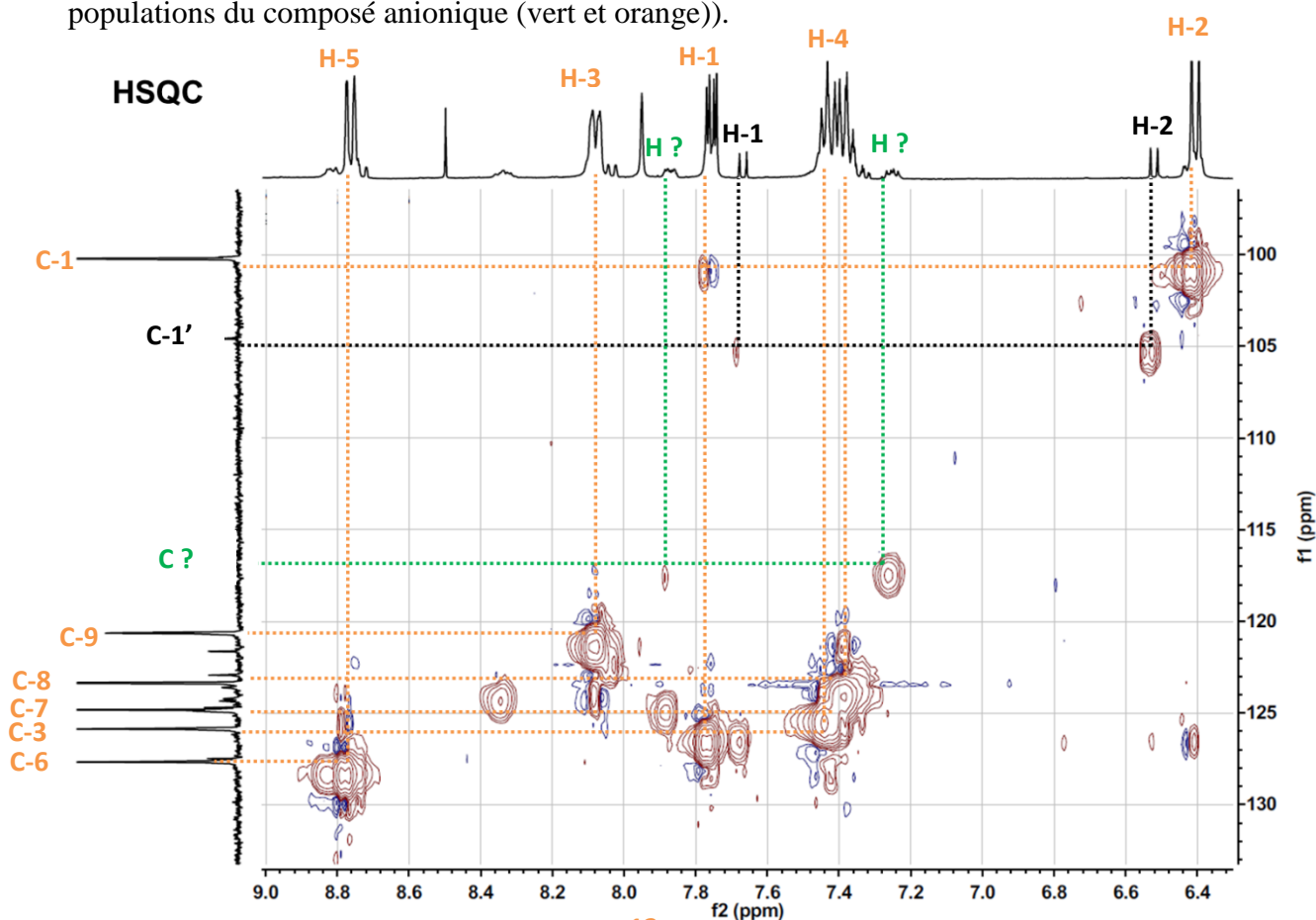
RMN NOESY : DMSO-d₆ (Identification de l'amine secondaire NH(6))



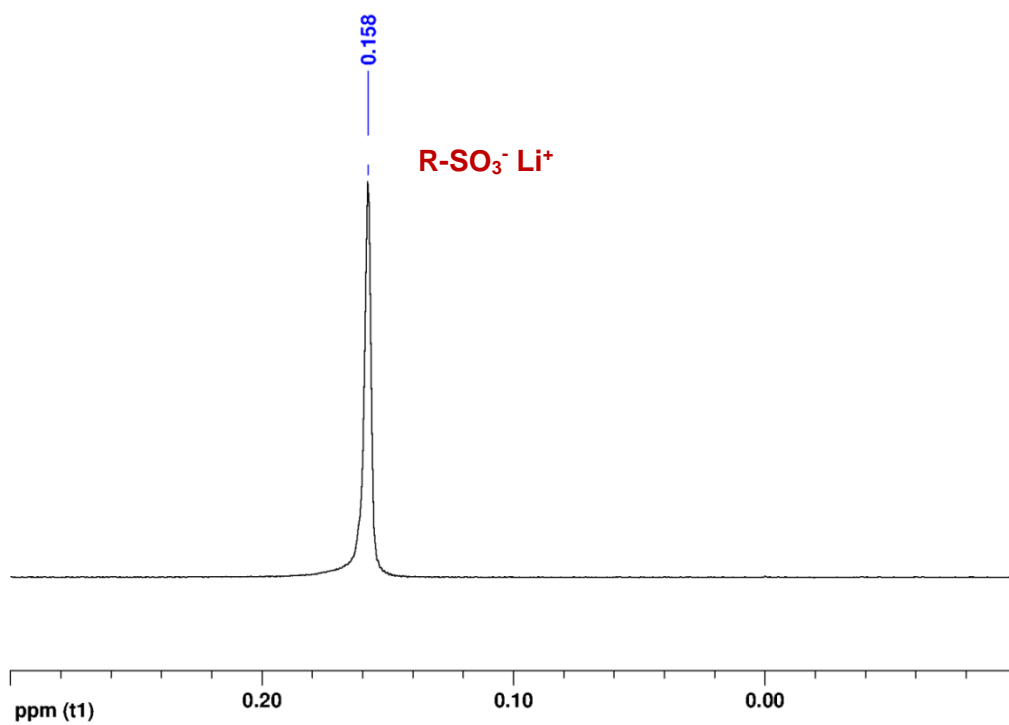
RMN TOCSY : DMSO-d₆ (Attribution des groupes CH(8), OH(12) avec ou sans NH(6))



RMN HSQC : DMSO-d₆ (Attribution des carbones porteurs des protons (ANLi (noir), 2 populations du composé anionique (vert et orange)).

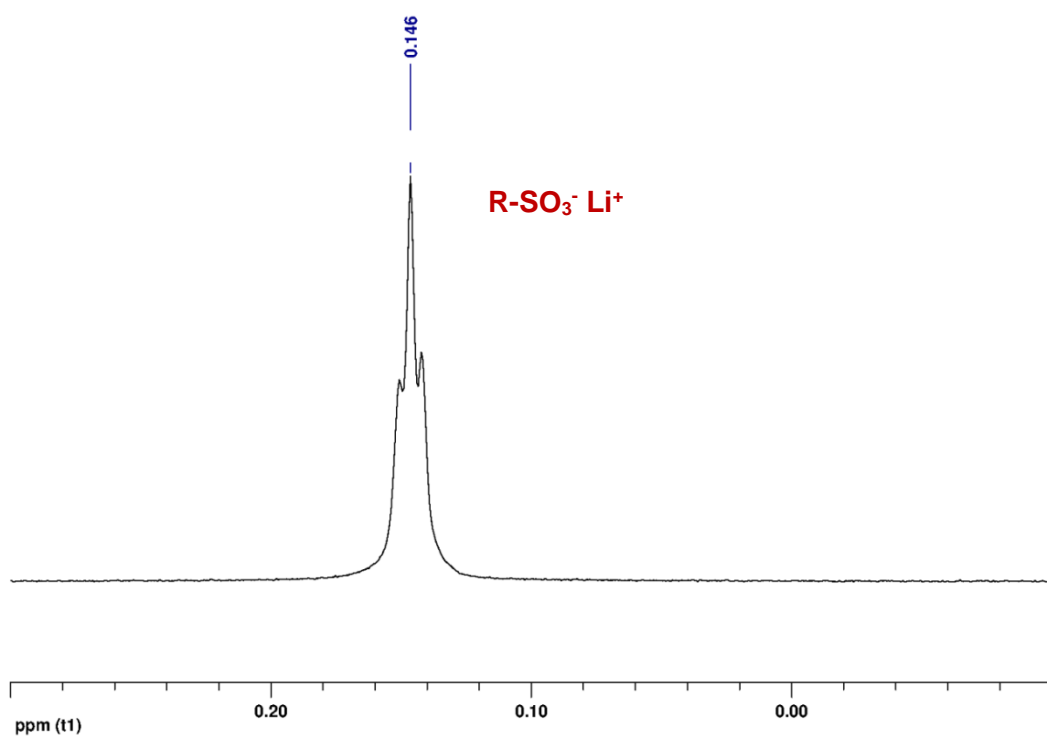


RMN⁷Li : D₂O



3. ANLi-PDMSDGE

RMN⁷Li : D₂O



Annexe 5: Données cristallographiques de l'ANLi

Tableau A5-1 : Coordonnées atomiques et déplacement isotrope U_{iso} de l'ANLi, $C_{10}H_8LiNO_3S \cdot 3H_2O$ (Groupe d'espace $P21/c$ ($n^\circ 14$))

Atomes	Occ.	x	y	z	U_{iso} (\AA^2)
S1	1	0,18330(3)	0,06111(3)	0,17667(3)	0,01084(9)
O3	1	0,18326(8)	0,11662(10)	0,06244(8)	0,01610(19)
O1	1	0.08075(8)	0.11499(10)	0.19682(9)	0.01549(19)
O2	1	0.18847(8)	-0.08996(9)	0.18019(9)	0.0188(2)
O12	1	-0.00933(10)	0.21153(10)	0.39716(10)	0.0195(2)
O11	1	-0.18022(10)	0.04785(12)	0.13990(10)	0.0239(2)
O13	1	0.01517(11)	-0.10762(11)	0.37667(11)	0.0248(2)
N1	1	0.62747(10)	0.26377(12)	0.62045(10)	0.0156(2)
C1	1	0.31827(10)	0.11990(12)	0.30383(11)	0.0104(2)
C4	1	0.52473(11)	0.21555(12)	0.51494(11)	0.0121(2)
C2	1	0.30534(11)	0.20491(12)	0.38967(11)	0.0128(2)
C10	1	0.43797(11)	0.07942(11)	0.31955(11)	0.0102(2)
C7	1	0.67837(12)	0.00870(13)	0.35890(13)	0.0172(3)
C9	1	0.45856(12)	-0.01020(12)	0.23594(12)	0.0134(2)
C6	1	0.66196(12)	0.09520(13)	0.44151(12)	0.0149(2)
C5	1	0.54241(11)	0.13082(11)	0.42562(11)	0.0110(2)
C3	1	0.40783(12)	0.25191(12)	0.49521(12)	0.0136(2)
C8	1	0.57561(12)	-0.04520(13)	0.25602(13)	0.0161(2)
Li1	1	-0.0213(2)	0.0616(2)	0.2799(2)	0.0174(4)

Tableau A5-2 : Distances interactomiques (Å) dans le composé ANLi, $C_{10}H_8LiNO_3S \cdot 3H_2O$

Atomes	Distance (Å)
S(1)-O(2)	1,4619(9)
S(1)-O(1)	1,4630(9)
S(1)-O(3)	1,4658(9)
S(1)-C(1)	1,7711(12)
O(1)-Li(1)	1,964(3)
O(12)-Li(1)	1,977(2)
O(12)-H(12A)	0,79(2)
O(12)-H(12B)	0,86(3)
O(11)-Li(1)	1,926(3)
O(11)-H(11A)	0,83(2)
O(11)-H(11B)	0,82(3)
O(13)-Li(1)	1,939(3)
O(13)-H(13A)	0,81(3)
O(13)-H(13B)	0,85(3)
N(1)-C(4)	1,4091(16)
N(1)-H(1A)	0,91(2)
N(1)-H(1B)	0,913(19)
C(1)-C(2)	1,3754(17)
C(1)-C(10)	1,4353(16)
C(4)-C(3)	1,3783(17)
C(4)-C(5)	1,4336(17)
C(2)-C(3)	1,4039(17)
C(2)-H(2)	0,977(16)
C(10)-C(9)	1,4243(17)
C(10)-C(5)	1,4332(16)
C(7)-C(6)	1,3727(19)
C(7)-C(8)	1,4129(19)
C(7)-H(7)	0,982(19)
C(9)-C(8)	1,3756(18)
C(9)-H(9)	0,996(18)
C(6)-C(5)	1,4210(17)
C(6)-H(6)	0,962(18)
C(3)-H(3)	0,975(17)

Tableau A5-3 : Angles (°) dans le composé ANLi, C₁₀H₈LiNO₃S·3H₂O

Atomes coordonnées	Angles (°)	Atomes coordonnées	Angles (°)
O(2)-S(1)-O(1)	112.33(6)	C(9)-C(10)-C(5)	118.17(11)
O(2)-S(1)-O(3)	112.04(6)	C(9)-C(10)-C(1)	123.51(11)
O(1)-S(1)-O(3)	111.63(5)	C(5)-C(10)-C(1)	118.32(11)
O(2)-S(1)-C(1)	106.50(5)	C(6)-C(7)-C(8)	119.96(12)
O(1)-S(1)-C(1)	106.20(6)	C(6)-C(7)-H(7)	119.1(11)
O(3)-S(1)-C(1)	107.70(6)	C(8)-C(7)-H(7)	121.0(11)
S(1)-O(1)-Li(1)	139.38(9)	C(8)-C(9)-C(10)	120.79(12)
Li(1)-O(12)-H(12A)	114.0(16)	C(8)-C(9)-H(9)	118.8(10)
Li(1)-O(12)-H(12B)	126.4(15)	C(10)-C(9)-H(9)	120.4(10)
H(12A)-O(12)-H(12B)	107(2)	C(7)-C(6)-C(5)	120.82(12)
Li(1)-O(11)-H(11A)	131.5(16)	C(7)-C(6)-H(6)	120.5(10)
Li(1)-O(11)-H(11B)	119.8(17)	C(5)-C(6)-H(6)	118.6(10)
H(11A)-O(11)-H(11B)	103(2)	C(6)-C(5)-C(10)	119.39(11)
Li(1)-O(13)-H(13A)	120.6(17)	C(6)-C(5)-C(4)	121.04(11)
Li(1)-O(13)-H(13B)	128.1(16)	C(10)-C(5)-C(4)	119.57(11)
H(13A)-O(13)-H(13B)	105(2)	C(4)-C(3)-C(2)	120.83(11)
C(4)-N(1)-H(1A)	113.3(13)	C(4)-C(3)-H(3)	118.4(10)
C(4)-N(1)-H(1B)	112.2(12)	C(2)-C(3)-H(3)	120.8(10)
H(1A)-N(1)-H(1B)	107.8(17)	C(9)-C(8)-C(7)	120.83(12)
C(2)-C(1)-C(10)	120.29(11)	C(9)-C(8)-H(8)	118.5(10)
C(2)-C(1)-S(1)	117.82(9)	C(7)-C(8)-H(8)	120.6(10)
C(10)-C(1)-S(1)	121.89(9)	O(11)-Li(1)-O(13)	109.88(12)
C(3)-C(4)-N(1)	120.71(11)	O(11)-Li(1)-O(1)	101.14(12)
C(3)-C(4)-C(5)	119.77(11)	O(13)-Li(1)-O(1)	119.52(13)
N(1)-C(4)-C(5)	119.50(11)	O(11)-Li(1)-O(12)	113.63(12)
C(1)-C(2)-C(3)	121.16(11)	O(13)-Li(1)-O(12)	105.63(12)
C(1)-C(2)-H(2)	120.2(10)	O(1)-Li(1)-O(12)	107.31(11)
C(3)-C(2)-H(2)	118.7(10)		

Tableau A5-4 : Liaisons hydrogène pour l'ANLi

D-H...A	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)	Angle(DHA) (°)
N(1)-H(1A)...O(2)	0.91(2)	2.12(2)	2.9717(15)	154.7(17)
O(11)-H(11A)...N(1)	0.83(2)	2.08(2)	2.8888(16)	162(2)
O(12)-H(12A)...O(2)	0.79(2)	1.96(2)	2.7401(14)	174(2)
O(13)-H(13A)...O(1)	0.81(3)	2.12(3)	2.9028(14)	162(2)
O(12)-H(12B)...O(3)	0.86(3)	1.99(3)	2.8434(14)	168(2)
O(11)-H(11B)...O(3)	0.82(3)	2.08(3)	2.8795(15)	164(2)
O(13)-H(13B)...O(12)	0.85(3)	2.10(3)	2.9114(16)	159(2)

Tableau A5-5 : Déplacement anisotrope (Å) dans le composé ANLi

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
S(1)	0.00875(14)	0.01157(14)	0.01084(14)	0.00099(10)	0.00302(11)	0.00005(10)
O(3)	0.0143(4)	0.0220(4)	0.0112(4)	0.0021(3)	0.0047(3)	0.0018(3)
O(1)	0.0104(4)	0.0196(4)	0.0172(4)	0.0020(3)	0.0068(4)	0.0013(3)
O(2)	0.0142(4)	0.0125(4)	0.0233(5)	-0.0003(3)	0.0023(4)	-0.0020(3)
O(12)	0.0163(5)	0.0164(4)	0.0212(5)	-0.0043(4)	0.0041(4)	0.0030(4)
O(11)	0.0149(5)	0.0349(6)	0.0181(5)	-0.0073(4)	0.0037(4)	0.0053(4)
O(13)	0.0356(6)	0.0153(5)	0.0201(5)	0.0009(4)	0.0089(5)	-0.0041(4)
N(1)	0.0148(5)	0.0156(5)	0.0122(5)	-0.0017(4)	0.0022(4)	-0.0017(4)
C(1)	0.0090(5)	0.0108(5)	0.0103(5)	0.0008(4)	0.0030(4)	-0.0011(4)
C(4)	0.0136(5)	0.0105(5)	0.0105(5)	0.0006(4)	0.0038(4)	-0.0022(4)
C(2)	0.0119(5)	0.0142(5)	0.0140(5)	0.0002(4)	0.0072(5)	0.0006(4)
C(10)	0.0104(5)	0.0099(5)	0.0101(5)	0.0019(4)	0.0044(4)	0.0007(4)
C(7)	0.0128(6)	0.0186(6)	0.0209(6)	0.0029(5)	0.0081(5)	0.0033(5)
C(9)	0.0150(6)	0.0132(5)	0.0123(5)	-0.0005(4)	0.0064(5)	0.0000(4)
C(6)	0.0107(5)	0.0157(5)	0.0165(6)	0.0020(4)	0.0044(5)	0.0001(4)
C(5)	0.0108(5)	0.0106(5)	0.0109(5)	0.0017(4)	0.0042(4)	-0.0007(4)
C(3)	0.0158(6)	0.0136(5)	0.0124(5)	-0.0025(4)	0.0071(5)	-0.0006(4)
C(8)	0.0182(6)	0.0158(5)	0.0173(6)	0.0006(5)	0.0105(5)	0.0036(5)
Li(1)	0.0168(11)	0.0178(10)	0.0175(11)	-0.0005(8)	0.0075(9)	-0.0002(8)

Tableau A5-6 : Coordonnées des hydrogènes et déplacement isotrope (\AA^2) pour l'ANLi

Atomes	Occ	Mult	x	y	z	U_{iso}
H(9)	1	1	0.3881(16)	-0.0499(16)	0.1624(16)	0.017(4)
H(2)	1	1	0.2238(15)	0.2327(16)	0.3786(15)	0.015(4)
H(6)	1	1	0.7314(16)	0.1312(18)	0.5126(17)	0.023(4)
H(1A)	1	1	0.6832(18)	0.196(2)	0.6608(19)	0.034(5)
H(3)	1	1	0.3979(15)	0.3081(17)	0.5580(16)	0.019(4)
H(8)	1	1	0.5860(15)	-0.1055(18)	0.1984(16)	0.020(4)
H(1B)	1	1	0.6061(17)	0.3048(19)	0.6770(18)	0.028(5)
H(7)	1	1	0.7620(18)	-0.0134(18)	0.3717(18)	0.026(5)
H(11A)	1	1	-0.243(2)	0.097(2)	0.118(2)	0.043(6)
H(12A)	1	1	-0.062(2)	0.267(2)	0.369(2)	0.042(6)
H(13A)	1	1	-0.009(2)	-0.181(3)	0.343(2)	0.049(7)
H(12B)	1	1	0.056(2)	0.256(2)	0.445(2)	0.053(7)
H(11B)	1	1	-0.187(2)	0.015(2)	0.074(2)	0.048(7)
H(13B)	1	1	0.024(2)	-0.119(2)	0.451(2)	0.050(7)

FOLIO ADMINISTRATIF

THÈSE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL
DES SCIENCES APPLIQUÉES DE LYON

NOM : LECLERE
Prénoms : Mélody, gabrielle

DATE de SOUTENANCE : 7 janvier 2016

TITRE :
Synthèse de (poly)électrolytes pour accumulateur Li-ion à haute densité d'énergie

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : 2016LYSEI001

Ecole doctorale des Matériaux de Lyon

RESUME :

Ce travail de thèse avait pour but de développer de nouveaux électrolytes sans recours aux solvants conventionnels inflammables afin de répondre à la problématique de sécurité des batteries.

La première partie de ce travail vise à développer une batterie gélifiée à partir de liquide phosphonium. Une étude a été réalisée sur l'impact de la teneur en LI sur la polymérisation et les propriétés des gels. Parmi les LIs testés, le LI [P₆₆₆₁₄][TFSI] en présence de sel de lithium incorporé dans une matrice époxy/amine a montré des propriétés électrochimiques intéressantes. Un système gélifié Li|LFP a été mis en œuvre et une bonne stabilité en cyclage à 100 °C a été obtenue.

En parallèle, nous avons proposé la synthèse de nouveaux électrolytes mésomorphes, favorisant un transport d'ions lithium par saut. Pour cela, un composé anionique a été synthétisé à partir d'une réaction époxy/amine entre un réactif anionique naphthalène et un réactif aliphatique. Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées afin d'établir un lien structure/propriétés. Les résultats ont permis de mettre en évidence une organisation supramoléculaire lamellaire permettant d'obtenir des canaux de conduction d'ions lithium. Les premiers tests électrochimiques ont révélé une bonne stabilité de ces électrolytes vis à du lithium et un transport d'ions lithium réversible.

MOTS-CLÉS :

Liquide ionique, réseau époxy/amine, relation structure-propriétés, électrolytes gélifiés, électrolytes polymères, cristaux liquides, single ion conductor, batterie Li-ion

Laboratoire (s) de recherche :

Ingenierie de Matériaux Polymères (IMP UMR-5223) et le Laboratoire des Générateurs Innovants (CEA-LITEN/DEHT/SCGE/LGI)

Directeur de thèse: Jannick Duchet-Rumeau

Président de jury : ARMAND, Michel, Directeur de Recherche (CIC Energigune)

Composition du jury :

SINTUREL, Christophe, Professeur, (Université d'Orléans)

VIOUX, André, Professeur, (Université de Montpellier)

DESCHAMPS, Marc, Docteur (Blue solutions)

BOUCHET, Renaud, Professeur (Université de Grenoble)

RANNOU, Patrice, Directeur de recherche, (CEA-LEMOH, OMNT)

DUCHET-RUMEAU Jannick (INSA LYON)

PICARD Lionel, Docteur (CEA-LITEN)

LIVI Sébastien, Maître de conférences (INSA-Lyon)

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Directrice de Thèse

Co-encadrants

Co-encadrants