



HAL
open science

Electrolyte solide innovant à base de liquides ioniques pour micro-accumulateurs au lithium : réalisation par voie humide et caractérisation des propriétés de transport

Giulia Piana

► **To cite this version:**

Giulia Piana. Electrolyte solide innovant à base de liquides ioniques pour micro-accumulateurs au lithium : réalisation par voie humide et caractérisation des propriétés de transport. Matériaux. Université Paris Saclay (COMUE), 2016. Français. NNT : 2016SACLS359 . tel-01519319

HAL Id: tel-01519319

<https://theses.hal.science/tel-01519319>

Submitted on 6 May 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 : 2016SACLS359

THESE DE DOCTORAT
DE
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY
PREPAREE A
L'UNIVERSITE PARIS-SUD

ECOLE DOCTORALE N° 571

Sciences Chimiques : Molécules, Matériaux, Instrumentation et Biosystèmes (2MIB)
Spécialité : Chimie

Par

Giulia Piana

Electrolyte solide innovant à base de liquides ioniques pour micro-accumulateurs au lithium : réalisation par voie humide et caractérisation des propriétés de transport

Thèse présentée et soutenue à Grenoble, le 22 novembre 2016 :

Composition du Jury :

M. Jean-Claude LEPRETRE	Professeur (INP Grenoble)	<i>Président</i>
M. Renaud BOUCHET	Professeur (INP Grenoble)	<i>Rapporteur</i>
M. Ahmad MEHDI	Professeur (Université de Montpellier)	<i>Rapporteur</i>
M. Jean-Marc DUFFAULT	Maître de conférences (Université Paris-Sud)	<i>Examineur</i>
Mme Hélène PORTHAULT	Ingénieur-Docteur (CEA Grenoble)	<i>Examinatrice</i>
M. Sylvain FRANGER	Professeur (Université Paris-Sud)	<i>Directeur de thèse</i>
M. Claudio GERBALDI	Professeur (Politecnico di Torino)	<i>Invité</i>

Remerciements

C'est un grand plaisir d'exprimer ma gratitude à ceux qui m'ont soutenue et qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail.

Je tiens tout d'abord à adresser mes plus vifs remerciements à Hélène PORTHAULT, pour m'avoir patiemment guidée, conseillée et encouragée tout au long de ces trois ans. Je lui suis reconnaissante pour son dévouement et pour sa rigueur intellectuelle, auxquels ce manuscrit doit beaucoup.

Un grand merci à mon directeur de thèse, Sylvain FRANGER, pour sa confiance sans faille, pour ses conseils et pour sa bienveillance. J'ai beaucoup apprécié discuter et travailler ensemble lors de mes visites à Orsay. Je remercie aussi Jean-Marc DUFFAULT pour ses idées et sa solidarité de chimiste organicien dans ce monde d'électrochimistes.

J'aimerais sincèrement remercier mes rapporteurs, Renaud BOUCHET et Ahmad MEHDI, pour leur contribution à l'amélioration de ce manuscrit grâce à leurs nombreuses remarques et suggestions. Nos discussions pendant et après la soutenance ont été très enrichissantes. Je remercie également Jean-Claude LEPRETRE qui m'a fait l'honneur de présider le Jury de soutenance.

Je tiens à remercier Claudio GERBALDI, pour avoir participé au Jury et pour son accueil au sein du Group for Applied Materials and Electrochemistry du Politecnico di Torino. Son expertise, ainsi que l'importante contribution de Jijeesh NAIR, ont été précieuses pour ce travail.

Au CEA, j'aimerais remercier tous les responsables des équipements que j'ai utilisés, au LITEN (DEHT, DTNM) et à l'INAC principalement. Je remercie particulièrement Pierre-Alain BAYLE de m'avoir formée à la RMN et Jean-François BLACHOT, pour son aide sur les mesures de DMA. Merci aussi à Jean LE FORESTIER et Claude CHABROL pour leur disponibilité à l'ATG et à la DRX.

Cette thèse a été enrichie au quotidien par les membres du laboratoire de microbatteries. Je tiens à remercier Raphaël SALOT pour m'y avoir accueillie et tous ses membres pour leurs contributions variées et pour leur gentillesse à mon égard. Je remercie notamment Sami OUKASSI, qui a suivi de près ce projet, ainsi que Marius CESBRON pour avoir activement participé à ces travaux pendant son stage. J'aimerais remercier chaleureusement ma co-bureau Vanessa ARMEL pour son travail et pour tout ce que nous avons partagé cette dernière année, y compris une belle amitié.

Je remercie également tous les anciens collègues qui ont contribué à la bonne ambiance au laboratoire. Je me dois de nommer Séverin, Caroline, Fuanki et Corentin : merci d'avoir illuminé mes journées avec votre humour. Un merci spécial pour Antoine, qui n'a jamais manqué de me faire rire avec son accent

perpetto et ses vocalises. Mon temps de « chef des CDD » est désormais révolu, je laisse le flambeau à Pierrick, mon digne successeur en tant qu'unique doctorant.

Durant ces trois ans, j'ai eu la chance d'assister à plusieurs conférences scientifiques, auxquelles j'ai rencontré des gens remarquables. Je remercie en particulier Gabriele et Federico pour m'avoir inspirée et pour les belles aventures passées ensemble.

Je suis profondément reconnaissante à mes amis hors labo, qui me sont indispensables. En particulier, je remercie Stéphane pour tout ce que l'on a partagé pendant nos thèses simultanées, mais aussi Lara, Lola, Emilie et Jeanne pour leur amitié inconditionnelle et pour leur soutien infatigable. Une dédicace spéciale à l'équipe GVUC 3 pour avoir été le meilleur défouloir qui soit.

Je remercie très affectueusement Gabriel pour tous les superbes moments que nous avons passés ensemble, pour sa confiance et son support ces trois dernières années.

Enfin, j'adresse toute mon affection à mes parents et à ma famille, qui m'ont donné, depuis toujours, tout ce dont j'ai besoin pour réussir et être heureuse.

*A nonna Lina,
Ai miei genitori,*

INTRODUCTION GENERALE	7
CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE, ETAT DE L'ART	11
I- LES ACCUMULATEURS AU LITHIUM : GENERALITES	13
I-1. <i>Principe de fonctionnement d'un accumulateur</i>	13
I-2. <i>Grandeurs caractéristiques</i>	14
I-2.a) Potentiel de fonctionnement et polarisation	14
I-2.b) Capacité, énergie stockée et puissance délivrée	15
I-2.c) Durée de vie en cyclage.....	16
I-3. <i>Cas des accumulateurs au lithium et Li-ion</i>	16
II- DESCRIPTION ET SPECIFICITES DES MICRO-ACCUMULATEURS	19
II-1. <i>Design et procédés de fabrication</i>	19
II-1.a) Description de la géométrie	19
II-1.b) Procédés de fabrication.....	20
II-2. <i>Matériaux utilisés</i>	21
II-2.a) Electrodes.....	21
II-2.b) Electrolytes solides inorganiques	28
II-3. <i>Développements actuels des micro-accumulateurs</i>	30
II-3.a) Applications industrielles	30
II-3.b) Structures 3D.....	32
III- LES ELECTROLYTES DANS LES ACCUMULATEURS AU LITHIUM	37
III-1. <i>Critères de performance des électrolytes</i>	37
III-1.a) Conduction ionique	37
III-1.b) Isolation électronique.....	38
III-1.c) Stabilité de l'électrolyte en fonctionnement.....	38
III-2. <i>Les électrolytes liquides</i>	39
III-2.a) Les sels de lithium.....	39
III-2.b) Electrolytes liquides usuels à base de composés carbonate	41
III-2.c) Les électrolytes liquides à base de liquides ioniques.....	42
III-3. <i>Les électrolytes polymères</i>	48
III-3.a) Les électrolytes polymères solides (SPE)	49
III-3.b) Les électrolytes polymères gélifiés (GPE)	50
III-3.c) Les gels hybrides matrice inorganique/liquides ioniques.....	56
IV- CONCLUSION DU CHAPITRE 1 ET POSITIONNEMENT DE L'ETUDE	59
CHAPITRE 2 : PROPRIETES FONCTIONNELLES DES ELECTROLYTES A BASE DE LIQUIDE IONIQUE	63
I- ETUDE PRELIMINAIRE : EVALUATION DU TRANSPORT DANS LES LIQUIDES ET LES GELS.....	65
I-1. <i>Mesure de la conductivité ionique par spectroscopie d'impédance</i>	65
I-1.a) Dispositifs de mesure d'électrodes symétriques « métal-électrolyte-métal »	65

I-1.b)	Mise au point des mesures de conductivité avec des cellules commerciales	70
I-1.c)	Réalisation de cellules interdigitées	73
II-2.c)	Conclusion sur les mesures de conductivité.....	80
I-2.	Mesure du nombre de transfert du lithium	81
I-2.a)	Définition du nombre de transfert	81
I-2.b)	Mesures du nombre de transfert par polarisation potentiostatique (méthode de Bruce et Vincent)	82
I-2.c)	Mesures du nombre de transfert par RMN à gradient de champ pulsé.....	87
I-2.d)	Comparaison des mesures du nombre de transfert.....	89
I-2.e)	Conclusions sur les mesures du nombre de transfert	91
II-	ETUDE DU BINAIRE LIQUIDE IONIQUE/SEL DE LITHIUM.....	93
II-1.	Choix du liquide ionique	93
II-1.a)	Première sélection des liquides ioniques	93
II-1.b)	Propriétés électrochimiques des liquides ioniques	94
II-1.c)	Propriétés thermiques des liquides ioniques	97
II-1.d)	Conclusions sur le choix du liquide ionique.....	101
II-2.	Solutions binaires liquide ionique / sel de lithium : influence de la concentration en sel.....	102
II-2.a)	Conductivité ionique en fonction de la concentration en sel.....	102
II-2.b)	Mobilité du lithium en fonction de sa concentration.....	107
II-2.c)	Etude de l'association des ions par spectroscopie Raman	112
II-2.d)	Performances en pile bouton	117
II-3.	Conclusion sur l'étude du binaire liquide ionique/sel de lithium	122
III-	ETUDE D'UNE MATRICE INORGANIQUE DE CONFINEMENT	124
III-1.	Formulation des électrolytes ionogels.....	124
III-1.a)	Synthèse d'une matrice à base de silice par synthèse sol-gel non hydrolytique.....	124
III-1.b)	Aspect des ionogels obtenus	126
III-2.	Dépôt en couches minces et suivi de la gélification.....	127
III-2.a)	Présentation des techniques de dépôt.....	127
III-2.b)	Optimisation du dépôt par dip-coating	130
III-2.c)	Suivi de la réaction sol-gel	133
III-3.	Extraction du liquide ionique des ionogels	138
III-3.a)	Extraction par montage Soxhlet	138
III-3.b)	Spectroscopie FTIR des matériaux après extraction du liquide ionique	139
III-3.c)	Rendement de la gélification.....	140
III-3.d)	Caractérisation des matériaux extraits par physisorption d'azote	140
III-4.	Premiers tests électrochimiques des ionogels.....	142
III-4.a)	Conductivité ionique des ionogels.....	142
III-4.b)	Tests de cyclage galvanostatique	142
IV-	CONCLUSION DU CHAPITRE 2.....	146
CHAPITRE 3 : ETUDE ET OPTIMISATION D'UN ELECTROLYTE POLYMERE GELIFIE		149
I-	SYNTHESE D'UN ELECTROLYTE GELIFIE PAR PHOTO-RETICULATION	151

I-1.	<i>Préparation de la matrice organique diméthacrylate photo-réticulable</i>	151
I-1.a)	Choix la matrice organique.....	151
I-1.b)	Polymérisation radicalaire du BEMA par insolation UV	156
I-1.c)	Propriétés thermiques du polymère réticulé	162
I-2.	<i>Synthèse d'un électrolyte gélifié organique par photo-polymérisation</i>	165
I-2.a)	Synthèse de l'électrolyte gélifié	166
I-2.b)	Dépôt de couches minces.....	169
I-3.	<i>Caractérisation thermomécanique de l'électrolyte gélifié</i>	170
I-3.a)	Propriétés thermiques de l'électrolyte gélifié	170
I-3.b)	Propriétés mécaniques de l'électrolyte gélifié	173
I-3.c)	Bilan sur les propriétés physico-chimiques de l'électrolyte standard	176
II-	PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DE L'ELECTROLYTE UV STANDARD	178
II-1.	<i>Conductivité ionique</i>	178
II-1.a)	Conductivité ionique à température ambiante	178
II-1.b)	Evolution de la conductivité ionique avec la température.....	179
II-2.	<i>Stabilité électrochimique</i>	181
II-2.a)	Fenêtre de stabilité électrochimique	181
II-2.b)	Stabilité face au lithium métal.....	183
II-3.	<i>Cyclage en pile bouton</i>	186
II-3.a)	Fabrication d'un accumulateur en pile bouton	186
II-3.b)	Cyclage galvanostatique de l'empilement LiCoO ₂ / électrolyte UV standard / Li.....	187
II-3.c)	Conclusions sur les propriétés électrochimiques	189
II-4.	<i>Analyse des performances dans l'empilement standard</i>	190
II-4.a)	Comportement du lithium au sein de l'électrolyte UV standard	190
II-4.b)	Etude des interfaces par spectroscopie d'impédance.....	194
II-4.c)	Résistance HF des empilements en pile bouton.....	198
III-	AMELIORATION DES PERFORMANCES DE L'ELECTROLYTE UV	201
III-1.	<i>Influence de la quantité de sel de lithium</i>	201
III-1.a)	Mobilité du lithium en fonction de sa concentration (suivi RMN).....	201
III-1.b)	Résultats de cyclage avec différentes concentrations.....	204
III-2.	<i>Ajout d'un co-solvant dissociant</i>	207
III-2.a)	Influence du carbonate d'éthylène dans le liquide binaire	207
III-2.b)	Influence du carbonate d'éthylène dans l'électrolyte UV standard	211
III-2.c)	Conclusions sur l'ajout de l'EC comme co-solvant.....	212
III-3.	<i>Diminution des points de réticulations avec l'ajout du PEGMA</i>	213
III-3.a)	Composition des électrolytes UV.....	213
III-3.b)	Influence de la quantité de PEGMA sur le nombre de transfert	214
III-3.c)	Influence de la quantité de PEGMA sur les propriétés thermomécaniques.....	216
III-3.d)	Propriétés de cyclage en pile bouton des électrolytes UV contenant du PEGMA.....	218
III-3.e)	Réalisation d'un empilement de micro-accumulateur tout solide	220
III-3.f)	Conclusion sur la diminution des points de réticulation	221

III-4.	<i>Perspectives d'amélioration : remplacement du solvant Pyr₁₃TFSI</i>	222
III-4.a)	Utilisation du TEGDME comme cosolvant	222
III-4.b)	Utilisation du Pyr ₁₃ TFSI comme solvant	223
IV-	CONCLUSION DU CHAPITRE 3	226
	CONCLUSION GENERALE	229
	REFERENCES	233
	ANNEXES	249

Introduction Générale

Au jour où le prix Nobel de chimie 2016 a été décerné pour la synthèse de machines moléculaires, nous comprenons bien que la miniaturisation des systèmes est un enjeu et une tendance technologique majeure. En effet, depuis des décennies, la microélectronique a bénéficié d'une miniaturisation continue et rapide. Ceci a permis la conception d'une large gamme de petits objets électroniques, toujours plus performants. Néanmoins, l'utilisation de ces technologies portables n'est concevable qu'en présence d'une source d'énergie fiable, capable de les alimenter.

Grâce à leur densité d'énergie élevée, les accumulateurs au lithium sont les meilleurs candidats pour stocker l'énergie dans la plupart des dispositifs électroniques nomades tels que les ordinateurs ou les téléphones portables. Cependant, pour des objets de plus petite taille, cette technologie n'est pas toujours adaptée. En effet, dans le contexte actuel de *l'Internet of Things*, certaines applications en plein essor, comme par exemple les implants médicaux, les capteurs autonomes ou les étiquettes intelligentes sont encore limitées en taille par leur source d'énergie. De plus, les accumulateurs standards actuels ne peuvent pas encore être directement intégrés aux nouvelles technologies de type microsystèmes électromécaniques (MEMS).

Ainsi, depuis les années 1970, des travaux de recherche se concentrent sur le développement de micro-accumulateurs au lithium. Avec leurs quelques dizaines de microns d'épaisseur, ceux-ci peuvent être intégrés sur des circuits de microélectronique et répondre aux besoins industriels de miniaturisation. Ces systèmes tout solides sont constitués d'un empilement de couches minces planes (collecteurs métalliques, électrodes, électrolyte et encapsulation) principalement déposées par dépôts sous vide. Ces micro-accumulateurs sont actuellement en phase d'industrialisation, notamment par *ST Microelectronics* en France.

Cependant, leur capacité surfacique, de l'ordre de 50 à 200 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, est limitée à cause de leur géométrie plane. Afin de l'augmenter, l'épaisseur des couches de matériaux d'électrode pourrait être augmentée. Cependant, cette approche n'est pas viable pour des raisons de limitations des conductivités ioniques et électroniques, de tenue mécanique et de la perte de la densité de puissance engendrée.

Pour augmenter la densité d'énergie, une stratégie prometteuse serait de réaliser des micro-accumulateurs en trois dimensions. Cependant, les techniques de dépôt actuelles ne permettent pas de déposer, de manière conforme, les couches minces des matériaux actifs sur des substrats texturés. Par conséquent, une voie de dépôt innovante de l'électrode positive a été précédemment développée

au CEA de Grenoble. Celle-ci a permis de déposer de façon conforme une couche mince d'électrode positive de LiCoO_2 sur un substrat texturé¹.

L'objectif de ce travail de thèse a été de synthétiser un électrolyte solide par voie « humide » (en opposition à la voie « sèche » des dépôts sous vide), qui puisse être compatible avec ces géométries tridimensionnelles et notamment avec ces électrodes. Dans ce but, des méthodes de synthèse seront inspirées des électrolytes solides pour les accumulateurs « conventionnels », supposés convenir à des électrodes poreuses et rugueuses.

Dans ce manuscrit, nous parlerons d'accumulateurs « conventionnels » pour les systèmes d'accumulateurs massifs communément industrialisés, avec des tailles allant jusqu'aux grands accumulateurs de stockage stationnaire, en opposition aux micro-accumulateurs formés par un empilement de couches minces.

Critères de performance

Afin d'être compatible avec les applications visées en micro-accumulateur, les matériaux choisis doivent respecter des critères spécifiques.

Pour fonctionner dans un accumulateur, l'électrolyte doit avant tout avoir de bonnes propriétés électrochimiques. En effet, l'objectif final est d'obtenir des performances en cyclage comparables à l'électrolyte standard LIPON déposé par PVD (*Physical Vapor Deposition*). Ce dernier est un oxyde inorganique vitreux dont la conductivité ionique est de l'ordre de $2.10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$. Cette valeur est faible, mais elle est compensée par le fait que le nombre de transport de l'ion actif, Li^+ , est égal à 1 et que son épaisseur est très fine ($< 3 \mu\text{m}$).

En ce qui concerne la mise en forme, la membrane doit pouvoir être déposée sous forme de couche mince inférieure à $50 \mu\text{m}$, avec une méthode compatible avec des géométries texturées, comme par exemple l'enduction.

De plus, les propriétés thermomécaniques sont spécifiques à l'application visée. En effet, le matériau doit être, d'une part, stable en température jusqu'à 260°C et non volatil, pour pouvoir supporter les procédés de soudure à vague (*solder reflow*) utilisés en microélectronique et les étapes de mise sous vide poussé. D'autre part, la membrane doit avoir de bonnes propriétés de tenue mécanique pour pouvoir assurer efficacement son rôle de séparateur.

Stratégie

Pour répondre à tous ces critères, nous avons choisi de développer des électrolytes à base de liquides ioniques, qui sont déjà développés dans les accumulateurs conventionnels grâce à leur excellente

tenue en température et leur faible inflammabilité. Ces liquides ioniques sont utilisés comme solvant pour les sels de lithium. Ils sont confinés dans une matrice solide pour assurer la tenue mécanique : le matériau final est donc sous la forme d'un gel.

Le principe de fonctionnement des micro-accumulateurs au lithium, ainsi que les méthodes de dépôt des couches minces et les matériaux actuellement utilisés, sont présentés dans le premier chapitre. De plus, un état de l'art des électrolytes dans les accumulateurs conventionnels est détaillé, comprenant les différents types d'électrolytes liquides, polymères et gélifiés existants. A l'issue de cette étude bibliographique, une stratégie de synthèse de l'électrolyte est présentée.

Le deuxième chapitre, divisé en trois parties, étudie les méthodes d'analyse et les propriétés des électrolytes à base de liquide ionique. Dans la première partie, nous avons étudié et comparé différentes techniques afin de définir les mieux adaptées pour définir le transport ionique dans nos membranes. Ensuite, l'étude du transport ionique du lithium a été réalisée dans la solution binaire liquide ionique/sel de lithium. Enfin, une dernière partie de ce chapitre décrit la synthèse d'un premier type d'électrolyte gélifié, dans lequel le liquide ionique a été confiné dans une membrane inorganique de silice par synthèse sol-gel.

A la suite de ces résultats, nous nous sommes concentrés sur le développement d'un électrolyte à base d'une matrice polymère organique photo-réticulable, décrite dans le chapitre 3. L'étude de la cinétique de polymérisation et des propriétés mécaniques de la membrane a permis dans un premier temps de définir une composition « standard » répondant aux critères physico-chimiques. La stabilité et les performances électrochimiques de cet électrolyte ont ensuite été testées dans un empilement complet. Grâce à l'analyse couplée des spectres de RMN diffusionnelle, de Raman et d'impédance, nous avons enfin décrit un mécanisme possible de transport du lithium et exploré des voies d'optimisation de cet électrolyte.

Chapitre 1 : contexte de l'étude, état de l'art

SOMMAIRE DU CHAPITRE 1

CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE, ETAT DE L'ART	11
I- LES ACCUMULATEURS AU LITHIUM : GENERALITES	13
<i>I-1. Principe de fonctionnement d'un accumulateur</i>	<i>13</i>
<i>I-2. Grandeurs caractéristiques</i>	<i>14</i>
<i>I-3. Cas des accumulateurs au lithium et Li-ion</i>	<i>16</i>
II- DESCRIPTION ET SPECIFICITES DES MICRO-ACCUMULATEURS	19
<i>II-1. Design et procédés de fabrication</i>	<i>19</i>
<i>II-2. Matériaux utilisés</i>	<i>21</i>
<i>II-3. Développements actuels des micro-accumulateurs</i>	<i>30</i>
III- LES ELECTROLYTES DANS LES ACCUMULATEURS AU LITHIUM	37
<i>III-1. Critères de performance des électrolytes</i>	<i>37</i>
<i>III-2. Les électrolytes liquides</i>	<i>39</i>
<i>III-3. Les électrolytes polymères</i>	<i>48</i>
IV- CONCLUSION DU CHAPITRE 1 ET POSITIONNEMENT DE L'ETUDE	59

Un micro-accumulateur au lithium est un générateur électrochimique dont le principe de fonctionnement est le même que celui des accumulateurs au lithium conventionnels. Afin de développer des matériaux adaptés, il est nécessaire de le comprendre au préalable.

Dans ce chapitre, nous détaillerons le principe de base d'un accumulateur au lithium, puis les spécificités des micro-accumulateurs. Enfin, la dernière partie sera consacrée aux électrolytes existants, particulièrement des accumulateurs conventionnels.

I- Les accumulateurs au lithium : généralités

I-1. Principe de fonctionnement d'un accumulateur

Un accumulateur désigne un élément unitaire comprenant deux électrodes séparées par un électrolyte. Le terme batterie désigne quant à lui un assemblage d'accumulateurs connectés ensemble pour obtenir la capacité désirée. Dans le langage courant, les deux notions sont souvent confondues et les termes de batterie ou microbatterie sont utilisés pour désigner un accumulateur ou un micro-accumulateur.

Un accumulateur restitue de l'énergie par la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique, à travers des réactions qui se produisent aux électrodes. Si ces réactions d'oxydo-réduction sont réversibles, le système peut être rechargé en apportant de l'énergie électrique avec une source extérieure : le générateur est dit « secondaire » ou rechargeable. Dans le cas contraire, le système sera appelé générateur primaire ou pile.

Un accumulateur est classiquement un système multiphasique constitué d'une électrode positive et d'une électrode négative séparées par un électrolyte (Tableau I- 1). La différence de potentiel entre les deux pôles crée des doubles couches ioniques aux interfaces, ainsi que les transferts d'ions et d'électrons ².

Phase (I)	Phase (II)	Phase (III)	Phase (IV)	Phase (V)
Collecteur -	Électrode négative (anode)	Électrolyte	Électrode positive (cathode)	Collecteur +
e^-	e^- ion	ion	e^- ion	e^-
Conducteur électronique	Conducteur mixte (ionique, électronique)	Conducteur ionique	Conducteur mixte (ionique, électronique)	Conducteur électronique

Tableau I- 1 : Différentes phases présentes dans un accumulateur (adapté de ²).

Pendant la décharge de l'accumulateur, l'électrode négative (anode) est le siège d'une oxydation générant un électron et un ion qui migre à travers l'électrolyte. Simultanément, un ion se réduit à l'électrode positive (cathode) grâce à l'apport d'un électron par le circuit extérieur : cet ion est stocké dans le matériau de l'électrode positive, appelé matériau hôte. Les électrons ainsi formés sont

récupérés par les collecteurs et alimentent le circuit extérieur en courant électrique. Lors de la charge, les ions effectuent le chemin inverse, c'est-à-dire qu'ils sont produits par oxydation au niveau de l'électrode positive et migrent vers l'électrode négative. Les matériaux d'électrodes doivent donc être à la fois conducteurs ioniques et électroniques. L'électrolyte quant à lui doit être un bon conducteur ionique mais isolant électronique afin forcer les électrons à traverser le circuit extérieur. Dans le cas inverse, les performances de l'accumulateur se détériorent.

1-2. Grandeurs caractéristiques

Un accumulateur au lithium est caractérisé par plusieurs grandeurs qui permettent de définir ses performances. Pour les accumulateurs conventionnels, elles sont exprimées par unité de masse de matériau actif puisque le poids total de l'accumulateur est limitant, notamment pour les applications de transport (véhicules électriques, appareils nomades, etc.). Dans le domaine des micro-accumulateurs, ce n'est plus la masse qui est limitante mais l'encombrement, ces valeurs sont donc communément rapportées à la surface ou au volume de matériau actif.

1-2.a) Potentiel de fonctionnement et polarisation

Le potentiel en circuit ouvert ou force électromotrice (f.e.m.) d'un accumulateur définit son potentiel de fonctionnement. Il correspond à la différence des potentiels d'équilibre thermodynamique $E_{\text{éq}}$ entre les deux couples redox mis en jeu. Il est donc principalement déterminé par le choix de combinaison des matériaux d'électrode positive et négative.

La valeur de potentiel d'équilibre d'une électrode est donnée par rapport au potentiel de l'électrode de référence, traditionnellement l'électrode standard à hydrogène (ESH) dont le potentiel est arbitrairement fixé à 0 V.

Cependant, à l'application d'un courant I , le potentiel réel d'un accumulateur $E(I)$ est inférieur au potentiel théorique $E_{\text{éq}}$ à cause de phénomènes cinétiques et ohmiques qui entraînent des surtensions ou polarisations η .

$$E(I) = E_{\text{éq}} + \eta_{\text{tot}}(I) \quad (I-1)$$

Cette polarisation tient compte de différents effets³ :

- la polarisation d'activation (η_{act}), liée à la cinétique du transfert de charge (réactions redox) aux interfaces entre les électrodes (anode et cathode) et l'électrolyte
- la polarisation de concentration (η_{conc}), due à des limitations de transport de matière pendant le fonctionnement

- la polarisation ohmique, ou chute ohmique, due à la résistance totale du système (R, en Ω) qui comprend la résistance de chaque matériau dont l'électrolyte et les résistances de contact entre les composants de la cellule

L'ensemble de ces facteurs ainsi que les lois les régissant et les phénomènes de transport associés sont synthétisés dans la Figure I- 1.

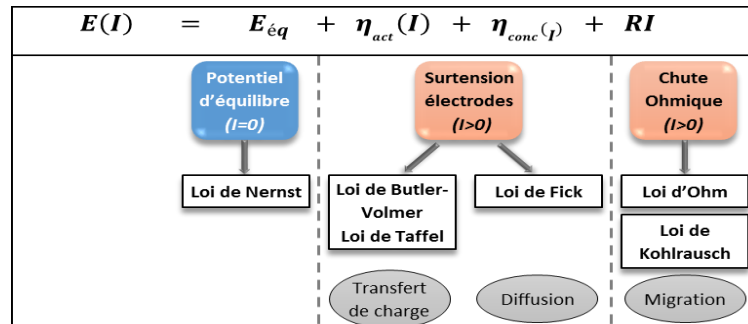


Figure I- 1 : Expression de la tension aux bornes d'une cellule électrochimique (adaptée de⁴).

Ces effets de surtension et de chute ohmique doivent être contrôlés et minimisés pour assurer la bonne réversibilité du fonctionnement de l'accumulateur, notamment grâce au choix judicieux de l'association électrode/électrolyte.

I-2.b) Capacité, énergie stockée et puissance délivrée

La capacité Q d'un accumulateur représente la quantité d'électricité fournie par le système pendant un temps donné.

$$Q = \int_0^t i(t).dt \quad (I- 2)$$

Avec i : courant traversant le système (A)

t : le temps de fonctionnement (s ou h)

L'unité SI de la capacité est le Coulomb (C ou As), mais elle est usuellement exprimée en Ah. Dans le cas des accumulateurs conventionnels, elle s'exprimera en mAh.g⁻¹, aussi appelée capacité spécifique (rapportée à la masse de matériau actif) et pour les micro-accumulateurs, elle pourra s'exprimer en $\mu\text{Ah.cm}^{-1}.\mu\text{m}^{-1}$ (rapportée au volume de matériau actif) .

La loi de Faraday permet de relier la capacité à la masse de matériau actif convertie par voie électrochimique. Il est donc possible de remonter à la quantité d'ions lithium mise en jeu pendant la décharge ou la charge :

$$Q = \frac{mF\Delta x}{M} \quad (I- 3)$$

Avec m : masse du matériau actif (g)

F : nombre de Faraday = 96 500 C.mol⁻¹

Δx : nombre d'électrons mis en jeu pour une mole de matériau actif

M : masse molaire du matériau actif ($g.mol^{-1}$)

L'énergie stockée dans l'accumulateur dépend de sa capacité Q et de son potentiel de fonctionnement. Son unité officielle est le Joule mais elle est donnée habituellement en watt heure ($1 Wh = 3 600 J$).

$$W = \int_0^{\tau} e(t).i(t).dt = E.Q_{max} \quad (I- 4)$$

L'aptitude à fournir cette énergie en un temps donné est la puissance, exprimée en Watts (W). Elle est liée à la rapidité des échanges et dépend donc de plusieurs paramètres tels que la conductivité des matériaux d'électrodes et d'électrolyte, la géométrie du système, les effets de polarisation, etc.

$$P = \int_0^{\tau} \frac{e(t).i(t)}{t}.dt = E.I \quad (I- 5)$$

1-2.c) *Durée de vie en cyclage*

La durée de vie en cyclage est définie par le nombre de cycles charge/décharge qu'un accumulateur peut effectuer avant que la capacité soit inférieure à une fraction définie de sa valeur initiale. Cette valeur est généralement de 80 % pour des applications de type véhicule électrique ou 50 % pour des applications de type appareils nomades.

Elle est liée à la perte de capacité que subit le système pendant le cyclage, définie comme un pourcentage de perte pour un nombre de cycles donné ou un pourcentage de perte par cycle. Elle peut être due à des phénomènes liés au fonctionnement de l'accumulateur ou bien à un vieillissement calendaire, à savoir des réactions chimiques indépendantes du cyclage, qui se produit même si l'accumulateur n'est pas utilisé. Dans le premier cas, la dégradation au cours du cyclage peut être causée par des modifications structurales ou morphologiques des électrodes, des changements au niveau des interfaces, à des réactions parasites, etc. Dans le deuxième cas, il peut s'agir par exemple d'une incompatibilité chimique entre deux matériaux ou de l'instabilité d'un composant.

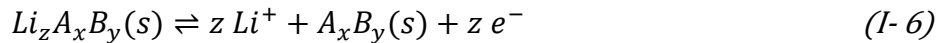
1-3. Cas des accumulateurs au lithium et Li-ion

Dans le cas des accumulateurs au lithium et Li-ion, le couple d'oxydo-réduction actif est le Li^+/Li .

Les accumulateurs au lithium possèdent une électrode négative composée uniquement de lithium métallique, $Li^0(s)$ au degré d'oxydation 0. L'électrode positive est capable de réduire et d'oxyder réversiblement les ions lithium. Les matériaux d'électrode positive sont classés en deux grandes familles, selon les mécanismes électrochimiques mis en jeu : les matériaux à réaction d'insertion et les matériaux à réaction de déplacement et de conversion.

Dans le cas des *mécanismes d'insertion*, les plus communs, les matériaux présentent une structure avec des sites vacants dans lesquels le lithium est réversiblement inséré/désinséré. Lors de la charge, les ions lithium Li^+ se désinsèrent du matériau hôte de l'électrode positive par oxydation et migrent

vers l'électrode négative où ils sont réduits en lithium métallique Li^0 . En considérant un matériau d'insertion hôte A_xB_y , les $\frac{1}{2}$ réactions rédox aux électrodes peuvent s'écrire :



Dans le cas des *réactions de déplacement et de conversion*, le lithium réagit avec le matériau d'électrode en entraînant des modifications importantes de son organisation et/ou de son réseau cristallographique.

Afin de supprimer les problèmes de sécurité liés à la présence du lithium métal (forte réactivité, formation de dendrites entraînant des courts-circuits, etc.), l'électrode négative peut être remplacée par un autre matériau hôte capable de stocker réversiblement le lithium. Dans ce cas, l'accumulateur est appelé lithium-ion, puisque le lithium est stocké à l'anode sous forme atomique au lieu d'être sous forme métallique. Après la découverte de l'intercalation réversible du lithium dans le graphite à faible potentiel dans les années 1970⁵⁻⁷, le premier prototype d'accumulateur Li-ion fonctionnel a été réalisé par Yoshino *et al.* en 1985⁸ avant d'être commercialisé par Sony en 1991. Cet accumulateur était composé d'une anode en graphite lithié LiC_6 et d'une cathode d'oxyde de cobalt lithié LiCoO_2 , matériau découvert par Goodenough *et al.*⁹ en 1980 ayant une densité d'énergie très élevée. Cette configuration d'accumulateur est actuellement la plus utilisée pour des applications portables (téléphones, ordinateurs, etc.). Son fonctionnement est schématisé Figure I- 2.

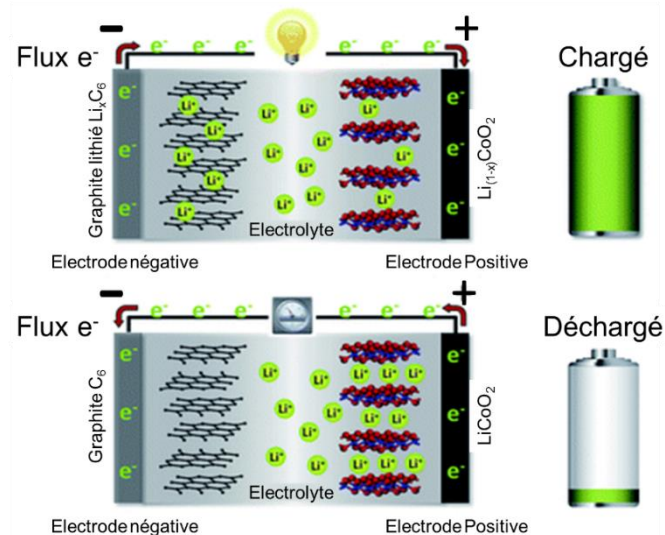


Figure I- 2 : Schéma de fonctionnement d'un accumulateur Li-ion ($\text{LiCoO}_2/\text{Graphite}$) lors de la charge et de la décharge.

Dans la littérature, les types d'accumulateurs sont souvent comparés entre eux grâce au diagramme de Ragone sur lequel la puissance spécifique est tracée en fonction de l'énergie spécifique d'un

système (Figure I- 3). D'après ce diagramme, les accumulateurs lithium-ion présentent les meilleures performances en termes d'énergie stockée par rapport aux autres accumulateurs électrochimiques.

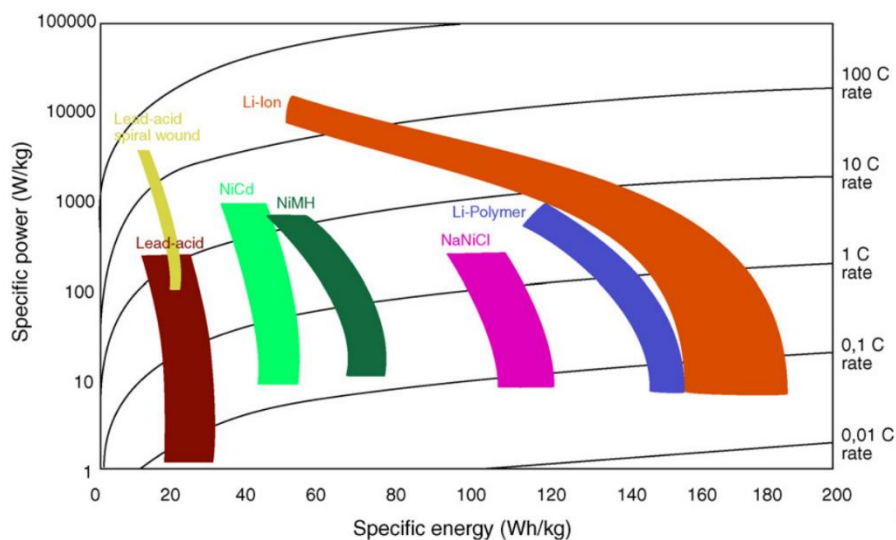


Figure I- 3 : Diagramme de Ragone, retraçant les performances de différents accumulateurs électrochimiques en fonction de leur énergie spécifique et de leur puissance spécifique ¹⁰.

Ces bonnes performances sont dues aux caractéristiques du lithium par rapport aux autres couples électrochimiques (Tableau I- 2) :

- son potentiel standard est très faible ($E^\circ(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3,04 \text{ V vs ESH}$), ce qui permet de réaliser des accumulateurs avec un très haut potentiel de fonctionnement et donc des énergies stockées élevées.
- sa capacité théorique très élevée (Tableau I- 2)
- son rayon ionique faible, qui permet une insertion plus facile dans les électrodes

Couples redox	Capacité massique théorique /mAh.g ⁻¹	Capacité volumique théorique /μAh.cm ⁻² .μm ⁻¹	Potentiel redox /V _{ENH}	Rayon ionique /Å
Li ⁺ /Li	3828	206	-3,04	0,76
Na ⁺ /Na	1165	113	-2,71	1,02
Ni ²⁺ /Ni	913	813	-0,25	0,69
Cd ⁺ /Cd	477	412	-0,40	0,95
Pb ²⁺ /Pb	258	293	-0,13	1,19
Ag ⁺ /Ag	249	261	0,8	1,15

Tableau I- 2 : Présentation de quelques couples électrochimiques utilisables dans les accumulateurs.

Grâce à ses caractéristiques remarquables, la technologie des accumulateurs au lithium s'est imposée dans plusieurs marchés. En effet, un autre avantage qu'elle présente est sa grande versatilité et la possibilité de travailler sur divers supports. Les spécificités des micro-accumulateurs sont détaillées dans la partie suivante.

II- Description et spécificités des micro-accumulateurs

II-1. Design et procédés de fabrication

II-1.a) Description de la géométrie

Malgré un principe de fonctionnement similaire, les micro-accumulateurs tout-solide se différencient des accumulateurs conventionnels sur plusieurs points. En effet, les micro-accumulateurs ont des dimensions, notamment des épaisseurs, réduites¹¹. L'autre différence principale est l'utilisation d'un électrolyte inorganique solide amorphe, alors que les électrolytes des accumulateurs conventionnels sont principalement des liquides ou des polymères organiques.

Un micro-accumulateur est composé de dépôts successifs de couches solides dont l'épaisseur peut varier de quelques nanomètres à quelques micromètres. L'épaisseur totale n'excède pas 200 μm et leur surface varie généralement de quelques mm^2 à quelques cm^2 .

Le premier micro-accumulateur, réalisé en 1983 par Kanehori *et al.*¹², consistait en un empilement tout solide de $\text{Li}/\text{Li}_{3,6}\text{Si}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_4/\text{TiS}_2$. Depuis, plusieurs améliorations ont été apportées en matière de matériaux actifs utilisés et de géométrie.

Un exemple de géométrie actuelle est présenté dans la Figure I- 4. Il s'agit du micro-accumulateur « EnFilm™ HiCap EFL700A39 » développé par STMicroelectronics Tours en collaboration étroite avec la start-up américaine Front Edge Technology Inc. (FET, USA) et le CEA LETI (Grenoble, France)¹³. Il est constitué d'un empilement des couches actives de LiCoO_2 (électrode positive), de LiPON (électrolyte) et de lithium (électrode négative) déposées sur un collecteur de courant métallique (platine).

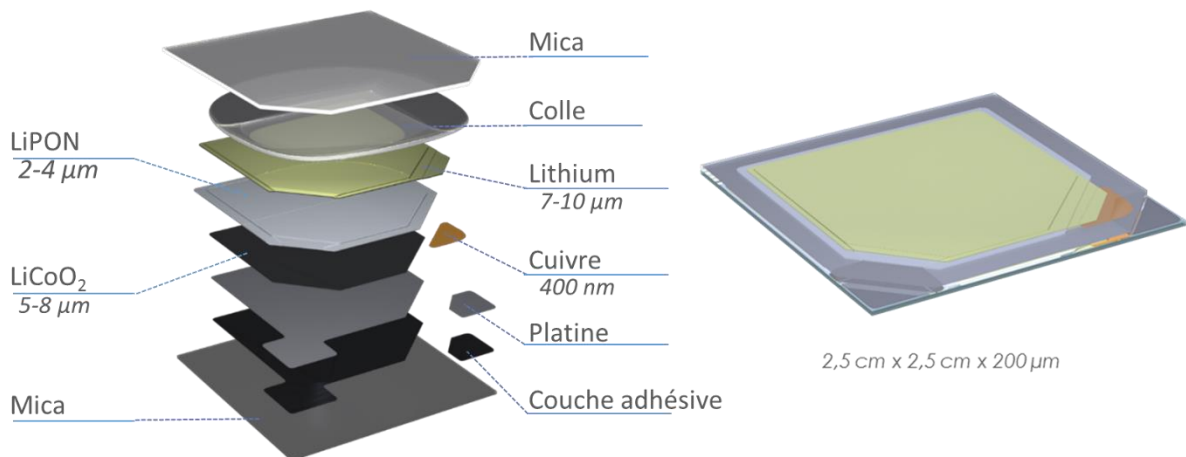


Figure I- 4 : Schéma d'un empilement d'un micro-accumulateur EnFilm™ HiCap EFL700A39 : vue éclatée (gauche) et vue compacte (droite)¹³.

Le support le plus utilisé pour les micro-accumulateurs est le wafer de silicium recouvert d'une couche isolante électronique de SiO_x et d'une couche barrière à la diffusion du lithium, couramment le Si_3N_4 . L'utilisation d'autres substrats, tels que le mica, le verre fin ou le Kapton est possible pour réaliser par exemple des systèmes flexibles ou transparents.

II-1.b) Procédés de fabrication

Les matériaux d'électrodes utilisés sont les mêmes que pour les accumulateurs au lithium « conventionnels » mais ils sont mis en forme différemment, ce qui permet d'avoir des épaisseurs beaucoup plus fines. Les techniques utilisées sont des méthodes de dépôt sous vide, spécifiques à des procédés utilisés notamment en microélectronique. De ce fait, les micro-accumulateurs peuvent éventuellement être intégrés directement dans un circuit électronique.

Le procédé le plus utilisé est le dépôt physique en phase vapeur ou PVD (*Physical Vapor Deposition*), mais le dépôt chimique peut être également réalisé (*Chemical Vapor Deposition, CVD*).

Lors d'un dépôt physique en phase vapeur, des atomes ou des molécules d'un matériau solide appelé « cible » sont vaporisés et transportés sous forme de vapeur à travers un environnement sous vide (poussé ou partiel), pour ensuite être re-condensé sur un substrat¹⁴. Il existe trois catégories de PVD. Lorsque la vaporisation se fait par effet thermique, le dépôt est dit par évaporation (*Vacuum Evaporation*) alors que si la vaporisation se fait par abrasion mécanique d'une cible (chocs créés par un plasma), il s'agit de pulvérisation (*Sputtering Deposition*). Dans le cas de l'application d'un arc cathodique (*Arc Vapor Deposition*), les deux effets, thermique et mécanique, sont combinés¹⁵. Afin d'augmenter la densité ionique au voisinage de la cible, celle-ci est souvent équipée d'un dispositif magnétron, qui est constitué de deux aimants permettant de piéger les électrons. D'autre part, lors du dépôt sur une cible isolante, une accumulation de charges peut se produire à sa surface. La pulvérisation radiofréquence (*RF Sputtering*), pendant laquelle le signe de la polarisation anode-cathode est alterné à haute vitesse, permet d'éviter ce phénomène grâce à l'évacuation des charges.

La CVD, quant à elle, est une technique qui met en jeu un mélange réactionnel en phase vapeur ou liquide qui réagit pour former un dépôt solide. Les réactions mises en jeu sont souvent catalysées par le substrat sur lequel les produits solides se condensent pour croître en couche mince¹⁶.

Dans le cas d'un micro-accumulateur de type EnFilm (Figure I- 4) les couches sont réalisées par différentes méthodes :

- Les collecteurs de courant sont déposés par pulvérisation magnétron.
- Les électrodes positives et l'électrolyte par pulvérisation magnétron (cathodique) radiofréquence.
- L'électrode négative de lithium par évaporation sous vide.

Pendant la pulvérisation, la température du substrat atteint généralement une température proche de 100°C et peut être augmentée volontairement pour favoriser un type de croissance cristallographique. Des étapes intermédiaires de recuit peuvent aussi être réalisées. L'électrode positive de LiCoO₂ en couche mince, par exemple, peut être déposée à une température de 300-

350°C^{17,18} avant d'être recuite entre 600 et 800°C^{19,20} pour optimiser ses propriétés électrochimiques. De ce fait, puisque la température de fusion du lithium est de 180,5°C, la couche de lithium métal ne peut être déposée qu'après les autres couches actives.

Les motifs désirés sont obtenus soit par masquage mécanique pendant le dépôt, soit par photolithographie après le dépôt. Cette dernière méthode présente l'avantage de pouvoir réaliser des motifs plus petits ($< 10^{-2}$ mm²) notamment parce qu'elle s'affranchit des problèmes « d'ombrage » du masque. Les accumulateurs complets sont enfin encapsulés par un dépôt multicouches composé alternativement de couches polymères et de couches barrières (dépôt métallique ou de silice).

Les principaux inconvénients de l'utilisation de ces techniques pour la fabrication d'un micro-accumulateur sont :

- L'utilisation de bords de dépôt très couteux, devant atteindre des vides poussés (10^{-5} - 10^{-6} Pa).
- La vitesse de croissance limitée, parfois inférieure à 10 nm.min⁻¹.
- La non-conformité des dépôts, c'est-à-dire la difficulté à déposer une couche mince homogène sur un substrat structuré (tridimensionnel par exemple).

II-2. Matériaux utilisés

II-2.a) Electrodes

Ces procédés de fabrication permettent de produire différents matériaux d'électrode, dont la nature définit les caractéristiques du système. Les propriétés principales de ces matériaux sont la quantité d'ions Li qu'ils peuvent stocker par unité de volume ou de surface (capacité volumique ou surfacique) et leur potentiel électrochimique. De plus, une électrode doit avoir de bonnes conductivités à la fois ionique et électronique et ne doit pas se dégrader au cours du cyclage. Afin d'augmenter le potentiel de fonctionnement de la batterie, des électrodes négatives avec un potentiel d'insertion faible (généralement $E < 1,0$ V vs Li⁺/Li) et des électrodes positives avec, au contraire, un potentiel élevé vont être choisies. Les principales électrodes utilisées dans les micro-accumulateurs et leurs caractéristiques sont illustrées dans la Figure I- 5 et détaillées par la suite.

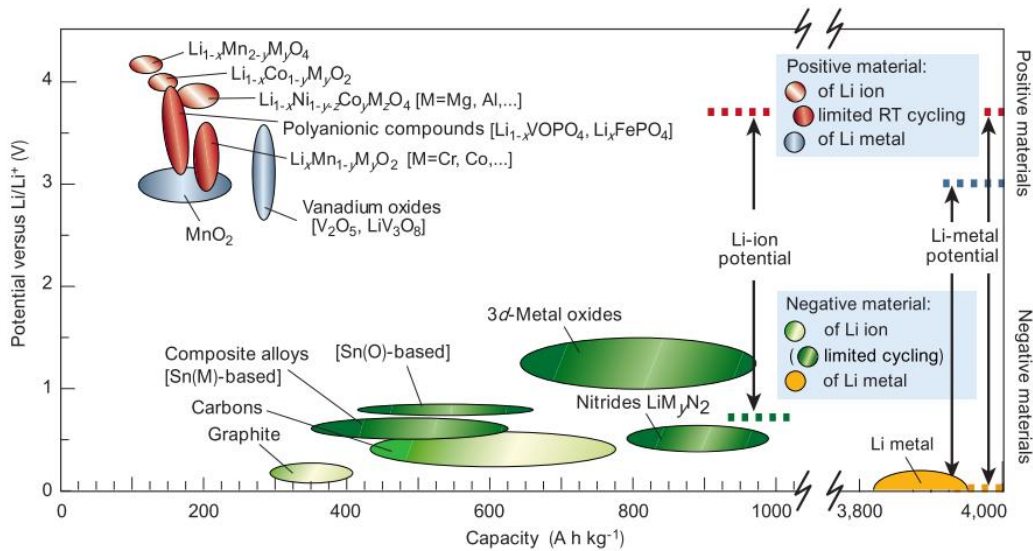


Figure I- 5 : Représentation des principaux matériaux d'électrodes en fonction de la capacité délivrée et du potentiel²¹.

Electrodes négatives

L'électrode négative la plus utilisée dans les micro-accumulateurs est le *lithium métal*. En effet, la configuration tout solide permet de s'affranchir des problèmes de sécurité liés à la formation de dendrites, l'électrolyte étant solide. L'électrode de lithium permet d'avoir une bonne capacité avec une très bonne cyclabilité (plusieurs milliers de cycles réalisables). Puisqu'il est aussi conducteur électronique (1.10^5 S.cm^{-1}), il peut jouer le rôle de collecteur de courant. Son utilisation entraîne cependant quelques contraintes de fabrication puisque le lithium est sensible à l'air et à l'humidité : le système final doit donc être encapsulé et le procédé réalisé en atmosphère inerte ou, a minima, anhydre.

Contrairement aux micro-accumulateurs, les accumulateurs conventionnels au lithium métallique ne sont presque plus industrialisés, suite à de nombreux problèmes de sécurité, et ont laissé la place aux accumulateurs Li-ion. Les électrodes négatives de ces systèmes font l'objet de recherches intenses et peuvent être classés en différentes familles.

Les matériaux les plus utilisés sont les *matériaux carbonés* notamment sous forme de graphite, illustré Figure I- 6. Il présente une structure sous forme de feuillets qui permet une insertion/désinsertion réversible du lithium avec une variation de volume limitée (10 % par rapport au volume initial)²²⁻²⁵. De plus, le graphite a une capacité théorique très élevée de 372 mAh.g^{-1} (correspondant à la structure LiC_6) et un potentiel de fonctionnement de $0,1 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}^0$.

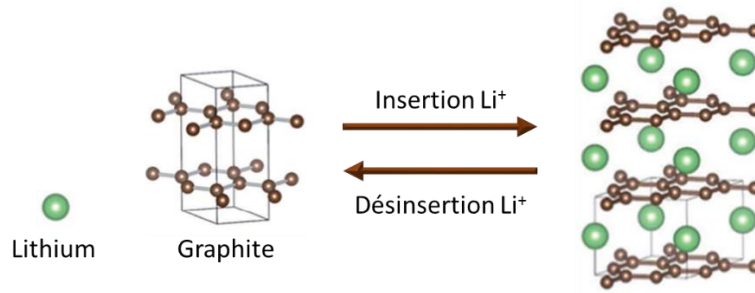


Figure I- 6 : Structure cristalline du graphite pur et du composé LiC_6 obtenu après insertion du lithium (adapté de ²⁷).

Cependant, le graphite n'est pas adapté aux micro-accumulateurs, car il est incompatible avec les procédés de fabrication. D'autres matériaux carbonés comme les nanotubes de carbone, synthétisés par dépôt CVD²⁸⁻³⁰, présentent aussi de bonnes propriétés de cyclage mais aucun micro-accumulateur n'a été encore réalisé à cause de la difficulté à déposer une couche de nanotubes de carbone, notamment du catalyseur, sur un électrolyte solide¹¹. Des systèmes de stockage ont cependant été réalisés avec des designs 3D en fibres³¹⁻³³ ou avec des électrodes interdigitées³⁴.

Le lithium est aussi capable de former des *alliages* (Li_xM) avec de nombreux métaux (M= Al, Si, Ge, Sn, Pb, Zn, etc.)³⁵. Cette famille d'électrode est prometteuse, surtout pour la fabrication de micro-accumulateurs, grâce à leur capacité théorique importante et leur faible potentiel d'insertion (< 0,5 V). Les éléments du groupe IVa du tableau périodique (silicium, germanium, étain, plomb) permettent de stocker théoriquement plus de quatre ions lithium par atome de métal^{25,36,37}, ce qui entraîne des capacités supérieures à celle du graphite (Tableau I- 3). Certains éléments ont été très étudiés depuis les années 1980^{6,38,39} mais l'augmentation de volume induite par l'insertion du lithium lors de la charge peut atteindre +300 % du volume initial et limite la cyclabilité. Ils peuvent cependant être envisagés comme matériaux d'électrode dans les micro-accumulateurs s'ils sont co-déposés avec des métaux non alliés avec le lithium, permettant de stabiliser la structure. Les alliages les plus utilisés sont à base de silicium et d'étain.

Élément	Alliage	Capacité spécifique théorique (mAh.g^{-1})	Expansion volumique (%)
Si	$\text{Li}_{4.4}\text{Si}$	4198 ²⁴	312 ²⁵
Sn	$\text{Li}_{4.25}\text{Sn}$	993 ²⁴	259 ²⁵
Al	LiAl	993 ²⁴	94 ²⁵
Zn	LiZn	410 ⁴⁰	70 ⁴⁰

Tableau I- 3 : Caractéristiques de quelques alliages pour électrodes d'accumulateurs au Li-ion.

Dans la littérature, il existe des électrodes en couches minces déposées par PVD dans lesquelles ces éléments sont associés avec d'autres métaux comme le cuivre⁴¹, la zirconium⁴², le cobalt⁴³ ou encore le fer⁴⁴ par co-pulvérisation ou en dépôt multicouches. Lee *et al.*⁴² ont par exemple réalisé une étude dans laquelle des couches de Si_xZr_y sont déposées par co-pulvérisation. Dans ce cas, la présence de

zirconium permet de limiter l'alliage d'un nombre trop important de Li avec le Si et donc de diminuer l'expansion volumique, rendant le cyclage plus stable. L'étude montre qu'il est très important de contrôler le ratio $x : y$ pour limiter les variations volumiques lors du cyclage (Figure I- 7).

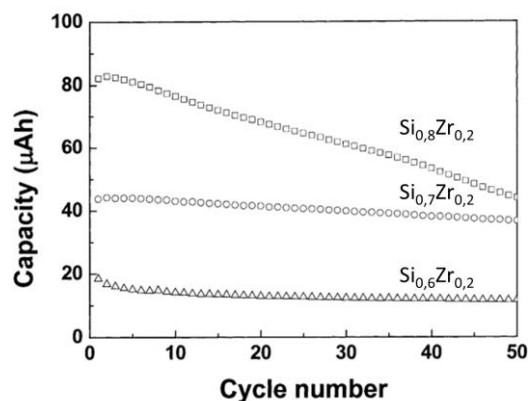


Figure I- 7 : Capacité en fonction du nombre de cycles pour des électrodes de Zr-Si en couches minces avec différentes compositions.

Alors que les matériaux précédents mettent en jeu des réactions d'insertion ou d'alliage, il est aussi possible de stocker électrochimiquement le lithium par des réactions de conversion. La conversion est généralement obtenue avec *les oxydes* et permet souvent de s'affranchir du problème de l'expansion volumique. *Les oxydes de titane* (TiO_2 ou titanates de lithium $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$) sont particulièrement intéressants en termes de puissance, de sécurité⁴⁵ et de cyclabilité⁴⁶, grâce à leur expansion volumique quasi-nulle ($< 0,2\%$ pour le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, (LTO)). Ce sont des matériaux d'anode prometteurs pour le développement de micro-accumulateurs Li-ion⁴⁷, malgré leur potentiel de travail élevé (1,55 V vs Li^+/Li pour le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et 1,8 V pour le TiO_2 anatase). Les couches minces de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ réalisées par PVD magnétron radiofréquence⁴⁸, dont la capacité théorique est de 175 mAh.g^{-1} ou $61 \text{ µAh.cm}^{-2}.\text{µm}^{-1}$, ont montré une capacité supérieure à la capacité théorique (200 mAh.g^{-1} au 50^{ème} cycle à C/2), sûrement à cause de la présence de TiO_2 .

Electrodes positives

Afin d'accroître significativement la puissance et la capacité de stockage des systèmes, il est nécessaire en premier lieu d'améliorer les propriétés électrochimiques des électrodes positives. Dans les micro-accumulateurs, elles sont constituées des mêmes matériaux actifs que pour les accumulateurs conventionnels, mais adaptés au dépôt sous vide en couches minces.

Les plus utilisés sont les di-oxydes de métal lithiés (Li_xMO_2 avec $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ et Mn principalement), les oxydes de vanadium ($\text{VO}_2, \text{V}_2\text{O}_5$) et les sulfures de titane ($\text{TiS}_2, \text{TiO}_y\text{S}_z$).

Le sulfure de titane TiS_2 a été le premier matériau déposé en couche mince pour l'utilisation dans un système tout solide¹². Comme le TiO_yS_z , il présente l'avantage de ne pas avoir besoin de recuit après le dépôt PVD^{11,49} et fonctionne entre 1 et 3 V vs Li^+/Li .

L'oxyde de cobalt lithié $LiCoO_2$ (LCO) a été découvert dans les années 1980 par l'équipe de Goodenough⁹ et représente le matériau d'électrode positive le plus utilisé aujourd'hui. Le $LiCoO_2$ existe sous deux formes cristallines : la phase spinelle $LiCoO_2$ basse température (LT- $LiCoO_2$) et la phase hexagonale $LiCoO_2$ haute température (HT- $LiCoO_2$)⁵⁰. Cette dénomination est due à la température de formation des phases, qui est généralement plus élevée pour le HT- $LiCoO_2$ (> 700°C) que pour le LT- $LiCoO_2$ (400-600°C) en synthèse solide. Parmi ces deux phases cristallines, le HT- $LiCoO_2$ est la plus favorable électrochimiquement. Sa structure lamellaire très ordonnée de type α - $NaFeO_2$, permet l'insertion réversible du lithium en 2 dimensions avec des variations de volume négligeables (Figure I-8, centre). Le $LiCoO_2$ présente un potentiel élevé de 3,93 V vs Li^+/Li et une très bonne cyclabilité. La meilleure cyclabilité est obtenue avec un cyclage entre 3 et 4,2V vs Li^+/Li ⁵¹, ce qui correspond à l'extraction d'environ 0,55 Li^+ par molécule (stœchiométrie Li_xCoO_2 avec $0,45 < x < 1$) et délivre une capacité de 137 mAh.g⁻¹ soit 69 $\mu Ah.cm^{-2}.\mu m^{-1}$ (Tableau I- 4)⁵². Le cyclage est parfois poussé jusqu'à 4,4 V, avec $x = 0,75$ lithium extrait, ce qui délivre 26 % de capacité supplémentaire^{25,53}, mais les changements irréversibles de la structure cristalline sont trop importants pour garantir une bonne stabilité en cyclage⁵⁴. Le $LiCoO_2$ peut être synthétisé par voie solide pour les accumulateurs conventionnels⁵⁰, mais il peut aussi s'adapter au dépôt de couches minces : par voie chimique (sol-gel et hydrothermale^{1,55}), par dépôt sous vide PVD RF magnétron^{18,56}, CVD⁵⁷ et par dépôt au laser pulsé⁵⁸. Les différences de cristallinité, d'orientation et de fonctionnement entre les électrodes de $LiCoO_2$ déposées par différentes techniques seront détaillées dans le paragraphe II-2-c. Cependant, à cause du coût et de la toxicité du cobalt, qui est une matière première rare et difficile à extraire, des études ont été menées pour le substituer par d'autres métaux.

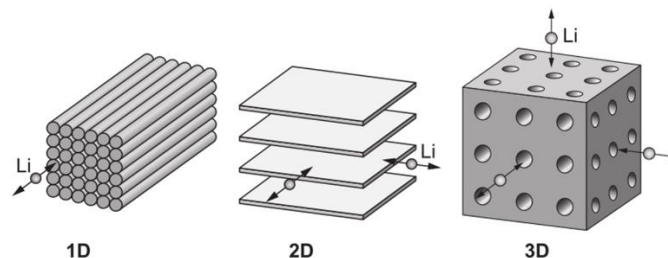


Figure I- 8 : Illustration schématique de la diffusion du lithium dans les structures d'électrodes olivine (1D, ex $LiFePO_4$), lamellaire (2D, ex $LiCoO_2$, V_2O_5) et spinelle (3D, ex $LiMn_2O_4$)²⁴.

L'oxyde de nickel lithié $LiNiO_2$ et l'oxyde de manganèse lithié $LiMnO_2$, qui présentent une structure cristalline similaire au $LiCoO_2$ ^{3,59-62} restent moins intéressants à cause de leur perte de capacité importante au cours du cyclage due aux transitions de phase pendant la (dés-) insertion du lithium (Tableau I- 4).

L'oxyde lithié mixte $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ (NMC) est quant à lui très intéressant puisqu'il délivre une plus grande capacité que le LiCoO_2 (160 mAh.g^{-1} environ), un plus haut potentiel de travail et une densité d'énergie équivalente, tout en contenant moins de cobalt⁶³. Des études récentes présentent ce matériau déposé sous forme de couches minces (RF magnétron^{64,65} ou laser pulsé⁶⁶) et montrent qu'il est adaptable à des applications de micro-accumulateurs tout solides.

Outre les dioxydes de métal, les *oxydes de vanadium*, ont aussi reçu beaucoup d'attention comme matériaux d'électrode car le vanadium est stable dans trois états d'oxydation (V^{5+} , V^{4+} et V^{3+}). Le plus connu est le V_2O_5 qui a aussi une structure cristalline lamellaire (2D). Pendant l'intercalation de 0,8 Li par mole entre 2,3 et 3,8 V vs Li^+/Li , deux transitions de phases se produisent à 3,2 et 3,4 V et la capacité théorique est de 118 mAh.g^{-1} soit 40 $\mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ (Tableau I- 4). Comme le LiCoO_2 , le V_2O_5 peut être déposé en couches minces par sol-gel^{67,68}, PVD RF magnétron^{69,70} ou encore CVD⁷¹ pour les micro-accumulateurs.

Les *structures spinelles* ont quant à elles l'avantage de posséder une structure en 3D qui permet de s'affranchir des problèmes d'orientation préférentielle rencontrés avec la structure lamellaire puisque le lithium peut diffuser dans les trois directions (Figure I- 8, droite). Le plus étudié, l'oxyde de manganèse lithié LiMn_2O_4 , est un matériau prometteur car il fonctionne à un potentiel élevé, autour de 4 V vs Li^+/Li (entre 3,5 et 4,5 V) et insère jusqu'à un ion Li^+ par molécule sans déstructuration de la matrice, ce qui correspond à 148 mAh.g^{-1} ou 65 $\mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ (Tableau I- 4). Il permet donc un fonctionnement proche du LiCoO_2 tout en étant non toxique et moins coûteux, mais il a une moins bonne tenue en cyclage. Cette détérioration au-dessus de 50°C est principalement attribuée à la dissolution du Mn dans l'électrolyte⁷², problème qui ne devrait pas apparaître dans un assemblage tout solide.

Les *phosphates de métaux lithiés*, tout comme le LiMn_2O_4 , sont très intéressants pour leur faible toxicité, entraînant un moindre impact environnemental et une dangerosité limitée par rapport aux dioxydes de métaux. Le phosphate de fer lithié LiFePO_4 ou LFP est considéré aujourd'hui comme l'une des meilleures options pour le développement d'accumulateurs conventionnels, principalement pour des applications stationnaires ou les véhicules électriques. Les ions Li^+ diffusent dans une direction (structure 1D, Figure I- 8 gauche) grâce à sa structure cristalline olivine (orthorhombique) avec une cinétique élevée. Malgré la possibilité de le déposer en couche mince, il est peu utilisé dans les micro-accumulateurs à cause de sa faible capacité volumique et de sa faible conductivité électronique ($10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$) qui devient limitante dans le fonctionnement des micro-accumulateurs.

	Diffusion du lithium	Potentiel /V vs Li ⁺ /Li	Capacité /mAh.g ⁻¹	Capacité vol /μAh.cm ² .μ m ⁻¹	Conductivité élec. 25°C /S.cm ⁻²
LiFePO ₄	1D	2,5 - 4	170	61	10 ⁻⁹ -10 ⁻¹⁰
LiCoO ₂	2D	3 - 4,2	137	70	10 ⁻³
LiNiO ₂	2D	2,7 - 4,1	140	65	2,5.10 ⁻²
TiS ₂	2D	1,8 - 2,45	239	56	
V ₂ O ₅	2D	2,3 - 3,8	118	40	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁵
LiMn ₂ O ₄	3D	3,5 - 4,5	148	65	10 ⁻⁴

Tableau I- 4 : Synthèse des propriétés électrochimiques et électriques des principaux matériaux d'électrode positive ^{36,73}.

Dans certains cas, comme pour le LiCoO₂, LiMn₂O₄ ou LiNiO₂ par exemple, l'électrode déposée est initialement à l'état déchargé et doit subir une première charge (désinsertion du lithium) avant la décharge de l'accumulateur.

Différences entre les électrodes d'accumulateurs et de micro-accumulateurs

Les matériaux d'électrode « massifs » pour les accumulateurs conventionnels ne sont pas mis en forme de la même façon que leurs équivalents déposés en couches minces. La morphologie, la composition et par conséquent les propriétés physico-chimiques finales sont différentes.

Les électrodes des micro-accumulateurs sont en effet très denses avec une faible rugosité et composées uniquement du matériau actif. A l'inverse, les électrodes dans les accumulateurs conventionnels sont constituées de matériaux composites poreux. Elles comprennent le matériau actif d'électrode sous forme de poudre, un additif conducteur électronique qui assure le déplacement des électrons (noir de carbone principalement) et un liant qui assure la tenue mécanique de l'ensemble (Figure I- 9). Elles sont généralement réalisées par enduction, en mélangeant les différents matériaux dans un solvant organique et en déposant la suspension sous forme de film avant l'évaporation du solvant.

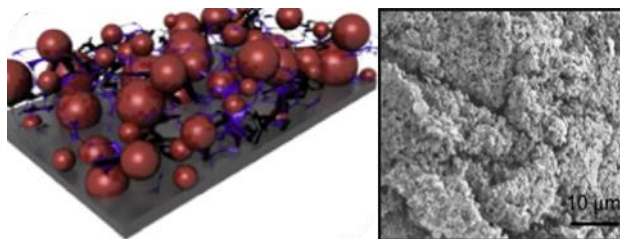


Figure I- 9 : Modélisation (gauche) et image MEB (droite) d'une électrode positive composite⁷⁴.

Ainsi, le LiFePO₄, peu conducteur électronique, est mis en forme en présence de carbone ou d'autres espèces conductrices, comme les polymères conducteurs polypyrrole ou polyaniline⁷⁵ qui jouent aussi le rôle de liant. En diminuant les zones isolées électriquement, la quantité de LiFePO₄ « actif » peut être augmentée, et par conséquent la capacité. L'approche la plus suivie est de développer des

nanoparticules composites de LiFePO_4 -carbone ou de nano-structurer le réseau, ce qui optimise la surface active et le transfert de charges. L'interpénétration de l'électrolyte et de l'électrode est primordiale avec ce type de morphologie. Dans le cas des micro-accumulateurs, les interfaces électrode/électrolyte sont planes et il n'y a pas ou peu d'interpénétration des phases.

II-2.b) *Electrolytes solides inorganiques*

Présentation des électrolytes solides inorganiques

Les électrolytes doivent être conducteurs ioniques, isolants électroniques et présenter de bonnes propriétés de stabilité électrochimique, chimique et thermique. Pour que les systèmes soient fonctionnels, ces propriétés doivent être satisfaisantes à la température de fonctionnement souhaitée, principalement à température ambiante pour les micro-accumulateurs.

Les électrolytes des micro-accumulateurs sont principalement des solides inorganiques. Ils présentent l'avantage d'éviter les problèmes de sécurité liés aux risques de fuites et à l'inflammabilité des électrolytes liquides, généralement de leurs solvants.

La diffusion du lithium dans les électrolytes solides suit un mécanisme de « sauts » entre les lacunes de la matrice « hôte » selon le modèle de relaxation unifiée des sites, développé par Funke *et al.*^{76,77}. Lors d'un saut, l'ion effectue plusieurs « allers-retours » avant de se relaxer.

Dans le cas particulier des solides amorphes, les lacunes sont créées par les ions mobiles lors de leur déplacement. Plus il y a de sites disponibles, plus les chemins sont interconnectés et meilleure est la mobilité ionique. Pour les matériaux conducteurs ioniques rapides, qui peuvent être utilisés comme électrolyte, la barrière énergétique à franchir pour un saut doit être du même ordre de grandeur que l'énergie thermodynamique atomique⁷⁸.

Nature des électrolytes solides inorganiques

Les électrolytes solides inorganiques sont des oxydes ou des sulfures et peuvent être cristallins, amorphes ou composés de plusieurs phases.

Les verres et plus particulièrement *les oxydes de phosphate lithiés* sont les matériaux les plus développés. Les avantages des matériaux amorphes par rapport aux électrolytes cristallins sont l'isotropie de la mobilité du lithium et la possibilité de contrôler leurs performances en variant la composition⁷⁹. La composition de base d'un verre massif comprend toujours un formateur du réseau vitreux (B_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , etc.) et un modificateur (Li_2O)¹¹. Le premier système de Kanehori¹² contenait le $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.4}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$, qui présentait une conductivité ionique de $5 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Par la suite, Bates *et al.*⁸⁰ ont travaillé sur le $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$, (typiquement $2,1 < x < 3,4$; $1,3 < y < 3,8$ et $0 < z < 1,4$ ¹¹), communément appelé LiPON, en déposant le Li_3PO_4 par PVD sous atmosphère azotée. L'introduction d'azote améliore

considérablement la stabilité électrochimique du matériau face au lithium ainsi que la conductivité ionique qui passe de 7.10^{-8} à 2.10^{-6} S.cm⁻¹ à 25°C. Le LiPON est aujourd'hui l'électrolyte solide le plus utilisé dans les micro-accumulateurs car il peut fonctionner avec une multitude de matériaux d'électrode sur plus de 30000 cycles de charge/décharge avec des pertes de capacité quasi nulles⁸¹. Ses performances exceptionnelles sont dues à sa large fenêtre de stabilité électrochimique de 0 à 5,5 V vs Li⁺/Li⁰⁸² et à sa conductivité électronique inférieure à 8.10^{-13} S.cm⁻¹. Le dépôt de LiPON dans un micro-accumulateur de type EFL est réalisé par PVD magnétron RF à une vitesse inférieure à 10 nm.min⁻¹ et son épaisseur est comprise entre 1 et 4 μm (Figure I- 10).

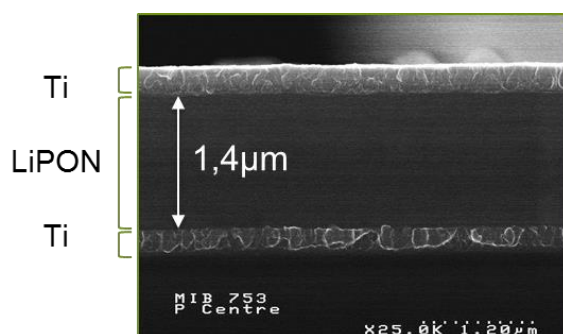


Figure I- 10 : Coupe MEB d'une couche de LiPON dans un empilement Ti/LiPON/Ti.

Pour améliorer la conductivité ionique de ces verres, il est possible de jouer sur la composition, en réalisant des matériaux plus riches en lithium ou en ajoutant de petites quantités de sels dopants de type Li_xMO_y , ce qui forme des oxydes mixtes en solution solide. Des performances améliorées ont été obtenues par exemple en ajoutant du $LiBO_2$ au LiPON, le matériau final LiBPON présente une meilleure conductivité ionique (Tableau I- 5) et une énergie d'activation plus faible⁸³. De même, des couches dites LiSiPON ont été obtenues à partir d'une cible de composition $0,25[0,8P_2O_5 0,2SiO_2]0,75Li_2O$ ⁸⁴.

Les verres sulfures ont aussi été étudiés et présentent généralement des conductivités beaucoup plus élevées. En effet, des valeurs de l'ordre de 10^{-3} S.cm⁻¹ ont été observées pour des matériaux de type GeS_2+Li_2S+LiI dopés au Ga_2S_3 et au La_2S_3 ⁸⁵. Cependant, ces matériaux sont difficiles à manipuler à cause de leur hygroscopicité importante et leur instabilité à l'air⁸⁶.

En dehors des matériaux amorphes tels que les verres précédemment cités, *des électrolytes oxydes cristallins* sont également étudiés. Les meilleurs résultats sont obtenus avec le *titanate de lanthane lithié* de type (ABO_3) , $Li_{3x}La_{(2/3-x)}TiO_3$ ou LLTO, dont la conductivité ionique peut atteindre 10^{-3} S.cm⁻¹ (Tableau I- 5) grâce aux nombreuses lacunes présentes dans sa structure cristalline de type pérovskite. Malgré la possibilité de le déposer en couche mince³⁶, ce matériau n'est pas encore utilisé à cause de sa température de synthèse élevée, supérieure à 1000°C. D'autre part, il est difficile de contrôler précisément sa composition lors du dépôt et sa conductivité électronique reste élevée du fait de la réduction du Ti^{4+} à l'interface avec le lithium^{87,88} (10^{-8} S.cm⁻¹). De plus, la conductivité du lithium en

couche mince est limitée par la résistance des joints de grain qui est très supérieure à la résistance du matériau massif.

D'autres oxydes cristallins sont prometteurs pour les micro-accumulateurs, parmi lesquels *les cristaux super-conducteurs ioniques de type LiSICON (Li Superlonic CONductors) et NaSICON (Na Superlonic CONductors)* résumés dans le Tableau I- 5. Cependant, ils présentent globalement les mêmes défauts que les matériaux de type LLTO⁸⁹ en plus d'être moins bons conducteurs ioniques.

Plus récemment, les études des *grenat* ($\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ avec $\text{M}=\text{Nb}$ ou Ta) ont montré des résistances de joints de grains moins élevées, malgré une conductivité ionique plus faible⁸⁷ (Tableau I- 5) et une meilleure stabilité chimique face au lithium. Ils sont en effet déjà utilisés dans des systèmes électrochromes, grâce à leurs excellentes propriétés optiques.

Malgré les problèmes d'instabilité rencontrés, les électrolytes dans lesquels l'oxygène est remplacé par le soufre, plus encombrant et plus polarisable, présentent des conductivités ioniques plus élevées⁹⁰. Par exemple, le Thio-LiSICON possède la même structure que le LiSICON et peut atteindre des conductivités ioniques cent fois supérieures.

Nom courant	Structure cristalline	Stœchiométrie	Stabilité /V vs Li^+/Li	Conductivité ionique $25^\circ\text{C}/\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	Ref.
LiPON	Amorphe	$\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$	0-5,5	$3,3\cdot 10^{-6}$	80
LiSiPON	Amorphe	$\text{Li}_{2.9}\text{Si}_{0.45}\text{P}_{1.0}\text{O}_{1.6}\text{N}_{1.3}$	0-5,5	$1,24\cdot 10^{-5}$	84
Verres de sulfures	Amorphe	$2,7\text{GeS}_2\text{-}3\text{Li}_2\text{S}\text{-}4\text{LiI}\text{-}0,3\text{La}_2\text{S}_3$		$1,62\cdot 10^{-3}$	85
LLTO-Pérovskite	Cristallin	$\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3-x)}\text{TiO}_3$		$1,0\cdot 10^{-3}$	91
LiSICON	Cristallin	$\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$		$1\cdot 10^{-6}$	92
NaSICON	Cristallin	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$		$3\cdot 10^{-3}$	93
Grenat	Cristallin	$\text{LiBaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$		$4\cdot 10^{-5}$	87
Thio-LiSICON	Cristallin	$\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$		$6,4\cdot 10^{-4}$	94

Tableau I- 5 : Caractéristiques des principaux électrolytes solides inorganiques.

Bien que de nombreux matériaux cités composant les accumulateurs tout-solide soient encore en phase de recherche, plusieurs développements industriels sont actuellement envisagés.

II-3. Développements actuels des micro-accumulateurs

II-3.a) Applications industrielles

Avec la miniaturisation des objets électroniques, les micro-accumulateurs présentent un intérêt croissant pour les applications nécessitant un système de stockage d'énergie intégré dans des objets de petite taille. Leur utilisation est donc prévue dans différents domaines.

En premier lieu, les micro-accumulateurs peuvent facilement être utilisés comme *batteries de secours* pour maintenir les fonctions de base en cas de défaillance de la batterie principale. Aujourd'hui, cette

alimentation de secours est principalement assurée par des piles bouton qui sont surdimensionnées en terme de taille et de courant puisque seuls quelques nA seraient nécessaires.

Ensuite, le marché des *cartes à puce et des étiquettes intelligentes RFID (Radio Frequency Identification)* est en pleine expansion. Aujourd'hui, ces circuits imprimés sont « passifs » car ils ne peuvent restituer des informations que s'ils sont sollicités. Avec une source d'énergie interne, les circuits pourraient recevoir et envoyer activement des données. Elles pourraient notamment permettre la sécurisation des cartes à puce ou augmenter les distances de transmission pour les étiquettes RFID.

Ces micro-sources d'énergie peuvent aussi être intégrés dans des circuits plus complexes, tels que des petits *capteurs autonomes*, capable de mesurer et de mémoriser des données physico-chimiques, ou des *micro-systèmes de récupération d'énergie*. Ainsi, dans le démonstrateur STMicropelt par exemple, l'énergie thermique peut être récupérée par effet Seebeck et stockée dans la microbatterie pour être utilisée en cas de besoin (Figure I- 11).

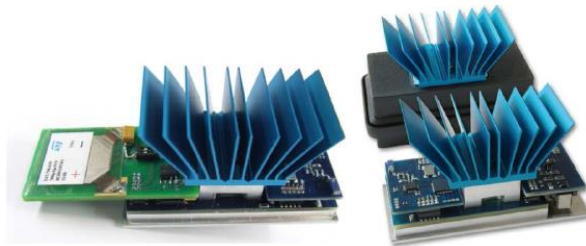


Figure I- 11 : Démonstrateur de module de récupération d'énergie STMicropelt⁹⁵.

De même, la conversion et le stockage d'énergie solaire, éolienne ou piézoélectrique est facilement envisageable avec un micro-accumulateur sur des petits objets, comme des montres ultra fines par exemple.

Dans le *domaine médical*, des sources d'énergies miniaturisées sont nécessaires dans les implants tels que les appareils auditifs, les pacemakers ou d'autres systèmes qui ont besoin d'être alimentés sur une longue durée, dans un petit volume et sans nécessiter le remplacement. Des implants de type neuro-stimulateurs sont par exemple en cours d'étude. L'objectif est de délivrer des impulsions électriques sur des zones spécifiques du système nerveux ou directement dans le cerveau pour le traitement de maladie neurologiques telles que l'épilepsie et de la maladie de Parkinson⁹⁶.

Enfin, le marché de la technologie portable (*wearable technology*) est en plein essor et nécessite aussi une source d'énergie adaptée⁹⁷. Grâce à des substrats originaux flexibles et tridimensionnels, des objets tels que des textiles intelligents ou des objets ultrafins (montres, bracelets, etc.), sont envisageables si la batterie n'est pas encombrante⁹⁸. Les écouteurs sans fils ultrafins, par exemple,

sont déjà en train d'être commercialisé par l'entreprise VARTA Microbattery aux Etats-Unis (Figure I-12).



Figure I- 12 : Ecouteurs Bluetooth équipés d'une microbatterie Varta.

Les caractéristiques clés pour ce type d'applications sont une longue durée de vie, une bonne cyclabilité, peu d'autodécharge, un rendement énergétique élevé et un faible encombrement. Dans le but de répondre à la demande du marché, les micro-accumulateurs doivent en priorité augmenter leur capacité par unité de volume, ce qui est peut-être réalisable avec des structures tridimensionnelles.

II-3.b) Structures 3D

Dans un micro-accumulateur standard, un volume important est occupé par des matériaux inactifs (substrat, encapsulation, etc.) ce qui limite la capacité volumique globale du système (jusqu'à $200 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour $20 \mu\text{m}$ d'épaisseur totale¹¹ dans un accumulateur optimisé). Ces performances ne sont pas toujours suffisantes pour les applications visées. Pour améliorer la densité d'énergie volumique, des géométries tridimensionnelles sont de plus en plus étudiées^{36,99,100}. En effet, grâce à l'augmentation du ratio entre la surface active et le volume total des capacités plus importantes sont obtenues et la diminution des distances de transport permet d'imposer des régimes de cyclage plus importants, à volume de matériau inactif égal. Les principales configurations envisagées sont résumées dans la Figure I- 13.

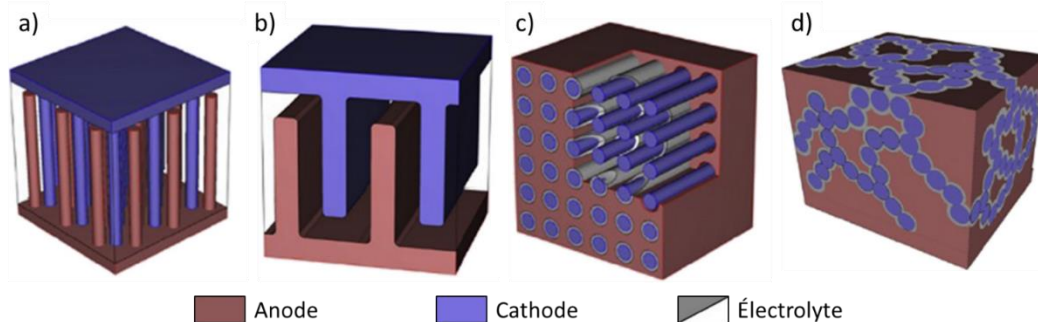


Figure I- 13 : Schéma des configurations 3D envisagées a) électrodes à tiges interdigitées b) lignes interdigitées ou tranchées c) tiges concentriques d) aérogel⁹⁹.

Pour réaliser ces structures, deux approches sont envisageables : la première est de texturer le substrat sur lequel les matériaux actifs sont ensuite déposés et la deuxième de déposer les matériaux actifs structurés en 3D sur un substrat plan.

Micro-accumulateur 3D sur substrat texturé

L'approche la plus directe pour réaliser des micro-accumulateurs 3D est de déposer des matériaux actifs en couches minces sur un substrat texturé, ce qui entraîne une augmentation importante de la surface développée. Le substrat peut par exemple consister en une grille ou en un matériau perforé de micro-canaux (Figure I- 14). Ces substrats peuvent être constitués de silicium mais aussi d'autres matériaux comme les métaux, les verres ou même des polymères. Les premiers micro-accumulateurs tridimensionnels ont été en effet réalisés par l'équipe de Peled¹⁰¹⁻¹⁰⁴ en utilisant cette stratégie.

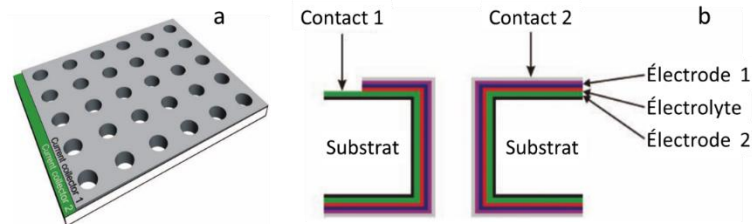


Figure I- 14 : Représentation schématique d'un micro-accumulateur tridimensionnel constitué d'un substrat perforé vu en 3D (a) et en coupe (b)^{36,104}.

Des canaux de 50 μm espacés de 25 μm ont été gravés dans un substrat de silicium de 300 μm d'épaisseur et la surface active a ainsi été augmentée d'un facteur 9. En déposant du LiFePO_4 sur ce substrat, des capacités quinze fois supérieures sont obtenues par rapport à un accumulateur 2D de même surface, atteignant des valeurs de 1,5 $\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$ pendant plus de 100 cycles¹⁰⁴.

En allant plus loin dans la structuration du silicium, Baggetto *et al.*¹⁰⁵ ont étudié la structure représentée dans la Figure I- 15 en gravant le substrat dans la direction du monocristal formant ainsi des tranchées, ce qui permet d'avoir un gain de surface entre 25 et 28.

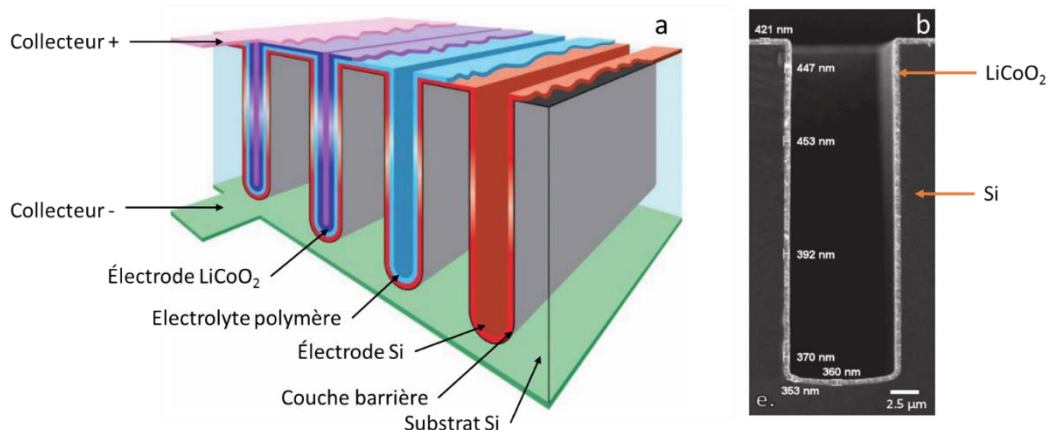


Figure I- 15 : Principe d'un accumulateur 3D déposé sur un wafer de silicium texturé schématisé (a) et image MEB d'une tranchée en coupe avec un dépôt CVD de LiCo_2 (b)^{105,106}.

La difficulté de ce type d'architecture est de réussir à déposer les matériaux actifs de manière homogène sur la surface du substrat. Le dépôt de matériaux directement structurés sur un substrat plan a donc été étudié.

Dépôt de matériaux actifs structurés sur substrat plan

Une autre approche dans la réalisation de micro-accumulateurs 3D est de déposer des matériaux structurés sur un substrat plan (stratégie *bottom up*). Le plus souvent, les matériaux sont déposés sous forme de nano ou micro-tiges potentiellement combinée à une structure inter-digitée (Figure I- 13-a, b).

Plusieurs études ont été réalisées sur la structuration des *collecteurs de courant* (principalement avec Al, Ni et Cu) par électrodépôt à courant constant et à courant pulsé¹⁰⁷⁻¹⁰⁹. Des demi-piles ont par exemple été réalisées par dépôt d'une couche mince de TiO₂ (17nm) sur des nano-tiges d'aluminium déposés par électrodépôt¹⁰⁹. Des capacités améliorées ont été obtenues avec la structure 3D par rapport à la même épaisseur de TiO₂ déposée sur un substrat d'aluminium plan (Figure I- 16).

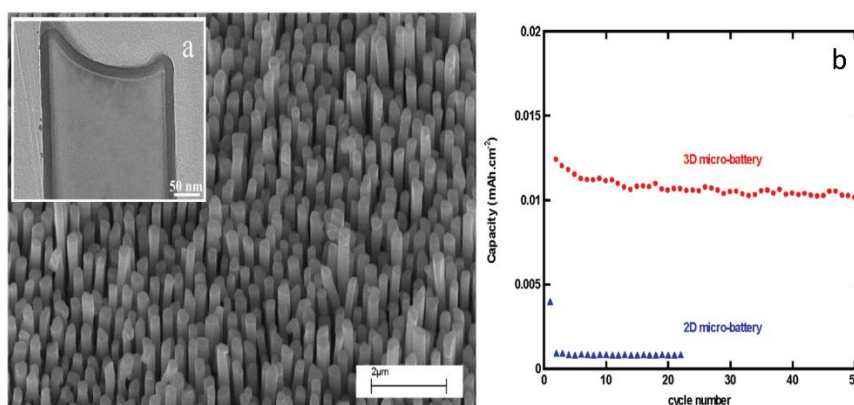


Figure I- 16 : Nano-tiges d'Aluminium recouvertes de TiO₂ (zoom dans l'encadré) (a) et capacité obtenue en fonction du nombre de cycles pour un empilement TiO₂/électrolyte liquide (1 mol.L⁻¹ LiClO₄-PC)/Li avec une structure 2D ou 3D (b).

De plus, afin d'augmenter la quantité de matériau actif sans être limité par le transport au sein de l'électrode, il est possible de nano-structurer directement le matériau d'électrode, par croissance cristalline ou par lithographie. Ainsi, des nano-tiges de TiO₂^{47,110,111}, LiCoO₂¹¹², LiMn₂O₄¹¹³, LiFePO₄¹¹⁴ ou encore de carbone ont été réalisés mais peu d'études présentent des micro-accumulateurs tout solide complets, intégrant une texturation à la fois sur l'anode et sur la cathode.

Min *et al.*¹⁰⁷ ont réalisé un système complet comportant des lignes de piliers interdigités (Figure I- 17) en déposant sélectivement une électrode positive de dodecylbenzenesulfonate (PPYDBS) sur la moitié des plots de carbone initialement structurés. Ce micro-accumulateur a été testé avec un électrolyte liquide. Les électrodes 3D en PPYDBS ont montré l'intercalation réversible du lithium avec une meilleure capacité volumétrique que les films 2D, ce qui est un résultat prometteur pour la suite du développement des accumulateurs 3D.

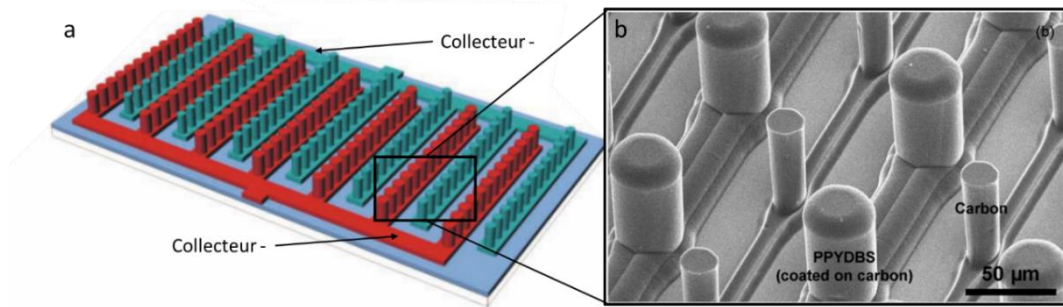


Figure I- 17 : Schéma (a) et image MEB (b) d'une structure 3D de micro-piliers interdigités (adapté de¹⁰⁷).

Tandis que ces exemples ont une disposition organisée et contrôlée, il est aussi possible de concevoir des structururations irrégulières de type aéro-gel (Figure I- 13d). Un aéro-gel est un réseau solide très poreux, qui peut être mis en œuvre par voie sol-gel ou avec l'utilisation de micelles organiques¹¹⁵. Cette méthode a été étudiée entre autre avec l'électrode de MnO_2 ¹¹⁶, synthétisée par sol gel sous forme de « mousse », sur laquelle un polymère de poly(oxyde de phénylène) (PPO) a été déposé comme séparateur. Il est néanmoins difficile de réaliser une couche homogène de séparateur/électrolyte sur le réseau solide tout en s'assurant que celui-ci soit parfaitement percolé.

Une approche innovante, rapide et économique a été récemment proposée par Sun *et al.*¹¹⁷ en attirant l'attention sur la possibilité de réaliser des accumulateurs par impression 3D de couches successives. Leurs électrodes interdigitées $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et LiFePO_4 ont été déposées par micro-impression (Figure I- 18) avant d'être imprégnées d'électrolyte liquide et encapsulées. Cette méthode permet d'atteindre une capacité très élevée allant jusqu'à $1,2 \text{ mAh.cm}^{-2}$ à un régime de 2C entre 1,5 et 2,2 V vs Li^+/Li .

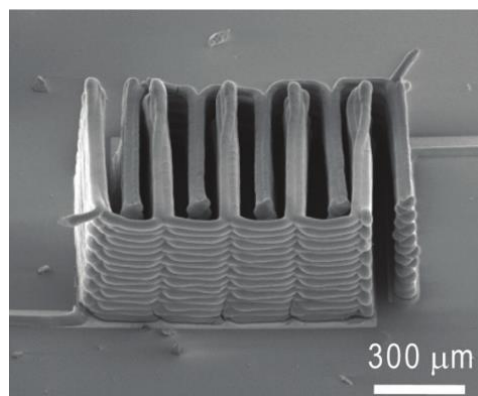


Figure I- 18 : Image MEB des 16 couches imprimées d'électrodes inter-digitées $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - LiFePO_4 ¹¹⁷.

Malgré ces réalisations à l'échelle du laboratoire, il reste encore des difficultés à appliquer ces technologies à des systèmes complets tout-solide. Le dépôt conforme, homogène et fin de l'électrolyte solide est sûrement l'étape la plus limitante puisqu'aucune étude dans la littérature n'a à ce jour reporté un prototype 3D contenant un électrolyte solide inorganique. En effet, les techniques de dépôt usuelles ne sont pas adaptées à ce type de géométrie. Afin de réaliser des structururations 3D, une voie possible est d'utiliser des électrolytes déposés avec des techniques différentes, par voie « humide ».

Cette stratégie a déjà été explorée dans les accumulateurs conventionnels puisque leurs électrodes ne sont pas planes mais poreuses et rugueuses. L'électrolyte des accumulateurs conventionnels est généralement organique. Il s'agit soit d'un liquide soit d'un polymère dans lequel un sel de lithium est dissout.

L'objectif de ce travail a été d'adapter les électrolytes utilisés dans les accumulateurs conventionnels, ainsi que leurs procédés de réalisation, pour permettre de réaliser de micro-accumulateurs tout solide et d'envisager à terme des géométries 3D plus performantes.

III- Les électrolytes dans les accumulateurs au lithium

III-1. Critères de performance des électrolytes

L'électrolyte a une importance cruciale dans le fonctionnement d'un accumulateur, mais son rôle est souvent minimisé²¹. En effet, c'est le composant qui a connu le moins d'évolution ces dernières années et qui présente le moins de variété, aussi bien pour les micro-accumulateurs que pour les accumulateurs conventionnels.

Les critères de performance des électrolytes peuvent être regroupés en deux axes principaux :

- Les propriétés de transport intrinsèques du matériau. La *conduction sélective des ions lithium*, quantifiées par la conductivité ionique, la mobilité des ions et le nombre transport du lithium. Elles définissent en partie le régime de cyclage maximum que l'accumulateur va pouvoir supporter au cours de son fonctionnement. Ensuite, l'électrolyte doit être *isolant électronique* pour pouvoir fonctionner correctement.
- La *stabilité de l'électrolyte* lors du fonctionnement de l'accumulateur, qui comprend sa compatibilité chimique et électrochimique avec les électrodes, sa tenue en température et sa tenue mécanique. Ces propriétés définissent les conditions possibles d'utilisation de l'électrolyte, dont le choix des électrodes et de la température de fonctionnement, la durée de vie et la sécurité de l'accumulateur.

III-1.a) Conduction ionique

La conductivité ionique traduit la capacité de l'électrolyte à conduire les espèces chargées lorsqu'il est soumis à un champ électrique. Elle est régie par un mécanisme de transport par migration (proportionnelle au champ électrique) au niveau macroscopique. D'autres mécanismes de transport (la convection, et la diffusion (engendrée par un gradient de concentration dans le milieu)) peuvent influencer la conduction ionique. Dans un accumulateur, la résistance liée à l'électrolyte dépend de sa conductivité ionique et de la géométrie du système. Pour un système idéal, avec des électrodes parallèles planes, la résistance R de l'électrolyte, exprimée en Ohm, s'écrit :

$$R = \frac{l}{S \cdot \sigma} \quad (I-8)$$

Avec σ : la conductivité ionique de l'électrolyte ($S \cdot cm^{-1}$ soit $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$)

l : la distance entre les deux électrodes (cm)

S : la surface des électrodes (cm^2)

La conductivité ionique est généralement plus faible dans un solide (10^{-8} - 10^{-3} $S \cdot cm^{-1}$) que dans un liquide (environ 10^{-2} $S \cdot cm^{-1}$) à température ambiante.

Dans un accumulateur au lithium, l'ion Li^+ est le seul ion électrochimiquement actif, sa capacité à se déplacer d'une électrode à l'autre qui va définir les performances de l'accumulateur. Or, la conductivité globale d'un électrolyte prend en compte toutes les contributions des différents porteurs de charge, y compris de ceux qui n'ont pas de rôle dans le fonctionnement de l'accumulateur. Il faut donc tenir compte, en plus de la conductivité globale de l'électrolyte, du nombre de transport de l'ion Li^+ .

Dans le cas idéal où tous les ions présents sont parfaitement dissociés, le nombre de transport t_i de chaque ion présent dans la solution est défini comme le ratio entre la conductivité ionique propre de l'ion σ_i et la conductivité globale σ_{tot} de l'électrolyte :

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sum_j \sigma_j} = \frac{\sigma_i}{\sigma_{\text{tot}}} \quad (I-9)$$

Comme il a été vu précédemment (§ II-2.b)), les fines épaisseurs ($< 10 \mu\text{m}$) des dépôts en couches minces des électrolytes solides inorganiques permettent de compenser leur faible conductivité globale. D'autre part, les électrolytes des micro-accumulateurs ont l'avantage d'avoir un nombre de transport du Li^+ proche ou égal à 1. Ainsi, les seuls ions qui se déplacent d'une électrode à l'autre sont les ions lithium. Dans les électrolytes liquides, gélifiés ou polymères, le nombre de transport du lithium est généralement inférieur à 0,5, principalement à cause de la contribution du contre-ion²¹. Pendant le fonctionnement, ceci cause un gradient de concentration responsable de la formation de dendrites en surface de la double couche, qui sont néfastes au fonctionnement et qui seront décrites plus loin.

III-1.b) *Isolation électronique*

En plus d'avoir une conductivité ionique et un nombre de transport du lithium élevés, un électrolyte doit être isolant électronique, sa résistance électrique doit être la plus élevée possible. Cette propriété est primordiale pour éviter l'autodécharge de l'accumulateur causée par le passage d'électrons à travers l'électrolyte plutôt qu'à travers le circuit externe. Ce courant « parasite » est appelé courant de fuite, il peut être mesuré en appliquant un potentiel aux deux extrémités de l'électrolyte et en relevant le courant qui en résulte à l'état d'équilibre. La mesure doit être faite dans une cage de Faraday isolante, qui élimine les courants inductifs, et avec des voies « bas-courant » capables de mesurer des courants très faibles ($< \text{nA}$). La résistance électrique est ensuite déduite d'après la loi d'Ohm.

III-1.c) *Stabilité de l'électrolyte en fonctionnement*

Lorsqu'un électrolyte présente les bonnes propriétés de transport des ions Li^+ , il peut être introduit dans un accumulateur. Il est donc important de s'assurer de sa stabilité dans le système en vérifiant certains aspects :

- *La compatibilité chimique* avec les électrodes : l'électrolyte ne doit pas réagir au contact direct des matériaux d'électrode ou des autres composants (problèmes de stabilité chimique, de corrosion, etc.). C'est par exemple le cas lors de l'utilisation du sel Bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de lithium (LiTFSI) avec un collecteur de courant en aluminium.
- *La stabilité électrochimique* de l'électrolyte sur une large gamme de potentiel (appelée fenêtre de stabilité électrochimique) notamment dans la zone qui va être balayée pendant le fonctionnement de l'accumulateur. Dans les électrolytes liquides, une interface solide est créée entre l'électrolyte et l'électrode, appelée *Solid-Electrolyte Interphase* ou *SEI*, lors des premiers cycles. Cette couche est constituée des produits de décomposition de l'électrolyte qui se déposent à l'interface du fait de leur faible solubilité dans l'électrolyte. Cette couche permet de « passiver » la surface de l'électrode, mais sa formation doit être parfaitement contrôlée pour qu'elle ne limite pas les performances de l'accumulateur (résistance interne, mobilité des ions, etc.).
- *Une stabilité thermique élevée* : l'électrolyte ne doit pas se décomposer dans la gamme de température d'utilisation et doit avoir une température d'évaporation et un point éclair élevé afin d'éviter les problèmes de sécurité lors d'augmentations soudaines de la température, pendant un court-circuit local par exemple.
- *De bonnes propriétés mécaniques* : les électrolytes solides jouent le rôle de séparateur dans les accumulateurs, il est donc important qu'ils ne se déforment pas, ou peu, sous l'application d'une contrainte mécanique afin d'éviter la mise en court-circuit des deux électrodes.

Ces caractéristiques permettent de définir les performances d'un électrolyte dans un accumulateur, qui vont directement affecter la durée de vie et la sécurité d'un accumulateur. Dans la recherche d'une amélioration continue de ces propriétés, des électrolytes de nature différente ont été étudiés.

III-2. Les électrolytes liquides

III-2.a) Les sels de lithium

La majorité des électrolytes actuellement utilisés dans les accumulateurs Li-ion sont composés d'un ou plusieurs solvants organiques non-aqueux et d'un sel de lithium.

Tout comme les solvants, les sels de lithium doivent respecter certains critères de stabilité électrochimique, thermique et chimique ainsi que de non toxicité. Un sel est choisi entre autres pour son aptitude à se dissocier et à se dissoudre dans le solvant choisi.

L'*hexafluorophosphate de lithium (LiPF₆)* est le sel principalement utilisé grâce à ses bonnes propriétés de dissociation, de stabilité électrochimique et à sa capacité à limiter la corrosion de l'aluminium. Le LiPF₆ présente néanmoins des problèmes de sécurité non-négligeables. Des réactions de

décomposition surviennent à une température inférieure à 100°C et des sous-produits fluorés toxiques peuvent se former¹¹⁸. Ce sel est également très sensible à l'humidité, puisqu'il se décompose en présence d'eau pour former, entre autres, de l'acide fluorhydrique (HF)¹¹⁸⁻¹²⁰. Le LiClO₄ est aussi dissociant et ne contient pas de fluor, mais il est peu utilisé à cause de son explosivité. Pour diminuer les risques, le LiPF₆ est parfois remplacé par des sels avec des structures similaires, comme le LiPF₃(CF₂CF₃)₃ (appelé LiFAP)¹²¹ qui est plus stable grâce au renforcement des liaisons phosphore-fluor. D'autres sels existent comme le LiBF₄, plus stable, mais moins bien dissocié.

Les sels à base de borate ont l'avantage d'être non-toxiques et relativement stables à l'humidité et en température¹²². Le plus étudié est le bis(oxalate)borate de lithium (LiBOB)^{123,124}. Malgré ses avantages, ce sel présente, une fois dissout, une conductivité faible à cause de la taille importante de l'anion BOB⁻. Il est donc souvent utilisé comme additif ou mélangé avec d'autres sels dans les électrolytes, généralement en présence d'électrodes de graphite et de LiMn₂O₄ avec lesquelles il est particulièrement compatible¹²⁵⁻¹²⁸.

Les sels de lithium à base d'imides sont actuellement les plus prometteurs pour remplacer le LiPF₆. Ils ont généralement des stabilités thermique, chimique et électrochimique plus importantes ainsi que de bonnes capacités de solvation¹²⁹. Certaines propriétés des principaux sels bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de lithium LiTFSI, bis(fluorosulfonyl)imide de lithium LiFSI, et bis(perfluoroéthylsulfonyl)imide de lithium LiBETI sont comparées au LiPF₆ dans le Tableau I- 6.

	LiPF ₆	LiTFSI	LiFSI ¹³⁰	LiBETI
Structure de l'anion	PF ₆ ⁻			
Conductivité ionique 25°C (1M dans EC : DMC = 1:1 vol) /mS.cm ⁻¹	10,8	9	11,3	11
T dégradation /°C		350	130	350
Passivation aluminium	oui	non	oui	oui

Tableau I- 6 : Comparaison des propriétés de certains sels à base d'imides et le LiPF₆

Outre la nature du sel, la concentration de celui-ci dans le solvant est très importante. La Figure I- 19 présente la conductivité ionique à 60°C de différents sels dans un solvant modèle (acétonitrile).

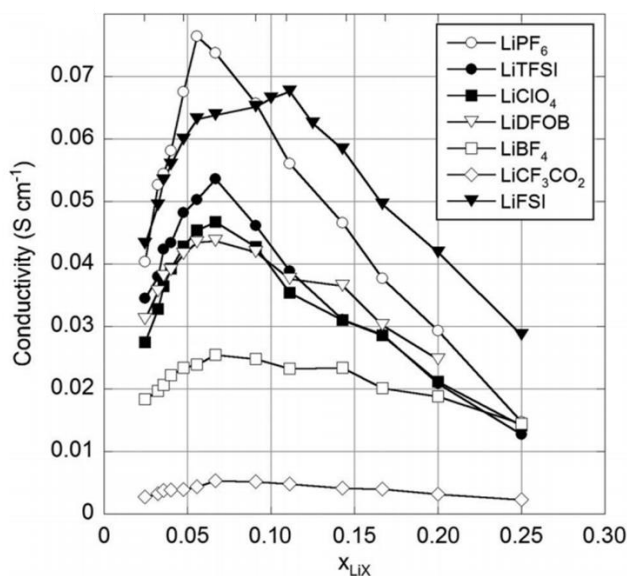


Figure I- 19 : Variation de la conductivité ionique de différents sels dans un solvant idéal (acétonitrile) en fonction de leur concentration molaire à 60°C.

La concentration du sel doit en effet être suffisante pour assurer un apport en ions Li^+ satisfaisant. Cependant, si ce dernier est trop concentré, des phénomènes négatifs peuvent diminuer les performances (agrégation des ions, augmentation de la viscosité, etc.). À une température donnée, la conductivité ionique est affectée par la concentration du sel mais aussi par la nature du solvant choisi. Les solvants les plus utilisés, à base de composés carbonate, sont présentés dans la partie suivante.

III-2.b) *Electrolytes liquides usuels à base de composés carbonate*

Les solvants sont généralement composés d'un mélange de composés carbonate aliphatiques ou cycliques (carbonate d'éthylène EC, carbonate de propylène PC, etc.) et de composés carbonate linéaires (carbonate de diméthyle DMC, carbonate de diéthyle DEC, carbonate d'éthylméthyle EMC, etc.)¹²³. En effet, ces deux familles de composés présentent des propriétés différentes (Tableau I- 7). Les fonctions carbonate aliphatiques possèdent des constantes diélectriques élevées permettant de mieux dissocier les sels. De plus, l'EC permet de former une SEI stable à la surface d'électrodes négatives à bas potentiel car il se décompose à 0,8 V vs Li^+/Li ¹²⁸. Cependant, bien qu'il soit liquide en présence d'un sel de lithium à température ambiante, sa viscosité est très élevée, ce qui entraîne une diminution de la conductivité ionique. Les fonctions méthacrylate linéaires sont utilisées pour abaisser la viscosité, malgré leur température d'évaporation et leur constante diélectrique plus faibles. De plus, ces solvants ne peuvent être utilisés seuls à cause de leur instabilité anodique (la SEI formée n'est pas stable), entraînant une dégradation continue de l'électrolyte.

Les électrolytes industriels sont par conséquent composés de mélanges binaires, ternaires voire quaternaires¹³¹. Ils représentent un bon compromis par rapport aux propriétés recherchées : viscosité, conductivité ionique, stabilité thermique et électrochimique, etc. Les mélanges ont en général une

fenêtre de stabilité électrochimique d'environ 4 V entre 0,8 et 4,3 V vs Li⁺/Li et une bonne conductivité ionique en présence de sels dissous. Cependant, à cause des solvants carbonate linéaires, ces électrolytes ont des températures d'évaporation et de point éclair relativement basses, ce qui diminue la stabilité thermique et augmente le risque d'inflammabilité.

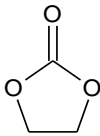
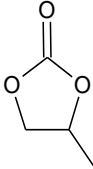
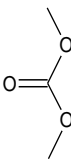
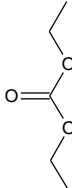
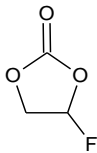
Formule					
Nom	EC	PC	DMC	DEC	FEC
Constante diélectrique ϵ_r	89,78	64,9	3,1	2,8	78,4
Viscosité 25°C/ cP	2,56 (40°C)	2,51	0,59	0,75	4,1 (40°C)
Contribution SEI	forte	faible	faible	faible	forte
T évaporation/ °C	248	242	90	126	212
T éclair/ °C	160	135	17	33	102

Tableau I- 7 : Propriétés physico-chimiques et électrochimiques de certains solvants carbonate¹²³.

Des solvants plus performants en termes de stabilités électrochimique et thermique peuvent être obtenus en substituant le carbonate avec des éléments électroattracteurs, comme des groupements fluorés, sulfonates ou azotés. L'exemple le plus connu est le carbonate d'éthylène fluoré (FEC)¹³²⁻¹³⁴ souvent utilisé comme co-solvant et permettant d'augmenter la stabilité en température et donc de diminuer l'inflammabilité. De plus, sa stabilité électrochimique est généralement augmentée¹³⁵.

Des améliorations remarquables ont aussi été obtenues grâce à l'ajout d'additifs. Ces composés présents en petite quantité (< 10% en masse et/ou en volume) peuvent agir comme des retardateurs de flamme, ou, plus usuellement, pour former une SEI stable. Dans le dernier cas, les additifs ont un potentiel de réduction légèrement supérieur à celui du solvant et se réduisent donc en premier, ce qui limite sa dégradation. Les additifs peuvent être composés d'éléments polymérisables, comme le carbonate de vinyle (VC), carbonate de vinyléthylène (VEC) ou le sulfure de vinyléthylène (VES), qui forment une couche solide à la surface de l'électrode négative par réduction. Malgré les améliorations obtenues en modifiant les solvants et/ou les sels de lithium, les électrolytes à base de composés carbonate présentent tous des problèmes de sécurité liés à leur stabilité thermique limitée et à leur inflammabilité. Par conséquent, ces dernières années, de nombreux groupes ont montré un intérêt croissant pour le développement de nouveaux solvants : les liquides ioniques¹³⁶⁻¹⁴⁰.

III-2.c) Les électrolytes liquides à base de liquides ioniques

Structure et propriétés physico-chimiques des liquides ioniques

Un liquide ionique (LI) est un sel fondu à température ambiante, c'est-à-dire qu'il possède une température de fusion inférieure à 100°C (*Room Temperature Ionic Liquids, RTIL*). Il est formé par

l'association d'un cation organique et d'un anion dont les interactions ioniques sont suffisamment faibles pour ne pas former un solide. En effet, le cation d'un liquide ionique est généralement large et asymétrique alors que l'anion est plus petit et, généralement, symétrique. Dans les deux ions, la charge est délocalisée, ce qui permet de diminuer les interactions électrostatiques, ainsi que les liaisons hydrogène et Van der Waals.

Ces solvants ont des propriétés très intéressantes pour l'utilisation comme solvant d'électrolytes^{136,137,141} :

- Ils ont tout d'abord une très bonne stabilité thermique, puisqu'ils sont généralement stables jusqu'à 300-350°C.
- Leur pression de vapeur est faible, ce qui les rend non volatils et leur température d'évaporation est même souvent supérieure à leur température de dégradation (à Patm). De ce fait, ils sont souvent considérés comme des solvants « verts », car ils ne dégagent pas de vapeurs toxiques et peuvent être recyclés^{142,143}.
- De plus, ils sont moins inflammables que les carbonates, ce qui est un avantage important pour des applications pouvant subir une élévation de température soudaine.
- Enfin, ils présentent de très bonnes propriétés électrochimiques (conductivité ionique, stabilité électrochimique) qui seront discutées dans le paragraphe suivant.

Suite à la découverte du premier liquide ionique à base d'AlCl₃ (liquide ionique de 1^{ère} génération), ces liquides ont suscité beaucoup d'intérêt, ce qui a permis une diversification considérable de leur structure. Les liquides ioniques développés actuellement, appelés de 2^{ème} génération, sont plus stables à l'air et à l'eau. Les cations utilisés dans les accumulateurs au lithium sont généralement composés d'une amine quaternaire, qui peut être un tetraalkyl-ammonium [R₄N]⁺ ou une amine cyclique, soit aromatique (imidazolium ABI⁺, pyridinium Py_{xy}⁺) soit saturée (pipéridinium Pip_{xy}⁺, pyrrolidinium Pyr_{xy}⁺) (Tableau I- 8).

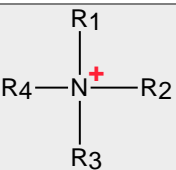
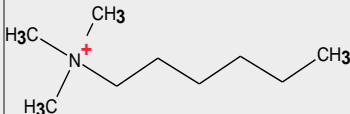

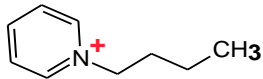
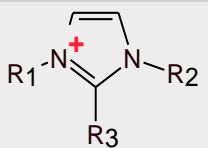
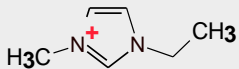
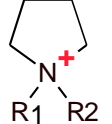
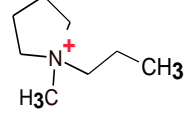
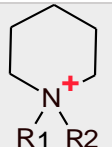
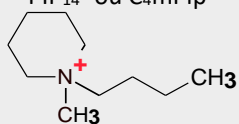
Famille	Formule	Exemples communs	Avantages/inconvénients
Tetralkylammonium [R ₄ N] ⁺		triméthyl-n-hexylammonium TMHA ⁺ 	Faible viscosité Faible stabilité électrochimique Faible dissociation des ions
Pyridinium Py ⁺		Butylpyridinium BPy ⁺ ou C ₄ Py ⁺ 	Faible viscosité Faible stabilité électrochimique Faible dissociation des ions
Imidazolium Im ⁺		1-Ethy-3-Méthylimidazolium EMI ⁺ ou C ₂ mIm ⁺ 	Faible viscosité Faible stabilité si R ₃ est un H
Pyrrolidinium Pyr ⁺		N-méthyl-N-propylpyrrolidinium Pyr ₁₃ ⁺ ou C ₃ mPyr ⁺ 	Bonne stabilité électrochimique Forte viscosité
Piperidinium Pip ⁺		N-méthyl-N-butylpiperidinium PIP ₁₄ ⁺ ou C ₄ mPip ⁺ 	Bonne stabilité électrochimique Forte viscosité

Tableau I- 8 : Structure des cations à base d'amine 2^{ème} génération les plus utilisés comme électrolyte.

Ces cations sont substitués par des chaînes alkyles qui ont une grande importance sur leurs propriétés physico-chimiques. Les liquides ioniques les plus récents possèdent des substituants fonctionnalisés, contenant des ponts éthers par exemple, qui permettent de doper la conductivité ionique des sels de lithium¹⁴⁴. Les cations basés sur les sulfonium [R₃S]⁺ et les phosphonium [R₄P]⁺ sont aussi étudiés mais ils ne seront pas développés dans ce travail.

Les anions qui leur sont associés sont soit inorganiques, basés sur des halogénures¹³⁹ (Bf₄⁻, BOB⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻), soit organiques comme le TFSI⁻, FSI⁻, Triflate, etc. (Tableau I- 9). Les anions sont souvent symétriques, bien que plusieurs nouvelles espèces asymétriques avec de bonnes propriétés aient été synthétisées¹⁴⁵. De plus, des anions sulfonimide super-délocalisés très prometteurs ont été récemment reportés¹⁴⁶. Il s'agit d'anions plus volumineux que leur homologue TFSI⁻ et dont la charge est très délocalisée. Ils ont montré une meilleure rétention de la capacité que les TFSI⁻ grâce à leur meilleure stabilité anodique.

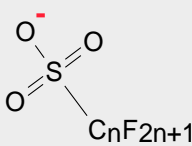
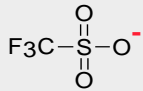
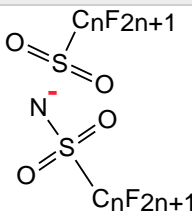
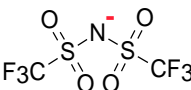
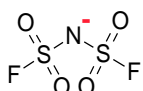
Famille	Formule	Exemples communs	Avantages/inconvénients
Triflate		Trifluoromethylsulfonate Tf ⁻ 	Viscosité faible Faible délocalisation de la charge Non hydrophobe
Sulfonyl-imide fluoré		bis(trifluoromethylsulfonyl)imide TFSI ⁻ ou NTf ₂ 	Forte délocalisation de la charge Hydrophobe Viscosité élevée
		bis(fluorosulfonyl)imide FSI ⁻ 	Faible viscosité Hydrophobe Faible tenue en température, décomposition à 130°C
Borates	BX ₄ ⁻	Tetrafluoroborate BF ₄ ⁻	Très faible viscosité Faible stabilité à l'air et à l'humidité Faible solvation des cations
Phosphonates	PX ₆ ⁻	Hexafluorophosphate PF ₆ ⁻	Viscosité très faible Faible stabilité à l'air et à l'humidité Faible solvation des cations

Tableau I- 9 : Structure des anions de liquides ioniques de 2^{ème} génération les plus utilisés comme électrolyte.

Les propriétés des liquides ioniques dépendent fortement de leur structure^{136,137,147}. D'une part la longueur et la fonctionnalisation des chaînes alkyl modifient la viscosité, les températures de changement d'état et le caractère hydrophobe d'un cation. D'autre part, la délocalisation de la charge négative de l'anion joue un rôle primordial dans les interactions et la solvation des ions. De manière générale, ces solvants sont plus visqueux (viscosité entre 20 et 100 cP à 25°C) et plus denses (1,4 - 1,8) par rapport aux solvants organiques classiques de type carbonate (viscosité 0,5 - 4 cP à 25°C et densité entre 0,9 et 1,3). Ces propriétés physico-chimiques sont étroitement liées à leurs performances électrochimiques.

Propriétés électrochimiques des liquides ioniques

Les liquides ioniques ont une forte conductivité ionique, allant de 0,1 à 5 mS.cm⁻¹ pour les liquides ioniques à base de pyrrolidinium, piperidinium et pyridinium et jusqu'à 10 mS.cm⁻¹ pour les imidazolium¹³⁶. Cette conductivité est étroitement liée à la viscosité des liquides ioniques par la loi de Walden¹⁴⁸ :

$$\Lambda \eta = cste = \text{produit de Walden} \quad (I-10)$$

Avec Λ : la conductivité ionique molaire (S.cm².mol⁻¹)
 η la viscosité dynamique (Pa.s)

Il est donc préférable d'utiliser des liquides ioniques moins visqueux pour que la conductivité ionique soit la plus élevée (Figure I- 20).

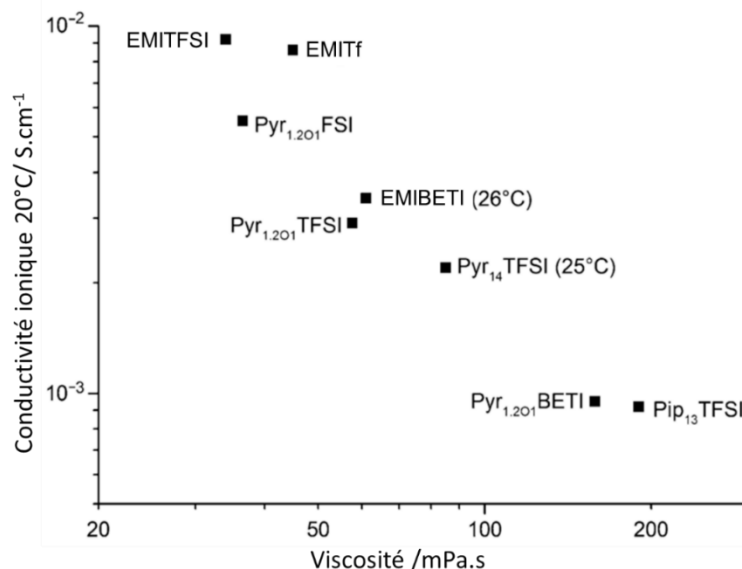


Figure I- 20 : Variation de la conductivité des liquides ioniques en fonction de la viscosité (adapté de¹⁴⁹).

La stabilité électrochimique dépend aussi de la structure des liquides ioniques puisque, dans la plupart des cas, le cation influence la stabilité cathodique alors que la stabilité anodique est définie par la nature de l'anion¹⁵⁰. En général, les liquides ioniques ont une large fenêtre de stabilité qui peut aller de 2 V jusqu'à 6 V, ce qui en fait un électrolyte de choix pour les applications dans les accumulateurs au lithium. Parmi les liquides ioniques les plus utilisés (voir Tableau I- 8 et Tableau I- 9), les imidazolium ont un potentiel de réduction plus haut que les piperidinium et pyrrolidinium, avec une limite cathodique autour de 1,5 V vs Li⁺/Li et 0,5 V vs Li⁺/Li respectivement, à cause de l'acidité du H en α du cycle aromatique (R₃ sur l'image dans Tableau I- 8). Les chaînes alkyles jouent aussi un rôle sur la stabilité : plus elles sont longues, plus l'ion est stabilisé (effet électro-donneur qui diminue l'acidité des protons). De même, le choix de l'anion est primordial pour les accumulateurs au lithium car il définit la stabilité à haut potentiel. En effet, les liquides ioniques composés d'anions sulfonyl-imides fluorés sont oxydés à un potentiel plus élevé (4,5-6 V vs Li⁺/Li) que les fluoroborates et les fluorophosphates¹³⁶. La pureté des liquides ioniques, difficile à contrôler, est aussi très importante pour la stabilité électrochimique car la présence d'impuretés influence les réactions de dégradation. La synthèse de liquides ioniques est réalisée en présence d'halogène et de métaux, il faut donc s'assurer de la pureté des produits finaux, ce qui n'est pas trivial dans les produits commerciaux.

Mélanges binaires liquides ioniques et sels de lithium

Les propriétés électrochimiques des électrolytes intégrant des solvants de type liquides ioniques sont fortement impactées par l'ajout de sels de lithium. De ce fait, avant d'utiliser les liquides ioniques dans

les accumulateurs au lithium, il est nécessaire d'étudier des systèmes binaires contenant les liquides ioniques et les sels de lithium dissous.

L'ajout d'un sel LiX diminue la conductivité ionique à cause des fortes interactions anion-Li⁺ qui augmentent la viscosité et la température de transition vitreuse¹³⁸. Afin de minimiser cet effet, le sel ajouté a souvent le même contre-ion (anion) que le liquide ionique qui le solvate, mais il faut limiter sa concentration pour limiter l'augmentation de la viscosité. La Figure I- 21 montre le diagramme de phase du mélange binaire (1-x) Pyr₁₃TFSI : x LiTFSI en fonction de la quantité de LiTFSI. A 25°C, le domaine de concentration pour obtenir un binaire liquide (x_{LiTFSI} < 0,25) est limité puisque, à plus haute concentration, la phase stable est solide.

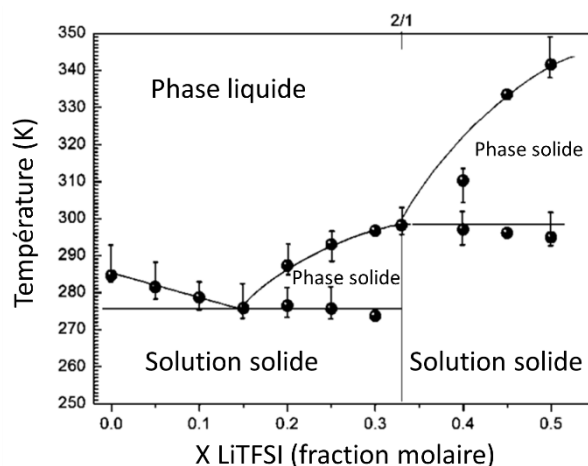


Figure I- 21 : Diagramme de phase du mélange binaire (1-x)Pyr₁₃TFSI+xLiTFSI¹⁵¹.

La fenêtre de stabilité électrochimique est aussi modifiée en présence de sels de lithium. Les mélanges binaires préservent néanmoins une excellente stabilité anodique ce qui rend possible l'utilisation d'électrodes positives à potentiel élevé comme le LiMn₂O₄, le LiCoO₂ ou le LiFePO₄. Une grande variété de systèmes (demi-piles et accumulateurs complets) a été étudiée dans la littérature¹³⁷. Le plus étudié jusqu'à maintenant a été l'EMITFSI contenant du LiTFSI¹⁵². Grâce à un bon compromis entre sa conductivité ionique élevée (viscosité faible) et à sa stabilité électrochimique, il a montré de meilleures performances de cyclage que l'EMIBF₄ ou certains solvants carbonate sur plus de 200 cycles à un régime de 1C pour un accumulateur LiCoO₂//Li₄Ti₅O₁₂. Cependant, à cause de sa dégradation en réduction, entraînant une perte de capacité, il a été progressivement remplacé par les liquides ioniques à base de cations pyrrolidinium¹⁵³ et piperidinium.

Plus récemment, l'utilisation de l'anion FSI⁻ dans les électrolytes^{154,155} a encore amélioré les performances de cyclage par rapport à son homologue TFSI⁻ grâce à plusieurs facteurs :

- Une meilleure conductivité ionique (due à une viscosité inférieure)
- Une meilleure dissociation des ions lithium, donc un nombre de transport amélioré

- La formation d'une SEI plus stable avec l'anode
- La passivation des collecteurs de courant en aluminium, alors qu'ils sont oxydés par le sel LiTFSI.

Cependant, les mélanges binaires contenant l'anion FSI⁻ sont moins stables thermiquement et se décomposent à environ 120°C avec une réaction exothermique et des dégagement gazeux dangereux¹⁵⁶. De plus, il est encore très difficile de se procurer commercialement le sel de lithium à base de FSI⁻ avec une pureté suffisante.

Malgré leur potentiel avéré, les verrous technologiques à lever pour l'utilisation des liquides ioniques comme solvants d'électrolytes restent encore importants. A cause de leur viscosité, les applications en puissance, c'est-à-dire avec des régimes élevés, sont limitées. De plus, leur synthèse et leur purification n'est pas triviale, ce qui les rend encore très chers. Actuellement, beaucoup d'études se concentrent sur l'utilisation des liquides ioniques contenant des co-solvants ou des additifs organiques¹⁵⁷⁻¹⁵⁹ (VC, EC par exemple) pour associer les avantages des deux types de liquide. Le mélange, par exemple, de LiTFSI-Pyr₁₄TFSI et de PC¹⁵⁹ permet d'obtenir des propriétés améliorées de conductivité, de compatibilité avec les électrodes, de rétention de capacité et stabilité thermique par rapport aux mêmes solvants utilisés seuls.

L'utilisation des liquides ioniques est une voie prometteuse dans les électrolytes pour les accumulateurs au lithium car ils résolvent les problèmes de sécurité liés à l'utilisation des solvants de type carbonate. Toujours est-il que les problèmes de fuites ou encore la nécessité d'un séparateur liés à leur état liquide subsistent, c'est pour cela qu'une autre stratégie consiste à utiliser des électrolytes solides organiques.

III-3. Les électrolytes polymères

La deuxième stratégie pour diminuer les risques de sécurité liés aux électrolytes à base de solvants carbonate est de réaliser un électrolyte organique polymère dans lequel un sel de lithium est dissout. Ces électrolytes polymères ne sont pas inflammables et permettent en outre d'éviter les problèmes de fuites. De plus, les électrolytes polymères offrent l'avantage d'avoir une très bonne tenue mécanique et une certaine plasticité qui peut permettre de les utiliser dans des batteries flexibles. Toutefois, pour être intéressants par rapport aux électrolytes solides inorganiques et aux électrolytes liquides, ils doivent être facilement mis en œuvre et pouvoir se déposer de manière conforme sur des surfaces inhomogènes ou texturées.

Deux types d'électrolytes polymères peuvent être distingués :

- les membranes purement polymériques (*Solid Polymer Electrolyte SPE*) contenant uniquement un sel de lithium dans une matrice polymère

- les membranes gélifiées (*Gel polymer electrolytes GPE* ou *hybrid polymer electrolyte HPE*) contenant un électrolyte liquide (solvant et sel de lithium) emprisonné dans la matrice polymère solide.

III-3.a) Les électrolytes polymères solides (SPE)

Les SPE contiennent uniquement une matrice polymère à haute masse molaire et des sels de lithium, ils ne contiennent donc pas de composés liquides. Ils peuvent être préparés par différentes méthodes : par coulée (*solvent casting*), pressage à chaud, laminage, extrusion ou même par polymérisation in-situ.

Les électrolytes polymères solides ont été étudiés pour la première fois par Armand *et al.*¹⁶⁰ du complexe polyéther/lithium avec une matrice de poly(oxyde d'éthylène) (PEO, Figure I- 22) et du triflate de lithium. Actuellement, le polymère le plus utilisé reste encore le PEO semi-cristallin¹⁶¹ qui possède une constante diélectrique relativement élevée ($\epsilon = 8$), ce qui lui permet de dissoudre les sels et par conséquent de jouer le rôle de solvant. Cette caractéristique est due aux atomes d'oxygène électrodonneurs, contribuant à la coordination du Li^+ . Dans le cas précis des complexes $[\text{PEO}]_n\text{-Li}$, le polymère forme une « couronne » de solvation autour de l'ion Li^{+162} .

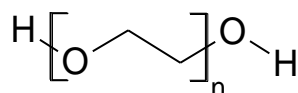


Figure I- 22 : Formule du poly(oxyde d'éthylène) PEO.

La conduction des ions est basée sur deux phénomènes (Figure I- 23) :

- Les sauts des ions Li^+ assistés par les oxygènes
- Le mouvement des chaînes du polymère (translation)

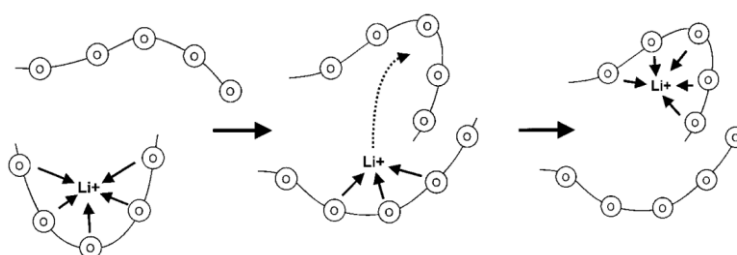


Figure I- 23 : Mécanisme de diffusion assistée par les oxygènes des ions lithium dans le PEO¹⁶³.

La conduction est fortement affectée par les températures de transition vitreuse (T_g) et de fusion (T_f) du polymère et il a été reconnu que le déplacement s'effectue principalement dans la phase amorphe, car il est très limité dans la phase cristalline. La conductivité dépend donc fortement des températures de transition et de la proportion de cette phase. Celle-ci peut être contrôlée par la longueur des chaînes, l'ajout d'un copolymère ou l'ajout d'additifs plastifiants. Devaux *et al.*¹⁶⁴ ont, par exemple, étudié l'effet de la longueur de chaîne sur un système PEO/LiTFSI avec un ratio EO/Li constant (Figure

I- 24). Ils ont observé que plus la chaîne polymérique est longue, plus la température de fusion augmente, ce qui diminue fortement la conductivité ionique à température ambiante, mais améliore les propriétés mécaniques.

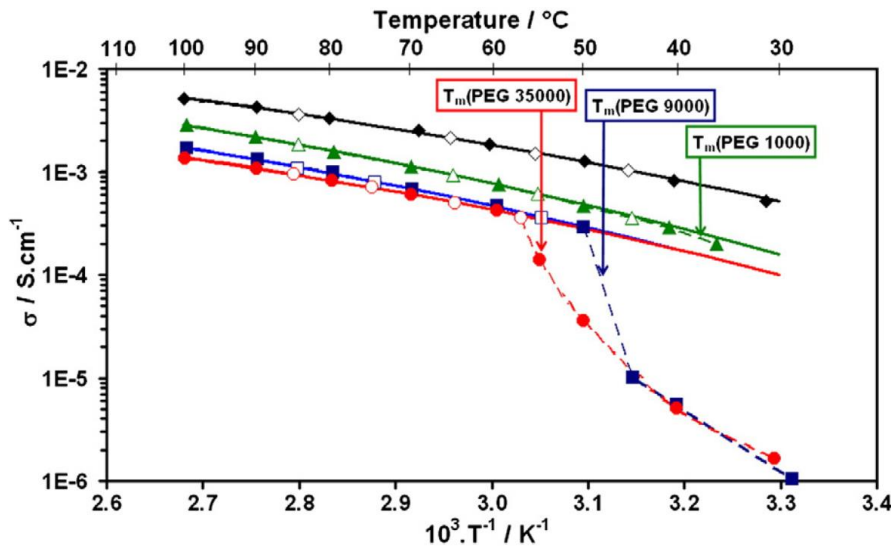


Figure I- 24 : Conductivité ionique de complexes PEO/LiTFSI (EO : Li = 25) en fonction de la température. Les masses molaires des PEO sont : 200 g.mol⁻¹ (◇), 1000 g.mol⁻¹ (Δ), 9000 g.mol⁻¹ (□), 35000 g.mol⁻¹ (○)¹⁶⁴.

Malgré de nombreuses études sur ces électrolytes¹⁶⁵⁻¹⁶⁸, les conductivités ioniques restent faibles, comprises entre 10⁻⁷ et 10⁻⁴ S.cm⁻¹ à 25°C^{2,169}, et le nombre de transport du lithium est inférieur à 0,3. L'utilisation de cette technologie est donc finalement limitée à des systèmes spécifiques (batteries stationnaires, voitures électriques, etc.) pouvant fonctionner à 60 ou 80°C¹⁷⁰, soit au-dessus de la température de fusion du polymère. Afin de profiter des avantages de ces électrolytes polymères, plusieurs stratégies sont possibles :

- Travailler sur la morphologie du polymère
- Fixer les ions sur le polymère, pour augmenter le transport du lithium
- Confiner un solvant dans la matrice

Cette dernière stratégie permet de formuler les électrolytes polymères gélifiés, qui ont été développés dans ce travail.

III-3.b) Les électrolytes polymères gélifiés (GPE)

Les électrolytes polymères gélifiés sont obtenus en plastifiant le polymère par une solution électrolytique aprotique, conductrice des ions Li⁺. L'utilisation d'autres polymères que le PEO, pas nécessairement conducteurs ioniques, a donc été possible. Les conductivités ioniques obtenues sont beaucoup plus élevées que les polymères secs grâce à la conduction au sein du liquide et à l'effet plastifiant de ce dernier, qui diminue la portion de phase cristalline et augmente la mobilité. Ces électrolytes atteignent des conductivités proches des mélanges liquides (solvant et sel), entre 10⁻⁴ et 10⁻² S.cm⁻¹ à température ambiante. Ils allient donc les avantages de tenue mécanique des polymères

et une conductivité ionique proche des liquides. Il existe une grande variété de combinaisons possibles pour réaliser un GPE. Par la suite, nous allons parler des GPE les plus étudiés, contenant des électrolytes à base de composés carbonate, puis des GPE contenant des liquides ioniques.

GPE contenant des solvants carbonate

Les premières membranes reportées contiennent un électrolyte à base de composés carbonate (soit les électrolytes liquides usuels III-2.b), p. 41). Les gels sont obtenus par gonflement de la matrice par les solvants ou par polymérisation en présence de la solution liquide. Dans les deux cas, les composants doivent être compatibles, sans séparation de phase, et la porosité finale de la matrice doit être adaptée aux propriétés du liquide (viscosité, taille des molécules, etc.) pour assurer une bonne interpénétration.

Une large gamme de polymères hôtes a été étudiée (Tableau I- 10) comme le PEO¹⁷¹, le poly(fluorure de vinylidène) (PVdF), le poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoro propylène) (PVdF-co-HFP)¹⁷², le poly(acrylonitrile) (PAN) ou encore le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA)¹⁷³, sans parler des copolymères qui ne seront pas discutés ici.

Matrice polymère	Unité Monomérique	Tg /°C	Tf /°C	ϵ (1kHz) ¹⁴⁹	Remarques
poly(oxyde d'éthylène), PEO	$[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n$	64	65	10-15	PEO solvate les Li ⁺
poly(oxyde de propylène), PPO	$[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_n$	60	amorphe	2,2	PPO solvate les Li ⁺
Poly(acrylonitrile), PAN	$[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})]_n$	125	317	5,5	CN participe à solvation des Li ⁺
Poly(méthacrylate de méthyle), PMMA	$[(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3))]_n$	105-120	/	3,0	CO ₂ participe à solvation des Li ⁺
Poly(fluorure de vinylidène)-co-HFP, PVdF-HFP	$[\text{CH}_2\text{CF}_2]_n$ - $[\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_m$	90	135	7,9-10	Ne participe pas à solvation

Tableau I- 10 : Principaux polymères utilisés dans les GPE (adapté de ¹²³).

Parmi les différents polymères hôtes cités ci-dessus, le PAN et le PVdF-HFP sont les matrices les plus étudiées car elles permettent d'obtenir un bon compromis entre conductivité ionique et tenue mécanique¹⁶⁸. Comme les polymères ne sont pas réticulés, les interactions principales sont les liaisons de Van der Waals et hydrogène. Le problème récurrent de ces gels « physiques » est donc la tenue mécanique à cause de la proportion importante de liquide présent, habituellement comprise entre 50 et 80% en masse. Les propriétés mécaniques peuvent être améliorées en réticulant les chaînes par

effet thermique¹⁷⁴ ou sous irradiation UV¹⁷⁵. Une autre méthode est d'incorporer des nano-particules inorganiques¹⁶⁹. Cependant, l'amélioration des propriétés mécaniques se traduit souvent par une perte en conductivité ionique. Le bon compromis doit donc être trouvé selon l'application visée.

La deuxième limite importante est la faible tenue en température des solvants carbonate avec une évaporation à partir de 50 - 60°C et le risque d'inflammabilité qu'ils confèrent aux membranes. De ce fait, une nouvelle approche pour l'amélioration des GPE est l'introduction des liquides ioniques, très stables en température.

GPE contenant des liquides ioniques

L'ajout de liquides ioniques dans les électrolytes polymères permet de combiner les avantages de sécurité de ces liquides et de la structure « quasi-solide » des GPE. Ces matériaux sont testés seulement depuis une dizaine d'années. Comme pour les GPE contenant des solvants de type carbonate, les matrices « hôtes » les plus étudiées sont à base de PVdF et de PEO. Ces gels « physiques » sont mis en forme par mélange dans un solvant avant qu'il soit évaporé. L'étude, par exemple, de Shin *et al.*¹⁷⁶ a montré que l'électrolyte à base de PEO, Pyr₁₃TFSI et LiTFSI donne des résultats très prometteurs en termes de conductivité ionique et de cyclage dans un empilement V₂O₅/Li à 60°C. Les membranes à base de P(VdF-HFP)/alkylpyrrolidiniumTFSI/LiTFSI étudiées entre autre par l'équipe de Scrosati¹⁷⁷⁻¹⁷⁹ ont montré des conductivités entre 0,2-0,94 mS.cm⁻¹ à 25°C ainsi que d'excellentes propriétés de tenue thermique, jusqu'à 350°C. L'ajout du PMMA au PVdF a montré des effets bénéfiques sur les performances électrochimiques : le PMMA augmente la taille des pores du PVdF et la quantité d'électrolyte retenue dans la membrane. De plus, le PMMA diminue la proportion de la phase cristalline, ce qui augmente d'autant la conductivité ionique¹⁸⁰⁻¹⁸².

Une liste (non exhaustive) de membranes étudiées est reportée dans le Tableau I- 11.

Le choix du liquide ionique est aussi important pour contrôler les propriétés électrochimiques:

- L'augmentation de la taille des chaînes alkyles des cations pyrrolidinium diminue la conductivité, mais améliore la fenêtre de stabilité électrochimique¹⁸³
- L'ajout d'une fonction éther (Pyr_{12o1}) est bénéfique pour la conductivité ionique par rapport à Pyr₁₄¹⁸⁴, mais diminue la stabilité en potentiel
- Le choix de l'anion ne joue pas sur la conductivité ionique, mais peut impacter la stabilité électrochimique

Refs	Année	Polymère hôte (% wt)	Solution binaire (C LiX)	$\sigma / S.cm^{-1}$ (T)	T Li ⁺ (méthode*)	Stabilité / V vs Li ⁺ /Li (vitesse scan)	Pile testée
C.Sirisopanaporn ¹⁷⁷	2003	P(VdF-HFP) 30%wt	Pyr ₂₄ TFSI LiTFSI (0,2M)	$3,7.10^{-4}$ (25°C)	N.C.	4,2	/
J. H. Shin ¹⁸⁵	2005	PEO	PYR ₁₄ TFSI LiTFSI	2.10^{-4} (20°C)	N.C.	6,3 (10mV.s ⁻¹)	Li/V ₂ O ₅
J. H. Shin ¹⁸⁶	2006	PEO	PYR ₁₃ TFSI LiTFSI	6.10^{-4} (40°C)	N.C.	N.C.	Li/LiFePO ₄
J.Jiang	2006	PMMA 50%	BMIPF ₆ LiPF ₆	$2,0.10^{-4}$	N.C.	N.C.	/
J.W. Choi ¹⁸³	2007	PEO (Mw = 2kBMITFSI g/mol)	LiTFSI	$3,2.10^{-4}$ (25°C)	N.C.	N.C.	Li/LiFePO ₄
H. Ye ¹⁸⁷	2007	P(VdF-HFP) 30%wt	Pyr ₁₃ TFSI LiTFSI (1M)	$2,5.10^{-5}$ (20°C)	0,034 (RMN)	5,8 (1mV.s ⁻¹)	Li/O ₂
G.T. Kim ¹⁸⁸	2007	PEO	Pyr ₁₃ LiTFSI LiTFSI	$1,4.10^{-4}$ (20°C)	N.C.	N.C.	/
G.T. Kim ¹⁸⁸	2007	PEO	Pyr ₁₄ LiTFSI LiTFSI	$1,1.10^{-4}$ (20°C)	N.C.	N.C.	Li/LiFePO ₄
J.K. Kim ¹⁸⁹	2008	P(VdF-HFP) 30%wt	BMITFSI LiTFSI	$2,3.10^{-3}$ (25°C)	N.C.	N.C.	Li/LiFePO ₄
Fernicola ¹⁷⁸	2009	P(VdF-HFP) 20%wt	PIP ₂₄ TFSI LiTFSI	3.10^{-4} (25°C)	0,11 (RMN)	4,5	/
S. Ferrari ¹⁴⁴	2010	P(VdF-HFP) 30%wt	Pyr ₁₂₀₁ TFSI LiTFSI	$1,7.10^{-4}$ (20°C)	0,06 (CA)	3,8 (10mV.s ⁻¹)	Li/LiFePO ₄
A. Yongxin ¹⁴⁹	2012	PEO	Pip ₁₃ TFSI LiTFSI	$2,1.10^{-4}$ (20°C)	N.C.	N.C.	Li/LiFePO ₄
M. Joost ¹⁹⁰	2012	PEO	Pyr ₁₄ TFSI LiTFSI	$3,4.10^{-4}$ (20°C)	0.007 (RMN)	N.C.	Li/LiFePO ₄
L. Libo ¹⁹¹	2013	P(VdF-HFP) 33%	Pyr ₁₄ TFSI LiTFSI	$3,5.10^{-4}$	0,8 (CA)	4,8 (10mV.s ⁻¹)	Li/LiFePO ₄
Pitawala ¹⁹²	2014	P(VdF-HFP) 30%wt	Pyr ₂₄ TFSI LiTFSI (0,2M)	$5,0.10^{-4}$ (27°C)	N.C.	4,2	/
P. Yang ¹⁹³	2014	P(VdF-HFP) 30%wt	Pyr ₁₃ TFSI LiTFSI	$4,3.10^{-3}$ (20°C)	0,57 (CA)	3,7 (0,5mV.s ⁻¹)	Li/LiFePO ₄
Zhai ¹⁸¹	2014	40%P(VdF- HFP) /60%PMMA 30%wt	BMIBF ₄ LiClO ₄	$1,4.10^{-3}$	N.C.	4,5 (0,2mV.s ⁻¹)	Li/LiFePO ₄

Tableau I- 11 : Exemples d'électrolytes à base de polymères non réticulés et de liquides ioniques (*le nombre de transport du Li⁺ a été mesuré par RMN ou par chronoampérométrie (CA)).

Les membranes avec les meilleures performances ont pu être cyclées pendant plusieurs centaines de cycles avec une perte de capacité inférieure à 10 % (Figure I- 25).

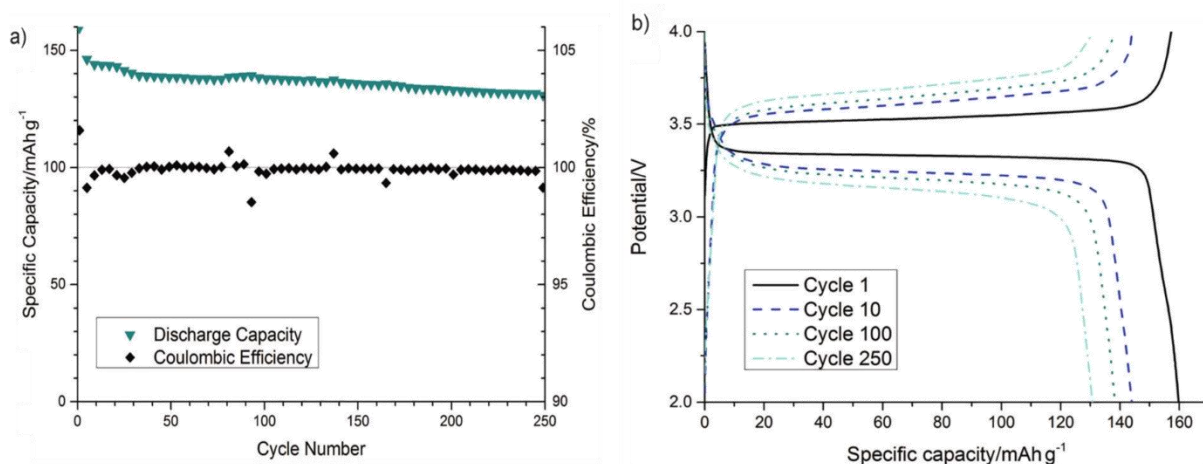


Figure I- 25 : cyclage d'un accumulateur LiFePO4/électrolyte PEO-PYR₁₄TFSI-LiTFSI/Li a) capacité de cyclage à C/10 à 40°C et b) Profil voltamétrique de cycles choisis¹⁴⁹.

L'optimisation mécanique des GPE peut être réalisée en réticulant la matrice polymère. Dans ce cas, le gel est maintenu par des liaisons covalentes : ce sont des gels « chimiques ». La réticulation permet une meilleure tenue mécanique et une meilleure rétention des liquides, jusqu'à 80 % en masse, ce qui augmente les conductivités ioniques, jusqu'à 10^{-3} S.cm⁻¹. Ainsi, il a été observé que les stabilités électrochimique et thermique ont été améliorées. Le réseau peut être réticulé soit par copolymérisation avec un agent réticulant (molécule di- ou tri-fonctionnelle) soit par création de liaisons entre les chaînes (pour le PEO réticulé). La réticulation est souvent réalisée par un mécanisme radicalaire, qui est facilement contrôlé par la quantité d'initiateur, la température ou la dose d'insolation appliquée. Les fonctions acrylate, méthacrylate et uréthane sont les plus utilisées, grâce à leur vitesse de conversion très élevée et le taux de conversion élevé (Tableau I- 12). Il s'agit, en général, de polymères à base de PEO mono ou di-fonctionnalisés, comme les exemples avec des fonctions méthacrylate illustrés (Figure I- 26).

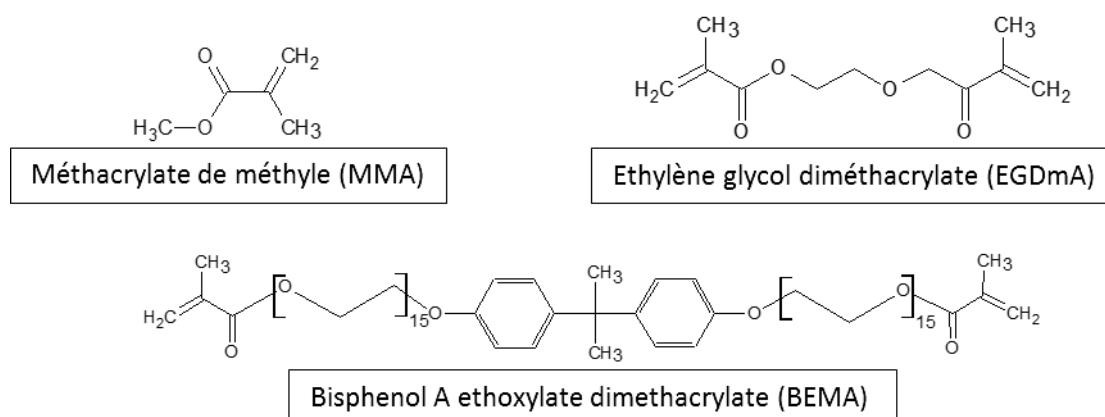


Figure I- 26 : Exemples de monomères mono ou di-méthacrylate utilisés dans la synthèse de gels réticulés.

Plus récemment, des études sur des molécules naturelles (cellulose, glucose) réticulées ont aussi été reportées^{194,195}. La stabilité thermique de tous ces électrolytes peut atteindre 300-350°C, ce qui les rend compatibles avec les applications visées.

Refs	Année	Polymère hôte (% en masse- réticulation)	Solution binaire (C LiX)	$\sigma / S.cm^{-1}$ (T)	T Li+	Stabilité / V vs Li ⁺ /Li (vitesse scan)	Pile testée
Nakagawa ¹⁹⁶	2003	PEGDA (15%wt – UV)	EMIBF ₄ -LiBF ₄	1,2.10 ⁻⁴	N.C.	5,3 (5 mV.s ⁻¹)	Li _{1/3} Ti _{5/3} O/ LiCoO ₂
D.M. Tigelaar ¹⁹⁷	2007	PEO + Réticulant triazines (Δ)	PYR ₁₃ TFSI	7,6.10 ⁻⁴	N.C.	N.C.	N.C.
E.S. Sterner ¹⁹⁸	2009	PMMA +AIBN (25%wt – UV)	EMITFSI	5,0.10 ⁻³	N.C.	N.C.	N.C.
B. Rupp ¹⁹⁹	2008	PEO +benzophenone (UV)	PYR ₁₄ TFSI LiTFSI (1,5M)	1,6.10 ⁻⁴	N.C.	N.C.	N.C.
J. Rymarczyk ²⁰⁰	2008	poly(uréthane) (46%wt- Δ)	PYR ₁₄ TFSI LiTFSI	1,0.10 ⁻⁴	N.C.	N.C.	N.C.
I. Stepniak ²⁰¹	2009	poly(dianol diacrylate) (20%wt – UV)	EMIBF ₄	2,9.10 ⁻²	N.C.	5,4 (10 mV.s ⁻¹)	N.C.
G.T. Kim ²⁰²	2010	PEO + benzophenone (77%wt- UV)	PYR ₁₄ TFSI LiTFSI	3,3.10 ⁻⁴ (20°C)	N.C.	5,0 (0,5 mV.s ⁻¹)	Li/LiFePO ₄
C. Gerbaldi ²⁰³	2010	BEMA +Darocur (27%wt – UV)	EMIPFSI LiTFSI	5,0.10 ⁻⁴	N.C.	5,5 (0,1 mV.s ⁻¹)	Li/LiFePO ₄
D. Sotta ²⁰⁴	2010	Diglycidylether+ Polyetherdiamine (Δ)	BMITFSI LiTFSI	5,5.10 ⁻⁵ (20°C)	N.C.	N.C.	N.C.
M. Wetjen ²⁰⁵	2014	PEO + benzophenone (U.V.)	Pyr ₁₄ TFSI LiTFSI	1,1.10 ⁻⁴ (20°C)	N.C.	5,0 (0,5 mV.s ⁻¹)	Li/LiFePO ₄

Tableau I- 12 : Electrolytes à base de polymères réticulés et de liquides ioniques.

Malgré le grand nombre de publications étudiant les propriétés des systèmes ternaires liquide ionique/ sel de lithium/ polymère comme électrolyte, peu d'entre elles montrent des empilements complets en accumulateur^{202,203} car les performances restent limitées à température ambiante.

En conclusion, les GPE à base de liquide ionique permettent d'éviter les problèmes de sécurité liés aux électrolytes liquides et, en dépit des limitations en conductivité, de bons résultats sont obtenus dans des accumulateurs. Cependant, la nature organique de la matrice ne permet pas de garantir les propriétés mécaniques sur une large gamme de température à cause de la dégradation du polymère.

Pour obtenir une matrice dont les propriétés mécaniques et thermiques sont encore meilleures, il faut idéalement remplacer le polymère organique par un autre réseau, inorganique.

III-3.c) Les gels hybrides matrice inorganique/liquides ioniques

Les gels « hybrides », contenant une matrice inorganique et une phase liquide organique sont peu étudiés actuellement. Dans l'état de l'art, ces matériaux sont principalement à base de silice (SiO_2) ou de zirconium (ZrO_2). Par analogie avec les GPE organiques, il existe deux familles de gels à base de silice : les gels physiques formés par des interactions faibles entre des nano-billes de silice et les gels chimiques synthétisés in-situ par un mécanisme de polymérisation sol-gel.

Dans le cas de particules de silices dispersées dans le liquide ionique, la gélification est due aux interactions de Van der Waals et hydrogène. Si le diamètre des particules est suffisamment faible (environ 7-10 nm), une faible quantité de silice (30% en masse) est nécessaire pour gélifier l'électrolyte. En effet, comme le liquide ionique masque les interactions électrostatiques de répulsion entre les particules, celles-ci s'agglomèrent facilement par des interactions faibles²⁰⁶⁻²⁰⁹. Les nano-billes de silice sont cependant majoritairement utilisées dans des électrolytes contenant aussi une matrice polymère organique, où la silice est utilisée comme additif²¹⁰. Les billes modifient les interactions présentes, ce qui modifie la conductivité ionique et les propriétés thermiques et mécaniques. Unemoto *et al.*²⁰⁷ ont par exemple réalisé des membranes de polyacrylonitrile sulfide renforcé avec des nanoparticules de silice, ce qui a augmenté la température de dégradation, qui augmente de 50 à 100°C par rapport à la dégradation de la membrane sans nano-billes.

Actuellement, beaucoup d'équipes cherchent à copolymériser des précurseurs organiques et organométalliques²¹¹⁻²¹³. Les problèmes rencontrés sont souvent liés aux procédés chimiques de fabrication qui restent compliqués (en plusieurs étapes) et à l'homogénéité de la matrice qui est difficile à contrôler. A titre d'exemple, Vioux *et al.*²¹² ont copolymérisé du poly(méthacrylate de méthyle) modifié avec des groupements de silicone hydrolysables $\text{Si}(\text{OME})_3$ et de tétraéthyl orthosilicate (TEOS) en présence de BMITFSI. Le gel montre une conductivité ionique élevée de l'ordre de $1.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C, mais il ne contient pas de sel de lithium.

La synthèse de gels hybrides « chimiques », comportant un réseau solide inorganique, a été réalisée par sol-gel non hydrolytique. La synthèse sol-gel non hydrolytique (NHSG) est une méthode de chimie douce qui permet de polymériser des précurseurs inorganiques sans ajout d'eau. Contrairement à la polymérisation sol-gel classique, le NHSG ne passe pas par une étape d'hydrolyse avant la condensation. La polymérisation est ainsi amorcée par un autre donneur d'oxygène que l'eau. Les précurseurs de silice principalement utilisés sont le TEOS et le TMOS. Afin d'ajouter des groupements « pendants » méthyle, certains auteurs ajoutent le MTMS dans la préparation initiale. Ceci permet

d'augmenter la porosité, de rendre la matrice plus hydrophobe et de jouer sur les affinités entre le liquide ionique et la matrice.

La revue écrite par Mutin et Vioux^{214,215} décrit les différents mécanismes possibles. Pour la synthèse de silice, les meilleurs résultats ont été obtenus avec des fonctions alkoxyde de silice en présence d'acide formique, réalisée pour la première fois par Sharp²¹⁶ en 1994. Ce dernier propose le mécanisme de réaction décrit ci-dessous, prenant l'exemple du TEOS comme précurseur (Figure I- 27).

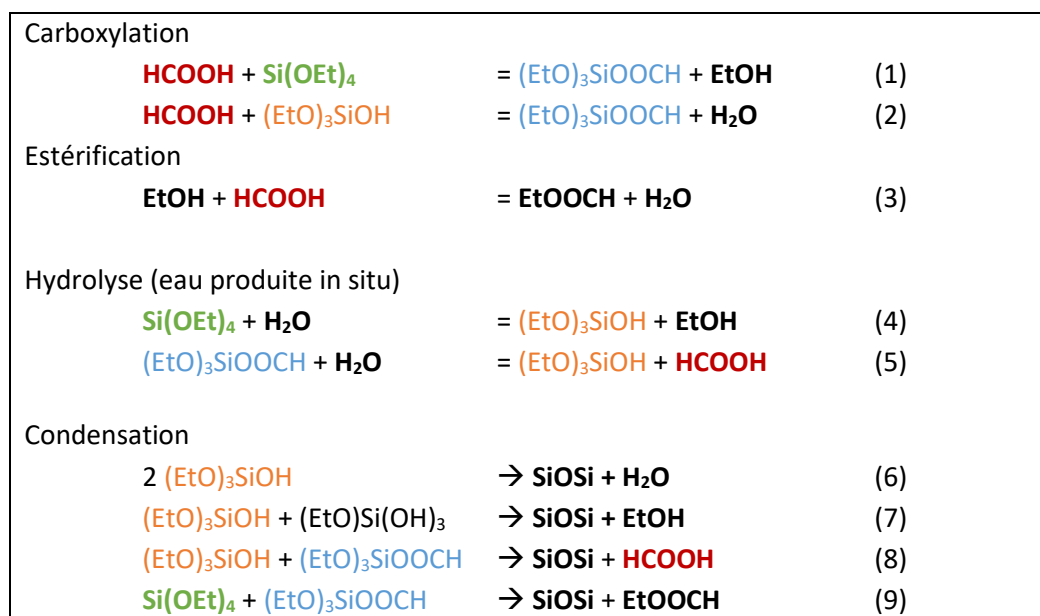


Figure I- 27 : Mécanisme de réaction sol-gel non hydrolytique pour des précurseurs de silice²¹⁶.

Le mécanisme montre que la formation d'éthanol après la première carboxylation (1) provoque une étape d'estérification (3) qui produit de l'eau : ce mécanisme n'est par conséquent pas rigoureusement « non hydrolytique ». L'eau produite entraîne ensuite des étapes de réaction sol-gel que l'on retrouve dans le sol-gel classique (2-4-7). Le rôle de l'acide formique est de catalyser la réaction à plusieurs étapes : la carboxylation, l'hydrolyse (catalysée en milieu acide) et la condensation. Selon la littérature, l'acide formique est le meilleur catalyseur et la gélification se réalise 2 à 3 fois plus rapidement que dans l'eau, à pH identique.

Ce protocole de synthèse d'une matrice de silice avec des liquides ioniques a été réalisé pour la première fois par Dai *et al*²¹⁷. Dans cette étude, l'auteur utilise les liquides ioniques pour synthétiser une matrice de silice à porosités interconnectées. Les liquides ioniques sont donc simplement des agents porogènes, éliminés à la fin de la synthèse, qui présentent plusieurs avantages :

- Leur faible pression de vapeur diminue les tensions de surface pendant le séchage qui peuvent engendrer les fissures.

- Certains auteurs affirment que les liquides ioniques jouent un rôle catalytique dans les réactions d'hydrolyse et de condensation des gels de silice²¹⁸. Cet effet catalytique, qui permet d'atteindre plus rapidement l'état final, dépend de la nature des ions. En effet, le pyrrolidinium est meilleur que l'imidazolium et BF_4^- meilleur que Cl^- .

Ces matériaux ont une très bonne stabilité thermique, entre 360 et 400°C, une très bonne conductivité ionique et des propriétés mécaniques remarquables (module d'Young allant jusqu'à 63 MPa²¹⁹) (Tableau I- 13). Cependant, très peu de publications²²⁰ font l'état d'un test de l'électrolyte dans une pile bouton, la majorité des autres auteurs s'est focalisée sur les propriétés intrinsèques de la membrane. Les principaux désavantages de ces électrolytes sont d'une part le vieillissement (élimination des sous-produits) qui entraîne un rétrécissement de la matrice, d'autre part la production d'eau lors de la synthèse, qui doit être complètement éliminée avant utilisation avec le lithium.

Refs	Année	Polymère hôte (% en masse- réticulation)	Solution binaire (C LiX)	σ en S.cm^{-1} (T)	T Li+	Stabilité / V vs Li+/Li (vitesse scan)	Pile testée
Dai 217	2000	TMOS	[EMI][FSI]	LI enlevé	N.C.	N.C.	N.C.
Néouze 221,222	2005	TMOS	[BMI][TFSI]	$2,5 \cdot 10^{-2}$ (192°C)	N.C.	N.C.	N.C.
		TMOS	[BPyr][TFSI]	$3,6 \cdot 10^{-2}$ (192°C)	N.C.	N.C.	N.C.
		TMOS	[BMI][BF ₄]	$1,2 \cdot 10^{-2}$ (192°C)	N.C.	N.C.	N.C.
Néouze 223	2006	50% TMOS+ 50% MTMS	[BMI][TFSI]	$2,2 \cdot 10^{-2}$ (190°C)	N.C.	N.C.	N.C.
Echelmeyer 224	2009	TEOS	[BMI][BF ₄]	$3 \cdot 10^{-3}$ (25°C)	N.C.	N.C.	N.C.
Wu F. 220	2011	TEOS	Pyr ₁₄ TFSI LiTf	$1,2 \cdot 10^{-3}$ (30°C)	Env. 1	5,15 (10 mV.s ⁻¹)	Li/LiFePO ₄
Ducros 225	2011	50%TMOS+ 50%MTMS	Pyr ₁₄ TFSI LiTFSI	$1 \cdot 10^{-3}$ (200°C)	N.C.	N.C.	N.C.
Horowitz 226	2012	TMOS	[EMI][TFSI]	$9,3 \cdot 10^{-3}$	N.C.	N.C.	N.C.

Tableau I- 13 : Electrolytes à base de silice et de liquides ioniques.

Au vu du nombre important de matériaux d'électrolytes, une stratégie adaptée aux applications visées doit donc être définie, celle-ci sera expliquée dans la partie suivante.

IV- Conclusion du Chapitre 1 et positionnement de l'étude

Les micro-accumulateurs au lithium ont aujourd'hui atteint une certaine maturité et sont désormais au niveau de pré-industrialisation, voire d'industrialisation, dans le but d'alimenter une grande variété d'objets de petite taille. Dans la miniaturisation continue des composants électroniques, ces objets nécessitent des performances d'alimentation (en termes de petite taille, de capacité, d'énergie et de puissance) de plus en plus exigeantes. Les micro-accumulateurs actuels, fabriqués sous forme de couches minces successives, sont limités par leur capacité, qui ne dépasse pas $200 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$. La voie d'amélioration la plus prometteuse est la fabrication de micro-accumulateurs tridimensionnels, dont le rapport capacité par unité de volume est fortement augmenté.

Dans ce chapitre, nous avons décrit les matériaux utilisés dans les micro-accumulateurs et leurs voies usuelles de dépôt sous vide (PVD et CVD). Des tentatives ont été reportées dans la littérature pour déposer les électrodes structurées avec ces méthodes. Cependant, l'intégration d'un système complet électrode/électrolyte/lithium n'a pu être réalisée par ces voies à cause de la non-conformité du dépôt de la couche intermédiaire d'électrolyte. Pour cela, nous nous sommes tournés vers les solutions proposées par les technologies d'accumulateurs conventionnels (Tableau I- 14).

En effet, le développement d'électrolytes « solides » est en plein essor dans les accumulateurs usuels pour répondre aux problèmes de sécurité engendrés par les électrolytes liquides. Ces matériaux sont à base d'une matrice organique ou inorganique dans laquelle sont mélangés des sels de lithium et éventuellement un solvant organique. Dans le cas des électrolytes polymères solides (SPE), le fonctionnement des systèmes n'est généralement envisageable qu'à des températures supérieures à 60°C . L'ajout d'un solvant permet cependant d'améliorer la conductivité des Li^+ . Les membranes gélifiées obtiennent la tenue mécanique des matrices solides et la conductivité ionique élevée des électrolytes liquides.

Dans ce travail de thèse, nous avons donc choisi de synthétiser un électrolyte gélifié pour l'intégrer à un micro-accumulateur. Comme le procédé de fabrication des micro-accumulateurs comporte des étapes sous vide, il ne sera pas possible d'utiliser des solvants « classiques » à base de carbonate, puisque ces derniers ont des pressions de vapeur trop élevées. La stratégie a donc été ici d'utiliser un liquide ionique, très stable thermiquement et électrochimiquement, comme solvant liquide des sels.

Toujours dans un souci de stabilité thermique et de synthèse en une étape sans solvant, la matrice solide sera composée d'un réseau réticulé in-situ. Deux types de matrice hôte seront étudiées :

- La première à base de silice réalisée par la voie sol-gel non hydrolytique car les propriétés thermiques et mécaniques de la silice sont plus intéressantes à celles d'une matrice organique

- La seconde à base d'un polymère organique photo-réliculable. Pour permettre une réticulation très bien contrôlée par l'exposition au rayonnement UV, sans l'ajout de solvants volatils.

L'électrolyte obtenu sera étudié pour être optimisé et adapté aux applications visées.

	<i>Accumulateurs conventionnels</i>			<i>Micro-accumulateurs</i>
<i>Nature</i>	Electrolyte liquide (p. 39)	Electrolyte polymère solide (SPE) (p.49)	Electrolyte gélifié (p.50)	Electrolyte solide inorganique (p.28)
<i>Etat</i>	Liquide	Solide	Solide gélifié	Solide
<i>Phase « hôte »</i>	Solvant organique non aqueux (carbonate ou liquide ionique)	Matrice polymère conductrice de Li ⁺ (PEO, PvdF-HPF)	Matrice polymère (PEO,PAN, PMMA, PvdF-HFP) + solvant organique (carbonate ou liquide ionique)	Réseau inorganique amorphe (Li _x PO _y N _z , LiSiPON) ou cristallin (LiSICON, perovskite, grenat)
<i>Apport Li⁺</i>	Sels de lithium	Sels de lithium	Sels de lithium	Modificateur de réseau (Sel dopant)
<i>Mécanisme de conduction</i>	Diffusion dans le liquide	Complexation Li ⁺ -O Déplacement par translation/sauts	Association de diffusion dans le liquide + déplacement par translation/sauts	Déplacement par sauts entre les sites vacants
<i>Conductivité ionique (25°C) /S.cm⁻¹</i>	10 ⁻² -10 ⁻³	10 ⁻³ -10 ⁻⁶	10 ⁻³ -10 ⁻⁴	10 ⁻⁴ -10 ⁻⁸
<i>Principaux avantages +</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Très bonne conductivité ionique - Géométrie des interfaces optimisées - Synthèse non coûteuse 	<ul style="list-style-type: none"> - Sécurité (absence de solvant) - Résistance mécanique - Synthèse non coûteuse 	<ul style="list-style-type: none"> - Sécurité (absence de fuites) - Bonne conductivité ionique - Résistance mécanique - Synthèse non coûteuse - Dépôt conforme 	<ul style="list-style-type: none"> - Sécurité (absence de solvant) - Résistance mécanique - Résistance thermique
<i>Principaux inconvénients -</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Problèmes de sécurité (inflammabilité, fuites) - Séparateur requis - Instabilité électrochimique - Instabilité thermique 	<ul style="list-style-type: none"> - Faible conductivité ionique - Instabilité électrochimique 	<ul style="list-style-type: none"> - Sécurité (inflammabilité) - Instabilité électrochimique 	<ul style="list-style-type: none"> - Faible conductivité ionique - Dépôt coûteux - Dépôt non conforme

Tableau I- 14 : Résumé des différents types d'électrolytes existants dans les accumulateurs au lithium.

Chapitre 2 : Propriétés fonctionnelles des électrolytes à base de liquide ionique

SOMMAIRE DU CHAPITRE 2

CHAPITRE 2 : PROPRIETES FONCTIONNELLES DES ELECTROLYTES A BASE DE LIQUIDE IONIQUE	63
I. ETUDE PRELIMINAIRE : EVALUATION DU TRANSPORT DANS LES LIQUIDES ET LES GELS.....	65
I-1. <i>Mesure de la conductivité ionique par spectroscopie d'impédance.....</i>	<i>65</i>
I-2. <i>Mesure du nombre de transfert du lithium</i>	<i>81</i>
II. ETUDE DU BINAIRE LIQUIDE IONIQUE/SEL DE LITHIUM	93
II-1. <i>Choix du liquide ionique</i>	<i>93</i>
II-2. <i>Solutions binaires liquide ionique / sel de lithium : influence de la concentration en sel.....</i>	<i>102</i>
II-3. <i>Conclusion sur l'étude du binaire liquide ionique/sel de lithium</i>	<i>122</i>
III. ETUDE D'UNE MATRICE INORGANIQUE DE CONFINEMENT	124
III-1. <i>Formulation des électrolytes ionogels.....</i>	<i>124</i>
III-2. <i>Dépôt en couches minces et suivi de la gélification.....</i>	<i>127</i>
III-3. <i>Extraction du liquide ionique des ionogels</i>	<i>138</i>
III-4. <i>Premiers tests électrochimiques des ionogels.....</i>	<i>142</i>
IV. CONCLUSION DU CHAPITRE 2.....	146

Le but de ce travail de thèse est de développer un électrolyte solide par voie chimique (sans effectuer de dépôt sous vide). Comme l'électrolyte doit avoir de bonnes propriétés de conduction ionique à température ambiante, nous avons choisi de travailler avec un électrolyte gélifié contenant un liquide ionique. Ces électrolytes gélifiés présentent donc deux particularités : leur état « gélifié », ni complètement solide, ni totalement liquide et la présence de liquide ionique comme solvant, qui a des propriétés caractéristiques.

Dans ce chapitre, la première partie sera consacrée à une étude préliminaire visant à définir les techniques de détermination de la conductivité ionique et de la mobilité du lithium pour un liquide et un gel. Une étude complète du système binaire liquide ionique/sel de lithium sera ensuite détaillée, décrivant ses caractérisations physicochimiques et électrochimiques. Enfin, une matrice solide à base de silice sera synthétisée pour confiner la solution binaire.

I- Etude préliminaire : évaluation du transport dans les liquides et les gels

Afin d'évaluer la validité des mesures du transport du lithium dans les électrolytes testés, plusieurs méthodes sont présentées. Les différentes techniques ont été décrites et testées avec des électrolytes de référence de différentes natures :

- Un électrolyte liquide à base de solvants carbonates, le LP100, composé d'un mélange de solvants (20% EC : 20% PC : 60% DMC (% en masse)) dans lequel 1 mol.L^{-1} de LiPF_6 est dissout.
- Un électrolyte liquide à base de liquide ionique, soit une solution binaire de $(1-x)\text{Pyr}_{13}\text{TFSI} : x \text{ LiTFSI}$ avec x le ratio molaire variable.
- Un électrolyte gélifié à base de liquide ionique, constitué de la solution binaire précédente et d'une matrice organique composée de Bisphenol A Ethoxylate diMethacrylate (BEMA) photo-réticulée de composition : 30% BEMA : 70% $[(1-x) \text{Pyr}_{13}\text{TFSI} : x \text{ LiTFSI}]$. A ce mélange de précurseurs, 3% en masse de photo-initiateur Darocur® est ajouté.

I-1. Mesure de la conductivité ionique par spectroscopie d'impédance

La caractéristique première d'un électrolyte est sa conductivité ionique, qui permet de quantifier sa capacité à transporter les ions. La conductivité ionique peut être mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique (voir Annexe 1). Afin de la déterminer, plusieurs géométries d'électrodes existent et sont détaillées dans cette partie.

I-1.a) Dispositifs de mesure d'électrodes symétriques « métal-électrolyte-métal »

Dans le cas d'un empilement « métal-électrolyte-métal » dans lequel le métal n'est pas un matériau électrochimiquement actif, les deux électrodes terminales sont dites bloquantes car elles ne sont pas le siège de réactions électrochimiques et les ions actifs sont bloqués à leur surface. Sur le spectre d'impédance d'un tel système, seul le comportement de l'électrolyte sera donc observé.

Pour mesurer la conductivité ionique, il existe différentes géométries de systèmes « métal-électrolyte-métal ». Dans la littérature, la mesure de conductivité d'un électrolyte est généralement réalisée grâce à des dispositifs commerciaux à géométrie plan/plan, mais des géométries à électrodes inter-digitées sont aussi possibles.

Les géométries « métal-électrolyte-métal » plan/plan

Un système à géométrie plan/plan est constitué de deux électrodes métalliques planes parallèles, de taille égale et symétriquement opposées par rapport à un plan central. Il est généralement utilisé dans la littérature pour mesurer la conductivité d'électrolytes liquides, solides ou gélifiés.

La résistance R mesurée par spectroscopie d'impédance peut être reliée à la conductivité ionique σ de la solution avec la valeur de la constante de cellule k (en cm^{-1}) :

$$\sigma = \frac{k}{R} \tag{II- 1}$$

Dans la configuration plan/plan, lorsque l'électrolyte est homogène, les lignes de courant induites peuvent être considérées comme uniformes et orthogonales aux interfaces. Des effets de bord peuvent néanmoins exister, mais ils sont considérés comme négligeables si la surface des électrodes est très supérieure à la distance entre les électrodes (Figure II- 1).

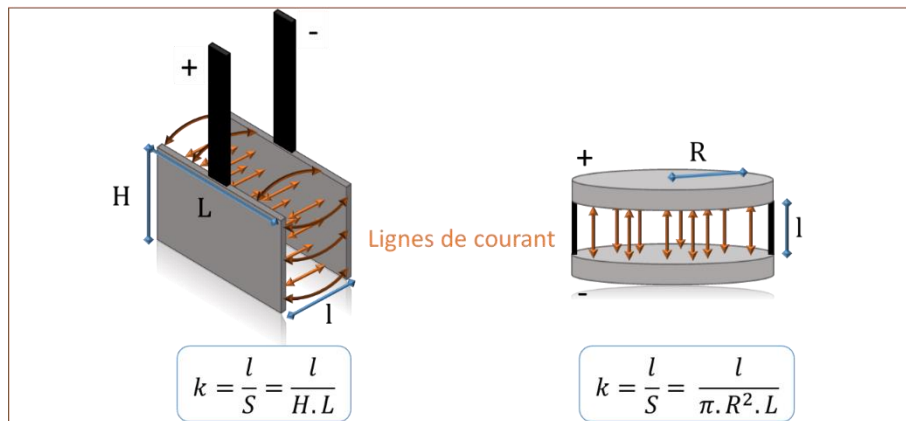


Figure II- 1 : Schématisation des lignes de courant pour deux cellules plan/plan de géométries différentes et leur constante de cellule k .

Dans cette configuration, la constante de cellule est ainsi égale au rapport de la distance entre les électrodes par leur surface géométrique.

Pour la mesure de conductivité des électrolytes liquides, des cellules conductimétriques commerciales sont utilisées. Ces dispositifs sont constitués de deux électrodes parallèles intégrées à un support isolant qui sont plongées dans la solution à mesurer. Les électrodes ont un espacement et une surface fixes.

Il existe une grande variété de cellules conductimétriques commerciales. Pour cette étude, les mesures ont été effectuées avec la cellule Bio-logic « HTCC-conductivity cell », constituée de deux électrodes de platine. Ces électrodes présentent l'avantage d'avoir un réservoir étanche (pour faire les mesures en atmosphère inerte en dehors de la boîte à gants) et petit, ce qui permet d'utiliser des petits volumes de liquide (0,5 mL) (Figure II- 2).

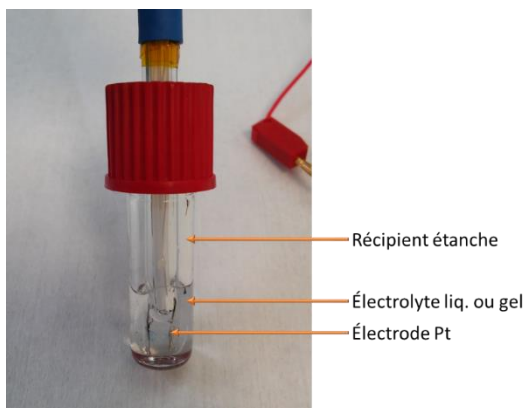


Figure II- 2 : Image d'une cellule Bio-logic « HTCC-conductivity cell ».

Dans le cas d'un électrolyte gélifié ou solide, c'est-à-dire une membrane avec une tenue mécanique, la mesure est réalisée avec une configuration « en sandwich », où ce dernier est déposé entre deux disques de métal. Les dispositifs commercialement disponibles ont des configurations de type Swagelok®, El-Cell® ou pile bouton (Figure II- 3). Dans ces configurations, le bon contact entre les couches est assuré par un ressort. Grâce aux pièces calibrées les constituants (ressort, séparateur, etc.), ces dispositifs permettent en théorie de réaliser des mesures reproductibles. Cependant, cette configuration ne permet pas de contrôler correctement plusieurs paramètres :

- Le bon contact aux interfaces, qui peut être biaisé par la présence de bulles, par la rugosité des électrodes ou par une pression appliquée trop faible.
- L'épaisseur entre les deux collecteurs, en particulier quand le gel est déformable, peut varier.
- La variation de la conductivité en fonction de la pression appliquée au gel.

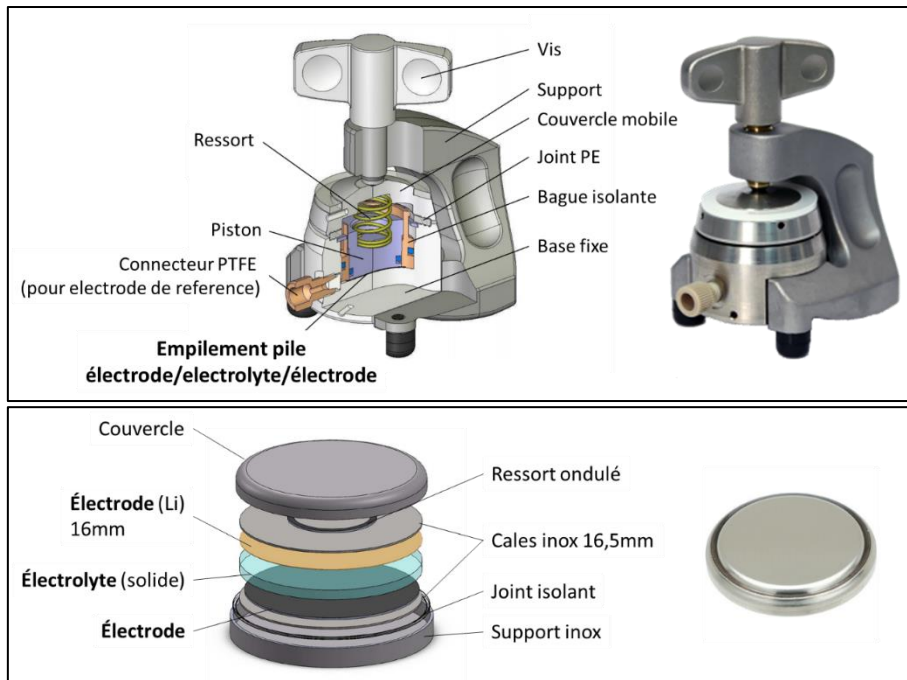


Figure II- 3 : Images et schémas d'un dispositif EI-Cell® ECC-Ref²²⁷ (haut) et d'une pile bouton 16mm (bas).

Les géométries « métal-électrolyte-métal » interdigitées

Les électrodes interdigitées sont aujourd'hui utilisées dans les capteurs miniaturisés²²⁸ (en microbiologie par exemple²²⁹) ou les transducteurs²³⁰, pour déterminer des variations de très faible courant. Il existe un large panel de géométries pouvant mesurer de très faibles variations de conductivité, souvent inférieures à $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$. Ces capteurs sont généralement composés de deux électrodes métalliques planes en forme de peignes interdigités déposés sur un substrat isolant (Figure II- 4) et sont communément appelées IDE (*InterDigitated planar Electrodes*). Les IDE ont une hauteur de ligne négligeable par rapport à la distance entre les lignes.

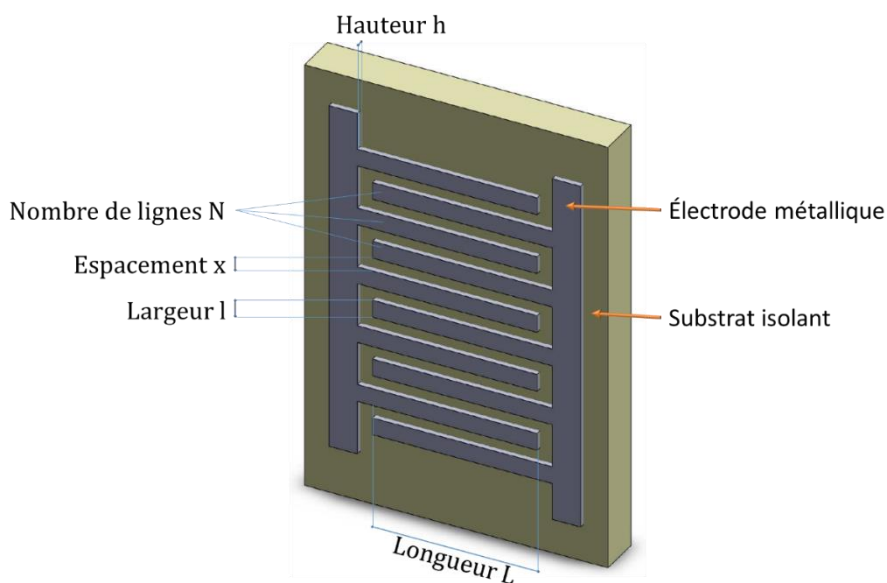


Figure II- 4 : Schéma 3D d'une configuration à électrodes interdigitées.

L'avantage de cette géométrie est la possibilité de mesurer la conductivité d'un électrolyte sans le compresser entre deux plaques de métal. De plus, ces microélectrodes sont faciles à réaliser²³¹, compactes et ont une très grande sensibilité. En effet, les IDE sont composés de plusieurs lignes, modélisées par des dipôles en série, chaque dipôle forme un mini-circuit avec une résistance R_d . La valeur de résistance obtenue est la somme de toutes les résistances mesurées par chaque dipôle, et permet des mesures précises avec une constante de cellule élevée. La modélisation des phénomènes réels est cependant complexe car elle dépend de la géométrie des électrodes et de leur espacement²³² (Figure II- 5). Olthuis *et al.*²³² expriment la constante de cellule à l'aide d'une intégrale elliptique complète de première espèce (lorsque $N > 2$) :

$$k_{Olthuis} = \frac{2}{L(N-1)} * \frac{f(x)}{f(\sqrt{1-x^2})} \quad (II- 2)$$

Avec $x = \cos\left(\frac{\pi}{2} * \frac{x}{(1+x)}\right)$ et $f(x) = \int_0^1 \frac{dt}{\sqrt{(1-t^2)(1-x^2t^2)}}$

Bien que cette constante de cellule soit utilisée dans plusieurs études²³²⁻²³⁵, une solution simplifiée a été proposée²³⁶ par résolution itérative de la loi de Poisson. La simulation propose une expression de la constante de cellule avec une pseudo-loi de puissance :

$$k_{ellipse} = \frac{2}{L(N-1)} * (l/x)^{1/3} \quad (II- 3)$$

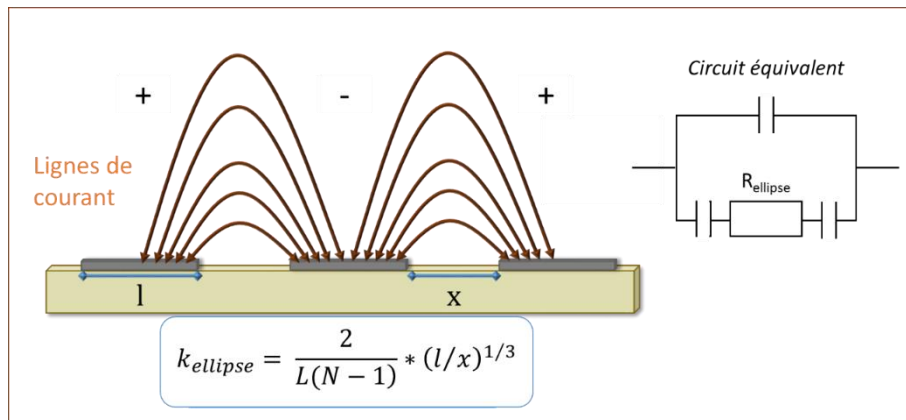


Figure II- 5 : Schématisation des lignes de courant pour une cellule à électrodes interdigitées et sa constante de cellule k (vue en coupe).

Cette simulation a été vérifiée en comparant les valeurs obtenues avec la méthode d'Olthuis. L'auteur trouve que l'erreur commise est inférieure à 1% dans le cas où le ratio l/x est compris entre 0,1 et 1 (Figure II- 6).

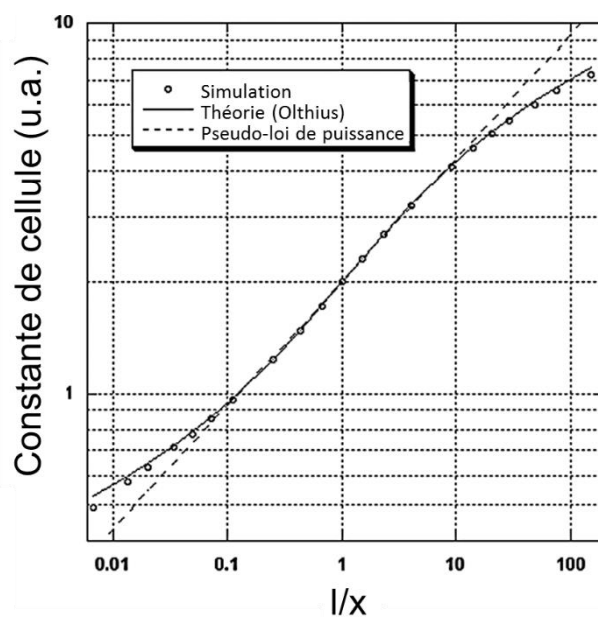


Figure II- 6 : Comparaison de la simulation itérative et de la résolution mathématique de la constante de cellule en fonction du ratio l/x (adapté de²³⁶).

Si les hypothèses sont vérifiées, c'est-à-dire que la longueur des lignes est très supérieure à l'éspacement et que l'épaisseur des électrodes est négligeable, cette équation permet de calculer facilement et de façon fiable la constante de cellule des IDE.

Au vu des différentes solutions commerciales disponibles sur le marché, qu'elle soit interdigitée ou non, une étude préliminaire a été réalisée pour déterminer quelle configuration est la plus adaptée à la mesure de conductivité des électrolytes gélifiés.

l-1.b) Mise au point des mesures de conductivité avec des cellules commerciales

Les avantages et inconvénients de ces dispositifs ne sont pas systématiquement analysés dans les études, ils sont présentés dans ce paragraphe.

Mesures de conductivité pour les solutions liquides

Pour les cellules plan-plan Biologic, la constante de cellule donnée par le constructeur est $k = 1,0 \text{ cm}^{-1} \pm 5 \%$. Les constantes des trois cellules bio-logic utilisées, appelées CELL-A, CELL-B et CELL-C ont été confirmées en mesurant la résistance de trois solutions étalon de chlorure de potassium KCl de conductivité connue. Chaque mesure a été réalisée 5 fois à une température contrôlée de $25,0 \pm 0,3^\circ\text{C}$ (Figure II- 7). L'erreur de la mesure de résistance a été estimée expérimentalement à $\pm 5 \%$, elle est due aux écarts de température, aux erreurs liées à la mesure d'impédance (résistance de contact, etc.) et au fit de la mesure.

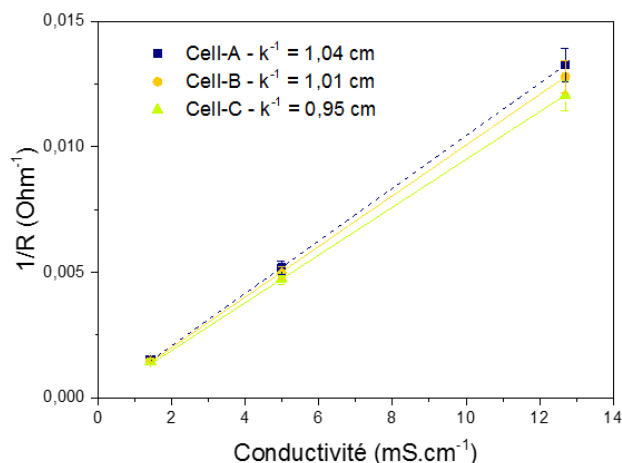


Figure II- 7 : Représentation de $1/R$ en fonction de la conductivité ionique des solutions étalon pour les cellules A, B et C. La pente de chaque courbe correspond à k^{-1} .

Les constantes k obtenues sont représentées dans le Tableau II- 1, elles seront utilisées dans la suite des calculs. Ces valeurs sont en accord avec les données du constructeur, cependant, avec le temps, ces valeurs peuvent varier, pour cela les cellules ont été étalonnées régulièrement.

	k/cm^{-1}	R^2
Cell-A	0,963	0,9999
Cell-B	0,997	0,9999
Cell-C	1,062	0,9998

Tableau II- 1 : Résumé des constantes des cellules bio-logic utilisées.

Mesures de conductivité pour les électrolytes gélifiés

Ce type de cellules Bio-logic peut être utilisé pour mesurer la conductivité ionique de gels dans le cas où la polymérisation est réalisée directement dans le réservoir de la cellule. Cependant, ces mesures avec polymérisation in-situ peuvent dégrader la surface des électrodes de platine et modifier la constante de cellule. Comme précisé plus haut, ce paramètre est donc vérifié régulièrement.

Les systèmes couramment utilisés dans la littérature pour mesurer des électrolytes gélifiés sont les configurations « sandwich » décrites ci-dessus. Les mesures réalisées dans un montage de type pile-bouton ou El-Cell ont donné des résultats peu reproductibles. Ceci peut être lié à plusieurs facteurs de fabrication, notamment l'effet de la compression du gel sur sa réponse physico-chimique. En effet, dans un dispositif de type El-Cell, la force appliquée par le ressort sur la partie supérieure de l'empilement est comprise entre 5,9 et 7,5 N.cm⁻² pour un échantillon d'épaisseur inférieure à 1 mm, selon le constructeur²²⁷. De même, l'électrolyte dans une pile bouton est soumis à une force qui peut être modifiée selon l'empilement de la pile bouton. En utilisant des cales en inox de 0,5 mm d'épaisseur et un ressort standard, la compression de ce dernier est comprise entre 0,1 mm et 0,7 mm, ce qui induit une force du ressort qui varie entre 15 et 55 N.cm⁻² environ (Figure II- 8). Or, la compression de

la membrane gélifiée doit être parfaitement contrôlée et connue afin de mesurer sa conductivité ionique réelle.

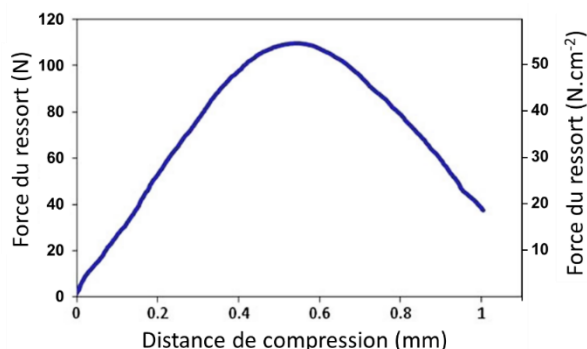


Figure II- 8 : Force du ressort d'une pile bouton en fonction de sa compression (adapté de ²³⁷).

Pour cette raison, des cellules IDEX 115L commercialisées par Netzsch (voir Figure II- 9) ayant une géométrie interdigitée ont été testées. La solution précurseur liquide a été déposée sur une telle cellule avant d'être polymérisée. L'avantage principal de cette géométrie est la possibilité de mesurer la conductivité d'un électrolyte sans le compresser tout en assurant un bon contact avec les électrodes.

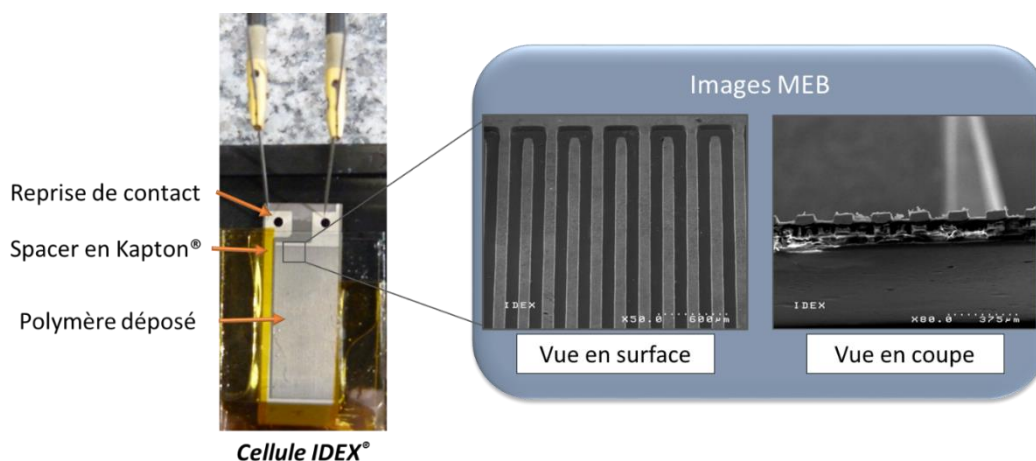


Figure II- 9 : Image d'une cellule IDEX® et agrandissements des lignes interdigitées observées au MEB.

Le deuxième avantage de ce dispositif est la possibilité de mesurer la conductivité pendant la polymérisation du gel, en déposant préalablement la solution précurseur liquide sur le capteur. Ceci permet d'observer l'augmentation de la résistance pendant la réaction jusqu'à stabilisation, ce qui sera décrit plus loin.

Ce capteur a une constante de cellule de $0,0125 \text{ cm}^{-1}$ selon le constructeur, ce qui est satisfaisant pour avoir des valeurs de conductivité fiables inférieures à $6.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ (ce qui correspond à une résistance de 2Ω). Cette valeur a été vérifiée avec des solutions étalons déposées sur le capteur : la constante de cellule obtenue expérimentalement est de $0,01232 \pm 3\% \text{ cm}^{-1}$. Cependant, ces mesures sont valables seulement si le liquide est déposé en excès sur la cellule, puisqu'un film de solution doit recouvrir

intégralement les lignes d'électrode. Selon le constructeur, l'épaisseur d'électrolyte sur les lignes doit être d'au moins 80 μm .

Afin de mieux comprendre et modéliser l'effet de la géométrie de la cellule (comme par exemple l'épaisseur de l'électrolyte déposé, le nombre de lignes, l'espacement entre les lignes, etc.) et ainsi de s'assurer de la pertinence des mesures, des cellules interdigitées ont été mises au point au laboratoire.

I-1.c) Réalisation de cellules interdigitées

Design des cellules

La géométrie des cellules interdigitées réalisées au laboratoire est similaire à celle des cellules IDEX®. Une cellule est composée de N lignes interdigitées de métal espacées d'une distance x et reliées à deux collecteurs de courant (Figure II- 4).

La surface active est définie comme étant la surface latérale des lignes d'électrodes, calculée géométriquement :

$$S = (N - 1) \cdot h \cdot L \quad (II- 4)$$

L'objectif de cette étude est d'évaluer l'influence de la longueur des lignes L , du nombre de lignes N et de la distance entre les lignes x pour ce type de configuration interdigitée. Pour cela, un module constitué de quinze cellules au total a été conçu. Il est composé de trois lignes comportant cinq cellules chacune, qui permettent de faire varier un seul paramètre à la fois :

- Ligne 1, L1 : variation de la géométrie (nombre de lignes et longueur des lignes) en gardant la surface active (S) et la distance interlignes (x) constantes
- Ligne 2, L2 : variation de l'espacement entre les lignes (x) avec $25 \mu\text{m} \leq x \leq 150 \mu\text{m}$
- Ligne 3, L3 : variation de la surface active (S) en modifiant la géométrie (nombre de lignes et longueur des lignes) avec $0,004 \text{ cm}^2 \leq S \leq 0,044 \text{ cm}^2$

Le design de ces cellules est illustré sur la Figure II- 10 (vue de dessus).

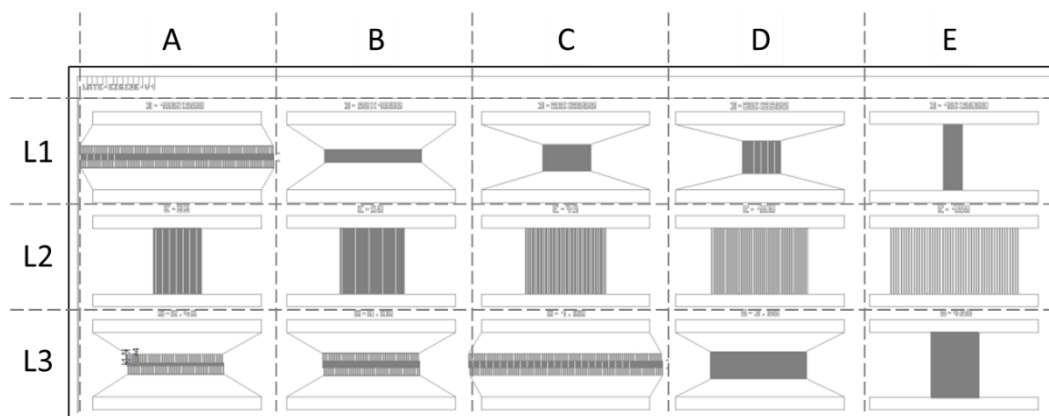


Figure II- 10 : Image d'un module constitué de 15 cellules interdigitées séparées en trois lignes et cinq colonnes.

Le récapitulatif des paramètres des cellules d'un module est présenté dans le Tableau II- 2. Chaque cellule a une largeur de ligne l de $50 \mu\text{m}$ et une hauteur théorique h de $18 \mu\text{m}$. Certains motifs ont une longueur de ligne faible, comme par exemple L3-A, B et C. Dans ce cas, afin d'éviter des interactions électriques entre les collecteurs de courant latéraux, les lignes de reprise de contact ont été allongées pour permettre d'écarter les collecteurs de courant.

Paramètres	Ligne	Colonnes				
		A	B	C	D	E
Nombre de lignes N	L1	200	100	50	40	20
	L2	50	50	50	50	50
	L3	100	100	200	100	50
Espacement $x / \mu\text{m}$	L1	25	25	25	25	25
	L2	25	50	75	100	150
	L3	25	25	25	25	25
Longueur ligne L / cm	L1	0,05	0,1	0,2	0,25	0,5
	L2	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	L3	0,025	0,05	0,05	0,2	0,5
Surface active S / cm^2	L1	0,018	0,018	0,018	0,018	0,017
	L2	0,044	0,044	0,044	0,044	0,044
	L3	0,004	0,009	0,018	0,036	0,044

Tableau II- 2 : Paramètres théoriques des cellules interdigitées d'un module.

Réalisation des cellules

La réalisation de ces cellules a été effectuée par dépôt de cuivre sur un substrat isolant. Les lignes en cuivre de $18 \mu\text{m}$ de hauteur peuvent être obtenues soit par une approche *top down*, c'est-à-dire de gravure sélective des motifs, soit par croissance sélective du métal à l'aide d'un masque (*bottom-up*).

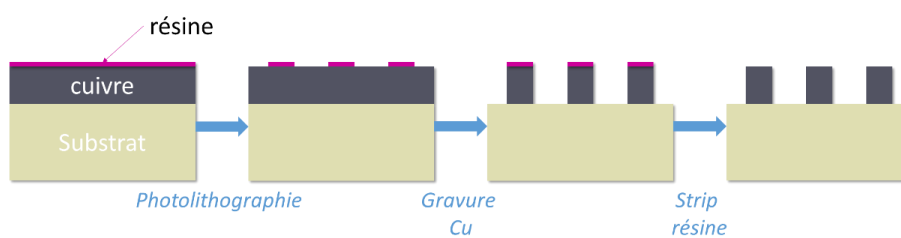
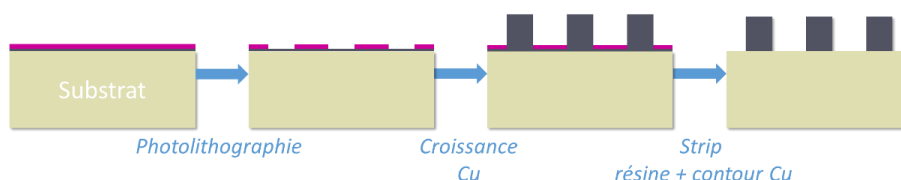
Méthode 1 : Gravure**Méthode 2 : Croissance**

Figure II- 11 : Schéma représentant les deux méthodes simplifiées de réalisation d'électrodes de cuivre interdigitées.

La première approche est réalisée en gravant une couche de cuivre sur un substrat de Kapton®, avec une solution de perchlorure de fer (FeCl_3) diluée de concentration massique égale à 20 %²³⁸. Les parties actives sont protégées avec une résine de photolithographie, déposée par spin-coating et gravée sélectivement à l'aide d'un masque inversé (motifs inversés par rapport aux zones à graver). La vitesse moyenne de gravure du cuivre a été estimée à $2,3 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$. Pendant la gravure, la résine organique est dégradée par la solution de perchlorure de fer, ce qui modifie la surface des motifs de cuivre (Figure II- 12, gauche). Une couche protectrice de titane de 250 nm est donc ajoutée entre le cuivre et la résine (Figure II- 12, droite). Cette dernière est gravée avant le cuivre avec une solution d'eau oxygénée. Les images MEB (Figure II- 12) présentent des lignes de cuivre bien définies, c'est-à-dire sans résidu de cuivre entre les lignes. Cependant, la largeur finale des lignes est très inférieure à la largeur désirée de 50 μm . En effet, la largeur obtenue est de $10 \pm 2 \mu\text{m}$ sans la couche de titane et de $21 \pm 2 \mu\text{m}$ avec la couche de titane. Ceci est dû au fait que la gravure chimique du cuivre n'est pas unidirectionnelle et la hauteur de cuivre à graver (18 μm) est trop élevée comparée à la taille des motifs (espacement des lignes de 25 μm). Le cuivre est d'ailleurs gravé latéralement sous la couche de titane (Figure II- 12). Cette méthode ne permet donc pas de contrôler la gravure de façon satisfaisante, malgré la couche protectrice de titane.

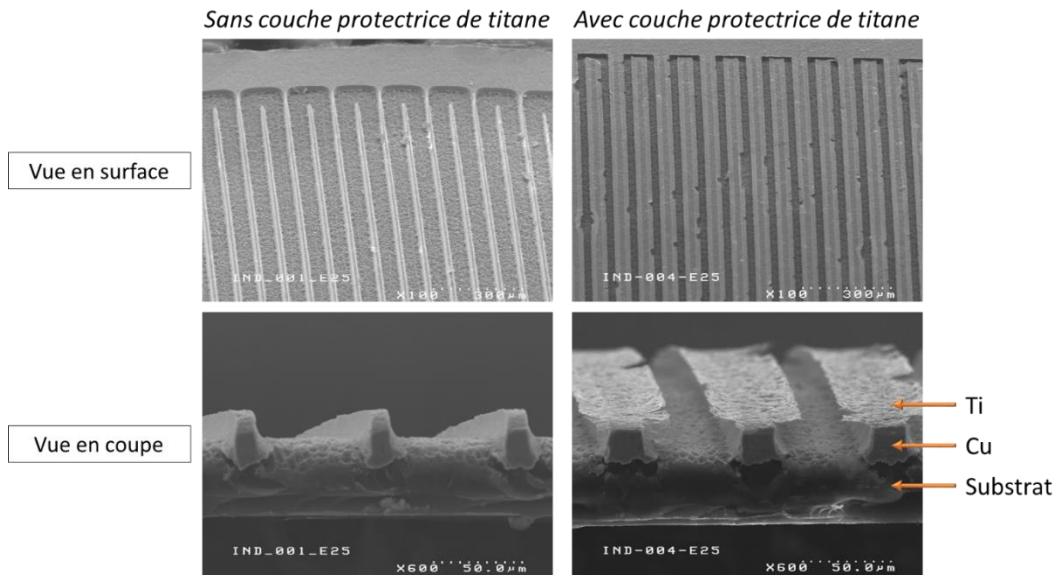


Figure II- 12 : Images MEB en surface et en coupe de motifs de cuivre interdigités gravés avec et sans couche protectrice de titane.

La deuxième méthode de fabrication par croissance du cuivre, a donc été envisagée et réalisée par le Département des Technologies Silicium (DTSI) du LETI à Grenoble. Le substrat utilisé est un wafer silicium recouvert de couches isolantes $\text{SiO}_2/\text{SiN}_x$. De fines couches de titane, cuivre et titane sont déposées successivement sur le wafer, ce qui permet de maintenir le contact sur toute la surface pendant le dépôt. Le titane est nécessaire pour une meilleure adhésion du cuivre sur le wafer et avec la résine, qui est ensuite déposée et gravée avec un masque des motifs. Après gravure de la couche supérieure de titane dans les zones ouvertes, le cuivre est déposé par électrodépôt. Finalement, la résine et les fines couches de métal restantes sont gravées pour que les motifs soient isolés électriquement. Les lignes de cuivre obtenues sont des polyèdres dont la largeur est de $48,5 \pm 3 \mu\text{m}$, mesurée au profilomètre mécanique. A l'aide d'un profilomètre optique, il est possible de mesurer la hauteur moyenne des lignes sur une cellule (Figure II- 13).

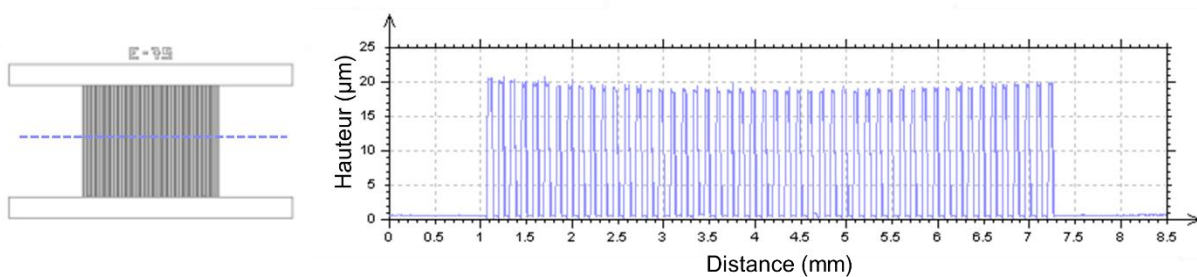


Figure II- 13 : Profil de la hauteur de ligne de la cellule L2-C, mesuré au profilomètre optique.

En plus de l'inhomogénéité observée au sein d'une même cellule (lignes plus hautes aux extrémités du motif), la hauteur moyenne dépend de la géométrie et de l'emplacement de la cellule sur le wafer, car la croissance du cuivre n'est pas parfaitement homogène. Sur une cellule, la hauteur des lignes est comprise dans une fenêtre de $\pm 3 \mu\text{m}$ au maximum, ce qui correspond à une mesure précise à $\pm 8 \%$.

Pour les mesures de conductivité, la hauteur moyenne mesurée pour chaque cellule a été utilisée dans les calculs.

Afin d'éviter les effets de bord induits par les collecteurs de courant et pour faciliter le dépôt d'électrolyte, des masques ont été réalisés en matériau isolant adhésif TESA® d'épaisseur 100 μm . L'électrolyte déposé est ensuite recouvert d'un film de Mylar® pour faciliter l'étalement et pour obtenir une surface plane (Figure II- 14).



Figure II- 14 : Image d'un module de cellules interdigitées recouvertes d'un masque adhésif.

Mesure de la conductivité ionique

Le cuivre étant réactif (corrosion) aux solutions tampons standard de type KCl, les mesures des constantes de cellules ont été réalisées avec deux solutions de liquide ionique pur (Pyr₁₃TFSI et Pyr₁₄TFSI) de conductivité connue et respectivement égale à 4,05 et 1,17 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 25°C. La constante de cellule est définie comme étant le produit de la conductivité ionique et de la résistance mesurée (éq. (II-4), p.66). Cette dernière est mesurée pour chaque motif.

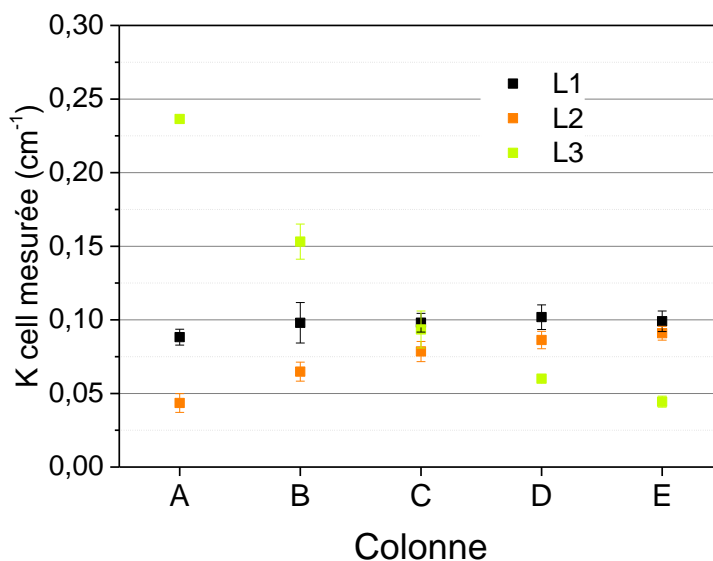


Figure II- 15 : Constantes de cellule mesurées pour chaque cellule interdigitée d'un module.

L'erreur de mesure expérimentale est de 15 % au maximum. Ces valeurs de constantes mesurées ne sont pas équivalentes aux valeurs calculées grâce au modèle d'ellipse finie décrit dans le paragraphe précédent (éq. II-3, p. 69). En effet, ce modèle est valable dans l'hypothèse où la hauteur des lignes est négligeable par rapport à la distance entre les lignes (électrodes interdigitées planes). Dans ce cas, le champ électrique est modélisé dans la partie de l'électrolyte située au-dessus des électrodes interdigitées et le profil des lignes de courant est elliptique. Or, la hauteur des électrodes fabriquées ici n'est pas négligeable, le profil du champ électrique entre les lignes doit donc être pris en compte. Un profil possible est schématisé dans la Figure II- 16. D'après cette simplification, il est possible d'imaginer la modélisation du système séparé en deux zones :

- Au-dessus du niveau des électrodes, le système est modélisé par des électrodes planes interdigitées. La constante k_{ellipse} calculée comme décrit dans la littérature (éq. II-3, p. 69) et les lignes de courant sont elliptiques.
- En-dessous du niveau des lignes, une simple géométrie plan/plan. Sa constante est appelée k_{plan} .

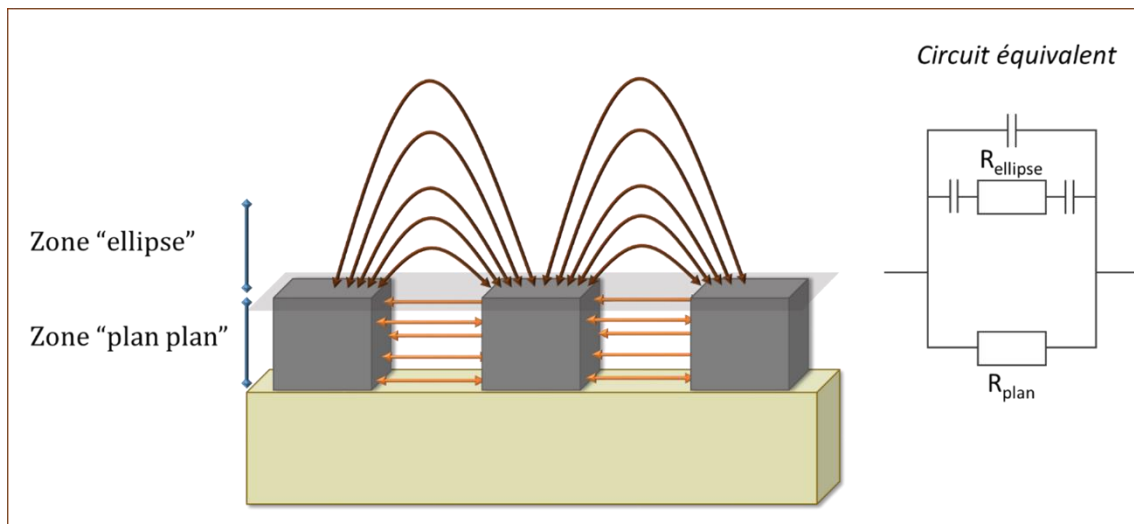


Figure II- 16 : Schéma des lignes de courant dans une configuration interdigitée non plane.

Le circuit équivalent représenté dans la Figure II- 16 représente les contributions des deux zones en parallèle. Afin de modéliser la constante de cellule totale de ce système, l'hypothèse a été faite que l'inverse de la constante totale est égal à l'inverse de la somme des constantes des deux circuits, soit :

$$K_{\text{cell calculée}} = \frac{K_{\text{ellipse}}K_{\text{plan}}}{K_{\text{ellipse}}+K_{\text{plan}}} \quad (\text{II- 5})$$

Avec K_{ellipse} et K_{plan} telles que :

$$K_{\text{ellipse}} = k_{\text{simulation}} = \frac{2}{L(N-1)} * (l/x)^{\frac{1}{3}}$$

$$K_{plan} = \frac{l}{L.(N-1).h} = \frac{l}{S.h}$$

Afin de vérifier cette hypothèse, les constantes de cellules ont été calculées ligne par ligne et reportées sur la Figure II- 17.

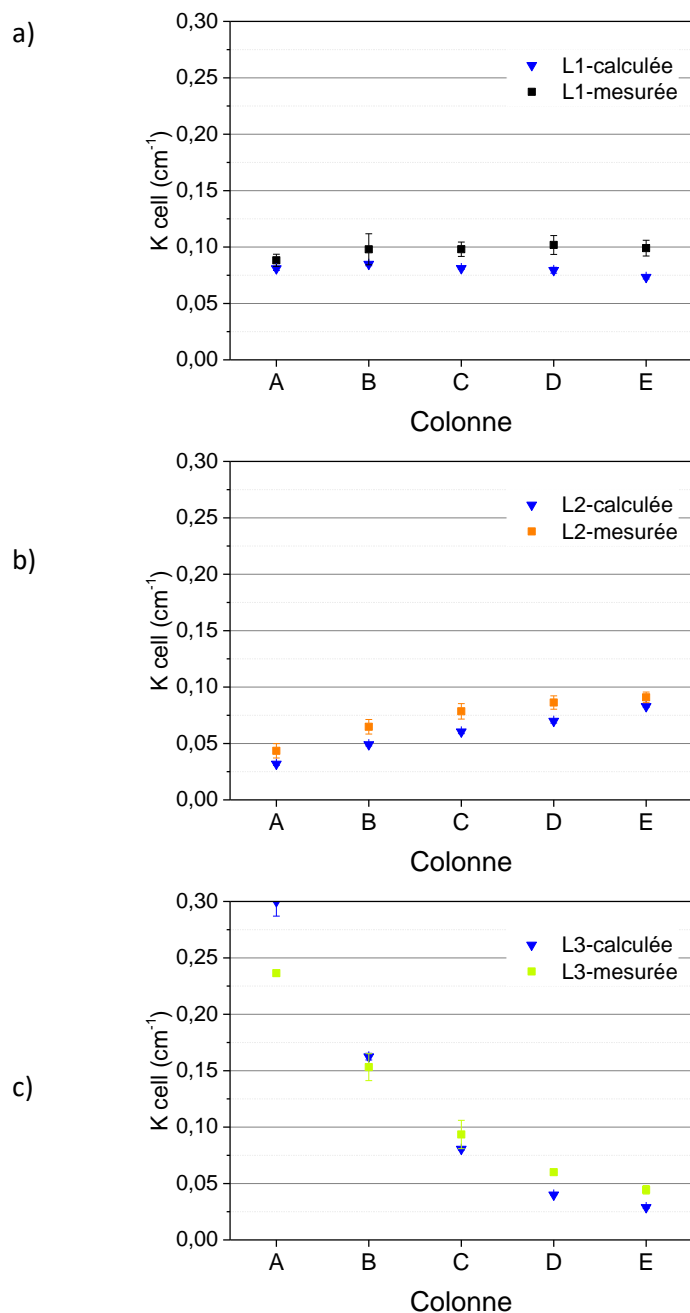


Figure II- 17 : Comparaison des constantes de cellules mesurées expérimentalement et calculées pour chaque cellule. a) Ligne1, b) Ligne 2 et c) Ligne 3.

L'analyse des trois lignes montre que la modélisation mathématique permet de déterminer la tendance suivie par les constantes de cellule et leur ordre de grandeur. Cette étude a donc permis de valider pour la première fois une méthode de calcul pour déterminer les constantes de cellules interdigitées non planaires.

Cependant, la différence entre les valeurs calculées et mesurées peut atteindre 25 % de la valeur, en fonction de la géométrie des motifs. Ces erreurs peuvent être expliquées par la présence d'autres phénomènes qui n'ont pas été pris en compte dans les calculs. L'effet sans doute le plus important est lié aux effets de bords à l'extrémité des lignes, qui ne sont pas nécessairement négligeables dans les motifs dont les lignes sont très courtes (par exemple L3-A, B et C). De plus, des effets supplémentaires peuvent survenir entre des lignes interdigitées non voisines ou par effets de concentration de charges qui surviennent au-dessus des lignes. Malgré l'étude de 15 motifs sur plusieurs modules, il n'a pas été possible de conclure sur les conditions limites à respecter pour que les hypothèses de calcul soient valables.

II-2.c) Conclusion sur les mesures de conductivité

Bien que le déplacement des ions en solution soit une information primordiale dans le choix d'un électrolyte, la plupart des études rapportées dans la littérature n'évaluent pas l'erreur induite par le choix des cellules de mesures. Dans le cas de systèmes usuels composés d'électrolytes liquides ou complètement solides, les dispositifs présentés dans ce paragraphe sont adaptés et permettent des mesures fiables.

Cependant, un gel déformable ne peut pas être soumis à une force car sa conductivité ionique change en fonction de l'état de compression, ce phénomène est d'autant plus accentué dans le cas d'un film mince. Pour cela, les dispositifs à structures interdigitées sont une alternative intéressante qui permet de faire la mesure sans perturber les propriétés physicochimiques du matériau. Une étude approfondie a été menée pour quantifier et comprendre la conductivité ionique dans les électrolytes gel. Pour cela des électrodes interdigitées ont été réalisées au laboratoire et différents paramètres ont été étudiés, ce qui nous a permis de proposer un modèle mathématique pour le calcul de leur constante de cellule.

Dans la suite de ce manuscrit, les mesures de conductivité des électrolytes gélifiés ont été réalisées avec des cellules commerciales IDEX® ou avec des cellules conductimétriques Bio-Logic (seulement si l'électrolyte est polymérisé *in-situ* par UV). Dans le dernier cas, le gel est polymérisé à travers le réservoir en verre, après introduction des électrodes dans la solution de précurseurs.

Cependant, la conductivité ionique n'est pas suffisante pour évaluer le bon transport des ions lithium dans le milieu car elle ne permet pas de différencier la contribution de chaque ion, notamment celle du lithium. Cette information peut être donnée par la détermination du nombre de transfert.

I-2. Mesure du nombre de transfert du lithium

I-2.a) Définition du nombre de transfert

Comme il a été décrit dans le chapitre précédent (Chapitre 1, § (III-1.a)), le nombre de transport t_i permet de déterminer la contribution de chaque ion simple à la conductivité ionique, dans le cas des milieux dilués lorsque tous les ions sont dissociés.

Cependant, dans certaines conditions (milieux concentrés), les ions ne sont pas complètement dissociés dans l'électrolyte. Un sel de lithium composé de $[Li^+; X^-]$ peut ainsi être sous forme d'ions simples Li^+ , X^- , mais également sous forme d'associations ioniques (LiX_2^- , Li_2X^+ , etc.) ou d'amas neutres LiX .

$$x [Li] = \alpha [Li^+] + \chi [LiX_2^-] + \gamma [Li_2X^+] + \beta [LiX] \dots \quad (II- 6)$$

Avec x le ratio molaire de lithium présent

$\alpha, \chi, \gamma, \beta$, etc. les ratios molaires des espèces ioniques respectives

Dans l'électrolyte, la charge est transportée par tous les ions présents. Par conséquent, la description des propriétés de transport est plus représentative avec l'utilisation du nombre de transfert T_i , qui est la charge transportée par chaque élément primaire (Li ou X) :

$$T_{Li} = \alpha t_{Li^+} - \chi t_{LiX_2^-} + \gamma 2t_{Li_2X^+} + \dots \quad (II- 7)$$

$$T_X = \alpha t_X + \chi t_{LiX_2^-} - \gamma 2t_{Li_2X^+} + \dots$$

Avec t_i le nombre de transport de chaque espèce

Les espèces neutres ne sont pas comptabilisées car elles ne contribuent pas à la conductivité ionique. En particulier dans les électrolytes à base de liquide ionique, le nombre de transfert est plus exact que le nombre de transport dans la description du comportement en fonctionnement, car les sels sont solvatés par les ions du solvant^{136,239}.

Ce nombre de transfert est primordial car il influence le gradient de concentration des sels qui se crée pendant le fonctionnement d'un accumulateur. Il existe plusieurs méthodes expérimentales pour le mesurer dans des électrolytes gélifiés :

- Des méthodes électrochimiques, qui permettent de déduire le nombre de transfert à partir de mesures dans une cellule électrochimique. Les principales sont les méthodes de polarisation continue (galvano-statique et potentiostatique).
- La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) à gradient de champ pulsé, qui permet de déduire un nombre de transfert apparent à partir des mesures de coefficient d'auto-diffusion des ions.

Dans cette partie, les méthodes de polarisation potentiostatique et de spectroscopie RMN sont décrites et comparées.

1-2.b) Mesures du nombre de transfert par polarisation potentiostatique (méthode de Bruce et Vincent)

Principe de la méthode

La méthode de Bruce et Vincent a été établie pour des électrolytes polymères^{240,241}, mais elle est aussi applicable aux solutions liquides diluées. Elle est basée sur l'application d'un potentiel faible constant entre deux électrodes de lithium qui entraîne une diminution du courant initial I_0 jusqu'à une valeur d'équilibre I_∞ . En effet, dans le cas d'un électrolyte contenant le sel LiX dissocié, l'application du champ électrique constant entraîne les phénomènes suivants :

- A t_0 , l'application du potentiel faible constant ΔV induit un courant coulombique I_0 dû à la migration des ions sous l'effet du champ électrique.
- Des réactions d'oxydation et de réduction du lithium se mettent en place aux électrodes positive et négative respectivement, entraînant un courant faradique.
- Puisque l'électrode est bloquante pour les autres ions, les anions (chargés) s'accumulent à l'électrode négative, il en résulte un gradient de concentration d'ions (anion et lithium pour garantir l'électroneutralité locale). Ceci entraîne une diffusion antagoniste à la migration due au champ électrique pour rééquilibrer les concentrations au sein de l'électrolyte.
- Enfin, un état d'équilibre est atteint. Le courant I_∞ résulte des réactions du lithium aux électrodes seules car le flux net d'ions devient nul.

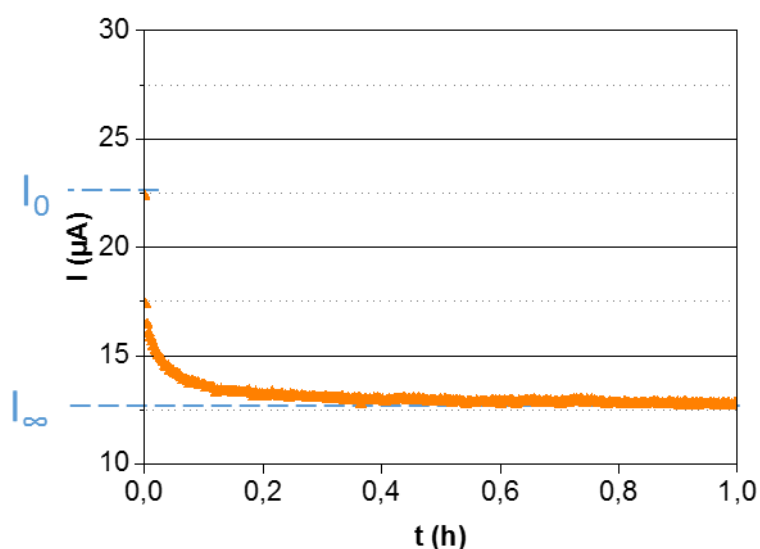


Figure II- 18 : Chrono-ampérométrie d'un électrolyte liquide, potentiel appliqué : +10 mV.

En faisant l'approximation que le courant dû au lithium est constant pendant toute l'expérience, le nombre de transfert théorique des ions lithium est tel que :

$$T_{Li} = \frac{I_{\infty}}{I_0} \quad (II- 8)$$

En réalité, le système peut être sujet à des réactions parasites d'oxydo-réduction et surtout de dépôt (film de passivation). Pour en tenir compte, la méthode de Bruce et Vincent caractérise la cellule par spectroscopie d'impédance avant et après la polarisation. Le nombre de transfert du lithium de Bruce et Vincent s'exprime par :

$$T_{Li-BV} = \frac{I_{\infty}(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_{\infty} R_{\infty})} \quad (II- 9)$$

Avec ΔV le potentiel faible appliqué

R_0 la résistance des phénomènes d'interface à t_0 après application de ΔV

R_{∞} la résistance des phénomènes d'interface après la stabilisation du courant à t_{∞}

I_0 le courant relevé à un temps très court (appelé t_0 ou τ) après l'application de la polarisation

I_{∞} le courant relevé après stabilisation

Cette formule permet de s'affranchir des erreurs induites par la formation d'une couche de passivation au cours de la mesure. Si la formation du film de protection est réalisée avant la polarisation (interfaces à l'équilibre avant l'expérience), le nombre de transfert a été exprimé par Watanabe *et al.*^{242,243} tel que:

$$T_{Li-Wata} = \frac{I_{\infty} R_{\text{élyte}}}{(\Delta V - I_{\infty} R_{\infty})} \quad (II- 10)$$

Avec $R_{\text{élyte}}$ la résistance de l'électrolyte telle que $R_{\text{élyte}} = R_{0\text{TOT}} - R_0 = \frac{\Delta V}{I_0} - R_0$

Les deux expressions devraient être équivalentes si les hypothèses sont respectées, même si l'équation de Watanabe a l'avantage de ne pas faire intervenir la valeur du courant initial I_0 , qui est difficile à déterminer expérimentalement. Les hypothèses à respecter sont les suivantes :

- La résistance de contact est négligeable face à la résistance de l'électrolyte
- La contribution des complexes ioniques est négligeable (solutions diluées)
- Il n'y a pas de réactions d'oxydoréduction majeures au cours de l'expérience, pour éviter les courants parasites.

En prenant I_0 comme étant le premier point de la mesure de chronoampérométrie, Hiller *et al.*²⁴³ décrivent la mesure du nombre de transfert pour un électrolyte polymère à base de P(EO)_n et de LiTFSI. Ils observent qu'à 50°C, T_{Li-BV} (le nombre de transfert calculé avec l'équation (II-9)) est inférieur à $T_{Li-Wata}$, alors que les deux valeurs sont équivalentes à 90°C. En effet, si la relaxation de l'interface

est trop lente, comme c'est le cas à 50°C, le courant I_0 est surestimé (contribution de l'interface) et le nombre de transfert dans l'électrolyte est alors sous-estimé.

Mesures dans un électrolyte liquide à base de fonctions carbonate (LP100)

Des mesures de nombre de transfert ont été effectuées en pile bouton. La solution de LP100 testée est composée d'un mélange de solvants carbonates 20 % EC : 20 % PC : 60 % DMC (% en masse) contenant 1 mol.L⁻¹ de LiPF₆. La valeur du nombre de transfert du lithium mesuré dans une solution similaire (29 % EC : 14 % PC : 57 % DMC + LiPF₆) est de 0,39 selon la littérature²⁴⁴.

Bien que le protocole semble simple, la mise en place des mesures n'est pas évidente. Les précautions à prendre sont notamment de ne pas mettre trop d'électrolyte dans le séparateur pour éviter les problèmes de courants parasites pendant la chronoampérométrie, de nettoyer la surface du lithium et de laisser les piles s'équilibrer avant de faire la mesure. Cette dernière étape requiert de tester régulièrement la résistance de la cellule jusqu'à stabilisation. La formation de la SEI et la stabilisation de l'interface entre le lithium et le LP100 prennent plusieurs jours. Après stabilisation à 25°C, un courant de 10 mV est appliqué à la cellule pendant 2 h et l'impédance est relevée avant et après la polarisation. Pendant la polarisation, le courant est mesuré toutes les 50 ms.

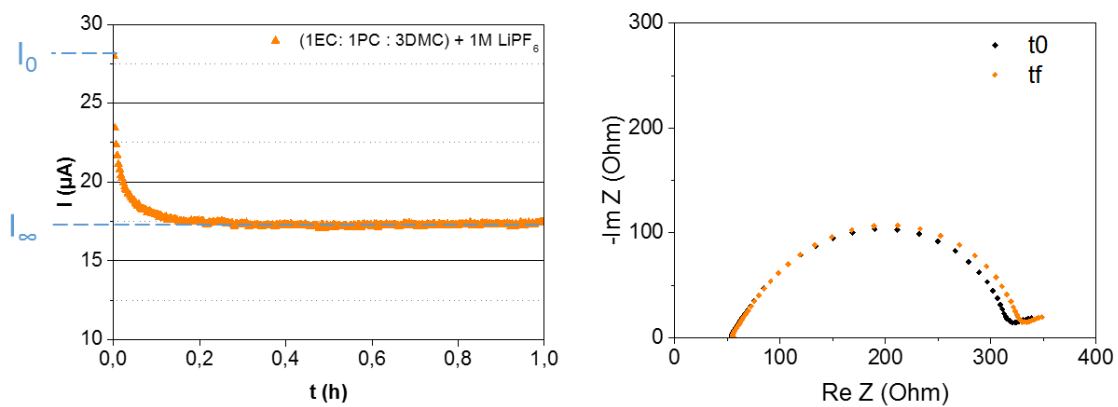


Figure II- 19 : Chronoampérométrie pendant la polarisation (gauche) et représentation de Nyquist (droite) des impédances mesurées avant (t_0) et après (t_f) la polarisation de LP100.

Les valeurs des résistances sont extraites en modélisant les diagrammes de Nyquist avec le circuit électrique équivalent suivant (Figure II- 20).

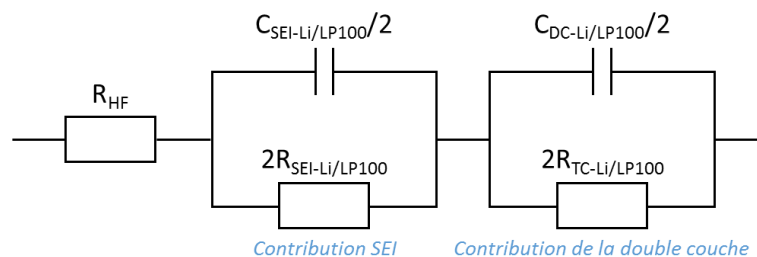


Figure II- 20 : Schéma équivalent du système Li/LP100/Li.

Ces contributions sont attribuées à des phénomènes physiques subis par les espèces chargées :

- La résistance de l'électrolyte et des contacts à haute fréquence (R_{HF}) : $R_{HF} = R_{\text{élyt}} + R_{\text{contact}}$. Comme il est difficile de les séparer dans cette configuration, la résistance des contacts est considérée comme négligeable donc $R_{HF} \approx R_{\text{élyt}}$.
- Les interfaces résistives entre le LP100 et les deux électrodes, appelées SEI (*solid-electrolyte interface*).
- Le transfert de charge aux deux interfaces, dont les doubles couches ont une résistance R_{TC} et une capacité C_{DC} . Le transfert de charge est équivalent dans tout le système, les valeurs sont donc égales pour les deux interfaces, la résistance totale est donc le double de la résistance d'une interface.

En prenant la valeur de I_0 au temps t_0 , quasi instantanément à l'application du potentiel, plusieurs valeurs calculées du nombre de transfert T_{Li-BV} sont inférieures à 0 ou supérieures à 0,5 ce qui n'est pas cohérent physiquement dans ce système.

Pour améliorer ce protocole, nous avons mesuré le courant $I_{0(\tau)}$, à un temps τ précis après l'application du potentiel. La valeur de la résistance $R_{0(\tau)}$ utilisée sera donc celle qui correspondra sur le spectre d'impédance à la fréquence f_τ telle que :

$$f_\tau = \frac{1}{2\pi\tau} \quad (II- 11)$$

Des mesures ont été réalisées avec τ égal à 50 ms. Pour les calculs des nombres de transfert, les résistances des interfaces sont donc mesurées à la fréquence équivalente, soit 3,2 Hz. A 50 ms, la résistance $R_{0(50ms)-3Hz}$ est donc calculée en prenant la résistance totale du système à 3,2 Hz à laquelle est soustraite la résistance haute fréquence (ou $R_{\text{élyte}}$ par simplification).

Les résultats obtenus sur 4 échantillons identiques (Tableau II- 3) montrent que les nombres de transfert $T_{Li-Wata}$, obtenus avec la formule de Watanabe sont cohérentes car la valeur moyenne obtenue est $T_{Li-Wata} 0,19 \pm 0,04$. Cependant, les nombres de transfert obtenus avec la méthode de Bruce et Vincent, ne sont pas toujours compatibles avec cette valeur.

<i>Ech</i>	I_0 / μA	$I_{0(50ms)}$ / μA	I_∞ / μA	R_{0-3Hz} / Ω	$R_{\infty-3Hz}$ / Ω	$R_{\text{élyte}}$ / Ω	T_{Li-BV}	$T_{Li-Wata}$
1	42,2	33,6	29	231	237,3	18	0,62	0,17
2	33	28	17,8	326,9	336,8	52	0,13	0,23
3	22,4	17,4	12,7	474,9	393,5	63	0,25	0,16
4	29,2	25,8	22	303	304	34	0,43	0,23
5*	*	*	123	*	68,8	1,54	*	0,19

Tableau II- 3 : Mesure des nombres de transfert sur 5 échantillons de LP100 avec deux méthodes de calcul.

Une autre mesure plus précise (mesure de I toutes les 0,2 ms) a été effectuée sur l'échantillon 5*. Le nombre de transfert mesuré avec la méthode de Watanabe est de 0,189. Le calcul de T_{Li-BV} a été fait à différents temps (Tableau II- 4) et dans ce cas là, contrairement à précédemment, la résistance R_0 a été fixée pour les calculs à la résistance totale des phénomènes d'interface, qui sont observés jusqu'à la fréquence de environ 5 - 10 Hz (soit après un temps de 16 ms à 31 ms).

<i>Point</i>	<i>t /ms</i>	I_{0+t} / μA	T_{Li-BV}
0	0	196,1	-1,251
10	4	154,7	-0,135
20	8	152,6	-0,062
30	12	150,4	0,017
40	16	148,6	0,082
42	16,8	147,3	0,130
47	18,8	147,2	0,135
50	20	146,7	0,154
60	24	145,5	0,200

Tableau II- 4 : Premiers points de la chronoampérométrie d'un empilement Lithium/LP100/Lithium.

Les premières valeurs mesurées sont négatives, ce qui a peu de sens physique dans ce système. Entre le 50^{ème} et le 60^{ème} point, soit entre 20 et 24 ms, le nombre de transfert obtenu est entre $0,154 < T_{Li-BV} < 0,2$, ce qui correspond à $T_{Li-Wata}$. Ce résultat sur le LP100 nous confirme que les deux équations sont équivalentes pour la mesure du nombre de transfert, à condition d'utiliser une valeur de I_0 correcte, obtenue après l'analyse du spectre d'impédance (et notamment des fréquences). Cette étude a été réalisée dans d'autres systèmes, qui ont confirmé le même résultat. Pour la suite, les valeurs du nombre de transfert mesurées avec la méthode de Watanabe seront rapportées préférentiellement.

En ce qui concerne la reproductibilité des valeurs obtenues, certains phénomènes restent encore incompris. En effet, le nombre de transfert moyen du LP100 mesuré de $0,19 \pm 0,04$ est plus faible que le 0,39 attendu, ce qui montre qu'un autre paramètre intervient lors de la mesure.

En premier lieu, une forte variation de la résistance de contact de 2 à 63 Ω est observée. Ceci montre que l'hypothèse que la résistance de contact est négligeable n'est pas respectée. Ceci entraîne des variations importantes de résistance totale. Les causes peuvent être la mauvaise mouillabilité du liquide sur le séparateur, des différences chimiques de la SEI, des impuretés présentes dans l'électrolyte ou à la surface du lithium, des différences de sertissage de la pile etc.

Des mesures complémentaires peuvent être réalisées avec des solutions de LP100 diluées, qui respectent les hypothèses de dilution infinie et qui pourraient permettre de diminuer l'influence de la résistance de contact.

Mesure dans un électrolyte liquide à base de liquide ionique

Dans le cas d'électrolytes à base de liquides ioniques, l'hypothèse de dilution infinie du sel n'est pas respectée car le solvant est par définition très concentré en ions. Par conséquent, la résistance de transfert de charge n'est pas négligeable devant la résistance ionique de l'électrolyte¹⁴⁹. Cependant, de nombreuses études utilisent cette méthode pour mesurer le nombre de transfert des liquides ioniques²⁴⁵ ou des électrolytes polymères gélifiés contenant du liquide ionique^{144,246-249}. Les résultats obtenus avec cette méthode sont décrits et commentés plus loin (§I-2.d)).

L'avantage de cette méthode est sa facilité de mise en œuvre et la bonne simulation des conditions d'un empilement d'accumulateur. Il s'agit néanmoins d'une méthode controversée pour les électrolytes qui ne respectent pas les hypothèses initiales de dilution infinie. Les valeurs sont donc à considérer avec prudence, notamment en analysant les valeurs relatives entre elles et sans tenir compte de la valeur absolue du nombre de transfert mesuré.

Une autre méthode, de plus en plus répandue, est la spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire à gradient de champ pulsé. Elle est plus difficile à mettre en œuvre, mais permet d'obtenir des propriétés intrinsèques du matériau d'électrolyte sans considérer les interfaces avec le lithium et les conditions de mesure.

I-2.c) Mesures du nombre de transfert par RMN à gradient de champ pulsé

La spectroscopie RMN à gradient de champs pulsé permet de mesurer les coefficients de diffusion des espèces présentes (voir Annexe 2). Une séquence d'écho de spin à gradient de champ pulsé (*Pulsed Field Gradient Spin Echo*, PGSE), plus précisément la séquence « écho de spin stimulé avec pulse bipolaire », a été utilisée.

L'électrolyte de référence étudié par spectroscopie RMN dans ce travail est composé d'un mélange binaire liquide ionique/sel de lithium et d'une matrice organique polymère réticulée. La partie étudiée avec la spectroscopie RMN du liquide comprend la phase liquide du gel, soit la solution binaire. Une

observation de la structure de la matrice réticulée (solide) a aussi été effectuée par spectroscopie RMN solide avec rotation à l'angle magique (*High Resolution Magic Angle Spinning, HR-MAS*) (non présenté ici).

Dans notre électrolyte gélifié, les noyaux intéressants à observer sont :

- l'hydrogène (^1H) présent dans le cation du liquide ionique (pyrrolidinium ou imidazolium)
- le lithium (^7Li) pour le cation lithium du sel
- le fluor (^{19}F) présent dans l'anion (TFSI $^-$ ou FSI $^-$) du liquide ionique et du sel

Grace à cette technique, les coefficients de diffusion des ions i ont pu être mesurés en fonction de la température, ce qui permet ensuite d'extrapoler des propriétés de conduction de l'électrolyte.

En effet, la relation de Nernst-Einstein décrit le lien entre les phénomènes de diffusion et de migration des ions²⁵⁰ :

$$D_i = \frac{kTu_i}{|z_i|e} = \frac{RTu_i}{|z_i|F} \quad (\text{II- 12})$$

Avec D_i le coefficient de diffusion de l'ion i (en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)

u_i sa mobilité électrique (en $\text{m}.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$)

z_i sa charge

e la charge électrique élémentaire ($1,602.10^{-19}$ C)

T la température (en K)

k , R et F respectivement les constantes de Boltzman (J.K^{-1}), des gaz parfaits ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et de Faraday (C.mol^{-1})

De plus, la conductivité ionique d'une espèce est définie en fonction de la mobilité :

$$\sigma_i = |z_i|eu_i c_i \quad (\text{II- 13})$$

Avec c_i sa concentration molaire (mol.L^{-1})

Dans le cas idéal d'ions parfaitement dissociés, il en découle donc le nombre de transport en fonction du coefficient de diffusion de tous les ions présents tel que :

$$t_{i,RMN} = \frac{\sigma_i}{\sigma} = \frac{\sigma_i}{\sum_i \sigma_i} = \frac{|z_i|c_i u_i}{\sum_i |z_i|c_i u_i} = \frac{|z_i|c_i D_i}{\sum_i |z_i|c_i D_i} \quad (\text{II- 14})$$

Ce nombre transport calculé est strictement valable seulement si tous les ions sont dissociés et n'interagissent pas entre eux. Nous savons que dans le binaire liquide ionique/sel de lithium, cette hypothèse n'est pas respectée. En effet, puisque la valeur du coefficient de diffusion D_i mesurée est

une moyenne de toutes les espèces contenant le noyau, elle ne discrimine pas les ions sous forme libre ou complexée : il ne correspond donc pas à la diffusion d'un ion simple. Dans le cas du lithium, par exemple, il prend en compte la diffusion des ions Li^+ , mais aussi les complexes ioniques ($\text{Li}[\text{TFSI}]_2^-$) ou neutres ($\text{Li}[\text{TFSI}]$), qui ne contribuent pas à la conductivité ionique globale. La valeur de T_{RMN} obtenue est donc utilisée comme une approximation, généralement surestimée, du nombre de transfert du lithium. Elle sera donc appelée nombre de transfert apparent, qui correspond à la somme de tous les nombres de transport des espèces contenant du lithium. Pour un système contenant un sel (Li^+ , X^-) :

$$T_{\text{Li-RMN}} = \alpha t_{\text{Li}} + \chi t_{\text{LiX}_2^-} + \gamma 2t_{\text{Li}_2\text{X}^+} + "t_{\text{LiX}}" \dots \quad (\text{II- 15})$$

Des modèles prenant compte des espèces non chargées permettent de mieux modéliser le transport des ions dans les liquides ioniques²⁵¹. Généralement, il est admis que les espèces mobiles prépondérantes sont les ions simples et les complexes neutres²⁵².

Le nombre de transfert apparent du lithium mesuré dans une solution de référence LP100 (20% EC : 20% PC : 60% DMC + 1 mol.L⁻¹ de LiPF_6) est de 0,390 à 25°C. Cette valeur, calculée grâce aux coefficients de diffusion du Li^+ ($2,14 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et du PF_6^- ($3,346 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature²⁴⁴.

Finalement, la spectroscopie RMN simple et à gradient de champ pulsé fournit des résultats très intéressants sur la nature chimique et sur la dynamique des molécules. Les informations qui vont être étudiées sont :

- la structure chimique du mélange et sa pureté par spectroscopie RMN 1D
- le taux de polymérisation, suivi par la disparition des fonctions réactives
- le taux de dissolution du sel en observant l'intensité du signal en fonction de la température
- la diffusion de toutes les espèces présentes dans la phase liquide

I-2.d) Comparaison des mesures du nombre de transfert

Théoriquement, si les sels en solution sont complètement dissociés, les valeurs de nombre de transfert doivent être identiques avec les deux méthodes décrites précédemment. Plusieurs études comparent les différentes méthodes de mesure du nombre de transfert du lithium pour des liquides dilués²⁴⁴ et pour les électrolytes polymères²⁵². Des résultats obtenus avec les deux méthodes pour des solutions binaire liquide ionique/ sel de lithium et avec un gel « standard » sont comparés ci-dessous. Les phénomènes physiques concernant la nature du matériau seront développés dans la suite de ce travail.

Avec le LP100, le nombre de transfert calculé par polarisation est de $0,21 \pm 0,09$ alors que la valeur obtenue par spectroscopie RMN est de 0,39. Comme attendu, $T_{\text{Wata}} < T_{\text{RMN}}$, ce qui indique que certains

ions sont complexés en espèces neutres, malgré la bonne solvation des solvants utilisés et la concentration faible de sel.

Des résultats obtenus avec les deux méthodes pour des solutions binaires liquide ionique/ sel de lithium et avec un gel « standard » sont comparés ci-dessous. Les phénomènes physiques concernant la nature du matériau seront développés dans la suite de ce travail.

Nombre de transfert de solutions binaires à base de liquide ionique

Les solutions binaires sont composées du sel de lithium LiTFSI dissout dans un liquide ionique, soit $(1-x) [\text{Pyr}_{13}^+][\text{TFSI}^-] : x \text{ LiTFSI}$ avec x le ratio molaire entre les deux espèces. Le spectre d'impédance présente la même allure que l'électrolyte liquide LP100, les nombres de transfert peuvent être mesurés pareillement.

Liquide ionique	x	$C_{\text{LiTFSI}} / \text{mol.L}^{-1}$	$T_{\text{Li BV}}$	$T_{\text{Li Wata}}$	$T_{\text{Li,RMN}}$	$T_{\text{littérature (RMN)}}$
<i>Pyr₁₃TFSI</i>	0,231	1,020	0,011	0,010	0,062	0,063 ¹⁵¹ - 0,064 ²⁵³
<i>Pyr₁₃TFSI</i>	0,375	1,672	0,039	0,033	0,125	0,131 ¹⁵¹ - 0,132 ²⁵³

Tableau II- 5 : Comparaison des mesures du nombre de transfert de liquides ioniques de référence à 25°C.

Le nombre de transfert du lithium est très inférieur à celui d'un électrolyte liquide à base de solvant non ionique. Ce résultat est attendu car le solvant étant ionique et plus concentré que le sel, il participe largement au transport du courant dans l'électrolyte. Contrairement aux électrolytes « usuels », dans lesquels les seuls ions mobiles sont les sels, la conductivité ionique globale n'est pas un bon indicateur de la mobilité du lithium dans les liquides ioniques. Le nombre de transfert est donc une information primordiale et complémentaire à la conductivité ionique.

Puisque les valeurs obtenues sont très faibles (voir Tableau II- 5), l'erreur commise avec la méthode de polarisation potentiostatique, en particulier avec l'équation de Bruce et Vincent, est importante. En effet, la fréquence caractéristique du transfert de charge est de 60-100 Hz, ce qui correspond à un temps caractéristique de 60 à 100 ms, plus grand qu'avec le LP100. Puisque les phénomènes de mise en place des interfaces et de migration dans l'électrolyte se superposent, il est alors très difficile de déterminer I_0 .

Le nombre de transfert mesuré par voie électrochimique est ici très inférieur à la valeur obtenue par spectroscopie RMN. Ceci indique que les ions lithium sont fortement complexés par le liquide ionique en espèces neutres ou négatives, qui sont prises en compte dans la mesure de RMN. Cette complexation sera étudiée par la suite.

Comme pour le cas du LP100, les valeurs des coefficients de diffusion sont comparables à la littérature^{151,253}. En prenant en compte la complexation possible des espèces, cette méthode sera donc favorisée dans la suite de ce travail.

Nombre de transfert d'électrolytes gélifiés à base de liquide ionique

Les mêmes mesures ont été réalisées avec un électrolyte gélifié. Un gel standard à base de BEMA et de la solution binaire précédente a été testé. En plus du photo-initiateur Darocur, le gel contient 30 % de BEMA et 70 % de solution binaire de composition variable. Puisque l'électrolyte contient du liquide, la contribution de l'électrolyte est représentée comme une résistance seule: les spectres d'impédances sont modélisés avec le même circuit électrique qu'en liquide, avec toutefois des fréquences caractéristiques différentes.

Liquide ionique	x^*	C_{LiTFSI}^* /mol.L ⁻¹	$T_{Li\ BV}$	$T_{Li\ Wata}$	$T_{Li,RMN}$	$T_{littérature}$
<i>Pyr₁₃TFSI</i>	0,231	1,020	0,014	0,0009	0,0017	/
<i>Pyr₁₃TFSI</i>	0,375	1,672	0,0005	0,0015	0,004 (60°C)	/

*la concentration molaire est calculée dans le liquide binaire qui est introduit dans le gel.

Tableau II- 6 : Comparaison des mesures du nombre de transfert de gels de référence à 25°C.

De même que pour les solutions binaires seules, le nombre de transfert du lithium est faible et difficile à mesurer. Pour la mesure par RMN, lorsque la concentration de sel est trop élevée, le lithium a un temps de relaxation T_2 trop faible à température ambiante (voir annexe 2), qui ne permet pas de détecter la mesure de diffusion. Il a donc fallu le mesurer à 60°C. Pour comparaison, la solution la moins concentrée ($x = 0,231$) possède un nombre de transfert $T_{Li,RMN}$ de 0,0017 à 25°C et 0,0013 à 60°C. Les deux valeurs mesurées à 25 et 60°C sont donc très proches. Ainsi, même si elles ne sont pas directement comparables aux autres, les valeurs mesurées à 60°C sont supposées proches de la valeur qui aurait été obtenue à 25°C.

Les résultats obtenus sont cohérents car $T_{Li\ Wata} < T_{Li,RMN}$ et les valeurs sont inférieures aux liquides binaires, ce qui implique le ralentissement des ions Li^+ par rapport au solvant dans le gel.

I-2.e) Conclusions sur les mesures du nombre de transfert

Le nombre de transfert du lithium est un paramètre primordial pour quantifier la propension d'un électrolyte à transporter le lithium. Il existe de nombreuses techniques pour le mesurer dans les électrolytes liquides dilués. L'état gélifié des électrolytes étudiés, néanmoins, ne permet cette mesure qu'avec les deux méthodes présentées, la polarisation potentiostatique et la spectroscopie RMN à gradient de champ pulsé.

Pour tenir compte des espèces ioniques complexées dans le milieu, la notion de nombre de transfert est introduite. Cependant, lorsque le solvant est un liquide ionique, ces complexations sont plus importantes que pour un électrolyte liquide classique. Dans le cas de la polarisation potentiostatique, bien que la mesure soit représentative du comportement en accumulateur, les hypothèses de mesure ne sont plus vérifiées, les valeurs obtenues sont donc à considérer de façon comparative et non comme des valeurs absolues.

La technique de spectroscopie RMN donne accès aux coefficients d'auto-diffusion des ions par mouvements Browniens, qui sont comparables à la littérature et reproductibles. Par conséquent, il est possible de déduire un nombre de transfert apparent correspondant au ratio entre les mobilités de chaque ion. Cependant, ce dernier ne permet pas de discriminer les différents états de l'élément lithium, notamment les complexes ioniques et les espèces neutres. Il faudra donc en tenir compte dans l'interprétation.

Les méthodes décrites visent à définir précisément les propriétés de fonctionnement d'un électrolyte. L'étude réalisée a permis de souligner les limites de ces techniques pour analyser les électrolytes développés dans cette thèse. Par la suite, ces techniques seront utilisées pour optimiser le système binaire liquide ionique-sel de lithium et l'électrolyte final gélifié

II- Etude du binaire liquide ionique/sel de lithium

Cette partie vise à faire le choix de la solution binaire confinée dans l'électrolyte gélifié. Pour cela, le liquide ionique sera d'abord sélectionné, avant d'y introduire un sel de lithium. Les propriétés de transport dans cette solution seront ensuite regardées.

II-1. Choix du liquide ionique

II-1.a) Première sélection des liquides ioniques

Les liquides ioniques ne sont pas synthétisés au laboratoire, le choix des liquides ioniques sera donc déterminé dans un premier temps par leur disponibilité dans le commerce à une pureté suffisante pour une utilisation en accumulateur, soit avec une quantité d'eau inférieure à 20 ppm.

Les noyaux les plus répandus pour les cations sont les Imidazolium (Im), les Piperidinium (Pip) et les Pyrrolidinium (Pyr). Ces noyaux sont plus stables (électrochimiquement et thermiquement) que les amines quaternaires et les liquides ioniques correspondants sont disponibles avec une grande pureté. Les anions sélectionnés sont le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (TFSI⁻) et le bis(fluorosulfonyl)imide (FSI⁻) (Figure II- 21). Ces deux anions offrent de très bonnes propriétés physico-chimiques et ne sont pas réactifs à l'air, ce qui en facilite l'usage. Le FSI⁻, développé plus récemment, est plus difficile à synthétiser et à purifier que le TFSI⁻^{155,254}. Alors que des fournisseurs comme Solvionic²⁵⁵ proposent une large gamme de liquides ioniques contenant l'anion FSI⁻, il est encore difficile de se procurer du sel LiFSI avec une pureté satisfaisante (un produit fourni par Suzhou Fluolyte Battery Materials co. en 2016 a été utilisé dans les perspectives de ce projet). Les liquides ioniques utilisés par la suite ont été fournis par Solvionic® avec une pureté de 99,9 %. La quantité d'eau contenue dans les liquides utilisés au cours de ce travail de thèse a été mesurée avec un dispositif de Karl-Fisher, la quantité d'eau relevée est de 0 ppm.

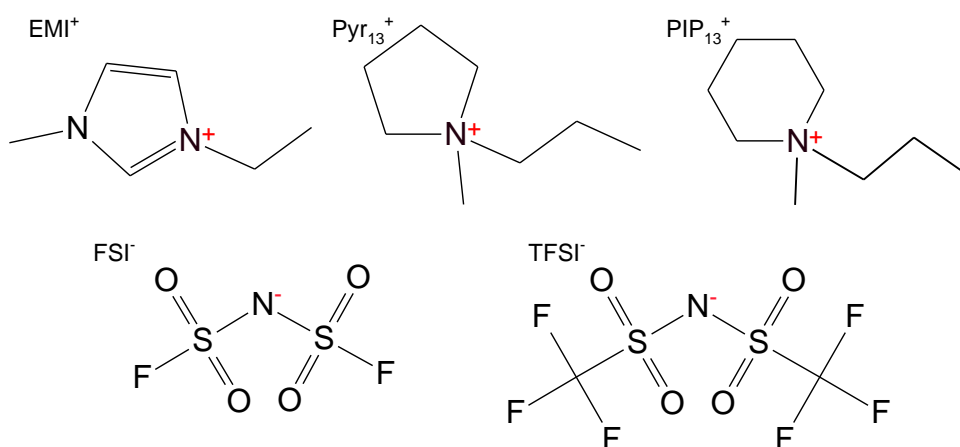


Figure II- 21 : Formules chimiques des ions les plus communs constituant les liquides ioniques.

II-1.b) Propriétés électrochimiques des liquides ioniques

Pour faire une première sélection parmi les liquides ioniques à disposition, les propriétés essentielles à tester sont les propriétés électrochimiques, soit la conductivité ionique et la stabilité électrochimique face au lithium.

Par définition, les liquides ioniques contiennent une quantité importante d'ions qui contribuent à la conductivité ionique mais ne participent pas au fonctionnement de l'accumulateur. La conductivité ionique est donc un bon indicateur du « degré de liberté » des espèces en solution, puisqu'elle est inversement proportionnelle à la viscosité d'après la loi de Walden²⁵⁶ (voir Chapitre 1, § (II-2.b)), mais ne préjuge pas nécessairement des performances en accumulateur.

La stabilité électrochimique face au lithium a été mesurée par voltampérométrie linéaire (*Linear Sweep Voltammetry LSV*) et cyclique (*Cyclic voltammetry CV*). Le principe de ces techniques est de balayer une gamme de potentiels entre l'électrode de travail (*Working Electrode WE*) et la contre électrode (*Counter Electrode CE*) et de mesurer le courant qui traverse la cellule. La différence de potentiel est mesurée par rapport à une électrode de référence (ici en lithium métal). La LSV permet de déterminer la fenêtre de stabilité électrochimique de la solution, elle est réalisée en deux fois pour mesurer d'abord la dégradation à l'anode puis à la cathode. La CV, quant à elle, apporte des informations supplémentaires sur le caractère réversible ou non des réactions (telles que la passivation des interfaces) car le balayage est réalisé plusieurs fois. Lorsque les électrodes WE et CE sont bloquantes, le courant mesuré résulte de réactions d'oxydoréduction qui ont lieu, principalement des réactions de dégradation. La fenêtre de stabilité, qui se lit sur la courbe courant-potentiel, peut dépendre de la vitesse de balayage, de l'état de surface des électrodes, de la pureté des électrolytes, etc. Les mesures ont été réalisées dans un montage 3 électrodes, avec deux électrodes de platine (WE et CE) de 1 cm² et une électrode de lithium métal, plongées dans la solution électrolytique.

La stabilité électrochimique a été déterminée par LSV à 0,050 mV.s⁻¹ (Figure II- 22). Cette vitesse de balayage est très faible, ce qui permet de ne pas avoir de limitation cinétique des réactions, mais le courant qui en résulte est très faible. Si le courant qui traverse la cellule est supérieur à 1 µA.cm⁻² en valeur absolue, l'électrolyte est considéré comme subissant une dégradation. Cette valeur correspond à un dixième du courant qui passe dans le micro-accumulateur pendant les tests de cyclage.

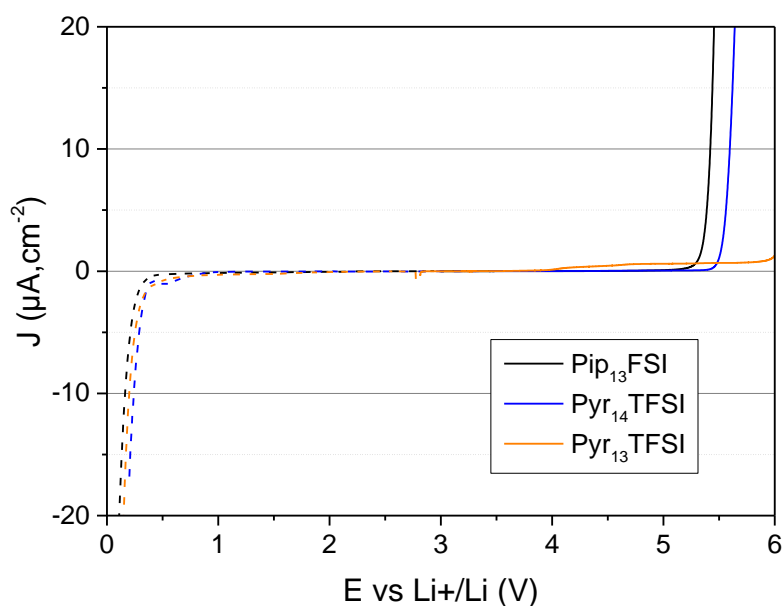


Figure II- 22 : LSV de certains liquides ioniques à 0,05 mV.s⁻¹.

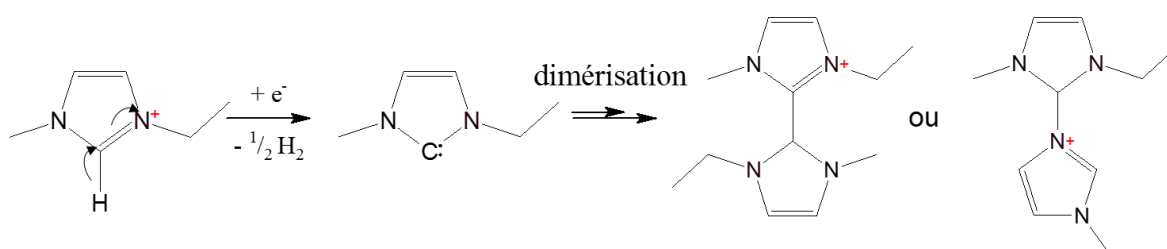
Les résultats sont regroupés dans le Tableau II- 7. En premier lieu, l'influence de la nature du liquide ionique sur la conductivité ionique est mise en évidence. L'EMITFSI est le meilleur conducteur ionique grâce à sa viscosité faible. Les liquides ioniques à base de piperidinium et pyrrolidinium ont des conductivités comparables entre elles, bien que le pyrrolidinium soit plus conducteur. Pour des liquides ioniques à base du même cation, la conductivité dépend de deux paramètres principaux :

- l'anion associé : les deux anions testés ont une délocalisation de la charge comparable, les interactions ioniques sont donc équivalentes. Toutefois, l'anion FSI⁻ étant moins encombrant que le TFSI⁻, il offre une meilleure conductivité ionique car le liquide est moins visqueux.
- les chaînes alkyle : plus elles sont longues, plus la viscosité augmente et la conductivité diminue¹⁸⁸. Pour assurer des interactions ioniques faibles, il est préférable d'avoir un cation fortement asymétrique, avec deux chaînes de longueur différente. L'ajout de groupements électroattracteurs (éther par exemple) dans la chaîne alkyle peut augmenter la conductivité ($\sigma(\text{Pyr}_{1201}\text{TFSI})^{257} = 3,9 \text{ mS.cm}^{-1} > \sigma(\text{Pyr}_{14}\text{TFSI}) = 2,7 \text{ mS.cm}^{-1}$) mais ce type de cations n'a pas été testé dans ce travail.

Nature			Viscosité ²⁵⁵ η /cP	Conductivité ionique σ /mS.cm ⁻¹ à 25°C	Fenêtre de stabilité électrochimique		
Cation	Anion	LI			Limite cath. /V vs Li ⁺ /Li	Limite an. /V vs Li ⁺ /Li	Fenêtre de stabilité /V
Imidazolium	TFSI ⁻	EMITFSI	36	9	1,10	4,31	3,81
Piperidinium	FSI ⁻	PIP ₁₃ FSI	95	3,2	0,39	5,23	4,84
	FSI ⁻	PIP ₁₄ FSI		2,3	0,44	5,33	4,89
	TFSI ⁻	PIP ₁₃ TFSI	151	2,1	0,64	5,25	4,61
	TFSI ⁻	PIP ₁₄ TFSI		1,6	0,53	5,74	5,21
Pyrrolidinium	FSI ⁻	Pyr ₁₃ FSI	52	8,4	0,31	5,20	4,89
	TFSI ⁻	Pyr ₁₃ TFSI	63	1,4	0,05	5,28	5,23
	TFSI ⁻	Pyr ₁₄ TFSI	84	2,7	0,04	5,38	5,34

Tableau II- 7 : Propriétés électrochimiques des liquides ioniques mesurées à 25°C.

Cependant, en règle générale, plus la conductivité ionique est bonne, moins l'espèce est stable électrochimiquement : il faut donc trouver un compromis pour le choix du liquide ionique (Tableau II- 7). En effet, l'EMITFSI est le liquide ionique dont la fenêtre de stabilité est la plus étroite. D'une part, la dégradation à l'anode est due à l'oxydation de l'anion, dont la cinétique dépend de son interaction avec le cation $E_{\text{anod}}(\text{EMITFSI}) < E_{\text{anod}}(\text{PIP}_{13}\text{TFSI}) \leq E_{\text{anod}}(\text{Pyr}_{13}\text{TFSI})$. D'autre part, la limite cathodique est déterminée par la réduction du cation. L'imidazolium est réduit à un potentiel plus élevé que les autres liquides ioniques étudiés, ce qui a été attribué à la réduction du proton acide en α des azotes dans le cycle^{258,259} (Figure II- 23). En effet, d'après le mécanisme proposé dans la littérature²⁵⁸⁻²⁶⁰, l'apport d'électrons induit la déshydrogénation puis la dimérisation des cations, ce qui est visible par l'augmentation de la viscosité du liquide. Cette dégradation ne le rend pas compatible avec l'utilisation d'une anode de lithium métallique ou de graphite. Les noyaux piperidinium et pyrrolidinium ne possèdent pas ce proton acide, ce qui les rend plus stables. La longueur de la chaîne alkyle permet de jouer sur le potentiel de réduction par l'apport de groupements électro-donneurs (inductifs) stabilisant l'cycle hétéroaromatique^{50,51}.

Figure II- 23 : Schéma de réaction de la déprotonation du cation EMI⁺ qui entraîne une dimérisation.

En conclusion, il a été observé que les propriétés électrochimiques des liquides ioniques actuels sont globalement très bonnes et satisfaisantes pour une utilisation comme électrolyte. Leur discrimination nécessite de faire un compromis car l'augmentation de la mobilité s'accompagne systématiquement d'une diminution de la stabilité électrochimique.

Les solvants les plus prometteurs sont composés des cations pyrrolidinium et piperidinium avec des longueurs de chaînes alkyles relativement courtes (méthyle ; propyle) ou (méthyle ; butyle), ce qui assure une bonne conductivité ionique ainsi qu'une bonne stabilité électrochimique. Ces cations sont idéalement couplés avec les anions FSI⁻, ce qui rend le liquide plus conducteur qu'avec les TFSI⁻ mais légèrement moins stable face au lithium.

II-1.c) Propriétés thermiques des liquides ioniques

Le choix d'avoir des électrolytes à base de liquide ionique a été fait principalement pour les bonnes propriétés thermiques de ces derniers. Leur utilisation en tant que solvant permettrait d'avoir un des propriétés thermiques (pression de vapeur, température de dégradation) proches de matériaux solides organiques²⁶¹ (polymères, résines), ce qui est nécessaire pour l'application des micro-accumulateurs intégrés à des circuits imprimés.

Dégradation thermique des liquides ioniques seuls

Les propriétés de stabilité thermique des liquides ioniques présélectionnés ont été testées par ATG-DSC. L'échantillon est soumis à une rampe de température de 5 °C.min⁻¹ jusqu'à 600 °C sous atmosphère inerte (Argon).

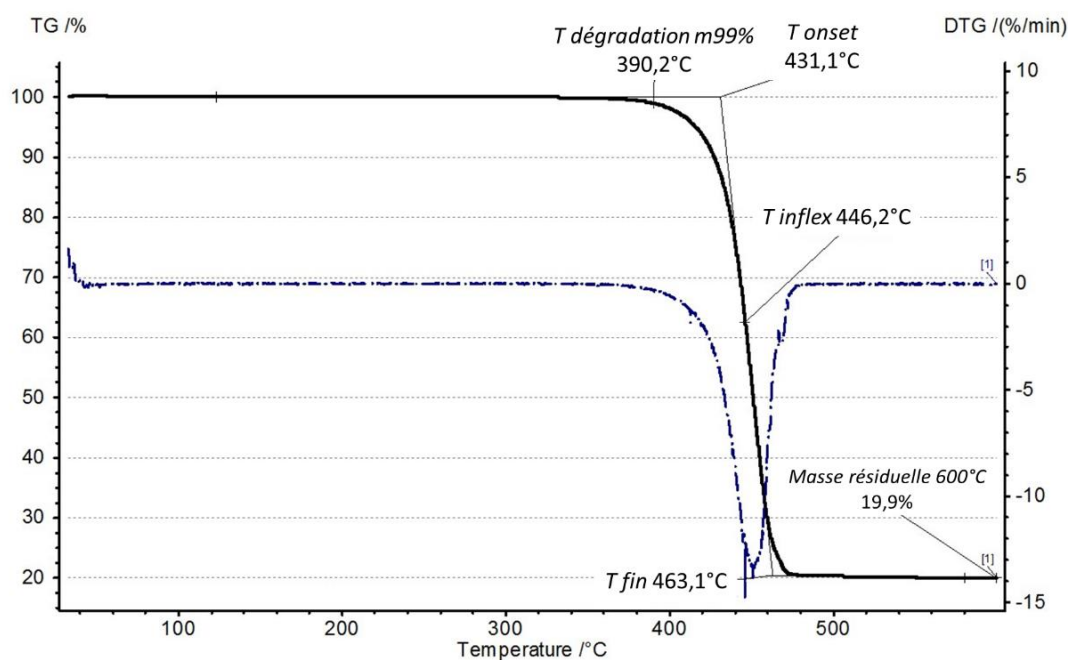


Figure II- 24 : Thermogramme du liquide ionique Pyr₁₃TFSI et températures caractéristiques (+5°C.min⁻¹, Ar).

Les phénomènes éventuels observés à des températures inférieures à 100 °C sont considérés comme étant dues aux désorptions d'éléments volatils (tels que l'humidité ambiante) et ne seront pas commentés. La température de début de dégradation est relevée lorsque la masse de l'échantillon est égale à 99 % de la masse initiale à 40°C, les températures relevées sont considérées comme précises à

3°C près. La masse résiduelle est mesurée à 600°C par rapport à la masse initiale (Tableau II- 8). Cependant, la dégradation étant exothermique, il se peut que la mesure soit faussée par la perte de masse entraînée par la dispersion du produit en dehors du creuset pendant l'analyse (traces observées sur le porte échantillon).

Nature du liquide ionique			T dégradation $m_{99\%}$	T_{onset}	T_{fin}	Masse résiduelle
Cation	Anion	LI	$T_{99\%}/^{\circ}C$	$T_{onset}/^{\circ}C$	$T_{fin}/^{\circ}C$	$m_{600^{\circ}}/m_{40^{\circ}}/\%$
Imidazolium	TFSI ⁻	EMITFSI	377	446	481	13,9
Piperidinium	FSI ⁻	PIP ₁₃ FSI	289	304	358	
	FSI ⁻	PIP ₁₄ FSI	288	303	360	
Pyrrolidinium	FSI ⁻	Pyr ₁₃ FSI	291	314	352	15,6
	FSI ⁻	Pyr ₁₄ FSI	285	309	342	12,7
	TFSI ⁻	Pyr ₁₃ TFSI	390	431	463	19,9
	TFSI ⁻	Pyr ₁₄ TFSI	389	430	464	3,1

Tableau II- 8 : Propriétés de dégradation thermique des liquides ioniques testés.

La comparaison des températures de dégradation montre que le changement du noyau de cation associé à un même anion n'entraîne pas de différence majeure de stabilité (Tableau II- 8, Figure II- 25). Ceci suggère que les interactions anion-cation sont thermodynamiquement équivalentes avec les trois cations testés. La température de dégradation semble légèrement inférieure lorsque la chaîne alkyle linéaire est plus longue ($T_{dég}(Pyr_{13}TFSI) > T_{dég}(Pyr_{14}TFSI)$ par exemple), ce qui est dû à la dégradation des carbones aliphatiques, mais l'effet reste très faible.

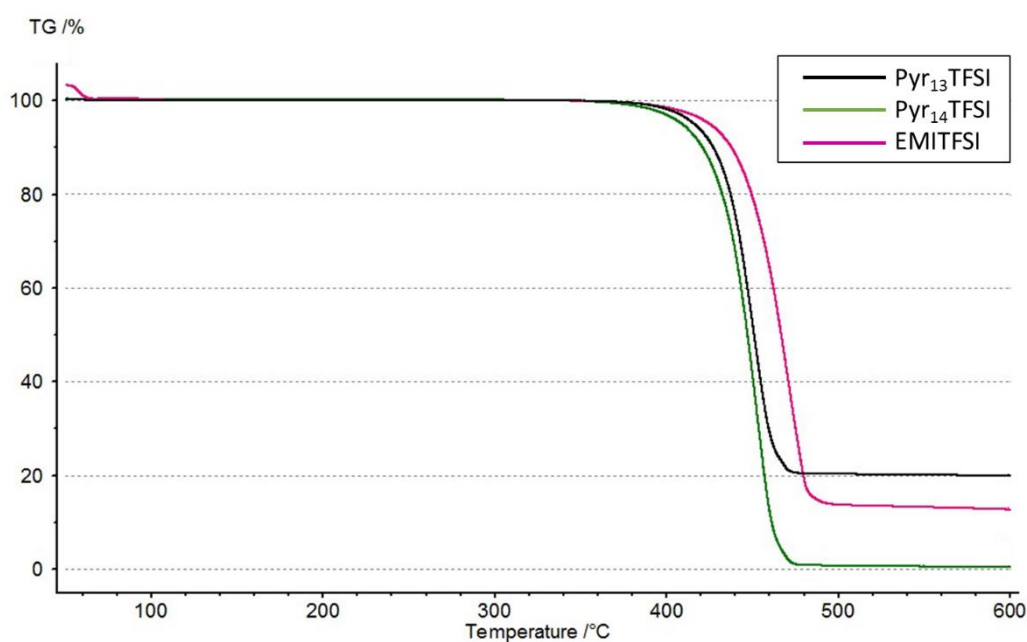


Figure II- 25 : Comparaison de la dégradation thermique de liquides ioniques avec trois cations différents (+5°C.min⁻¹, Ar).

Un effet beaucoup plus flagrant est dû à la modification de l'anion. Alors que les liquides ioniques à base de FSI⁻ offrent plusieurs avantages, d'un point de vue électrochimique, par rapport à leur homologue TFSI⁻, l'étude montre qu'ils présentent de moins bonnes propriétés thermiques (Tableau II- 8, Figure II- 26). En effet, la température de dégradation diminue d'environ 100°C avec l'anion FSI⁻. De plus, cette dégradation se déroule en deux étapes, ce qui indique la présence de deux phases. Ceci peut indiquer que le FSI⁻ commence à se dégrader, ce qui amorce la perte de masse.

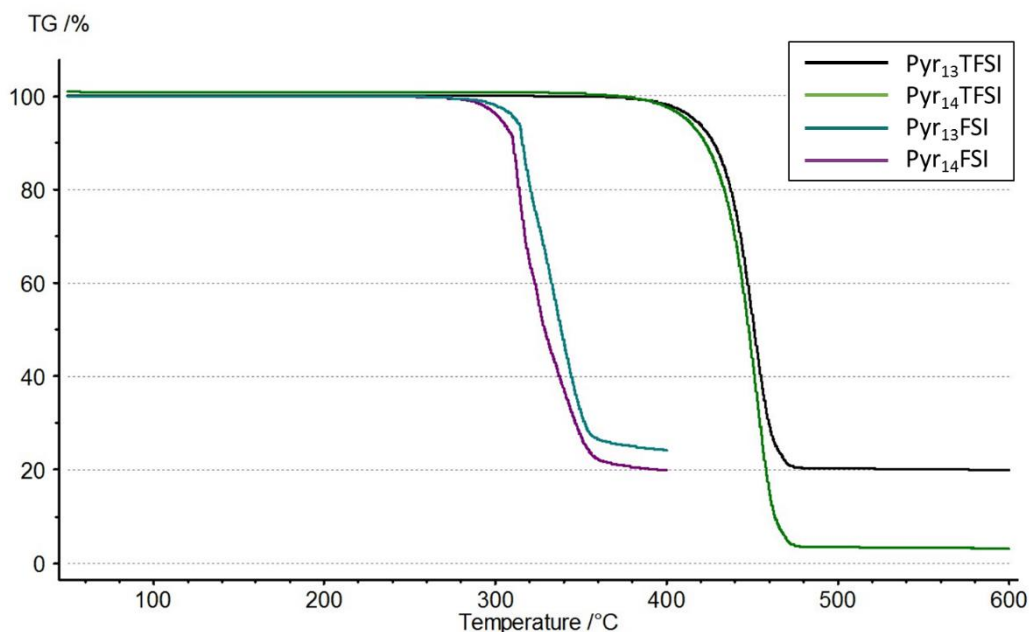


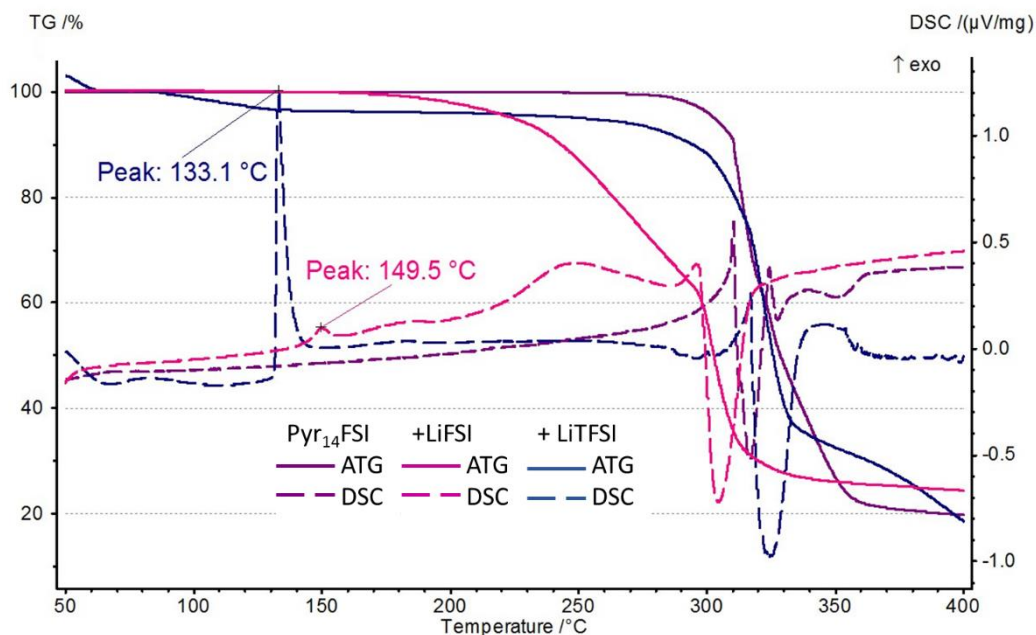
Figure II- 26 : Comparaison de la dégradation thermique de liquides ioniques à base de TFSI⁻ ou FSI⁻ (+5°C.min⁻¹, Ar).

Néanmoins, les liquides ioniques testés commencent à se dégrader à des températures supérieures à 280°C, ce qui est conforme au cahier des charges pour les électrolytes visés. Plusieurs études ont cependant montré que cette stabilité thermique peut être affectée par l'ajout de sel de lithium, en particulier en présence de l'anion FSI⁻^{156,262}.

Dégradation thermique des liquides ioniques contenant les sels de lithium

Les mesures de dégradation ont donc été réalisées pour les solutions binaires contenant le sel de lithium. Le Pyr₁₄FSI seul se dégrade à une température de 285°C (Figure II- 27). Lorsqu'un sel de lithium LiFSI ou LiTFSI y est dissout, la dégradation thermique commence à 184°C ou 95°C respectivement.

En effet, les binaires constitués de l'anion FSI⁻ et du sel de lithium simultanément subissent une perte de masse à partir de 120-150°C environ, suite à une réaction exothermique relevée sur le thermogramme par DSC, dont l'enthalpie semble liée à la quantité de FSI⁻ ou de Li⁺ présente. Une dégradation plus importante survient ensuite à des températures proches du liquide ionique seul (T onset).


 Figure II- 27 : Thermogrammes de liquides ioniques à base de l'anion FSI⁻ avec ou sans sel de lithium (+5°C.min⁻¹, Ar).

Les températures caractéristiques sont regroupées dans le Tableau II- 9 pour les mélanges binaires avec différents liquides ioniques.

Binaire		ATG		DSC	
Liquide ionique	Sel de lithium LiX	T dégradation m99%	T onset	T _{pic exo}	Enthalpie pic exo
LI	X _{LiX}	T deg / °C	T onset / °C	T _{pic exo} / °C	ΔH / μVs.mg-1
/	LiFSI	188	338	143	
Pyr ₁₃ FSI	0	291	314	/	
Pyr ₁₃ FSI	1 LiFSI	130	322	113	15-18
Pyr ₁₄ FSI	0	285	309	/	
Pyr ₁₄ FSI	1 LiFSI	184	228	150	13
Pyr ₁₄ FSI	0,231 LiTFSI	95	309	133	109
Pyr ₁₃ TFSI	0	390	431	/	
Pyr ₁₃ TFSI	0,231 LiTFSI	379	439	/	
Pyr ₁₄ TFSI	0	389	430	/	
Pyr ₁₄ TFSI	0,231 LiTFSI	350	431	/	

 Tableau II- 9 : Propriétés de dégradation thermique de solutions binaires à base de Pyr_{1A}X (3 ≤ A ≤ 4 et X = TFSI ou FSI) et de sel de lithium.

Une étude approfondie a été réalisée par Huang *et al*¹⁵⁶, dans laquelle ils proposent un mécanisme pour cette dégradation. Les courbes DSC montrent que l'ajout d'un sel de lithium LiFSI ou LiTFSI au liquide ionique Pyr₁₃FSI entraîne l'apparition d'un pic exothermique à partir de 120°C, qui n'est pas présent dans le liquide ionique pur (Figure II- 28). Ceci prouve la présence simultanée de Li⁺ et de FSI⁻ est problématique pour la stabilité thermique.

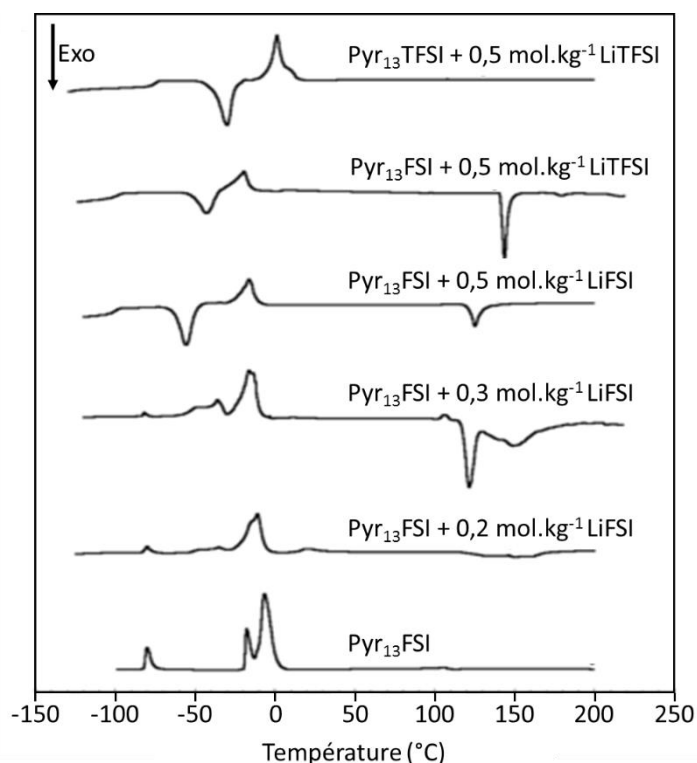


Figure II- 28 : Thermogrammes DSC du Pyr₁₃FSI contenant des quantités variables de sel LiFSI ou LiTFSI. La courbe du binaire Pyr₁₃TFSI/LiTFSI est donnée pour comparaison¹⁵⁶.

De plus, Huang¹⁵⁶ démontre que l'enthalpie de la réaction qui a lieu dépend de la quantité d'eau présente dans l'échantillon. En effet, plus la quantité d'eau absorbée est importante (entre 1 % et 6 % en masse), plus le pic est exothermique, ce qui indique que la quantité d'eau joue un rôle important sur le mécanisme de réaction et donc sur la stabilité du mélange. Grâce aux spectroscopies infra-rouge (FTIR) et Raman avant et après dégradation, l'auteur émet l'hypothèse que la réaction exothermique soit causée par deux phénomènes : d'une part la décomposition, initiée par la rupture des liaisons S-N du FSI⁻, ce qui entraîne la complexation covalente du lithium et la polymérisation de l'anion et d'autre part la rupture des complexes ioniques Li-FSI. En présence d'eau, ces mécanismes semblent accélérés.

II-1.d) Conclusions sur le choix du liquide ionique

Les liquides ioniques contenant l'anion FSI⁻, bien que plus prometteurs d'un point de vue électrochimique que leurs homologues à base de TFSI⁻, ne sont pas adaptés à l'application visée à cause des problèmes de dégradation thermique qui peuvent survenir en présence de sel de lithium à des températures inférieures à 200°C.

Par conséquent, le liquide ionique choisi pour la réalisation des électrolytes gélifiés est le Pyr₁₃TFSI, qui a la meilleure conductivité ionique avec l'anion TFSI et de très bonnes propriétés de stabilité électrochimique et thermique, compatibles avec l'application visée. Le sel de lithium dissous dans ce liquide ionique est le LiTFSI.

Un thermogramme DSC de ce liquide ionique et d'un mélange binaire a été réalisé entre -40 °C et 150 °C (Figure II- 29). Cette mesure ne permet pas de voir une éventuelle température de transition vitreuse à des températures plus basses, mais il est possible de voir les températures de fusion grâce aux pics endothermiques. Le Pyr₁₃TFSI seul a une température de fusion de 12,7 °C (pic) et la solution binaire contenant x = 0,231 de LiTFSI montre deux transitions à 3,4 et 18,8 °C, témoins d'une solution solide, ce qui est en parfait accord avec le diagramme de phase du mélange binaire^{151,263}(Chapitre 1, § (II-2.c).

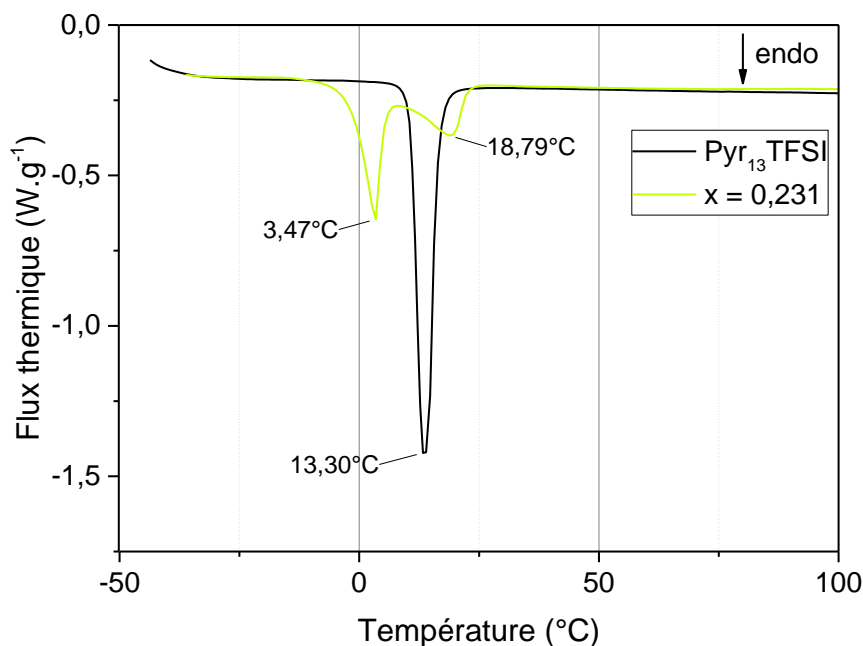


Figure II- 29 : Thermogramme par DSC du liquide ionique Pyr₁₃TFSI avec ou sans LiTFSI mesuré à 5°C.min⁻¹ sous N₂.

La prochaine partie vise à optimiser la concentration en LiTFSI dans solution binaire liquide ionique/sel de lithium avant de l'introduire dans une matrice polymère.

II-2. Solutions binaires liquide ionique / sel de lithium : influence de la concentration en sel

II-2.a) Conductivité ionique en fonction de la concentration en sel

Conductivité ionique à 25°C

La conductivité à 25°C des solutions (1-x) Pyr₁₃TFSI : x LiTFSI est représentée en fonction de x (Figure II- 30). D'après le diagramme de phase de cette solution binaire^{151,263} (Chapitre 1, § (II-2.c) , la valeur de x ne doit pas dépasser 0,33 à 25°C pour rester dans le domaine liquide. Visuellement, la solution est encore liquide après dissolution du sel pour x = 0,375, soit 29,7 % de LiTFSI en masse. Cette solution se cristallise autour de 20°C, cette concentration sera donc considérée comme la quantité maximale de sel de lithium qui peut être dissoute dans ce liquide ionique pour réaliser une solution binaire liquide.

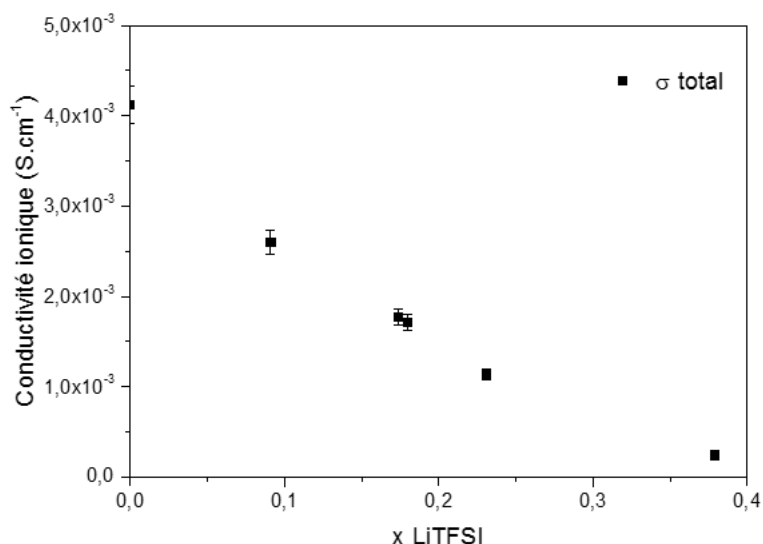


Figure II- 30 : Influence de la quantité de LiTFSI sur la conductivité ionique des solutions binaires (1-x) Pyr₁₃TFSI : x LiTFSI à 25°C.

La conductivité ionique diminue avec la quantité de sel de lithium, ce qui est en accord avec la littérature. En effet, comme indiqué dans le chapitre précédent, l'ajout d'un sel de lithium diminue la conductivité ionique à cause des fortes interactions anion-Li⁺ qui augmentent la viscosité et la température de transition vitreuse¹³⁸. De plus, nous verrons par la suite que le lithium est complexé par le solvant, ce qui induit une plus faible vitesse de diffusion et donc une diminution de la conductivité^{264,265}.

Variation de la conductivité ionique avec la température

La variation de la conductivité ionique avec la température peut apporter des informations précieuses sur les interactions exercées au sein du liquide. Cette mesure a donc été réalisée entre 5°C et 100°C dans une étuve thermostatée à l'aide de cellules de conductivité Bio-Logic®, les valeurs sont rapportées sur la Figure II- 31 selon la représentation d'Arrhénius. Cette représentation consiste à tracer l'évolution d'une grandeur (ici, la conductivité) par rapport à l'inverse de la température.

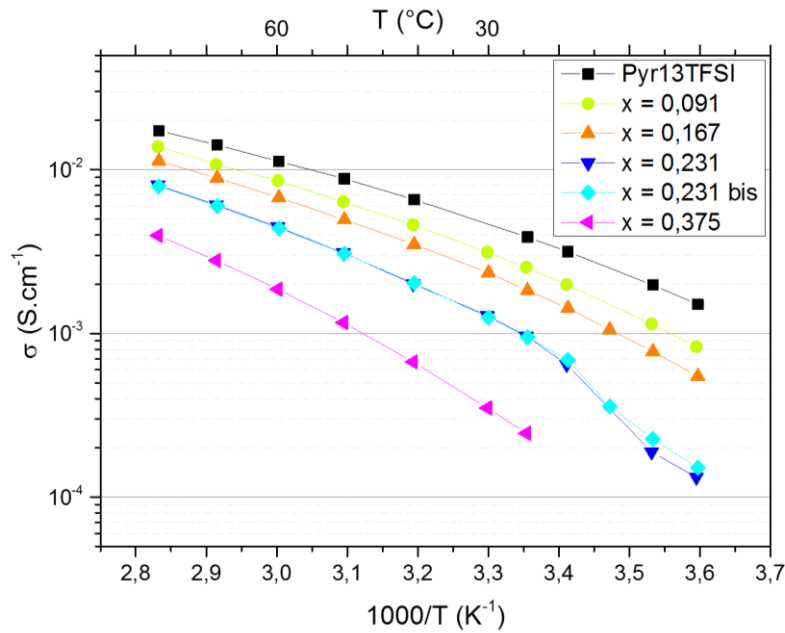


Figure II- 31 : Représentation d'Arrhénius de la conductivité ionique des solutions (1-x) Pyr₁₃TFSI : x LiTFSI.

La conductivité augmente avec la température, ce qui est en accord avec une diminution de la viscosité. Pour $x=0,231$, une rupture de pente est observée entre 15°C et 20°C alors que pour $x=0,375$, la mesure n'a pas pu être réalisée en dessous de 25°C car la résistance était trop élevée, ce qui est dû à la solidification du mélange binaire. La transition est observée en DSC pour le mélange $x=0,231$, qui a une température de fusion à 18,8°C.

Au-dessus de ces températures de changement de phase, la variation de la conductivité est une courbe qui peut être modélisée par le modèle empirique de Vogel-Tammann-Fulcher (VTF). Ce modèle dérive de la loi d'Arrhénius, qui est utilisée pour modéliser la variation en fonction de la température de paramètres de réactions²⁶⁶ (par exemple la constante cinétique de réaction) ou d'autres processus (diffusion, conductivité, etc.), cette dernière s'exprime généralement :

$$f = f_0 e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (II- 16)$$

Avec f_0 un facteur pré-exponentiel

Ea l'énergie d'activation du processus considéré en $J.mol^{-1}$

R la constante des gaz parfaits en $J.mol^{-1}.K^{-1}$

La loi VTF est basée sur le modèle du volume libre des liquides visqueux²⁶⁷⁻²⁶⁹, défini comme la différence entre le volume spécifique d'un fluide et la somme des volumes spécifiques de toutes les molécules qu'il contient. Ce modèle, utilisé dans les sels fondus, les fluides et les électrolytes polymères, stipule que le mouvement des espèces n'est pas activé thermiquement mais par la redistribution du volume libre. L'augmentation de la température entraîne l'expansion du matériau et

augmente le volume libre. Elle est donc utilisée pour décrire le mouvement des espèces dans un matériau avec une composante visco-élastique :

$$f = f_0 e^{-\frac{B}{R(T-T_0)}} \quad (T > T_0) \quad (II- 17)$$

Avec B une « pseudo-énergie d'activation »

T_0 la température critique du processus

Cette équation est souvent utilisée pour ajuster les paramètres de polymères proches de leur température de transition vitreuse²⁷⁰. Les constantes de l'équation sont déterminées expérimentalement.

Plus particulièrement, la variation de la conductivité ionique d'électrolytes amorphes visqueux (liquides ioniques, polymères, etc.) peut être décrite par une équation de ce type :

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{\sqrt{T}} e^{-\frac{B}{R(T-T_0)}} \quad (T > T_0) \quad (II- 18)$$

Avec σ_0 est une constante en $S.cm^{-1}.K^{-1/2}$

B une « pseudo-énergie d'activation » en $J.mol^{-1}$

T_0 la température critique, à laquelle la conductivité ionique est considérée comme nulle

Le facteur pré-exponentiel est proportionnel à $T^{1/2}$, bien que certaines études fassent l'approximation que cette variation est négligeable dans la gamme de températures observées²⁷¹, la constante σ_0 est ici corrigée pour compenser sa variation. Selon le modèle du volume libre, cette dernière est proportionnelle à la concentration de porteurs de charge. La constante B a les dimensions d'une énergie, mais elle n'est en réalité pas liée à un processus d'activation proprement dit. Elle est souvent appelée « pseudo-énergie d'activation » car elle dépend du mouvement des espèces, entraîné par le volume libre. Ce paramètre est inversement proportionnel à la fragilité du liquide, $m^{272,273}$, qui est directement lié à la conductivité ionique et dépend de l'ionicité du liquide et de la taille de l'anion. Plus la courbure de la courbe est importante, plus l'électrolyte est fragile et mieux il conduit. La mobilité des espèces d'un site à l'autre est aussi liée à la troisième constante, T_0 , la « température de transition vitreuse théorique », à laquelle l'entropie est nulle (il n'y a plus de fluctuation du volume libre). A cause des phénomènes cinétiques, la température de transition vitreuse « expérimentale » T_g est souvent approximée pour les polymères amorphes telle que $T_0 = T_g - 50K^{271}$. Cette relation est aussi utilisée pour les liquides ioniques¹³⁶.

Bien que le transport « assisté » de ce modèle ne décrive pas parfaitement le déplacement des espèces car il ne prend pas en compte les interactions internes, l'équation permet un excellent ajustement des

courbes présentées à la Figure II- 31 (les coefficients de corrélation R^2 sont supérieurs à 0,999 pour chaque fit, calculé avec le logiciel Fityk®). Ceci implique que la conduction ionique peut être décrite par ce modèle du volume libre.

Lorsque la quantité de sel x_{LiTFSI} augmente, la conductivité ionique diminue et les paramètres de l'équation varient (Tableau II- 10).

x_{LiTFSI}	$\sigma_{25^\circ\text{C}}$ /mS.cm ⁻¹	σ_0 /S.cm ⁻¹ .K ^{-1/2}	B /kJ.mol ⁻¹	T_0 /K	T_0 /°C	$T_g^* = T_0 - 50$ /°C
0	4,12	12,98	5,62	169,6	-103,5	-153,5
0,091	2,55	18,91	5,69	165,6	-107,6	-157,6
0,167	1,88	17,73	6,74	169,8	-103,4	-153,4
0,231	0,93	17,34	6,86	179,5	-93,6	-143,6
0,375	0,25	16,63	7,11	194,9	-78,2	-128,2

Tableau II- 10 : Paramètres de fit avec l'équation VTF pour différentes solutions binaires (1-x) Pyr₁₃TFSI : xLiTFSI.

Les variations les plus flagrantes sont celles de B et de T_0 (Tableau II- 10 et Figure II- 32). D'une part, le paramètre B peut être comparé avec la valeur du toluène ($B_{\text{tolu}} = 5,6$) qui est un liquide très fragile²⁶⁵ : ces binaires peuvent être considérés comme fragiles. Ce paramètre B augmente avec x , ce qui suggère que l'énergie nécessaire pour le déplacement des espèces augmente avec la quantité de sel. Cette variation est en accord avec l'augmentation de la viscosité. D'autre part, T_0 augmente avec x , ce qui signifie aussi que les espèces sont moins mobiles. La constante σ_0 diminue avec l'augmentation de x , ce qui serait dû à la diminution des porteurs de charge en solution. Puisque le nombre d'ions introduits est constant, ceci peut être expliqué par l'apparition d'agglomérats d'ions neutres.

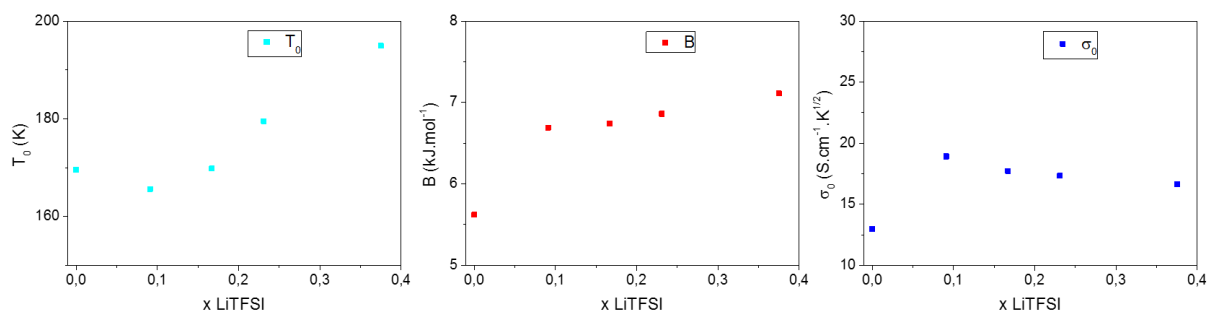


Figure II- 32 : Variation des paramètres de l'équation de VTF en fonction de la concentration de LiTFSI dans Pyr₁₃TFSI.

Ces observations sont en accord avec l'augmentation de la viscosité et de la formation de complexes volumineux qui font que les espèces bougent moins facilement en présence du sel de lithium. En conclusion, cette expérience a permis de modéliser la mobilité des ions dans les solutions binaires, mais le résultat montre que celle-ci est contrainte par l'ajout de sel de lithium, nécessaire au fonctionnement des accumulateurs. Le comportement du lithium en solution en fonction de sa concentration est étudié dans la partie suivante.

II-2.b) Mobilité du lithium en fonction de sa concentration

Les mobilités du lithium et des autres ions dans les mélanges binaires ont été mesurées par spectroscopie RMN diffusionnelle. Cette technique est particulièrement adaptée à cette mesure car chaque ion possède un atome qui peut être analysé séparément des autres.

Mise en place des mesures de spectroscopie RMN

Les mesures de spectroscopie RMN vont être effectuées sur 3 noyaux : le proton ^1H , le lithium ^7Li et le fluor ^{19}F .

Le spectre du proton ^1H permet de caractériser la structure du pyrrolidinium (Figure II- 33). Aucune référence externe n'est ajoutée. La position des pics ^1H des protons terminaux de la chaîne propyle (protons "a"), qui sont les protons les plus éloignés de l'azote chargé, est prise comme référence lors de la comparaison de différents spectres. Lors de la mesure de diffusion, chaque pic, attribué à un proton de la molécule, a été intégré séparément (Tableau II- 11). Comme cette méthode mesure la diffusion à une échelle de temps autour de la nanoseconde, les vibrations dynamiques de la molécule ne sont pas observables, la variation sur les valeurs D_{H} est en effet inférieure à 1 %.

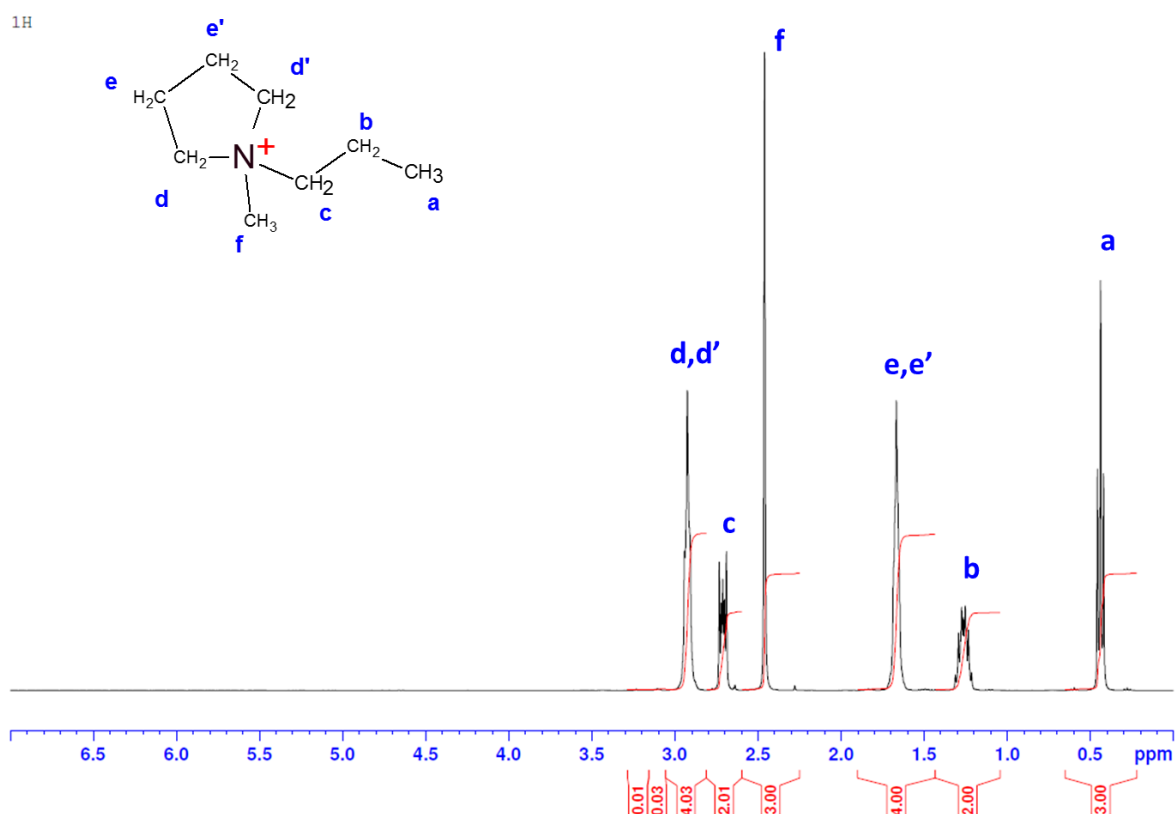


Figure II- 33 : Spectre RMN ^1H du $\text{Pyr}_{13}\text{TFSI}$.

1H	Δ / ppm	$D_{H-25^\circ C} / 10^{-11} m^2.s^{-1}$
a	0,45	2,394
b	1,25	2,397
c	2,72	2,378
d, d'	2,91	2,390
e, e'	1,66	2,399
f	2,47	2,388

Tableau II- 11 : Coefficients de diffusion mesurés pour chaque proton de la molécule Pyrrolidinium dans le liquide ionique Pyr₁₃TFSI.

D'autre part, l'ajout du sel de lithium dans le liquide ionique entraîne l'élargissement des pics, mais la nature chimique du cation reste inchangée (Figure II- 34). Cependant, le déplacement chimique des protons situés autour de l'azote (c, d, d', f) diminue à l'ajout du lithium. Ceci montre que les interactions entre les espèces sont modifiées à l'ajout de sel, vraisemblablement les interactions cation/anion, Pyr⁺/TFSI⁻, sont diminuées.

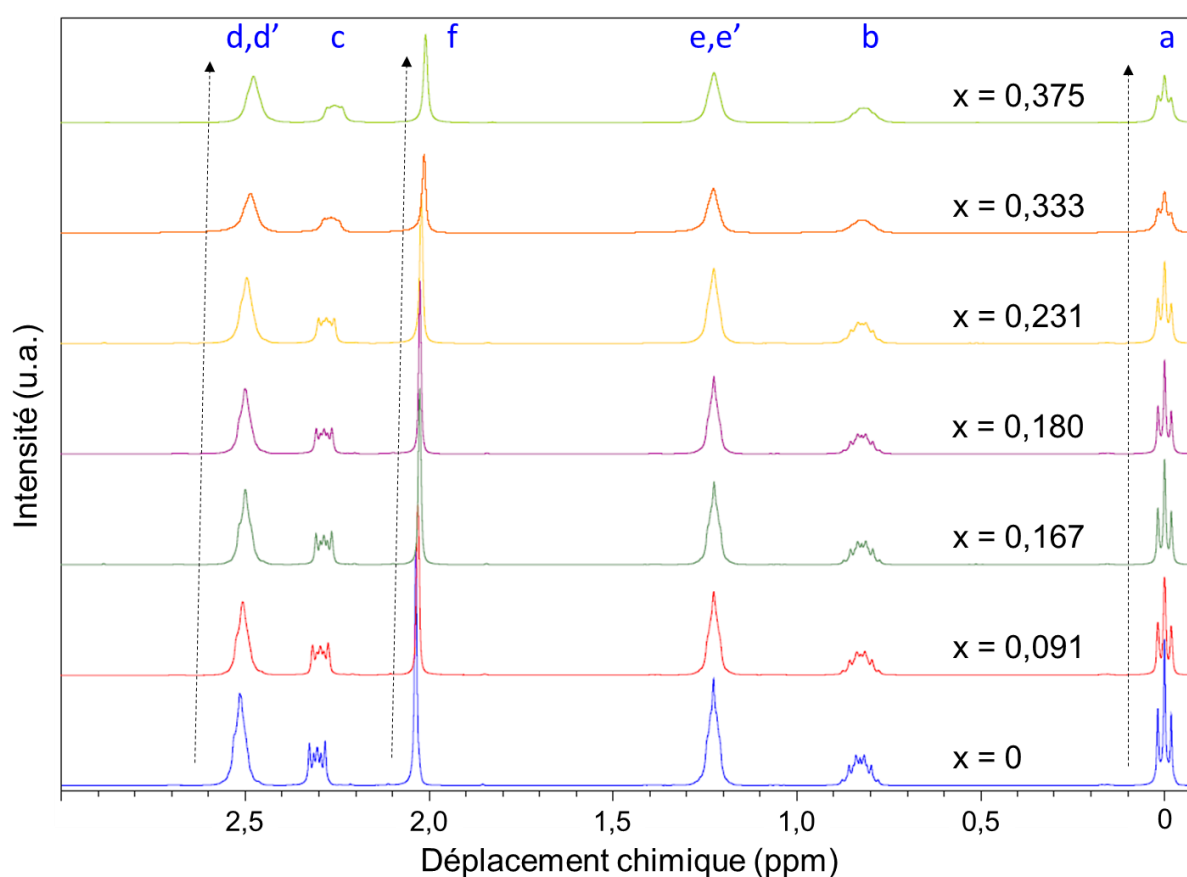


Figure II- 34 : Spectres RMN 1H de différentes solutions binaires. Les spectres ont été décalés (référence = 0 ppm) pour une meilleure lecture. Les flèches permettent de souligner le déplacement des pics avec la quantité de sel.

Le spectre RMN 7Li d'une solution binaire ne présente qu'un seul pic fin (non montré ici). A 25°C, plus la concentration de sel augmente, plus le signal est élargi, ceci est dû à un environnement plus « figé ».

En effet, lorsque la mobilité des molécules est réduite, les interactions (dipolaires et quadripolaires), les déplacements chimiques et les couplages deviennent plus anisotropes, ce qui entraîne un élargissement des pics¹⁵¹. Ceci est en accord avec les observations précédentes sur la diminution de la conductivité globale.

Le spectre du fluor (non montré ici), correspondant au signal du TFSI⁻, ne comporte aussi qu'un pic, il est de ce fait impossible dans ce système de distinguer la contribution du LiTFSI de celle du Pyr₁₃TFSI à cause d'échanges très rapides entre les deux à l'état d'équilibre.

Mesure de la diffusion des espèces

Les coefficients de diffusion sont mesurés en fonction de la quantité de sel ajouté dans le liquide ionique. Tout comme la conductivité globale, la diffusion des ions diminue avec la concentration en sel. La comparaison des coefficients de diffusion pour les trois ions (Figure II- 35 a)) indique que le pyrrolidinium diffuse plus rapidement que le TFSI⁻ et que le lithium est beaucoup plus lent que les deux autres ions : $D(\text{Pyr}^+) > D(\text{TFSI}^-) \gg D(\text{Li}^+)$. Cette tendance, en accord avec d'autres résultats de la littérature^{151,253,274-278}, n'est pas conforme avec la loi de diffusion (Stokes-Einstein), pour laquelle plus la particule est petite, plus elle diffuse rapidement. Il est généralement admis que la diffusion lente du lithium soit due aux fortes interactions avec les anions, créant des complexes plus larges de type $[\text{Li}(\text{TFSI})_{n+1}]^n$, qui peuvent être neutres ($n=0$) ou de charge négative ($n>1$).

Le nombre de transfert apparent déterminé par RMN peut donc s'exprimer, pour le lithium par exemple, par l'équation suivante :

$$T_{Li,RMN} = \frac{x \cdot D_{Li}}{(1-x) \cdot D_{Pyr} + 1 \cdot D_{TFSI} + x \cdot D_{Li}} \quad (II- 19)$$

Alors que la variation de $T_{H,RMN}$ et $T_{F,RMN}$ est quasiment nulle (Figure II- 35 b), le nombre de transfert du lithium augmente avec sa concentration, ce qui est cohérent car il y a en proportion plus d'ions Li⁺ qui diffusent.

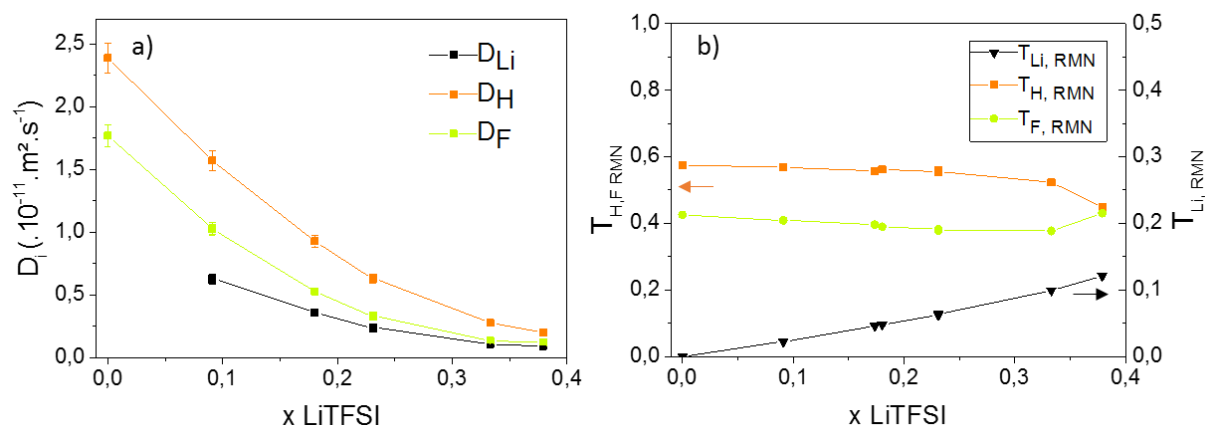


Figure II- 35 : Coefficients de diffusion (a) et nombre de transfert apparent (b) des ions dans les solutions binaires (1- x) Pyr₁₃TFSI : x LiTFSI à 25°C (les points sont liés entre eux pour guider le regard).

Le produit du nombre de transfert apparent du lithium et de la conductivité globale de la solution permet d'obtenir la conductivité ionique apparente du lithium (Figure II- 36). Cette valeur permet de faire une approximation du courant transporté par le lithium, « σ_{Li^+} apparent » en présence d'un champ électrique, bien qu'elle soit faussée par la présence de complexes ioniques ou neutres. Sa variation en fonction de x peut être approximée suivant une fonction polynomiale de degré 2 qui présente un maximum à $x = 0,2$. A cette concentration, la mobilité du lithium peut être considérée comme un optimum dans ce système. Si la concentration en sel de lithium augmente d'avantage, l'augmentation de la viscosité associée devient le phénomène limitant et le lithium, bien que plus concentré, est moins mobile.

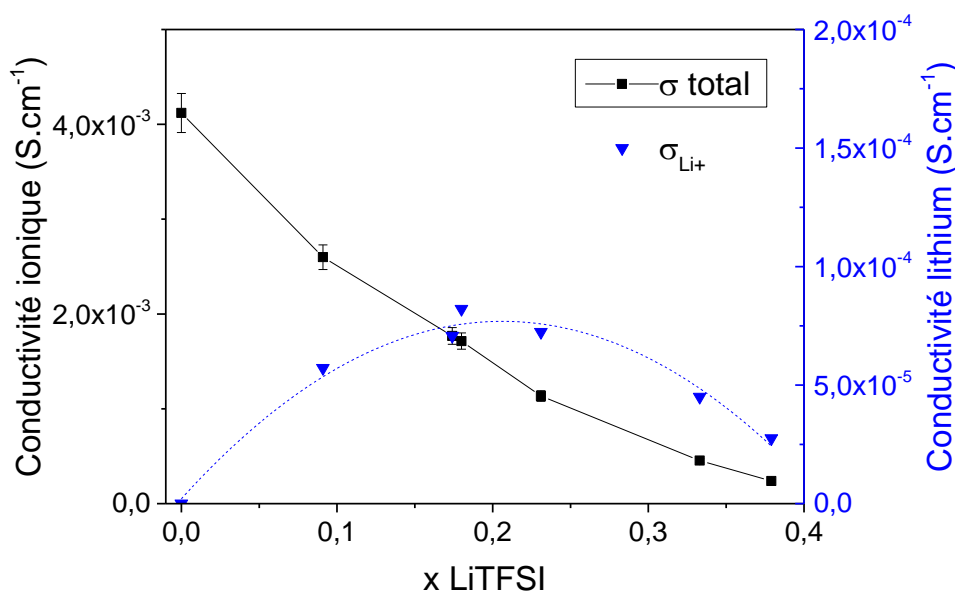


Figure II- 36 : Conductivité ionique totale et conductivité partielle apparente du lithium dans les solutions binaires (1- x) Pyr₁₃TFSI : x LiTFSI à 25°C.

Interactions entre les espèces

Comme il a été dit précédemment, la mesure de spectroscopie RMN ne permet pas de discriminer les éléments libres ou complexés, mais des analyses plus poussées permettent de quantifier les interactions.

Dans un premier temps, il est possible de mesurer qualitativement la proportion de complexes neutres par rapport aux espèces ioniques. En effet, en considérant que les espèces neutres ([Pyr₁₃TFSI] et [LiTFSI]) sont les seules à ne pas contribuer à la conductivité ionique réelle, leur proportion correspond au rapport entre la conductivité réelle et la conductivité « optimale » déterminée par la loi de Nernst-Einstein (Annexe 2). Celle-ci est calculée à partir des coefficients de diffusion des ions dans l'hypothèse qu'il n'y a pas d'association d'ions et que chaque ion possède une activité égale à 1. Cette valeur σ_{RMN} correspond donc à la conductivité totale d'une solution où tous les ions seraient dissociés.

$$\sigma_i = \frac{D_i c_i (z_i \cdot e)^2}{kT} \quad (II- 20)$$

$$\text{Et } \sigma_{RMN} = \sum \sigma_i = \frac{e^2}{kT} (D_{Pyr} c_{Pyr} + D_{TFSI} c_{TFSI} + D_{Li} c_{Li}) \quad (II- 21)$$

Le taux d'association^{151,279} est défini tel que :

$$\Delta = 1 - \frac{\sigma_{tot}}{\sigma_{RMN}} \quad (II- 22)$$

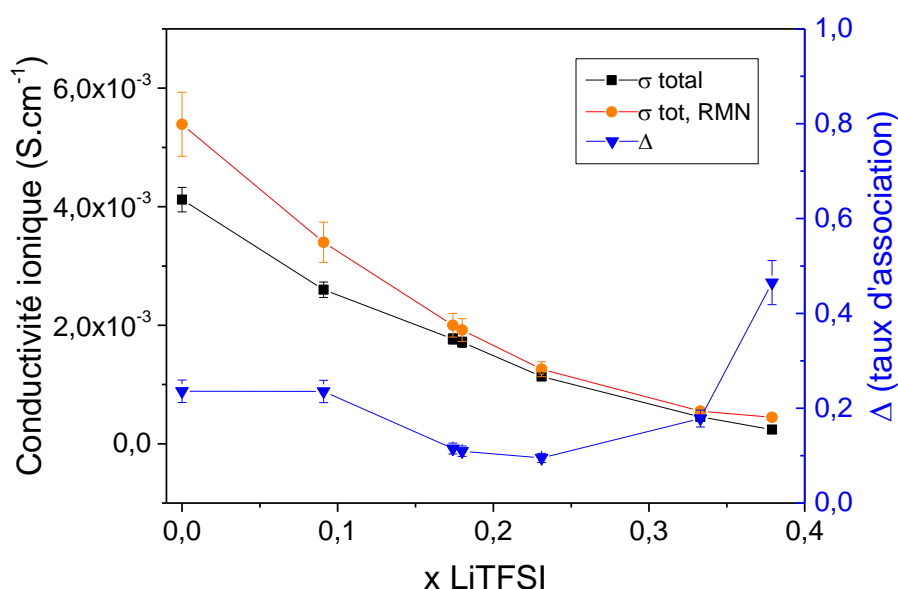


Figure II- 37 : Conductivités ioniques réelles et mesurées par RMN et taux de d'association en fonction de x pour des mélanges binaires (1-x) Pyr₁₃TFSI : x LiTFSI à 25°C.

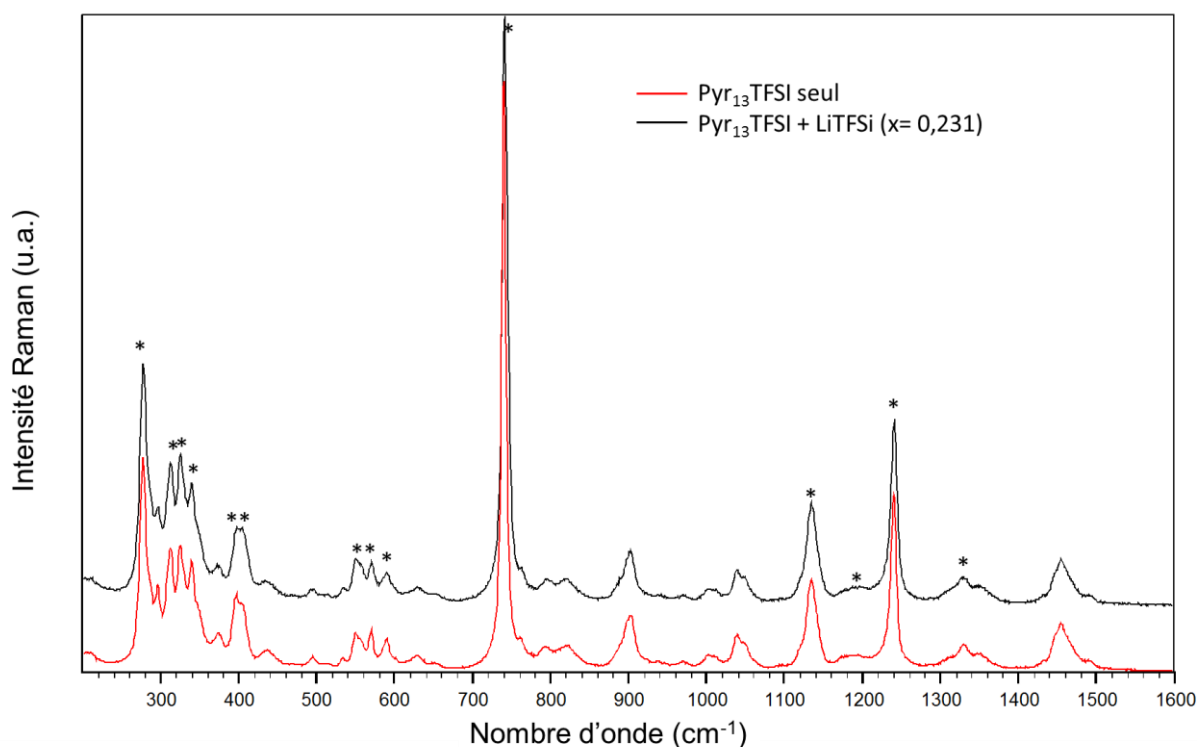
Comme attendu, la conductivité mesurée de spectroscopie RMN est plus élevée que la conductivité réelle (Figure II- 37). Ainsi, le Pyr₁₃TFSI seul a un taux d'association de 24 % (soit 76 % des ions dissociés).

L'ajout d'une quantité faible de lithium ($x < 0,25$) semble diminuer la complexation du liquide ionique, ce qui témoigne que l'interaction Li-TFSI est plus forte que Pyr₁₃-TFSI. Lorsque la concentration de sel est plus élevée, la présence de complexes neutres augmente, ce qui est probablement dû à la présence de [LiTFSI] neutre. Cette tendance est en accord avec les résultats de Nicotera *et al.*¹⁵¹ sur les mêmes solutions binaires.

Par spectroscopie RMN, certains auteurs ont aussi étudié la présence des complexes de lithium chargés^{275,278}, [Li(TFSI)_{n+1}]ⁿ⁻ avec $n > 0$, mais les mesures sont beaucoup plus approximatives. En revanche, d'autres méthodes permettent d'appréhender la coordination des ions Li⁺, comme par exemple la spectroscopie Raman, présentée dans la partie suivante.

II-2.c) Etude de l'association des ions par spectroscopie Raman

D'après la spectroscopie RMN, le lithium est majoritairement complexé dans le liquide ionique par les anions TFSI⁻. La caractérisation de ces complexes peut être réalisée par spectroscopie Raman. Les mesures ont été effectuées sur un appareil Renishaw inVia équipé d'un laser à 785 nm (scan entre 200 et 1800 cm⁻¹). Pour les solutions binaires, les spectres sont normalisés par rapport au pic autour de 1240 cm⁻¹, assigné à la vibration du -CF₃ du TFSI⁻ qui n'est pas modifiée par les interactions ioniques²⁸⁰ (Figure II- 38).



L'ajout de sel dans le liquide ionique entraîne peu de modifications du spectre dans cette gamme. Le pic le plus intense, autour de 741 cm^{-1} , est associé à la vibration complexe d'expansion/contraction de toute la molécule de TFSI^{-280,281}, qui dépend fortement de la coordination spécifique du lithium par les oxygènes de la molécule. Il est généralement étudié pour déterminer l'état de coordination du TFSI⁻ (Figure II- 39). Le pic du liquide ionique seul est ajusté avec une fonction Lorentzienne (symétrique) centrée en $741,2\text{ cm}^{-1}$, qui correspond au TFSI⁻ « libre ». Ce pic regroupe les deux configurations (cis et trans) de l'anion, qui sont difficilement dissociables. Avec l'ajout progressif de sel de lithium, le pic se déplace légèrement (743 cm^{-1}) et un épaulement apparaît autour de $747,6\text{ cm}^{-1}$. En effet, l'ion Li^+ subit une coordination par les oxygènes du TFSI⁻. L'ajustement de la courbe nécessite alors deux fonctions, correspondant respectivement à la proportion molaire des TFSI⁻ « libres » et « liés » ($\text{Li}^+\cdots\text{TFSI}^-$)^{282,283} (Figure II- 40).

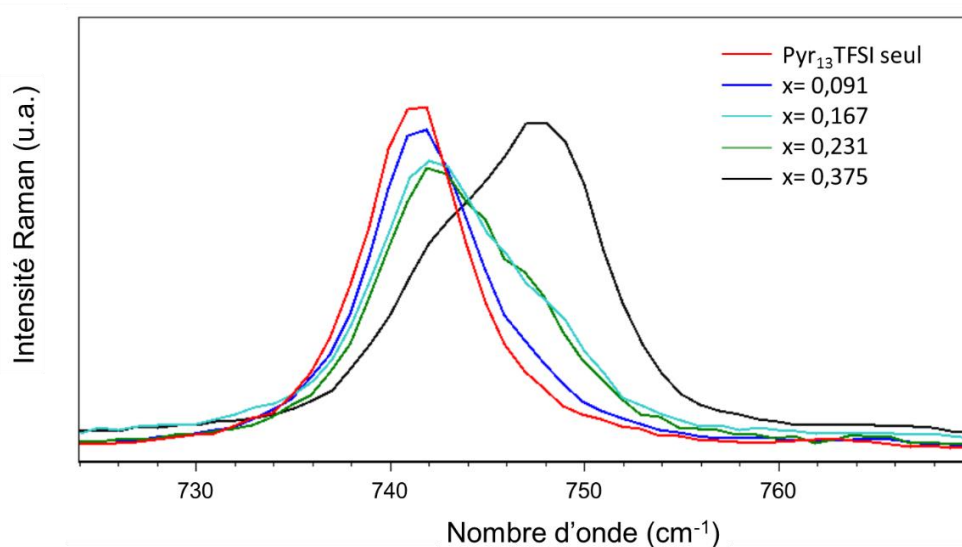


Figure II- 39 : Zoom du spectre Raman des solutions binaires $(1-x)$ Pyr₁₃TFSI : x LiTFSI.

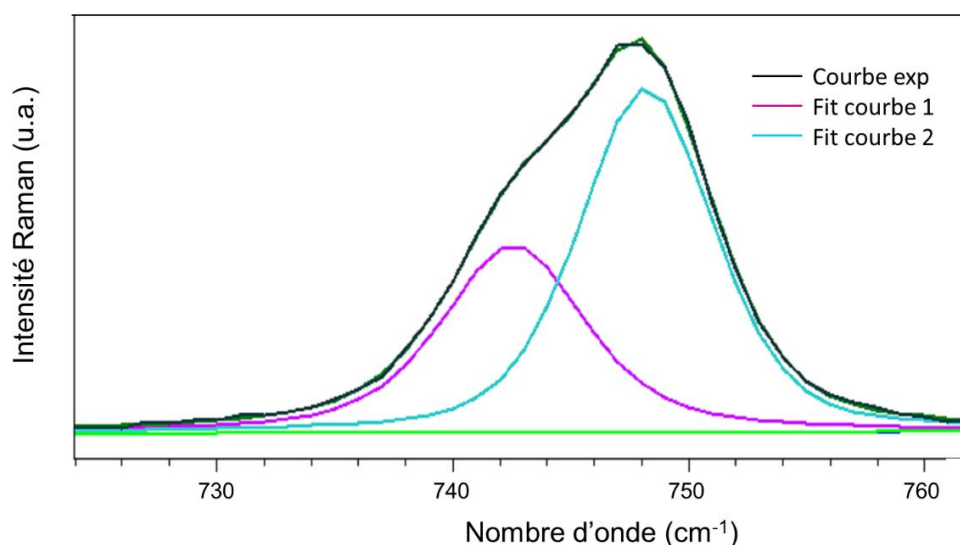


Figure II- 40 : Zoom du spectre Raman de la solution $0,625$ Pyr₁₃TFSI : $0,375$ LiTFSI modélisé par deux pics.

Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau II- 12. Puisque les TFSI⁻ sont en excès, la population des TFSI⁻ « libres » n'est pas négligeable, sa proportion molaire par rapport à la quantité totale d'anions diminue avec l'ajout de x. Dans le liquide ionique seul, le taux d'association mesuré par spectroscopie RMN est de 23 %, alors que par spectroscopie Raman, seuls 3 % de TFSI⁻ sont « liés ». En effet, les TFSI faiblement complexés par les cations Pyr₁₃⁺ ne sont pas discriminés des TFSI⁻ "libres" sur le spectre¹⁵⁶. Ce complexe est donc négligé dans les calculs.

x_{LiTFSI}	Fit courbe 1		Fit courbe 2	
	$\lambda_{Raman} / cm^{-1}$	%TFSI « libre »	$\lambda_{Raman} / cm^{-1}$	%TFSI « Lié »
0	741,2	97%	747,7	3%
0,091	741,3	88%	747,0	12%
0,167	741,9	81%	747,5	19%
0,231	742,0	72%	747,0	28%
0,375	743,0	38%	748,3	62%

Tableau II- 12 : Paramètres de fit du pic principal des spectres Raman des solutions binaires.

Plusieurs études montrent que le Li⁺ est presque complètement complexé dans les liquides ioniques par les oxygènes du TFSI⁻²⁸³. Dans ces mélanges binaires, le sel LiTFSI est coordonné tétraédriquement par quatre oxygènes de TFSI⁻^{274,284,285}. Le Li⁺ peut avoir une coordination bidentate avec deux TFSI⁻ (chaque TFSI⁻ fournit deux oxygènes) ou monodentate avec quatre TFSI⁻ différents. Si le lithium dissocié est considéré comme négligeable en solution, l'équilibre entre les espèces présentes peut s'écrire de la manière suivante :



Par conséquent, en connaissant la proportion molaire de TFSI⁻ libres, la coordination moyenne n du lithium par les anions peut être déterminée²⁸⁶ :

$$n = \frac{1 - \%TFSI \text{ « libre »}}{x_{LiTFSI}} \quad (II- 23)$$

La variation de n en fonction de x (Figure II- 41) présente un minimum autour de x = 0,2, ce qui est en accord avec les mesures d'association des ions réalisées par RMN qui présentaient la même évolution (Figure II- 35). Les hypothèses d'évolution des complexes en solution en fonction de x sont les suivantes :

- A partir de $x = 0$, le TFSI⁻ est en excès, les coordinations sont donc probablement majoritairement monodentates et les complexes $[\text{Li}(\text{TFSI})_4]^{3-}$ se forment, d'où le ratio TFSI_{libres}/Li élevé.
- Plus la concentration augmente (avec $x < 0,2$), plus n diminue. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la concentration des complexes bidentates $[\text{Li}(\text{TFSI})_2]^-$, ce qui fait que le nombre de TFSI⁻ liés reste constant alors que le nombre d'ions Li⁺ augmente.
- Au-dessus d'une valeur critique autour de $x = 0,2$, tous les complexes sont bidentates et de plus en plus de TFSI⁻ sont liés. La pente des points de cette région est égale à 2,1, donc deux anions se lient directement avec un lithium. Dans cette zone, l'ajout d'un lithium augmente la concentration de complexes $[\text{Li}(\text{TFSI})_2]^-$, ce qui augmente considérablement la viscosité globale.

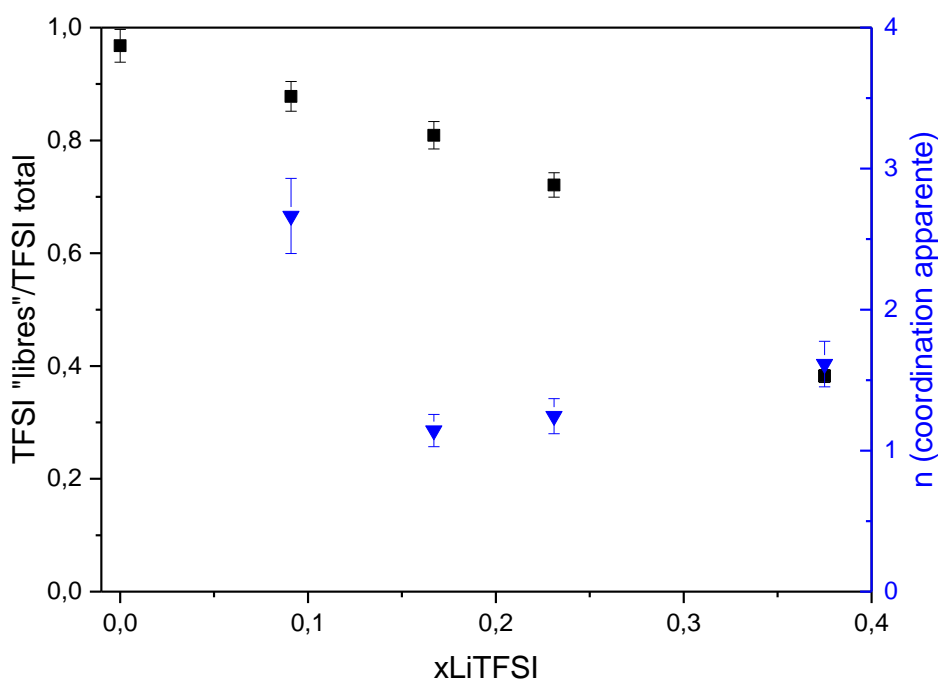


Figure II- 41 : Variation de la proportion de TFSI libres et de la coordination des $[\text{Li}(\text{TFSI})_n]^{(n-1)-}$ en fonction de x .

Une étude par spectroscopie Raman similaire a été rapportée avec des solutions binaires de Pyr₁₄TFSI : LiTFSI²⁸⁶. La variation des complexes en solution est légèrement différente car la concentration de lithium « optimale » est autour de $x = 0,05$ et un autre phénomène d'agrégation semble se produire, formant des complexes plus gros $[\text{Li}_x(\text{TFSI})_y]^{(-y-x)}$, dans lesquels TFSI⁻ peut complexer deux ions Li⁺ simultanément.

Des mesures de diffraction aux rayons X sur les solutions binaires montrent une évolution de l'arrangement mésoscopique des molécules. En effet, le liquide ionique seul présente deux pics larges à $2\theta = 11,9^\circ$ et $18,4^\circ$, soit des distances de corrélation de 7,4 Å et 4,8 Å respectivement. En ajoutant le

LiTFSI, l'aire du pic à $11,9^\circ$ diminue par rapport à l'aire de l'autre pic. Dans l'échantillon le plus concentré, il disparaît. Avec la diffraction de rayons X aux petits angles (Small Angle X ray diffraction SAXS), Aguilera *et al.*²⁸⁷ ont aussi observé la disparition d'un pic correspondant à la distance de $7,4 \text{ \AA}$, qui serait liée à la distance d'alternation de charge, soit la distance entre deux particules de même charge. Selon l'interprétation précédente, l'ajout de LiTFSI augmente la concentration de $[\text{Li}(\text{TFSI})_2]^-$, qui est une charge négative plus encombrante que le TFSI⁻ seul. L'intercalation de ce complexe entre les cations de pyrrolidinium modifie donc l'arrangement des charges et l'organisation du liquide ionique est perturbée : il n'y a plus de distance inter-charge régulière. Ce résultat permet d'appuyer les hypothèses précédentes sur l'arrangement des ions.

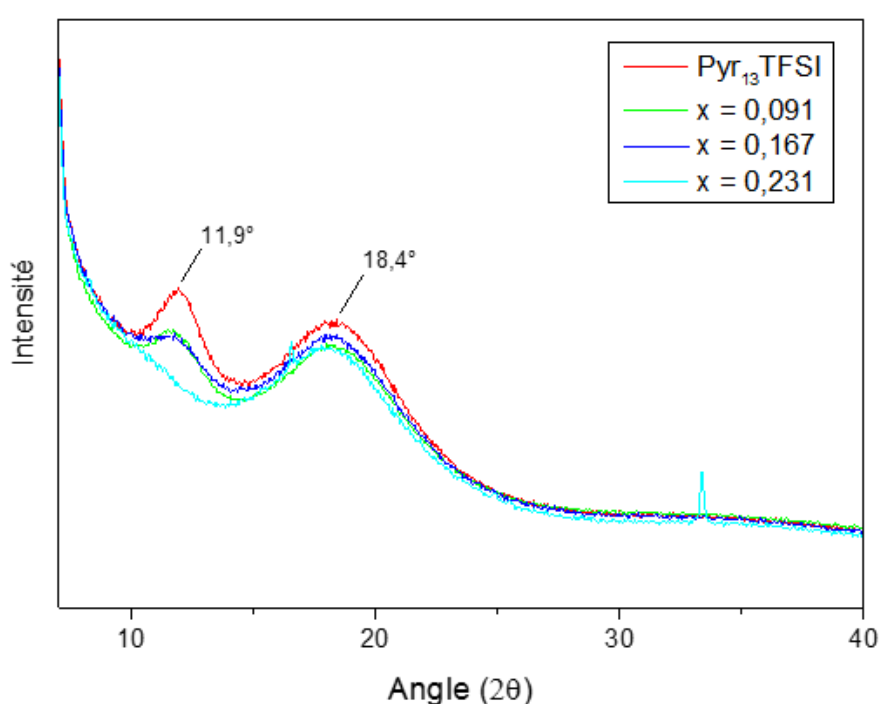


Figure II- 42 : Diffractogrammes de rayons X de solutions binaires.

La conclusion des analyses spectroscopiques est que la diffusion optimale de lithium est atteinte autour de la valeur $x = 0,167$. En effet, à cette concentration, tous les complexes sont bidentates, sous la forme $[\text{Li}(\text{TFSI})_2]^-$, et il n'y a plus de complexes monodentates de type $[\text{Li}(\text{TFSI})_4]^{3-}$, plus gros et moins mobiles. Lorsque la concentration est encore augmentée, le nombre de complexes $[\text{Li}(\text{TFSI})_2]^-$, ainsi que la viscosité globale, augmente. Lorsqu'ils sont trop concentrés, les complexes s'associent sans doute en agglomérats plus volumineux de la forme $[\text{Li}(\text{TFSI})_2]_n^-$. Des observations similaires ont été décrites pour le Pyr₁₄TFSI par Pitawala *et al.*²⁸⁶.

Les complexes $[\text{Li}(\text{TFSI})_2]^-$ sont souvent rapportés dans la littérature comme étant les espèces prépondérantes^{190,192,275,288}, mais la concentration optimale n'est pas systématiquement donnée et

cette étude a permis de comprendre l'association des ions en fonction de la concentration par des données expérimentales, sans avoir recours à des simulations mathématiques.

Une étude récente de Gouverneur *et al.*²⁸⁹ a validé pour la première fois ces conclusions grâce à des mesures de spectroscopie RMN électrophorétique effectuées sur des solutions binaires. Cette technique permet d'observer le déplacement des ions sous un champ électrique et a montré que le lithium se déplace sous forme de complexes chargés négativement.

L'étude préliminaire des liquides ioniques et des solutions binaires a permis d'appréhender leurs propriétés physicochimiques et leurs mécanismes de diffusion. La dernière partie de cette étude présente la performance de ces liquides ioniques en tant qu'électrolyte lors du cyclage en pile bouton.

II-2.d) Performances en pile bouton

Puisque le lithium est solvaté par un ou plusieurs anions, il est sous forme neutre ou chargée négativement (en apparence). Par conséquent, il ne migre pas spontanément vers l'électrode négative lors de l'application d'un potentiel. En pratique, la migration est dominée par le gradient de potentiel mais aussi par le gradient de concentration²⁵³. Il faut donc que l'effet de la concentration soit plus important que l'effet de la charge pour que le lithium aille dans le sens souhaité pour le fonctionnement d'un accumulateur. Le comportement dans un tel accumulateur est donc étudié ici.

Protocole de cyclage en pile bouton

Les accumulateurs utilisés pour cette étude sont de type pile bouton et sont composés de :

- Une électrode positive de LiCoO_2 de $1 \pm 0,2 \mu\text{m}$ déposée par PVD sur un feuillard de titane. Celle-ci est découpée en disques de 16 mm de diamètre (surface $2,01 \text{ cm}^2$). La capacité de cette électrode, mesurée avec un électrolyte standard de type LP100, est de $65,6 \mu\text{Ah.cm}^2$ pour cette épaisseur.
- L'électrolyte liquide est imprégné dans un séparateur en polypropylène Viledon® pendant 18h.
- Une électrode négative de lithium métal, préalablement nettoyée mécaniquement et avec du DMC.

Après stabilisation du signal d'impédance, qui dure environ 20 à 24 h selon les échantillons, les accumulateurs ont été cyclés entre 3 et 4,2 V à 25°C avec la séquence suivante :

- 10 cycles à 15 μA ou $7,5 \mu\text{A.cm}^{-2}$
- 10 cycles à 30 μA et $J= 14,9 \mu\text{A.cm}^{-2}$
- 10 cycles à 60 μA et $J= 29,9 \mu\text{A.cm}^{-2}$
- 30 cycles à 15 μA et $J= 7,5 \mu\text{A.cm}^{-2}$

Résultats de cyclage galvanostatique LiCoO₂/solution binaire (x variable)/Li

Le deuxième cycle à chaque régime est reporté dans la Figure II- 43 pour le binaire avec x = 0,231. Plus le régime est élevé, plus la polarisation (différence de potentiel entre la charge et la décharge) augmente, ce qui diminue la capacité extraite. A faible régime, la capacité est de 39,1 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$ soit 60 % de la capacité obtenue avec l'électrolyte standard LP100 (65,6 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$).

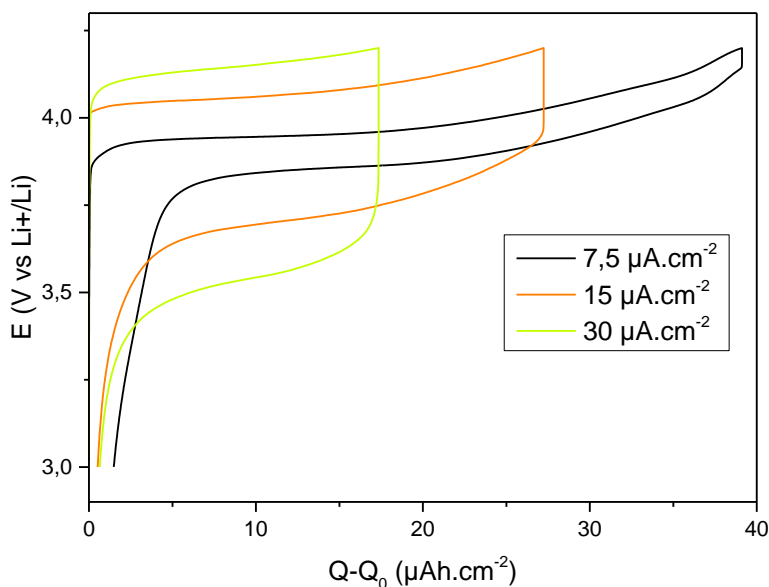


Figure II- 43 : Courbes de cyclage galvanostatique de l'empilement LiCoO₂/0,769 Pyr₁₃TFSI : 0,231 LiTFSI/Li à différents régimes à 25°C.

La variation de la capacité et de l'efficacité coulombique des 30 premiers cycles à faible régime est tracée sur la Figure II- 44. Pour x = 0,287, la capacité extraite initiale est la plus faible. Cependant, il est difficile de comparer les performances des électrolytes avec la valeur absolue de la capacité, car celle-ci dépend fortement de l'épaisseur de matériau LiCoO₂ qui varie de $\pm 10\%$. Il est toutefois possible de comparer la perte de capacité sur les 30 cycles, qui diminue avec l'augmentation du taux de sel x. De même, l'efficacité coulombique augmente avec la concentration en sel principalement jusqu'à x = 0,287. En prenant ces critères de comparaison, les meilleures propriétés sont obtenues avec les électrolytes les plus concentrés. Peu d'améliorations sont observées au-delà de 0,287.

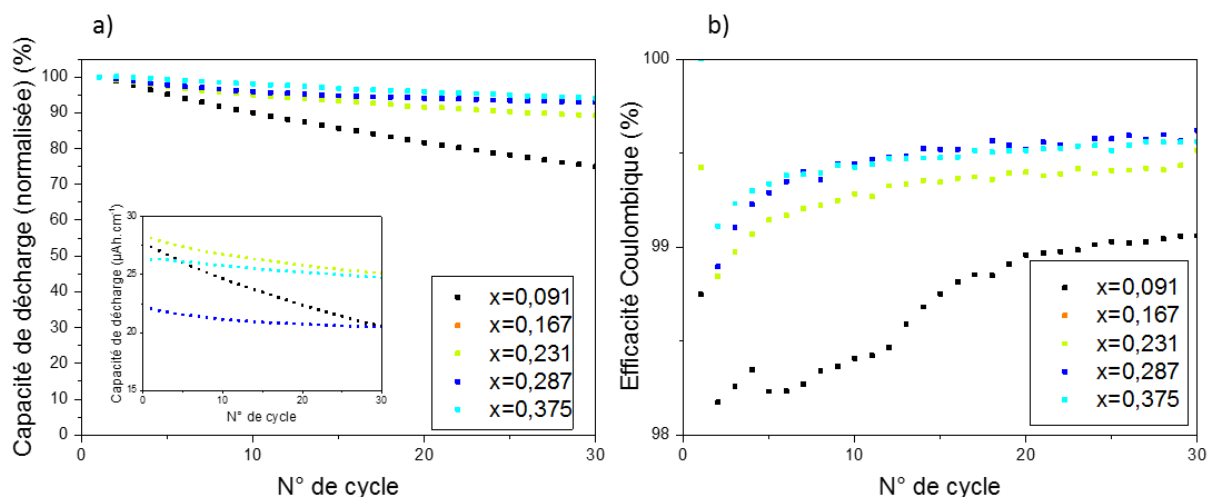


Figure II- 44 : Résultats du cyclage galvanostatique à 7,5 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour plusieurs compositions de solutions binaires a) Capacité de décharge normalisée (non normalisée dans l'onset) et b) efficacité coulombique par rapport au nombre de cycles.

En augmentant le régime jusqu'à 15 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Figure II- 45), la même tendance est observée, puisque la perte de capacité diminue avec l'augmentation de x . Cependant, à plus fort régime (30 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), la concentration la plus importante permet d'obtenir le cyclage le plus stable et les solutions avec $x < 0,3$ subissent une perte de capacité plus importante.

D'après les hypothèses formulées précédemment avec la spectroscopie RMN, ces résultats de cyclage pourraient être interprétés en fonction de la nature des complexes en solution.

En effet, pour des concentrations faibles ($x < 0,231$), nous avons vu que les complexes ont une coordination moyenne apparente comprise entre 1 et 3, donc leur charge est comprise entre 0 et -2. Au-dessus de cette concentration, la charge des complexes devrait être entre 0 et -0,25 ($1 < n < 1,5$), donc plus faible en valeur absolue. Or, plus la valeur de la charge (négative) est élevée, plus l'effet du champ électrique est important par rapport à l'effet du gradient de concentration. Par conséquent, les solutions plus concentrées sont plus favorables en présence d'un champ électrique. A plus fort régime, l'effet du champ électrique est accentué, ce qui augmente les différences entre la solution plus concentrée ($x = 0,375$) et les autres, équivalentes entre elles.

Cependant, à 30 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, la capacité extraite avec $x < 0,375$ est très faible pour les liquides ioniques, autour de 50% de la capacité initiale. L'observation des interfaces par spectroscopie d'impédance peut donner des informations supplémentaires sur les causes de cette perte de capacité.

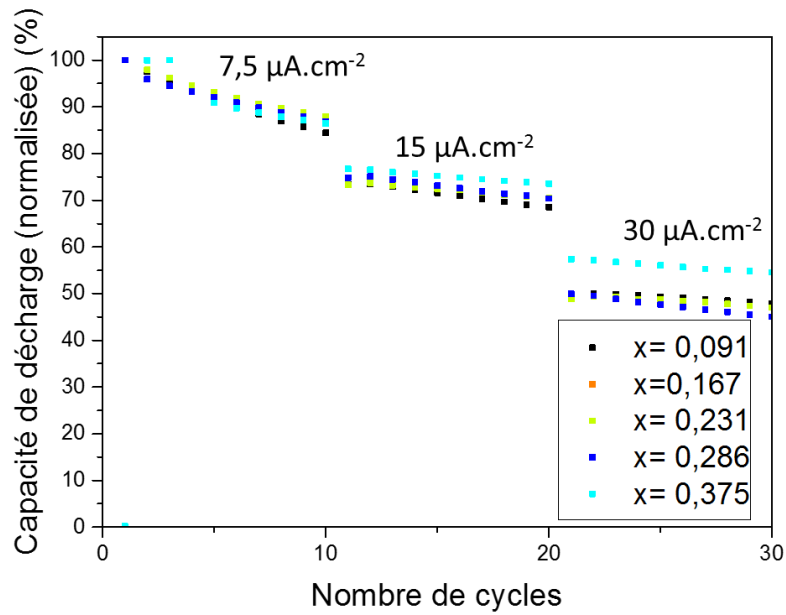


Figure II- 45 : Capacités de décharge normalisées à différents régimes pour plusieurs compositions de solutions binaires.

Observation des interfaces par spectroscopie d'impédance à l'état chargé

Le spectre est réalisé à 4,2 V, après la première charge (Figure II- 46), lorsque le LiCoO₂ est sous sa forme délithiée, car la résistance de transfert de charge est la plus faible. Le spectre observé peut être modélisé avec un circuit équivalent avec trois contributions (correspondant aux ½ cercles visibles sur le spectre).

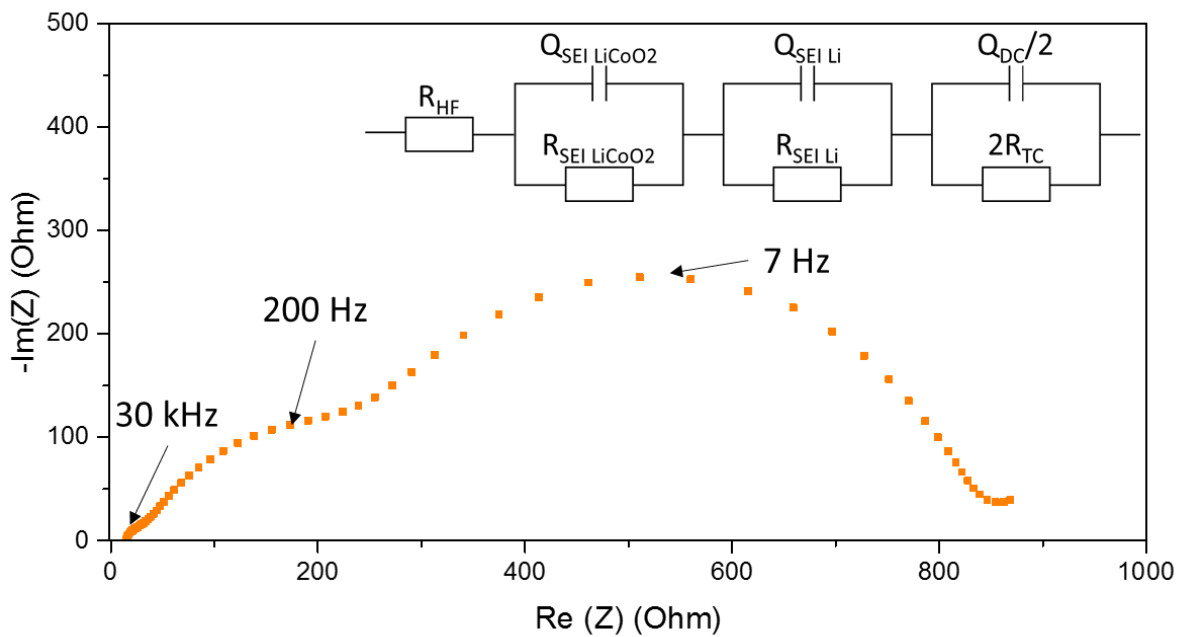


Figure II- 46 : Spectre d'impédance (représentation de Nyquist) et circuit équivalent d'un empilement LiCoO₂/solution binaire (x=0,091)/Li à 4,2 V après la première charge (mesure à 25°C).

En connaissant les phénomènes physiques existants dans un accumulateur, il est possible d'attribuer les composants du circuit électriques aux différentes contributions :

- La résistance à haute fréquence, qui correspond à la somme de la résistance de contact et de la résistance de l'électrolyte.
- Les interfaces entre les électrodes et l'électrolyte (SEI LiCoO₂ et SEI Li), représentées par une résistance et un condensateur en parallèle. Dans un système à deux électrodes, les contributions des interfaces ne peuvent pas être attribuées, à moins de connaître leur fréquence caractéristique. Cela pourrait être réalisé par des montages symétriques, mais ce n'est pas l'objet de cette étude donc nous n'analyserons pas d'avantage ces interfaces.
- Le transfert de charge (TC) aux deux interfaces, modélisé par une résistance et un condensateur en parallèle. La vitesse de transfert de charge est égale aux deux interfaces car elle est imposée par le système le plus lent. Les deux circuits sont donc groupés en « un seul », de résistance globale $2R_{TC}$ et de capacité $Q_{DC}/2$. Il est possible de l'attribuer facilement car il varie selon l'état de charge du LiCoO₂.

Dans chaque cas, les condensateurs sont ici remplacés par des pseudo-condensateurs Q_i afin de mieux modéliser les données expérimentales. La capacitance calculée à partir de la valeur de la pseudo-capacitance Q_i avec l'équation suivante, est notée C'_i :

$$C'_i = Q_i^{1/\alpha} \cdot R_i^{1/\alpha-1} \text{ avec } 0,8 < \alpha < 1 \quad (II- 24)$$

La modélisation du spectre par le circuit équivalent permet d'extraire les valeurs des différents composants (Tableau II- 13) pour les différents électrolytes.

X_{LiTFSI}	R_{HF} / Ω	R_{SEI1} / Ω	C'_{SEI1} /F	fC_{SEI1} /Hz	R_{SEI2} / Ω	C'_{SEI2} /F	fC_{SEI2} /Hz	R_{TC} / Ω	C'_{DC} /F	f_{TC} /Hz
0,091	15	15	4,1E-07	25k	258	3,1E-06	197	257,4	8,4E-05	7
0,231	26	36	3,0E-07	25k	151	1,4E-05	74	624,5	2,2E-05	12
0,287	48	25	3,0E-07	21k	287	7,3E-06	76	133,15	4,2E-05	28
0,375	190	24	3,4E-07	20k	394	6,9E-06	58	52,05	1,9E-04	17

Tableau II- 13 : Paramètres modélisés des impédances des différentes solutions binaires (1-x) Pyr₁₃TFSI : x LiTFSI à 4,2 V.

La résistance à haute fréquence augmente avec x, ce qui est dû à la diminution de la conductivité ionique. La variation des résistances et des capacitances n'a pas de tendance bien définie.

Chaque circuit RC, associé à une contribution, a une fréquence caractéristique, qui donne une idée de la « vitesse » du phénomène regardé. La variation des fréquences caractéristiques avec x est

représentée sur la Figure II- 47. En effet, il est possible de voir que les fréquences caractéristiques des interfaces tendent à diminuer avec la concentration de lithium. Au contraire, le transfert de charge, qui définit les performances de cyclage, semble être plus résistif pour la solution la moins concentrée en lithium. Ceci est en accord avec les observations précédentes de cyclage.

Ces observations mettent en évidence que les interfaces jouent un rôle important sur l'efficacité du transfert de charge. En effet, le transfert de charge est limité par l'apport de Li^+ aux interfaces par diffusion. Les SEI observées semblent être plus favorables lorsque la concentration en sel est plus importante, ce qui favorise le cyclage galvanostatique.

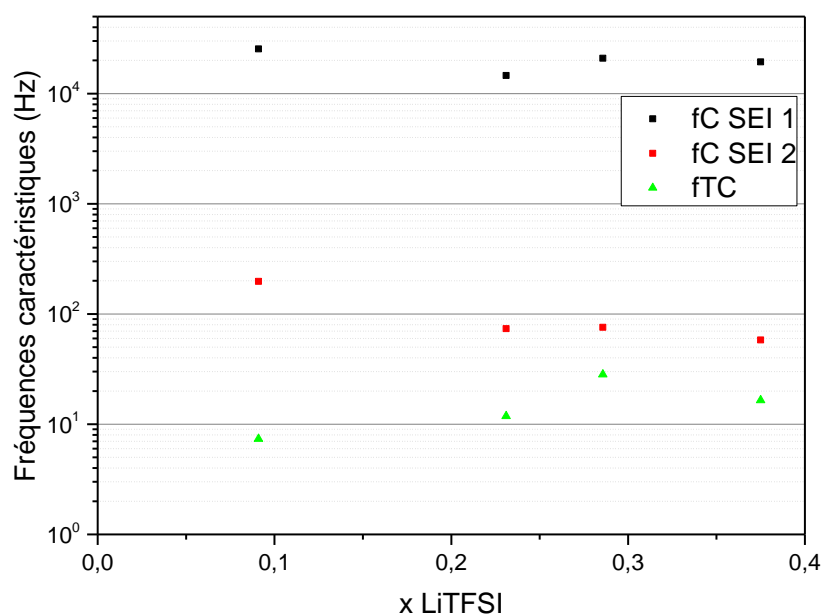


Figure II- 47 : Variation des fréquences caractéristiques en fonction de x dans les mélanges binaires.

II-3. Conclusion sur l'étude du binaire liquide ionique/sel de lithium

Dans cette partie, nous avons étudié la phase liquide qui sera utilisée dans l'électrolyte gélifié. Parmi plusieurs liquides ioniques disponibles commercialement, le $\text{Pyr}_{13}\text{TFSI}$ a été choisi, principalement grâce à ses propriétés de tenue thermique compatibles avec l'application.

L'électrolyte appelé « solution binaire », dans lequel le sel LiTFSI est dissout, a ensuite été testé avec les méthodes mises en place au cours de l'étude préliminaire. Cette étude a permis de comprendre la complexation des ions en solution et leur effet sur les performances dans un accumulateur, qui dépend fortement de la concentration en sel.

En l'absence d'un champ électrique, la concentration de sel qui permet un déplacement des Li^+ optimal se situe autour de $x = 0,2$. En effet, à cette concentration, les complexes ioniques présents sont de petite taille. Le phénomène limitant semble donc être la viscosité. Lorsque l'électrolyte est placé dans

un accumulateur, cependant, les solutions qui permettent les transferts de charge les plus rapides sont les plus concentrées en LiTFSI, ce qui permet d'obtenir de meilleures propriétés de cyclage. Ceci pourrait s'expliquer par deux raisons :

- par la nature des complexes en solution. En effet, ces derniers sont principalement neutres ou chargés négativement. Par conséquent, plus la charge est petite, meilleure est la diffusion dans le « sens » souhaité pour le fonctionnement.
- par la nature des interfaces solides avec les électrodes, qui favorisent le transfert de charge à concentration plus élevée.

Des observations similaires ont récemment été discutées par Wang *et al.*²⁹⁰ pour des solutions « superconcentrées » en LiFSI dans des solvants carbonates (ratio molaire solvant/sel = 1,1), qui donnent des meilleurs résultats que les solutions moins concentrées.

En conclusion, bien que les mélanges binaires Pyr₁₃TFSI : LiTFSI aient déjà été étudiés dans la littérature^{151,265,274,282,283,291,292}, cette étude préliminaire a permis de comprendre la structure et le comportement électrochimique de ces mélanges en fonction de leur concentration. Ces analyses permettront de comparer le comportement de ce mélange binaire lorsqu'il est emprisonné dans une matrice solide ou en présence de co-solvants.

Dans la partie suivante, la solution binaire sera confinée dans une matrice de silice par voie sol-gel

III- Etude d'une matrice inorganique de confinement

Par rapport à un polymère organique, un matériau inorganique amorphe présente généralement une meilleure stabilité thermique et une meilleure dureté. Récemment, le procédé sol-gel non hydrolytique a été utilisé pour confiner des liquides ioniques dans des matrices à base de silice^{206,223,226}. Ces gels « hybrides », contenant une matrice inorganique et un liquide ionique sont appelés « ionogels ». Bien que ce terme définisse tous les gels à base de liquide ionique, il est rarement utilisé pour définir des gels à base de polymère organique. Dans ce travail, l'appellation ionogel fera donc référence aux matériaux hybrides matrice inorganique/liquide ionique.

III-1. Formulation des électrolytes ionogels

III-1.a) Synthèse d'une matrice à base de silice par synthèse sol-gel non hydrolytique

Principe de la synthèse sol-gel non hydrolytique

La synthèse des ionogels a été réalisée par la réaction sol-gel non hydrolytique, lors de laquelle les précurseurs de silice réagissent avec un acide carboxylique fort, comme l'acide formique, qui sert de solvant et de catalyseur, ce qui permet d'obtenir des matériaux composés d'un réseau solide inorganique percolé par un liquide, appelés « gels ». Cette synthèse a des temps de gélification au moins deux fois plus courts que la synthèse sol-gel classique (en milieu aqueux ou alcoolique)²⁹³.

Après une première étude sur la synthèse de zircone et de silice, cette dernière a été étudiée car la formation du gel est plus facilement contrôlable (cinétique de gélification moins rapide). La matrice solide se forme par polymérisation de précurseurs d'alkoxydes de silice de type $\text{Si}(\text{OR})_4$, comme l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) ou l'orthosilicate de tétraméthyle (TMOS) (Figure II- 48).

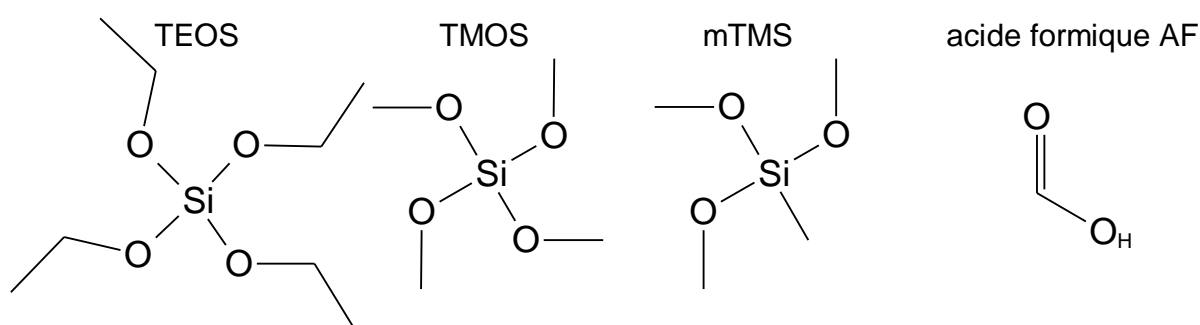
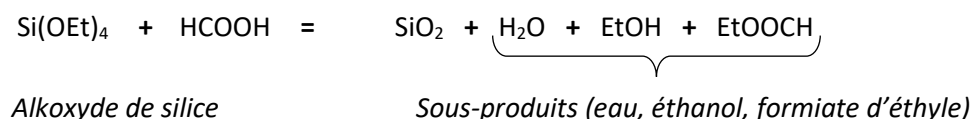


Figure II- 48 : Formules chimiques des précurseurs alkoxydes à base de silice et de l'acide méthanoïque (ou formique, AF).

Le bilan global de la réaction de synthèse, dont le mécanisme est détaillé dans le chapitre précédent (voir Chap.1 §III-3.c.), est le suivant :



Les sous-produits de la réaction sont l'eau, l'éthanol et le formiate d'éthyle. Le liquide ionique joue le rôle de solvant (qui ne réagit pas) et l'acide méthanoïque (ou formique (AF)) d'initiateur de réaction²¹⁷. Ce dernier n'est pas strictement un catalyseur car il n'est pas entièrement régénéré au cours de la synthèse, il doit donc être présent en large excès pour permettre le meilleur rendement.

Lors de cette étude, la réaction est réalisée en présence de liquide ionique dans le milieu, qui a un effet catalytique sur le processus de gélification. Après observation cinétique par spectroscopie RMN et Raman, Martinelli et *al.*^{293,294} ont montré que les espèces siloxane (R_2SiO) sont présentes sous différentes formes, par ordre de degré de condensation :

- monomères (TEOS)
- oligomères linéaires (dimères, trimères, tétramères)
- cycles composés de quatre noyaux de silicium ($SiOSi$ cyclique)
- réseau polymérique, composé de cycles plus larges

Selon l'étude, les premières espèces à être formées sont les silanols (R_2SiOH) qui réagissent rapidement en oligomères linéaires. La formation successive de silice cyclique par repliement des chaînes linéaires correspond à la transition du sol vers le gel, soit le temps de gélification (t_{gel}), car les cycles formés agissent comme des « points de nucléation » du réseau tridimensionnel.

Protocole expérimental

Les étapes du protocole de réalisation d'un ionogel sous forme de monolithe sont les suivantes :

- Dissolution du sel de lithium dans le liquide ionique.
- Ajout goutte à goutte de l'acide formique dans le précurseur alkoxyde choisi (TEOS, TMOS ou 1TMOS : 1mTMS) puis mélange avec la solution binaire dans un bécher ou un moule fermé.
- La solution est agitée pendant un temps donné t_{sol} (10 min dans le protocole standard).
- L'agitation est ensuite stoppée pendant un temps de gel t_{gel} (1 h dans le protocole standard avec du TEOS).
- Vieillessement du gel pendant trois jours à température ambiante dans un récipient ouvert.
- Séchage dans un four à boule Büchi® à 60°C sous pression réduite pendant 48 h.

Composition des solutions précurseurs

Dans un premier temps, le sel de lithium n'est pas ajouté à la solution et la synthèse est réalisée à l'air. Les liquides ioniques utilisés sont l'EMITFSI ou le PIP₁₄FSI. La composition des mélanges a varié selon le diagramme ternaire (Figure II- 49) sur lequel sont représentés les proportions molaires des réactifs

liquide ionique : acide formique : précurseur alkoxyde. Ce dernier peut être du TEOS, TMOS ou un mélange équimolaire de TMOS : mTMS.

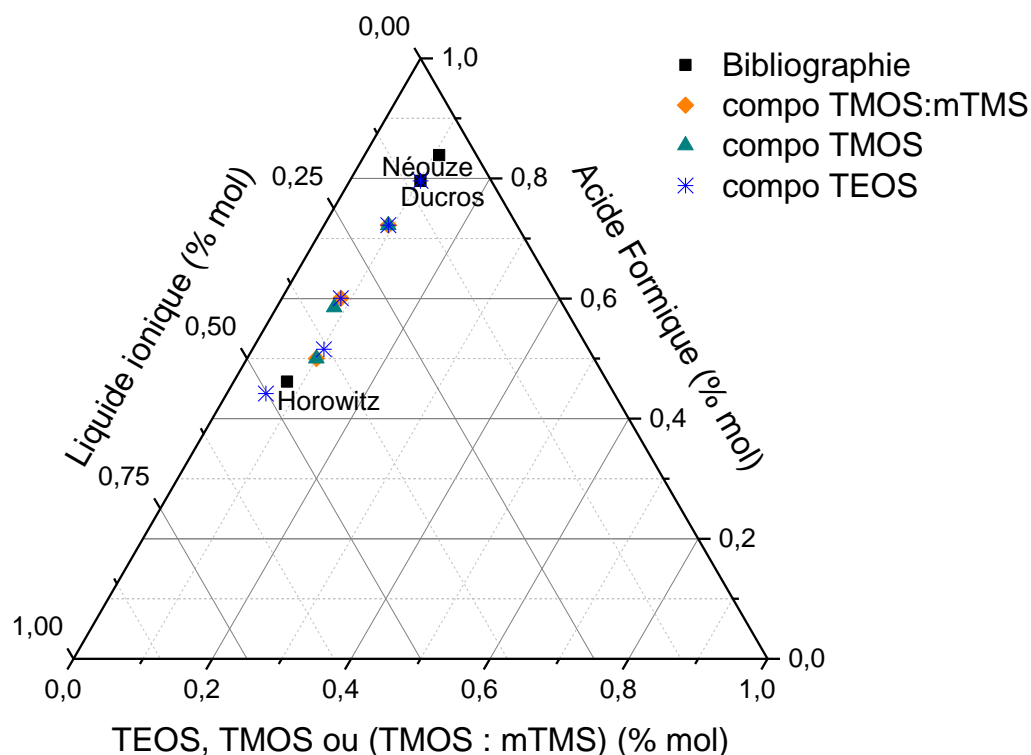


Figure II- 49 : Diagramme ternaire représentant la composition des ionogels synthétisés. Certaines compositions reportées proviennent de la littérature^{221,225,226}.

III-1.b) Aspect des ionogels obtenus

L'aspect et les propriétés mécaniques de l'ionogel varient selon la composition (Figure II- 50). Pour des quantités équimolaires de silice et de liquide ionique (Figure II- 50, ionogel 1), l'ionogel obtenu se présente sous forme de monolithe rigide mais cassant. Lorsque le rapport silice/liquide ionique diminue (Figure II- 50, ionogel 2 et 3), l'ionogel devient plus déformable et moins cassant. Si la quantité de silice est trop faible, l'ionogel est très déformable et gélatineux. Par conséquent, la tenue mécanique est insuffisante pour l'application en accumulateur car l'électrolyte ne peut pas jouer le rôle de séparateur. Mécaniquement, le matériau le plus prometteur est celui qui contient le moins de liquide ionique ce qui permet d'avoir une meilleure tenue mécanique.

Cependant, la proportion plus importante de précurseur de silice entraîne, selon le bilan de la réaction, un volume plus grand de sous-produits. Ceux-ci étant volatils, le séchage du gel s'accompagne d'un retrait important de l'ionogel final. Celle-ci a été mesurée pour des échantillons « bulk », pour lesquels le volume a été mesuré avant et après la réaction et le séchage. Le retrait volumique de l'ionogel 1 est d'environ -56% par rapport au volume initial, alors qu'elle est de -44% pour l'ionogel 2. Par conséquent, d'un point de vue du procédé de mise en œuvre, un ionogel contenant plus de liquide ionique semble plus intéressant car il se rétracte moins.

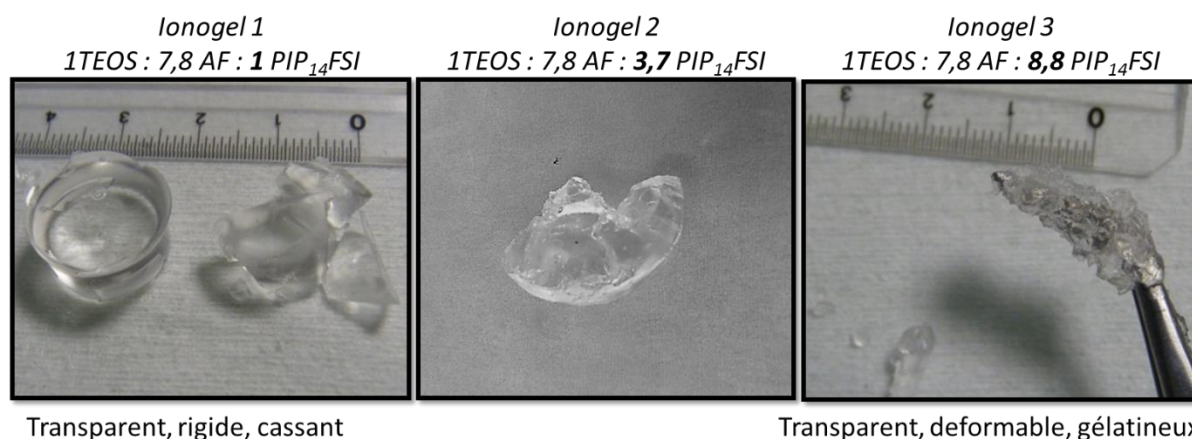


Figure II- 50 : Images des ionogels obtenus avec différents ratios Si/Li.

L'optimisation du protocole et de la composition est réalisée en tenant compte de la mise en forme finale sous forme de couche mince, détaillée dans le paragraphe suivant. Les principales formulations étudiées contiennent le précurseur TEOS, elles sont décrites dans le Tableau II-15. Les études de dépôt et de cinétique ont été aussi réalisées avec des compositions contenant le précurseur TMOS. Une telle solution précurseur à un temps de gel plus court que le TEOS, mais les gels obtenus présentent le même aspect. Pour des raisons de sécurité (production de méthanol pendant la réaction), le TEOS a été préférentiellement utilisé.

Nom	Composition mol TEOS : AF : LI	%masse initiale LI
Néouze ²²¹	1 (TMOS) : 7,8 : 0,5 (BMITFSI)	10,8
Ducros ²²⁵	1 (TMOS+mTMS) : 7,8 : 1 (Pyr ₁₃ TFSI)	38,0
Horowitz ²²⁶	1 (TMOS) : 6 : 6 (EMITFSI)	84,6
Ionogel 1	1 : 7,8 : 1	37,3
Ionogel 2	1 : 7,8 : 3,7	68,7
Ionogel 3	1 : 7,8 : 8,8	83,9
Ionogel 4	1 : 5 : 3,7	73,9

Tableau II- 14 : Compositions molaire et massique des principaux mélanges utilisés pour l'optimisation des couches.

III-2. Dépôt en couches minces et suivi de la gélification

III-2.a) Présentation des techniques de dépôt

Après homogénéisation de la solution de précurseurs pendant 1 h, celle-ci est déposée en couche mince. Trois méthodes de dépôt ont été comparées : l'enduction, le spin-coating (tournette) et le dip-coating (trempage-retrait) (Figure II- 51).

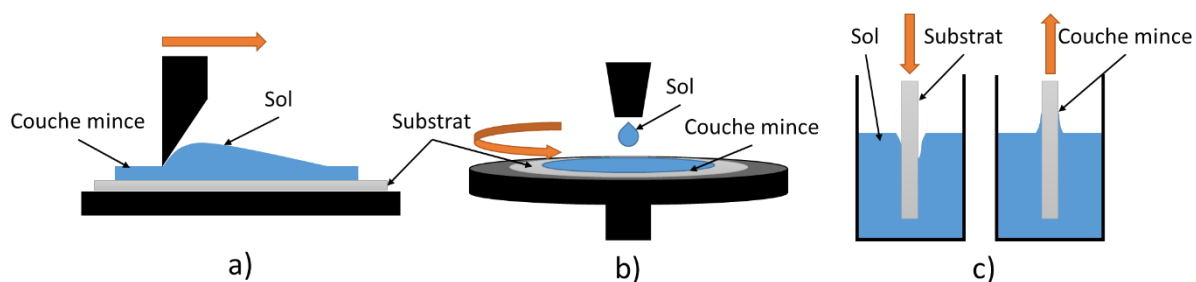


Figure II- 51 : Schéma des techniques de dépôt en couches minces par a) enduction, b) spin-coating (tournette) et c) dip-coating (trempage-retrait).

Dépôt par enduction

Le dépôt par enduction est réalisé sur un feuillard métallique plaqué sur le support par dépression. Le temps de mélange est au moins égal à 60 min. La hauteur de la racle est fixée à 50 μm et la vitesse d'étalement est de 1800 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$. L'épaisseur obtenue après séchage du gel est inférieure à 1 μm , mais elle n'est pas reproductible. En effet, après l'enduction, la solution de précurseurs s'étale et le solvant s'évapore. Ce phénomène dépend des conditions atmosphériques (humidité, température, etc.) qui ne peuvent pas être contrôlées dans le cadre de cette étude. Cette technique ne sera donc pas retenue pour le dépôt en couches minces.

Dépôt par spin-coating

Le spin-coating est une méthode très utilisée pour le dépôt de couches minces car elle est facilement mise en œuvre et reproductible. En effet, les dépôts réalisés avec cette méthode automatisée sont d'épaisseur et de composition homogène, car l'évaporation du solvant dépend des conditions de rotation. En faisant varier la vitesse de rotation, de 500 à 3000 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$, il est possible de contrôler l'épaisseur (Figure II- 52).

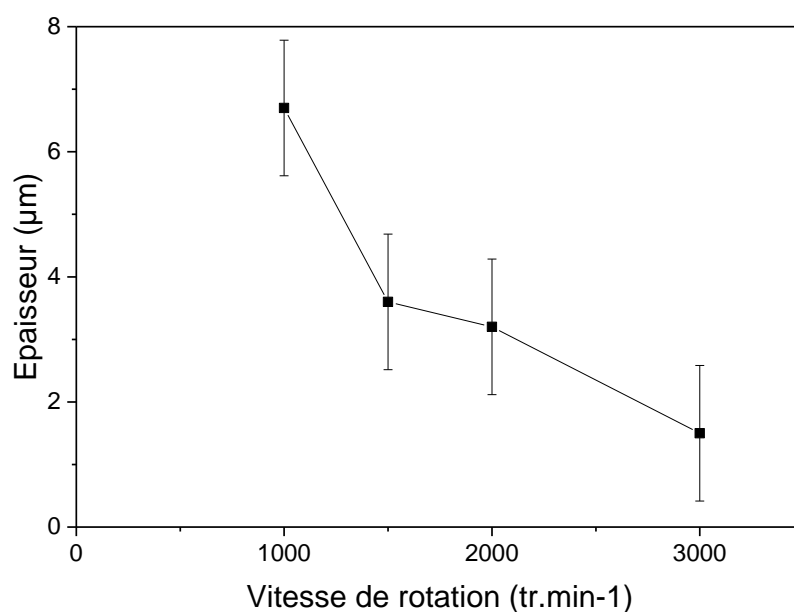


Figure II- 52 : Variation de l'épaisseur des dépôts réalisés par spin-coating en fonction de la vitesse de rotation.

Cependant, il n'a pas été possible de réaliser des dépôts sans la présence de très larges fissures (Figure II- 53), ce qui rend impossible leur utilisation en micro-accumulateur. La formation de fissures peut s'expliquer par la forte rétraction qui a lieu lors du séchage des ionogels (cf paragraphe précédent). Un contrôle de la température ou de l'humidité lors du séchage pourrait permettre de limiter leur apparition, mais la mise en œuvre a été trop compliquée.

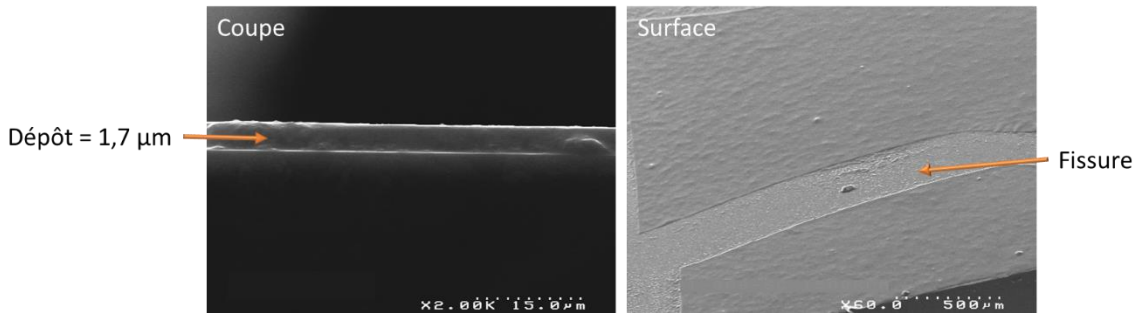


Figure II- 53 : Images MEB en coupe et en surface d'un dépôt réalisé par spin-coating (1 dépôt, vitesse de rotation 1500 tr.min⁻¹).

Dépôt par dip-coating

Le dépôt par dip-coating permet de déposer une couche sur un substrat rigide. Les couches obtenues par trois dépôts successifs ont une épaisseur homogène comprise entre 1 et 7 µm ± 5 % selon les conditions de dépôt (Figure II- 54). Cependant, elles ont des textures différentes selon la composition. La solution de composition molaire 1TEOS : 7,8 AF : 1 PIP₁₄FSI (ionogel 1) forme un dépôt homogène et rigide mais qui présente des fissures, alors que la couche contenant plus de liquide ionique (ionogel 2 - 1TEOS : 7,8 AF : 3,7 PIP₁₄FSI) n'est pas fissurée, mais le dépôt est ondulé et peu conforme.

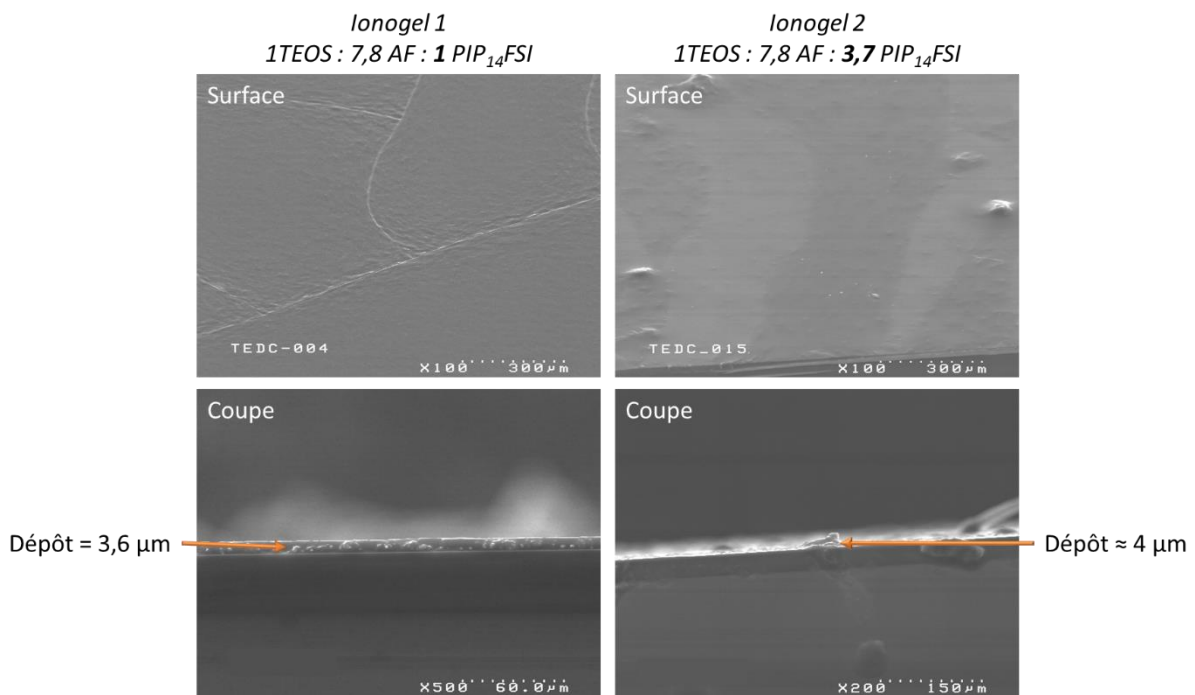


Figure II- 54 : Images MEB en surface et en coupe de deux dépôts de composition différente réalisés par dip-coating (3 dépôts successifs, vitesse de retrait 50 mm.min⁻¹).

Le résumé des techniques de dépôt des couches d'ionogel est présenté dans le Tableau II- 15. Par la suite, la méthode de dip-coating sera utilisée pour réaliser des électrolytes ionogels.

Techniques	Enduction	Spin-coating	Dip-coating
Paramètres utilisés	Vitesse d'étalement 1800 mm.min ⁻¹ Epaisseur enduite: 50µm	Rotation d'étalement 3000 tr.min ⁻¹	Vitesse substrat 90 mm.min ⁻¹ Nombre de dépôts : 3
Epaisseurs obtenues	0,5 - 1 µm	1-7 µm	0,5-4 µm
Reproductibilité	Non	Oui	Oui
Aspect des dépôts	Inhomogènes	Fissurés	Fissurés

Tableau II- 15 : Résumé des paramètres et des résultats obtenus pour différentes techniques de dépôt en couche mince.

III-2.b) Optimisation du dépôt par dip-coating

La variation des paramètres de dépôt, notamment du temps de mélange avant dépôt et de la vitesse de retrait, permet de contrôler l'épaisseur des couches minces.

Variation du temps de mélange avant dépôt

Lorsque le temps de mélange de la solution précurseur dans un récipient fermé augmente, l'épaisseur de la couche mince déposée, mesurée au MEB, augmente jusqu'à une valeur critique dépendant de la composition de la solution (Figure II- 55). Pour l'ionogel 1, contenant la concentration de silice la plus importante, les dépôts réalisés après un temps de mélange inférieur à 60 min, ne sont pas homogènes en surface, car le film ne recouvre qu'une partie du substrat. Ceci a déjà été observé dans la littérature lorsque la viscosité est inférieure à une viscosité limite²⁹⁵. L'épaisseur déposée varie ensuite entre 3,8 µm, si le temps de mélange avant dépôt est de 70 min, et 7,3 µm après 130 min de mélange. Cette augmentation est vraisemblablement liée à une augmentation de la viscosité due à l'avancement de la réaction et à l'évaporation progressive de l'acide formique et des autres sous-produits volatils. Cependant, au-dessus de 130 min de mélange, l'épaisseur déposée reste constante jusqu'à la gélation du sol qui survient après 160 min dans le bécher. A temps de mélange équivalent, l'ionogel 4 (1TEOS : 5 AF : 3,7 PIP₁₄FSI) présente des épaisseurs beaucoup plus fines que l'ionogel 2 ce qui met en évidence une cinétique de réaction plus lente lorsque la quantité d'acide formique diminue.

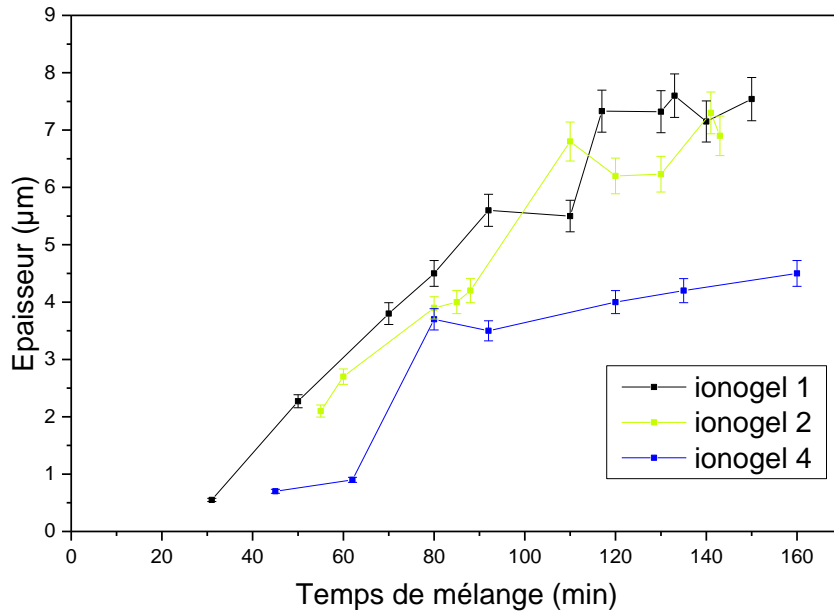


Figure II- 55 : Epaisseur des couches minces obtenues en fonction du temps de mélange avant dépôt (3 dépôts successifs, vitesse de retrait $90 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$).

Variation de la vitesse de retrait

La vitesse de retrait a également été étudiée, puisqu'elle peut aussi influencer l'épaisseur de la couche finale. Pour l'ionogel 1, si le temps de mélange est compris entre 80 et 110 min, la couche déposée à une épaisseur située entre 4 et 5 μm avec une vitesse de retrait entre 10 et $150 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ (Figure II- 56). Cependant, pour un temps de mélange supérieur (de 130 à 140 min), l'épaisseur augmente avec la vitesse de retrait. Cette variation est cohérente avec ce qui est usuellement rapporté en dépôt par dip-coating de sol-gels²⁹⁶. En effet, selon la théorie de la technique prenant en compte les effets de la capillarité et de l'évaporation du solvant²⁹⁷, l'épaisseur d'un film déposé par dip-coating augmente avec la vitesse de retrait.

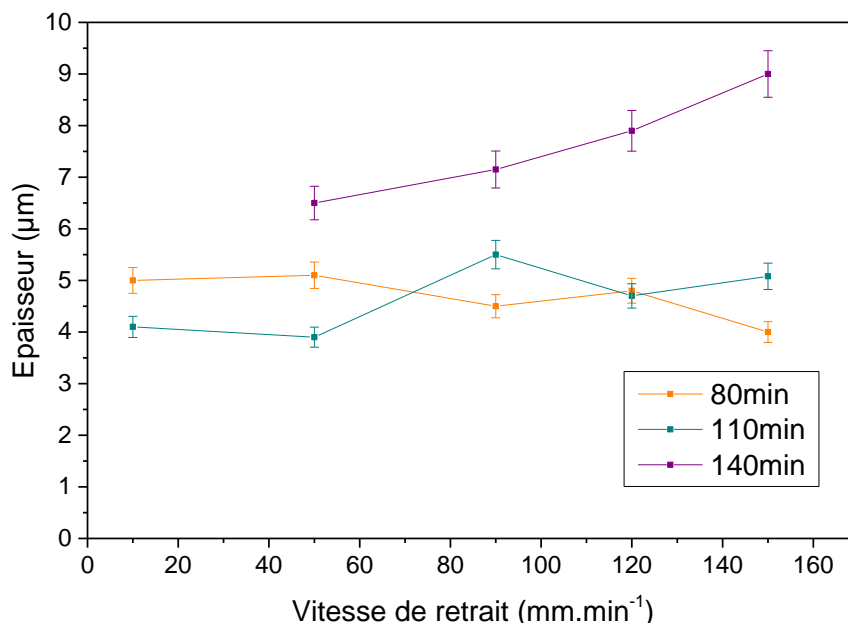


Figure II- 56 : Epaisseur de la couche mince d'ionogel 1 en fonction de la vitesse de retrait et du temps de mélange avant dépôt (3 dépôts successifs).

Cette étude met en avant l'existence d'un temps de mélange critique au-dessus duquel les réactions de gélification sont déjà suffisamment avancées pour avoir formé des sous-produits de réaction²⁹⁸. L'évaporation de ces sous-produits est accélérée par l'utilisation du dip-coating ce qui déplace l'équilibre de la réaction. En dessous de cette valeur de temps de mélange critique, l'épaisseur obtenue ne dépend pas de la vitesse de retrait. Ceci est cohérent avec le mécanisme réactionnel décrit précédemment^{293,294} dans lequel les espèces initialement formées sont linéaires, il n'y a donc pas de réseau solide formé. Si le temps de mélange est suffisamment long, ces espèces linéaires peuvent se « replier » pour former des cycles solides, qui permet ensuite la formation d'un gel qui forme un film d'épaisseur variable.

Par la suite, le temps de mélange correspondra au temps « critique » décrit précédemment, pour que la conversion soit maximale avant le dépôt. La vitesse de retrait de 90 mm.min⁻¹ permet d'obtenir les films les plus homogènes. Pour l'ionogel 1, par exemple, le temps de mélange de la solution fermée est de 130 min et la vitesse de retrait sera de 90 mm.min⁻¹. Les dépôts obtenus avec ce protocole ont une épaisseur de $7,2 \pm 0,2$ µm. Cependant, comme mentionné précédemment, l'évaporation rapide des espèces volatiles entraîne la rétraction et la fissuration des gels. Une évaporation plus lente aurait pu être obtenue en saturant l'atmosphère en acide formique pendant le dépôt, ce qui n'a pas été possible au laboratoire.

III-2.c) Suivi de la réaction sol-gel

Suivi par mesure de la perte de masse et de la spectroscopie d'impédance

La réaction de condensation a été suivie dans le temps après le dépôt en dip-coating. Pour cela, la gélification du sol est suivie grâce à la perte de masse engendrée par l'évaporation des espèces immédiatement après les 3 dépôts (Figure II- 57). En effet, les sous-produits de la réaction sol-gel sont le formiate d'éthyle et l'éthanol, qui ont une température d'évaporation de 54 °C et 79 °C respectivement. De plus, une petite quantité d'eau est formée et le catalyseur (acide formique) s'évapore à 101°C. La masse finale théorique peut donc être calculée en fonction de la masse de réactifs introduits en considérant que tout le silicium introduit est sous forme de SiO₂ et que le liquide ionique ne réagit pas, tel que :

$$m_{f,th}(SiO_2) = n_{th}(SiO_2) \cdot M(SiO_2) = n_i(TEOS) \cdot M(SiO_2) \quad (II- 25)$$

et $m_{f,th}(tot) = m_{f,th}(SiO_2) + m_i(PIP_{14}FSI) \quad (II- 26)$

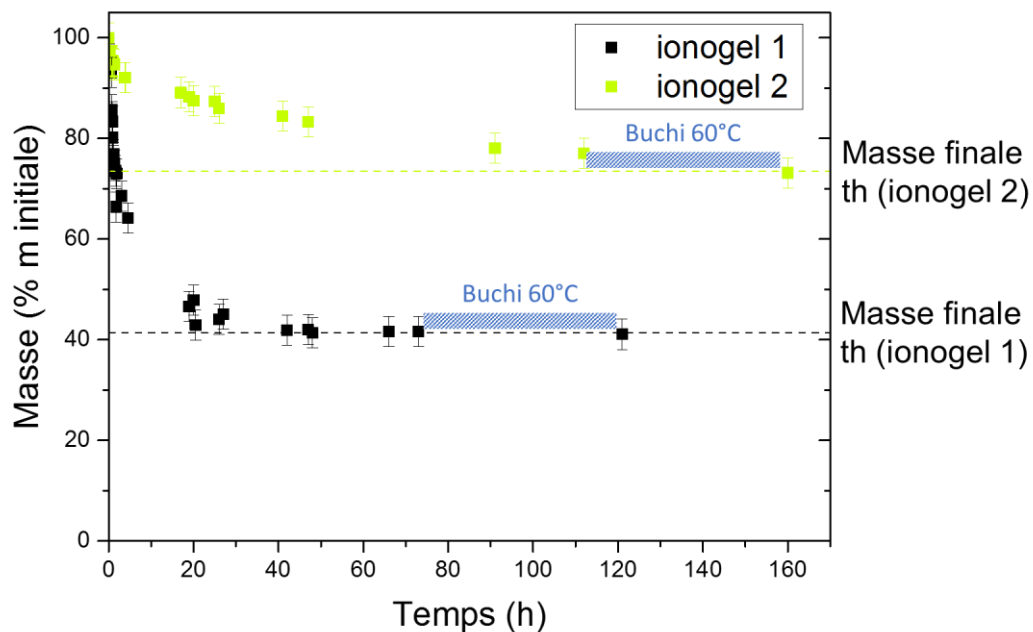


Figure II- 57 : Perte de masse des couches minces en fonction du temps (3 dépôts successifs, vitesse de retrait 90 mm.min⁻¹).

La vitesse de perte de masse suit une loi de décroissance exponentielle, qui dépend de la concentration des réactifs. La masse se stabilise après environ 45 h pour l'ionogel 1 et plus de 110 h pour l'ionogel 2. L'étape de séchage sous vide permet d'éliminer les résidus plus volatils non emprisonnés dans des porosités fermées. En faisant l'hypothèse que tous les sous-produits et l'acide formique sont éliminés par séchage, le rendement de la conversion du TEOS en SiO₂ est calculé tel que :

$$Rdt = \frac{m_{f,exp}(tot)}{m_{f,th}(tot)} \quad (II- 27)$$

Il est de 95 % pour l'ionogel 1 et de 83 % pour l'ionogel 2. Ceci montre que la concentration de précurseur organosilicié influence le rendement de la condensation. Néanmoins, la perte de masse et le retrait volumique avec l'ionogel 2 sont moins importantes que pour l'ionogel 1, car il y a moins de précurseurs sol-gel. Ceci est favorable pour diminuer les contraintes mécaniques subies par le film mince lors du séchage.

La réaction peut aussi être suivie par spectroscopie d'impédance car les effets simultanés de la gélification et de l'évaporation des solvants entraînent une augmentation de la résistance au cours de la condensation des précurseurs. Cette technique permet de mesurer l'avancement de la gélification plus précisément que par la perte de masse, qui est difficile à monitorer lorsque l'évolution est trop rapide. Les spectres d'impédance après le dépôt ont donc été mesurés sur des collecteurs de titane plans de 13 mm de long espacés de 2 mm (Figure II- 58), ce qui a permis de suivre la cinétique d'évaporation des couches minces. Le sol est déposé sur le collecteur par dip-coating à une vitesse de retrait de 90 mm.min⁻¹.

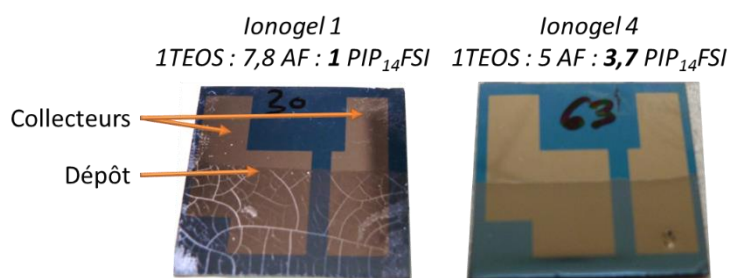


Figure II- 58 : Images des couches déposées par dip-coating après séchage (3 dépôts successifs, vitesse de retrait 90 mm.min⁻¹).

Pour l'ionogel 1, la résistance observée augmente significativement les 30 premières minutes (Figure II- 59), puis elle augmente plus lentement. Après 45 min, la résistance semble augmenter très lentement par rapport aux premiers instants. Or, cette durée est beaucoup plus courte que le ralentissement de perte de masse, autour de 45 heures pour cette composition, ce qui peut vouloir dire que la production des sous-produits est plus rapide que leur évaporation.

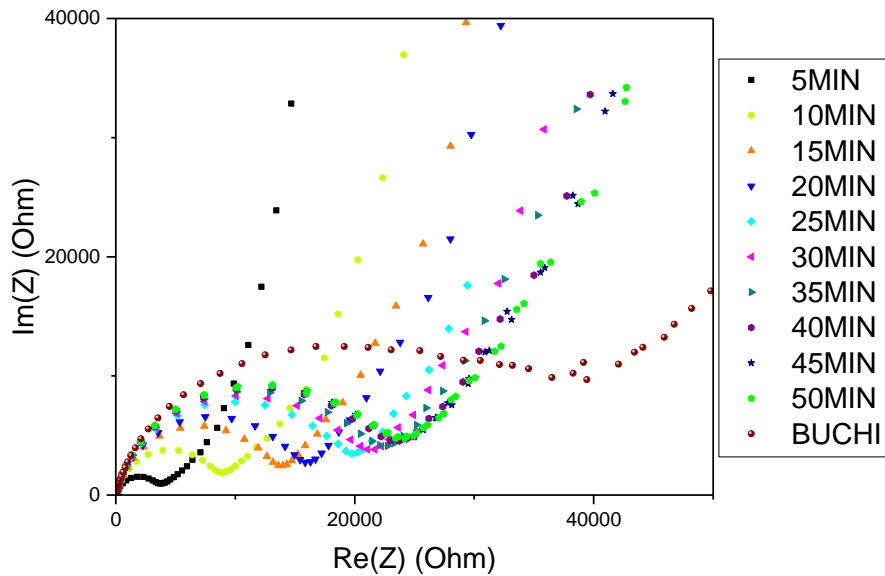


Figure II- 59 : Spectres d'impédance de l'électrolyte ionogel 1 relevés à différents temps de séchage après le dip-coating puis après séchage au four Büchi.

Il est cependant possible de voir que la variation de la résistance est plus importante pour l'ionogel 1 que pour les autres formulations avec plus de liquide ionique ($[LI]$ -ionogel 1 < $[LI]$ -ionogel 2 et 4 < $[LI]$ -ionogel 3) (Figure II- 60). En effet, la résistance diminue avec la quantité de liquide ionique.

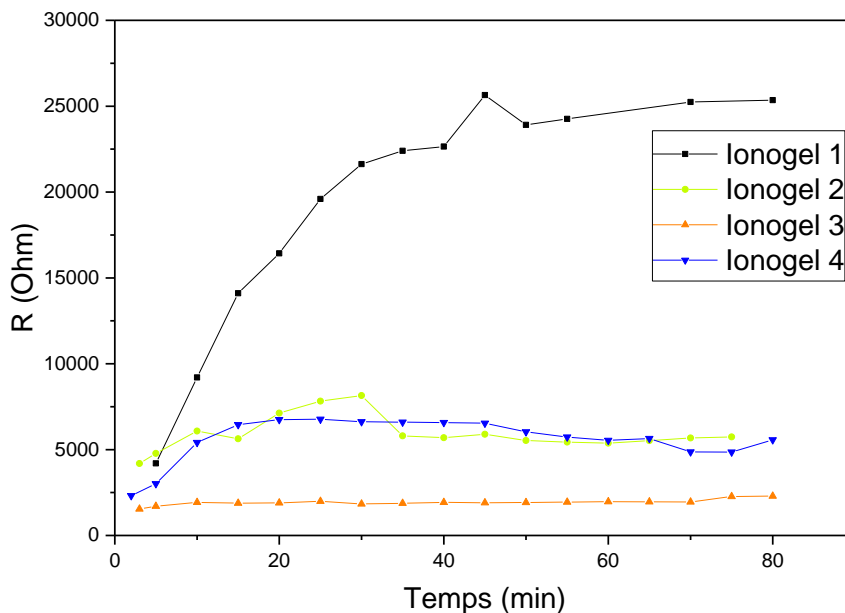


Figure II- 60 : Variation de la résistance des ionogels après le dip-coating.

La variation de la résistance est maximale pendant la 1^{ère} heure après le dépôt, mais l'ionogel nécessite un séchage à l'air de plusieurs jours, selon sa composition. Par la suite, les analyses sur les dépôts seront réalisées après le temps de stabilisation mesuré et un séchage à 60°C sous pression réduite. Cette étude cinétique montre que la conversion du précurseur alkoxyde est maximale après un certain temps de mélange dans le bécher et un temps de séchage. Néanmoins, cette étude ne démontre pas

que la réaction est totale. Or, l'électrolyte doit être parfaitement gélifié avant le séchage sous vide pour optimiser la tenue mécanique et surtout éviter la production d'eau ou d'autres sous-produits pendant le fonctionnement en accumulateur.

Etude des électrolytes gélifiés après séchage par FTIR

Une étude complémentaire est la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier avec réflectance totale atténuée (FTIR-ATR). Les spectres sont acquis avec un spectromètre ThermoNicolet Nexus 870 (séparateur de faisceau KBr) équipé d'un module ATR, entre 400 et 4000 cm^{-1} . Les spectres FTIR-ATR du liquide ionique PIP₁₄FSI et d'un mélange 1 TEOS + 7,8 AF sont présentés Figure II- 61. D'après la littérature²⁹⁹⁻³⁰¹ et le suivi de la condensation du TEOS en présence d'acide formique et sans liquide ionique (non présenté dans ce manuscrit), les bandes de vibration liées à la réaction sol-gel évoluent comme suit :

- 1050 cm^{-1} = ν (Si-O-Si ou Si-O-H) augmente avec le temps de réaction
- 3600-3500 cm^{-1} = ν (Si-O-H) apparaît et augmente avec le temps de réaction.

Ces deux premières évolutions sont dues à l'apparition de liaisons Si-O-Si et Si-OH au fur et à mesure que la réaction sol-gel augmente.

- 1080 cm^{-1} = ν (Si-O-CH)_{TEOS} diminue avec le temps de réaction, car le réactif alkoxyde de silice est consommé pendant la réaction.
- 1711 cm^{-1} = ν (CH-O)_{AF} diminue, car l'acide formique est consommé, et se décale vers des longueurs d'ondes légèrement plus faibles (1702 cm^{-1}), ce qui peut correspondre à l'apparition du formiate d'éthyle comme sous-produit. En effet, cette bande n'est plus présente après le séchage.

Cependant, dans un mélange intégrant le liquide ionique, la présence d'une forte bande de vibration du liquide ionique à 1101 cm^{-1} (Figure II- 61), très proche des bandes du TEOS, rend le suivi cinétique de gélification difficile. Il n'a donc pas été possible de faire un suivi quantitatif par cette méthode.

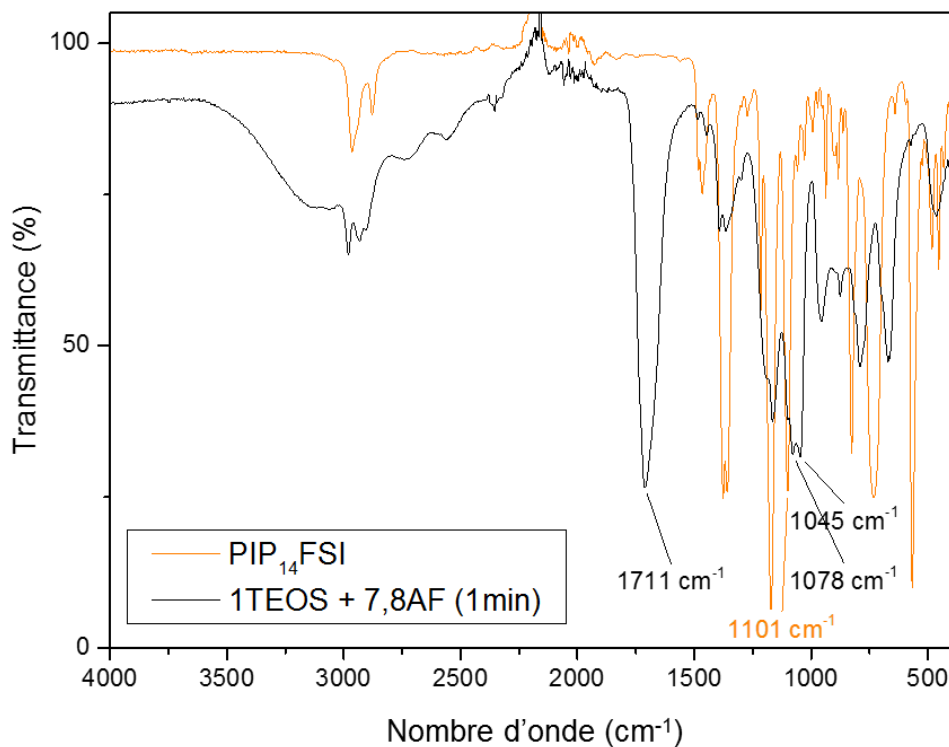


Figure II- 61 : Spectres FTIR-ATR des réactifs utilisés PIP₁₄FSI et un mélange de 1 TEOS : 7,8 AF après 1 min de mélange.

Après le séchage sous vide à 80°C (dispositif Büchi), l'intensité des bandes de vibration décrites précédemment est variable selon la composition de l'ionogel (Figure II- 62). En premier lieu, il est possible de voir que la bande à 1711 cm⁻¹ n'est pas présente dans les ionogels après séchage, il n'y a donc plus de trace d'acide formique ni du sous-produit formiate d'éthyle. De plus, les bandes correspondant à la silice (3500 cm⁻¹ et 1058 cm⁻¹) diffèrent selon les échantillons. Ces bandes sont les plus intenses (par rapport à la bande de référence à 1465 cm⁻¹ du PIP₁₄FSI) pour l'ionogel 1. La réaction de ce dernier est donc la plus avancée. Cependant, il est difficile de définir un taux de conversion car la bande à 1099 cm⁻¹, du réactif TEOS, est masquée par une bande de vibration du liquide ionique.

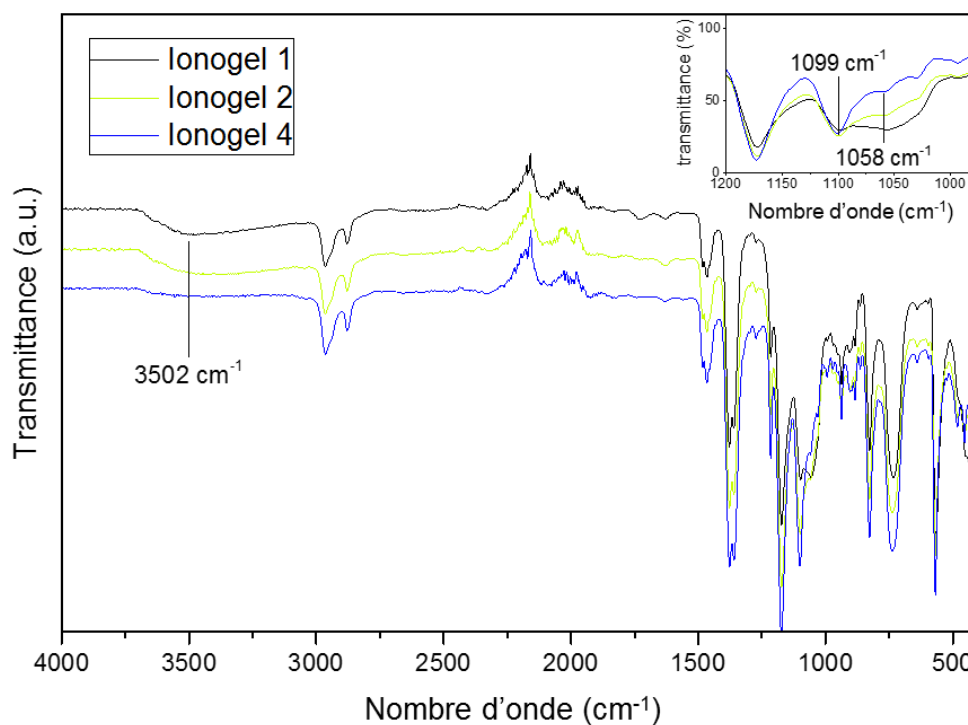


Figure II- 62 : Spectres FTIR-ATR de différents ionogels gélifiés (spectres décalés). Dans l'insert, zoom sur la région 1200-975 cm^{-1} .

Les matériaux hybrides sont donc difficiles à analyser par des techniques physico-chimiques directes. La mesure du taux de conversion est cependant possible de manière indirecte par extraction du liquide ionique après gélation.

III-3. Extraction du liquide ionique des ionogels

III-3.a) Extraction par montage Soxhlet

L'extraction du liquide ionique est facilement réalisable en utilisant un solvant miscible avec le liquide ionique, qui est généralement un solvant organique polaire (acétone, acétonitrile, éthanol, DMC, etc.)^{302,303}. Afin de séparer le liquide ionique, plus dense que le solvant, l'extraction est effectuée par un montage Soxhlet. Le gel est introduit dans une cartouche en cellulose qui permet de maintenir le solide, placée dans l'extracteur. Lors de l'extraction, le solvant est porté au reflux et emporte le liquide à extraire, qui retombe ensuite dans le ballon situé en dessous du récipient (Figure II- 63).

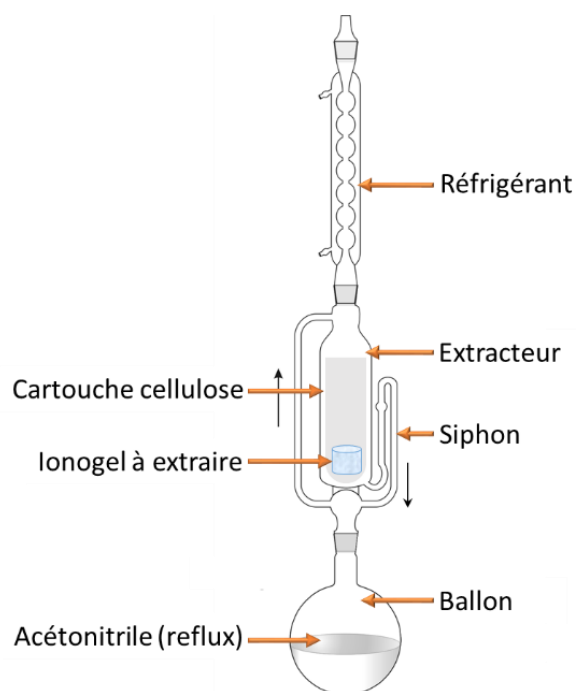


Figure II- 63 : Montage Soxhlet pour l'extraction du liquide ionique du ionogel.

Les ionogels 1 et 2 massifs ont été extraits pendant 4 h avec l'acétonitrile (Sigma Aldrich, 99,8 %), qui a une efficacité d'extraction plus importante que l'éthanol. Le solide est ensuite séché à l'étuve (80°C – 24 h) et il en résulte un matériau rigide et cassant, ce qui suggère que le liquide ionique a été extrait (Tableau II- 16).

III-3.b) Spectroscopie FTIR des matériaux après extraction du liquide ionique

Après l'extraction du liquide ionique, pour les deux compositions étudiées, le spectre FTIR du solide (Figure II- 64) ne présente plus les bandes de solvants organiques (liquide ionique ou solvant d'extraction), ce qui montre que l'extraction est efficace. Le spectre de la silice après extraction est comparable au spectre de la silice synthétisée par sol-gel sans liquide ionique.

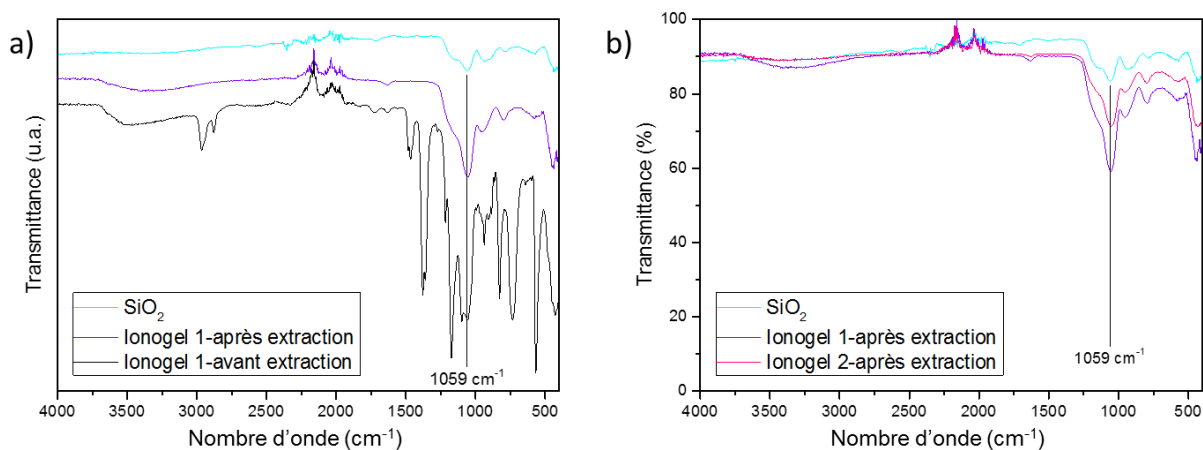


Figure II- 64 : Spectres FTIR-ATR a) de l'ionogel 1 avant et après extraction du liquide ionique (spectres décalés) et b) la comparaison des silices des ionogels 1 et 2.

III-3.c) Rendement de la gélification

L'étude FTIR précédente permet de dire que pendant l'extraction, le liquide ionique, les sous-produits et les précurseurs n'ayant pas réagi sont totalement extraits après le séchage et le Soxhlet. Par conséquent, la masse du matériau obtenu après extraction, qui devrait être composé seulement d'un réseau de silice solide, permet de déterminer le rendement minimum de la conversion. Ce dernier est calculé comme étant le rapport entre la masse finale expérimentale et la masse finale théorique. Les résultats résumés dans le Tableau II- 16, montrent que le rendement de gélification est plus élevé pour le mélange contenant moins de liquide ionique. En effet, l'ionogel 2 a un rendement de 39 % seulement, la moitié de l'ionogel 1. Cependant, pour les deux mélanges, le rendement mesuré après le séchage et avant extraction (voir III-2.c)) est plus élevé qu'après extraction. Ceci implique que malgré la stabilisation de la masse lors du séchage, il reste des sous-produits ou des réactifs non volatils qui n'ont pas réagi dans le milieu, comme par exemple des oligomères de silice. L'extraction permet de les éliminer et d'obtenir la masse finale du réseau réticulé seul.

Aspect	Ionogel 1 1TEOS : 7,8 AF : 1 PIP ₁₄ FSI		Ionogel 2 1TEOS : 7,8 AF : 3,7 PIP ₁₄ FSI	
	Avant	Après	Avant	Après
$m_{solide,th} / \%m_i$	23,0 %		11,5 %	
$m_{solide,exp} / \%m_i$	18,1 ± 1 %		4,5 ± 0,5 %	
Rdt Soxhlet/ %	79 %		39 %	
<i>Rdt §III-2.c) / %</i>	95 %		83 %	

Tableau II- 16 : Extraction du liquide ionique dans les ionogels par montage Soxhlet.

Bien que les spectres FTIR des deux mélanges après extraction soient similaires, l'aspect macroscopique de la silice formée est différent (Tableau II- 16), le réseau formé n'a donc pas la même structure. En effet, le solide résultant de l'extraction du ionogel 2 est blanc opaque alors que celui de l'ionogel 1 reste transparent.

III-3.d) Caractérisation des matériaux extraits par physisorption d'azote

La physisorption d'azote, exploitée avec la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET)³⁰⁴, montre en effet que la surface spécifique et la morphologie de la porosité de la silice synthétisée dépend de la quantité de liquide ionique (Figure II- 65).

Premièrement, la surface spécifique calculée par la méthode B.E.T. est plus importante pour la silice formée dans l'ionogel 1 (750 m².g⁻¹) que dans l'ionogel 2 (620 m².g⁻¹). Ces valeurs sont du même ordre

de grandeur que les résultats rapportés par Viau *et al.*³⁰² pour la synthèse sol-gel du TMOS en présence de BMITFSI ($773 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Ensuite, il est possible d'exploiter la forme des courbes d'adsorption/désorption pour comprendre la morphologie du réseau poreux obtenu. La silice de l'ionogel 1 contient des micropores, ce qui est observé dans la première partie de la courbe, car le volume adsorbé est important à $P/P_0 < 0,01$. De plus, la forme de l'hystérèse entre l'adsorption et la désorption est liée à la présence de mésopores, de diamètre moyen $3,35 \text{ nm}$ typiquement avec une forme resserrée de type goulot. De même, la silice de l'ionogel 2 présente aussi de la microporosité, mais l'hystérèse observée est moins évidente. D'après la littérature³⁰⁵, cette forme peut être due à la présence de pseudo-pores créés par les cavités entre des particules sphériques empilées, il n'y a donc pas de mésoporosité proprement dite.

Ces observations mènent à penser que le réseau de silice formé avec plus de liquide ionique (ionogel 2) n'est pas tridimensionnel, ou bien il est trop fragile et s'écroule pendant l'extraction, d'où l'absence de mésoporosité ouverte dans le réseau tridimensionnel.

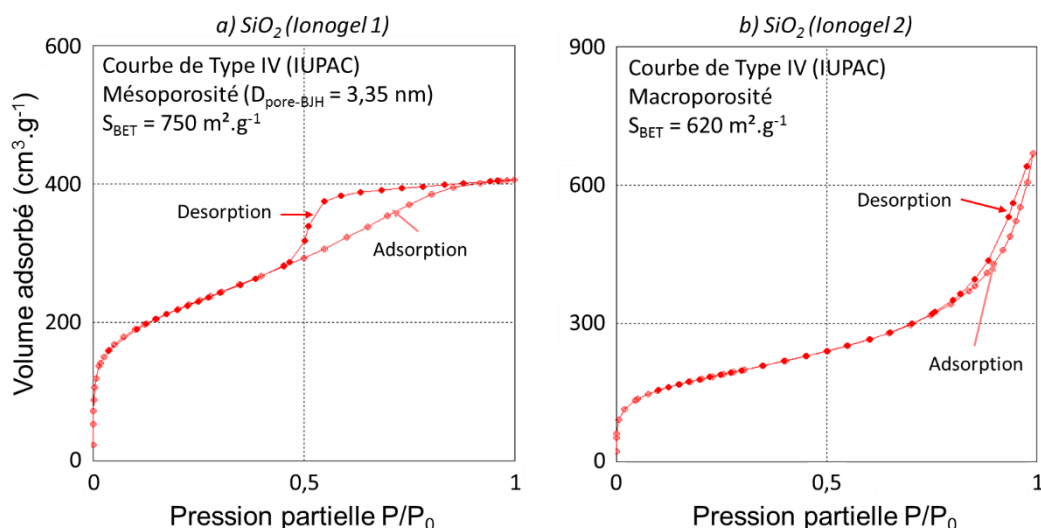


Figure II- 65 : Courbes d'adsorption/désorption isothermes de l'azote par la silice synthétisée à partir de la composition de l'ionogel 1 (a) et ionogel 2 (b).

L'extraction du liquide ionique des ionogels montre que malgré la stabilisation de l'évaporation des espèces après la réaction, la condensation n'est pas totale. Le rendement diminue avec la quantité de liquide ionique, ce qui impacte la formation d'un réseau tridimensionnel de silice. Par conséquent, la tenue mécanique des films reste limitée. Cependant, le liquide ionique apportant les propriétés de conduction ionique, un compromis doit être fait entre la tenue mécanique et les propriétés électrochimiques.

III-4. Premiers tests électrochimiques des ionogels

La structure de ces électrolytes va avoir un impact important sur leur fonctionnement électrochimique.

III-4.a) Conductivité ionique des ionogels

La conductivité ionique, mesurée avec des cellules IDEX, augmente avec la proportion de liquide ionique (Figure II- 66). Pour l'ionogel 4, qui contient initialement un ratio acide formique/TEOS plus faible que les autres mélanges, la conductivité est supérieure à la moyenne des autres mélanges. La conductivité augmente donc avec l'augmentation de la quantité d'ions et la diminution du degré de condensation. La conductivité ionique de ces électrolytes est bonne (comprise entre 0,1 et 1,3 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ selon la quantité de liquide ionique) et la polycondensation de la silice n'impacte pas significativement la valeur de la conductivité ionique.

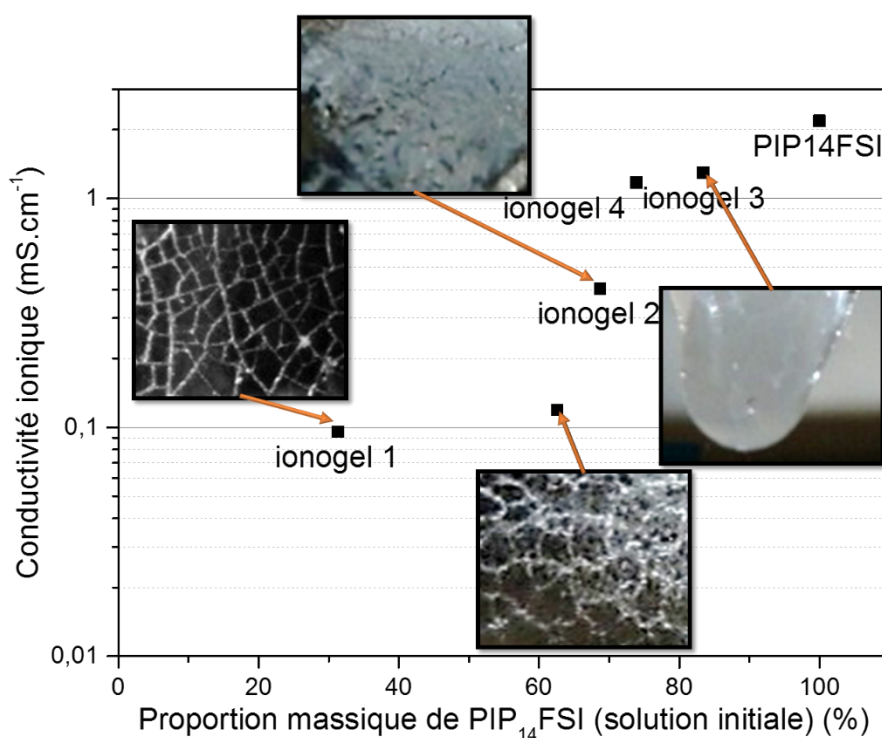


Figure II- 66 : Conductivité ionique et aspect macroscopique des ionogels à base de TEOS : AF : PIP₁₄FSI avec des proportions de liquide ionique variables.

III-4.b) Tests de cyclage galvanostatique

En remplaçant le liquide ionique seul par la solution binaire contenant du sel de lithium, les autres propriétés électrochimiques de l'électrolyte (propriétés de cyclage, stabilité en potentiel) peuvent être testées. Or, la défaillance mécanique des couches minces en pile bouton (ou El-cell®), entraînant des court-circuits, elle n'a pas permis ces mesures en pile bouton.

Par conséquent, deux stratégies ont été adoptées. La première a été de réaliser des couches plus épaisses (de 25 à 80 μm) afin d'améliorer la tenue mécanique mais la résistance électrique totale devient alors trop importante pour permettre le fonctionnement en accumulateur. La conductivité

ionique doit donc être améliorée pour pouvoir augmenter l'épaisseur des couches d'électrolyte. Des tests complémentaires de perte de masse et de spectroscopie FTIR ont montré que la réaction sol-gel est faiblement impactée par la nature du liquide ionique. Le PIP₁₄TFSI a donc été remplacé par l'EMITFSI en conservant le même protocole expérimental. La conductivité ionique du ionogel est ainsi augmentée et la formulation contenant 1 TEOS : 7,8 AF : 3,7 EMITFSI présente une conductivité ionique de 4,5 mS.cm⁻¹, contre 0,4 mS.cm⁻¹ avec du PIP₁₄TFSI. La solution binaire (1-x) EMITFSI : x LiTFSI avec x = 0,3 a été utilisée pour la formulation de l'ionogel. Celui-ci est directement intégré dans un empilement complet en déposant le mélange de précurseurs sur une cathode de LiCoO₂ réalisée par PVD de 1,1 μm. Les étapes de gélification et de séchage ont ensuite lieu directement sur le matériau d'électrode afin de limiter les résistances d'interface. Les résultats de cyclage de l'empilement contenant cet électrolyte sont présentés dans la Figure II- 67. Le courant imposé pour le cyclage est de 5 μA, ou 2,5 μA.cm⁻². Malgré le régime lent, le cyclage est polarisé et la capacité de décharge maximale obtenue avec ce régime est de 25,7 μA.cm⁻¹ pour un cycle stable. Cette capacité correspond à 36 % de la capacité maximale obtenue avec l'électrolyte liquide standard LP100 (72,2 μA.cm⁻¹) pour les mêmes électrodes et à 57 % de la capacité obtenue avec la solution binaire seule (45,2 μA.cm⁻¹). De plus, le potentiel est instable au-dessus de 4 V vs Li⁺/Li, ce qui suggère une dégradation de l'électrolyte au cours du cyclage.

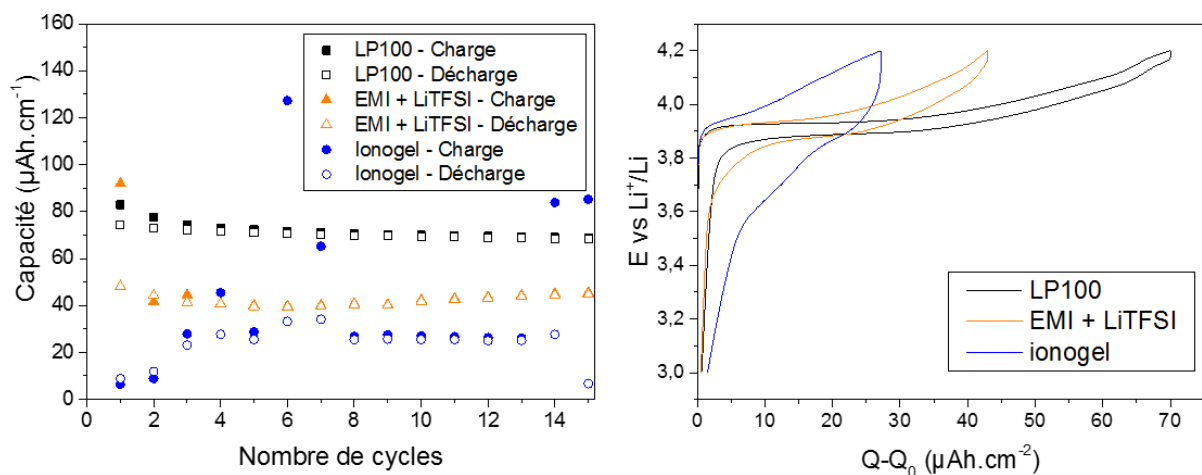


Figure II- 67 : Cyclage galvanostatique de l'ionogel à 2,5μAh.cm⁻² et des électrolytes de références à 15μAh.cm⁻² (LP100 et EMITFSI+LiTFSI). A) représentation de la capacité en fonction du nombre de cycles sur les 15 premiers cycles et b) courbe de charge/décharge du 10^{ème} cycle.

La deuxième stratégie consiste à réaliser un empilement de type *Li-free* en déposant un collecteur de courant Ti par PVD directement sur l'ionogel, réalisé lui-même sur une couche mince de LiCoO₂ comme décrit précédemment. De cette manière, il n'y a pas de contrainte mécanique appliquée à la couche mince d'électrolyte. Les photos de deux empilements avec les ionogels 1 et 2 en Figure II- 68 montrent que l'électrolyte est dégradé lors dépôt PVD de la couche de Ti, certainement à cause de la

température élevées lors du dépôt. Aucune mesure d'impédance ni aucun cyclage galvanostatique n'ont donc pu être réalisés.

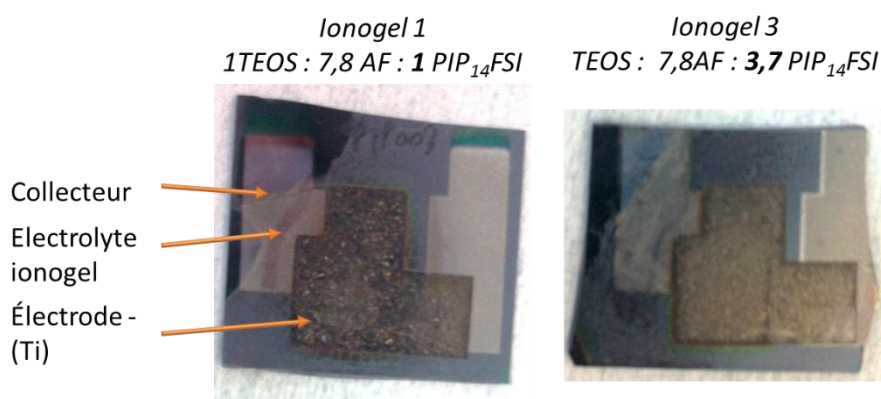


Figure II- 68 : Images d'empilements LiCoO₂/ionogel (dip-coating)/Titane.

Les tests électrochimiques préliminaires ont montré que les ionogels ne sont pas utilisables dans un accumulateur si leurs propriétés mécaniques ne sont pas améliorées. Une étude complémentaire, non décrite dans ce manuscrit, a été menée sur l'intérêt de l'utilisation d'alkoxydes substitués (mTMS ou vinyl-TEOS) pour optimiser les propriétés mécaniques. Les résultats n'ont cependant pas montré d'amélioration significative permettant l'intégration des ionogels dans les micro-accumulateurs tout solide.

Conclusion sur l'étude d'une matrice inorganique

Cette première étude de réalisation d'électrolytes gélifiés à base de liquides ioniques s'est focalisée sur la réalisation de matériaux hybrides (inorganique/organique). En effet, l'électrolyte est formé par un réseau tridimensionnel de silice, synthétisé par voie sol-gel non hydrolytique, percolé par le liquide ionique (ou solution binaire).

La synthèse non hydrolytique permet d'éviter l'ajout d'eau dans le mélange car les précurseurs réagissent avec la fonction carboxyle de l'acide formique. Le mécanisme de cette synthèse passe par une étape initiale, dans laquelle la condensation est amorcée et la solution devient plus visqueuse, puis par la gélification du matériau. Ces deux étapes correspondent à la formation d'espèces polymériques linéaires (sol), puis à la création d'un réseau 3D avec des points de réticulation (gel).

Après une étude préliminaire visant à définir la composition des gels à base de TEOS et de liquide ionique, certaines formulations ont été sélectionnées pour réaliser un dépôt de couche mince par dip-coating. Les paramètres du processus, soit le temps de mélange avant le dépôt, la vitesse de retrait et le temps de séchage minimum ont été optimisés avec ces compositions. En effet, il est nécessaire d'attendre un certain avancement de la réaction avant le dépôt, pour que la couche mince soit

homogène. Le séchage doit ensuite être complété par une étape sous vide pour éliminer tous les sous-produits volatils de la réaction.

Cependant, malgré l'optimisation, les couches minces déposées présentent des fissures et une tenue mécanique limitée. Ces propriétés sont expliquées par le retrait du matériau lors du séchage et par les rendements de condensation faibles, qui ont été obtenus après extraction du liquide ionique. Au vu de ces difficultés, la synthèse par sol-gel colloïdale peut être une voie prometteuse qui permettrait de s'affranchir des problèmes de rétractation. Cependant, cette voie nécessiterait plus d'étapes de synthèse et n'a pas eu le temps d'être exploitée.

IV- Conclusion du Chapitre 2

Ce chapitre est intitulé « propriétés fonctionnelles des électrolytes à base de liquide ionique » car il vise à établir les caractéristiques spécifiques de ce type d'électrolytes, par rapport aux électrolytes contenant d'autres solvants.

La conductivité est le premier critère de sélection d'un électrolyte, qu'il soit solide ou liquide. Cependant, les cellules de mesure métal/électrolyte/métal à électrodes parallèles ne sont pas toujours adaptées à l'analyse de nos matériaux gélifiés. En effet, nous avons vu que des erreurs peuvent être induites par la compression et les problèmes de contact de ces matériaux ni liquides, ni solides. Nous avons vu ici que la conductivité varie en fonction de la force de compression appliquée, ce qui fausse les mesures dans des systèmes de type pile bouton. Par conséquent, la géométrie plane interdigitée a été étudiée. Des mesures de conductivité reproductibles ont été réalisées avec les modules commerciaux IDEX®, qui seront aussi utilisés par la suite. De plus, la fabrication de cellules avec des constantes variables a été présentée, ce qui a permis de comprendre l'impact de la géométrie (longueur, nombre de lignes, surface totale, etc.) sur la mesure.

Cependant, surtout en présence de liquides ioniques qui contribuent à la conductivité ionique, cette valeur ne suffit pas pour analyser le transport du lithium. Ainsi, le nombre de transfert a été défini et comparé dans nos électrolytes avec différentes méthodes. Alors que la méthode la plus utilisée dans la littérature est la polarisation potentiostatique, nous avons vu que celle-ci est trop imprécise dans les milieux concentrés, principalement à l'état de gel. Par conséquent, malgré les limitations de la technique, la spectroscopie RMN à gradient de champs pulsé a été choisie pour mesurer le nombre de transfert du lithium les électrolytes dans la suite de ce travail.

La solution binaire liquide choisie $(1-x)$ Pyr₁₃TFSI : x LiTFSI a en effet été analysée avec cette méthode, couplée à la spectroscopie Raman. Ainsi, nous avons pu établir un « diagramme de complexation » du lithium sous forme de $[\text{Li}_x(\text{TFSI})_y]^{(x-y)}$. D'après ces résultats, la concentration qui permet la diffusion optimale du lithium est autour de $x = 0,2$.

Les tests en cyclage des solutions binaires ont néanmoins montré que d'autres phénomènes, comme par exemple la qualité des SEI, doivent être pris en compte dans un empilement d'accumulateur. Par conséquent, les concentrations plus élevées semblent donner les meilleurs résultats.

Dans la dernière partie de ce chapitre, la synthèse d'un électrolyte gélifié par voie sol-gel a été exposée. Cette voie a permis de condenser la matrice de silice directement en présence de liquide ionique et sous forme de couches minces. Des matériaux prometteurs ont été obtenus après optimisation des

protocoles de synthèse. A cause de problèmes principalement de mise en forme, il a été difficile de réaliser des accumulateurs fonctionnels.

Par conséquent, malgré leur conductivité ionique prometteuse, l'utilisation de ces électrolytes dans des micro-accumulateurs semble difficile à mettre en œuvre. Mécaniquement, une matrice à base de polymère organique réticulé est une alternative plus favorable pour la réalisation d'électrolytes gélifiés. Dans le chapitre suivant, des matrices organiques seront étudiées avec les techniques présentées dans ce chapitre.

Chapitre 3 : Etude et optimisation d'un électrolyte polymère gélifié

SOMMAIRE

CHAPITRE 3 : ETUDE ET OPTIMISATION D'UN ELECTROLYTE POLYMERE GELIFIE	149
I. SYNTHÈSE D'UN ELECTROLYTE GELIFIE PAR PHOTO-RETICULATION	151
I-1. Préparation de la matrice organique diméthacrylate photo-réticulable	151
I-2. Synthèse d'un électrolyte gélifié organique par photo-polymérisation.....	165
I-3. Caractérisation thermomécanique de l'électrolyte gélifié	170
II. PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DE L'ELECTROLYTE UV STANDARD	178
II-1. Conductivité ionique.....	178
II-2. Stabilité électrochimique.....	181
II-3. Cyclage en pile bouton	186
II-4. Analyse des performances dans l'empilement standard.....	190
III. AMELIORATION DES PERFORMANCES DE L'ELECTROLYTE UV	201
III-1. Influence de la quantité de sel de lithium.....	201
III-2. Ajout d'un co-solvant dissociant.....	207
III-3. Diminution des points de réticulations avec l'ajout du PEGMA	213
III-4. Perspectives d'amélioration : remplacement du solvant Pyr ₁₃ TFSI	222
IV. CONCLUSION DU CHAPITRE 3	226

Malgré les meilleures propriétés mécaniques et thermiques des matériaux inorganiques par rapport aux matériaux organiques, les résultats obtenus avec une matrice de silice synthétisée en présence de liquide ionique n'ont pas été satisfaisants pour notre application. Le choix s'est donc ensuite porté sur un autre type de réseau solide : les polymères réticulés. Dans le Chapitre 1, nous avons montré qu'une grande variété d'électrolytes polymères pour accumulateur au lithium a été rapportée dans la littérature. Ils sont usuellement utilisés comme électrolytes dans des accumulateurs au lithium fonctionnant à température plus élevée que la température ambiante ($T > 60^{\circ}\text{C}$). Dans le cadre de cette étude, le système doit fonctionner à 25°C , ce qui est envisageable en présence du sel dissout dans un solvant liquide ionique.

La première partie de ce chapitre portera sur le choix de la matrice polymère, ainsi que sur sa synthèse et le procédé de dépôt associé. Les propriétés thermiques et mécaniques du polymère réticulé seul seront étudiées, ainsi que l'influence de l'ajout du liquide binaire. Par la suite, l'électrolyte « standard » sera étudié électrochimiquement. Sa stabilité face au lithium et ses performances de cyclage galvanostatique dans un micro-accumulateur seront donc analysées. Dans la dernière partie, des voies d'amélioration de cet électrolyte « standard » seront explorées à l'aide des outils d'analyse présentés dans le chapitre précédent, soit la spectroscopie d'impédance, la spectroscopie RMN diffusionnelle et le cyclage galvanostatique.

I- Synthèse d'un électrolyte gélifié par photo-réticulation

Dans cette partie, le choix et la synthèse de la membrane polymère seront détaillés. La solution binaire, contenant le liquide ionique et le sel de lithium, sera ensuite ajoutée et les propriétés mécaniques seront analysées.

I-1. Préparation de la matrice organique diméthacrylate photo-réticulable

I-1.a) *Choix la matrice organique*

Nature du polymère

Comme il a été dit précédemment, la matrice solide dans laquelle est confinée la solution liquide doit respecter certains critères pour pouvoir fonctionner dans un micro-accumulateur embarqué. De ce fait, elle doit être stable thermiquement jusqu'à 260°C , stable électrochimiquement et chimiquement en contact avec le lithium métal et posséder des propriétés mécaniques suffisantes pour jouer le rôle d'un séparateur. En ce qui concerne la tenue mécanique, l'utilisation d'un polymère organique est intéressante car elle permet d'obtenir des matériaux élastiques (déformables), contrairement aux matériaux à base de silice.

Par ailleurs, un point qui n'a pas encore été abordé est la compatibilité (ou miscibilité) de la matrice polymère avec le liquide ionique, qui est indispensable pour éviter la séparation de phase (gel

inhomogène) et pour que la quantité de liquide confinée soit la plus importante possible. D'après la littérature, pour répondre à ces critères, il est préférable de choisir soit un polymère réticulé contenant des ponts éther avec un bon pouvoir solvant (PEO, PPO), soit le P(VdF-HFP) non réticulé¹³⁵. En effet, les deux polymères sont compatibles avec les liquides ioniques, stables thermiquement et mécaniquement.

Afin de limiter les problèmes de retrait rencontrés précédemment avec la synthèse sol-gel, il serait préférable de ne pas utiliser de solvant à éliminer après la mise en forme. Or, le P(VdF-HFP) et le PEO à haute masse molaire ($M_{PEO} > 100 \text{ kg.mol}^{-1}$) doivent être dissouts dans un solvant pour être mélangés avec le liquide ionique, puisqu'ils sont introduits déjà polymérisés.

Par conséquent, la stratégie adoptée dans ce travail est d'utiliser un monomère réticulable en présence de liquide ionique avec un haut pouvoir solvant. Le monomère choisi contient une ou deux fonctions méthacrylate et une chaîne pendante de poly(oxyde d'éthylène) (ou plus précisément de polyéthylène glycol PEG, car sa masse molaire est inférieure à 200 kg.mol^{-1}). Le monomère utilisé, le bisphenol A éthoxylate diméthacrylate (BEMA) a été utilisé comme agent réticulant dans les électrolytes notamment par l'équipe de Gerbaldi^{110,203,306}, seul ou copolymérisé avec le polyéthylène glycol méthyl éther (mePEGMA).

La polymérisation des fonctions méthacrylate est radicalaire et peut être amorcée thermiquement ou par un rayonnement (ou insolation). Les fonctions méthacrylate sont très réactives, leur constante de réaction très élevée permet d'atteindre des taux de conversion maximum avec des temps inférieurs à quelques minutes. L'insolation par UV est très intéressante car elle ne nécessite pas de chauffer et donc potentiellement de dégrader les produits présents. De plus, la dose d'insolation peut être contrôlée plus facilement et plus précisément que la température.

Produits utilisés

Les monomères qui seront utilisés dans cette étude sont présentés dans le Tableau III- 1. Ces produits ont été fournis par Sigma-Aldrich. Puisque les fonctions acrylates sont sensibles à la lumière, le fournisseur a ajouté des inhibiteurs afin de les stabiliser : l'éther monométhyle d'hydroquinone (MEHQ) de 100 à 500 ppm et de dibutylhydroxytoluène (BHT) de 0 à 300 ppm. Ces derniers permettent de capter les radicaux libres pour prévenir la polymérisation. Toujours pour éviter la polymérisation spontanée, les produits sont stockés dans un récipient opaque au réfrigérateur. Avant utilisation, de petites quantités de produit sont séchées sur tamis moléculaire (Fluka, billes de 3 Å, maille 8-12) pendant au moins une semaine puis sous vide dans un four Büchi® à température ambiante pendant 48 h avant d'être entrées dans la boîte à gants. De cette façon, il a été possible de descendre la quantité

d'eau présente dans les précurseurs à environ 20 ppm (mesurée au Karl-Fisher) contre 200-500 ppm initialement.

Nom	Structure chimique	n	M_n /g.mol ⁻¹
BEMA Bisphenol A ethoxylate dimethacrylate		15	1700
PEGDA Poly(ethylene glycol) diacrylate		13	700
mePEGMA-300 Poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate		4,5	300
mePEGMA-500 Poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate		9	500
PEGMA-360 Poly(ethylene glycol) methacrylate		6	360

Tableau III- 1 : Description des différents monomères organiques acrylates utilisés.

Les monomères présentés contiennent une (BEMA et PEGDA) ou deux (mePEGMA et PEGMA) fonctions méthacrylate. La polymérisation des monomères di-méthacrylate, permet de réaliser un réseau réticulé, puisque les deux fonctions réagissent avec une fonctionnalité 2, ce qui crée des points de réticulation. Leur utilisation permet de ne pas recourir à d'autres agents de réticulation, soit des produits bifonctionnels susceptibles de se fixer au polymère.

Les monomères présentés sont polymérisés avec l'ajout d'un photo-initiateur, le 2-Hydroxy-2-méthylpropiophénone, aussi appelé Darocur® 1173 (Figure III- 1). Ce dernier est aussi fourni par Sigma-Aldrich. Après séchage avec le tamis moléculaire, il est stocké dans un récipient opaque en boîte à gants.

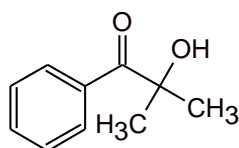


Figure III- 1 : Structure chimique du 2-Hydroxy-2-méthylpropiophénone ou Darocur® 1173.

Principe de la polymérisation radicalaire

La fonction méthacrylate polymérise en chaîne par voie radicalaire³⁰⁷. Cette réaction est amorcée par un rayonnement UV puisque le photo-amorceur introduit est excité par insolation pour produire des radicaux. L'intensité absorbée (nombre de photons) est proportionnelle à l'intensité incidente et inversement proportionnelle à l'épaisseur traversée. D'après le fournisseur, le Darocur® absorbe les rayonnements des longueurs d'ondes comprises entre 200 et 380 nm, ce qui correspond au rayonnement proche et moyen UV.

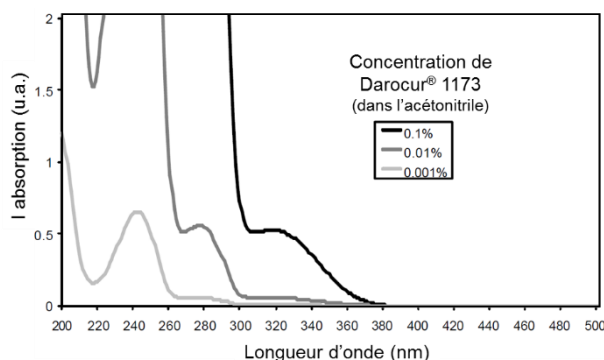


Figure III- 2 : Spectre d'absorption du Darocur® 1173 en fonction de sa concentration dans l'acétonitrile (adapté de ³⁰⁸).

Le mécanisme général d'une réaction en chaîne radicalaire est décrit dans la Figure III- 3. Il est amorcé par la dissociation du photo-initiateur (In) (1). Les radicaux libres sont ensuite capables de réagir avec une première molécule de monomère (M) (2). La molécule formée, porteuse d'un radical, est capable d'attaquer une nouvelle molécule de monomère (3), et ainsi de suite. La chaîne cinétique se poursuit donc par un grand nombre de réactions de cette nature, dites réactions de propagation (4). Elle se termine par la destruction du centre actif, dite réaction d'arrêt ou de terminaison (5). La chaîne cinétique peut aussi être coupée par quelques réactions de transfert, où l'extrémité active se transfère de la chaîne macromoléculaire en croissance à une autre molécule, dite agent de transfert, qui devient à son tour active (6).

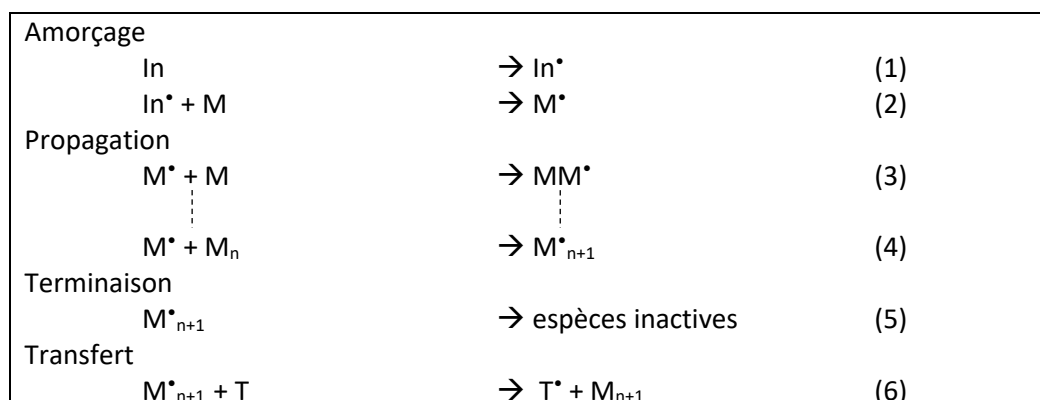


Figure III- 3 : Mécanisme de réaction général d'une réaction en chaîne radicalaire (adapté de ³⁰⁹).

Le désavantage de cette technique est l'inhibition de la polymérisation qui survient en présence de dioxygène. En effet, celui-ci capte facilement les radicaux libres et se décompose. Par conséquent, il n'est pas possible de réaliser la réaction à l'air sans l'ajout d'une autre molécule qui inhiberait la réaction parasite avec le dioxygène.

La polymérisation du monomère BEMA en présence d'un liquide ionique a été décrite par Gerbaldi *et al.*²⁰³, qui est actuellement, à notre connaissance, une des rares équipes à l'utiliser pour préparer des électrolytes gélifiés. L'état intermédiaire de la réaction de réticulation du BEMA peut être schématisé comme dans la Figure III- 4. Par conséquent, le réseau final est complètement réticulé.

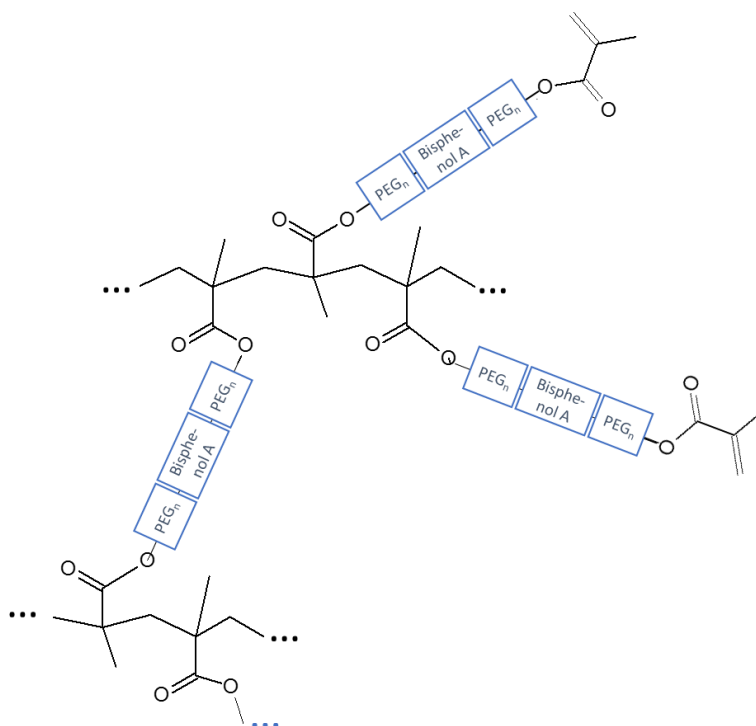


Figure III- 4 : Schéma de réticulation du monomère diméthacrylate BEMA.

Dans cette partie, l'électrolyte développé contiendra le BEMA comme seul monomère. Cette molécule est très intéressante car elle permet de réaliser un réseau parfaitement réticulé et régulier, tout en gardant des points de réticulations relativement espacés grâce à des chaînes intermédiaires longues. En effet, grâce à la fonction Bisphenol A, le monomère est deux fois plus long que s'il n'avait qu'une seule chaîne de PEG, comme par exemple pour le PEGDA ($n = 13$). Dans le cas de ces précurseurs, la polymérisation correspond à la réticulation du réseau.

Dans un premier temps, la réticulation sera observée sans liquide ionique et le polymère final sera caractérisé seul sans ajout de la solution binaire.

I-1.b) Polymérisation radicalaire du BEMA par insolation UV

Protocole

Pour l'étude du polymère seul, le monomère n'a pas besoin d'être séché. Le BEMA et 3 % en masse de Darocur® sont mélangés dans un bécher à l'abri de la lumière. La solution est ensuite coulée dans un moule et recouverte soit par une feuille de Mylar®, dérivé du xylène transparent aux UV, soit par une lame de verre. Le fait de recouvrir la solution permet de limiter le contact entre la solution et l'oxygène de l'air, ce qui est suffisant pour que la réaction ne soit pas inhibée. En revanche, le fait de couvrir la solution ne permet pas de déposer des couches minces avec les mêmes techniques de dépôt que celles testées dans le chapitre précédent (spin-coating et dip-coating).

L'insolation est réalisée avec différentes lampes, selon la puissance (mesurée à 365 nm) et l'environnement souhaité:

- Lampe à mercure Ushio USH-1005D (1000 W) (équipement Suss MG1450) : $P_{365 \text{ nm}} = 2,5 - 4,5 \text{ mW.cm}^{-2}$ (en salle blanche à l'air)
- Four LED DELO, modèle DELOLUX 03S : $P_{365 \text{ nm}} = 40 - 100 \text{ mW.cm}^{-2}$ (en salle blanche à l'air)
- Lampe LED Biostep UXDT-40SL-15K : $P_{365 \text{ nm}} = 6 - 8 \text{ mW.cm}^{-2}$ (à l'air)
- Lampe LED USpicy USND-3601 36 W : $P_{365 \text{ nm}} = 4 - 6 \text{ mW.cm}^{-2}$ (boîte à gants sous argon)
- Lampe LED à mercure (module PCA) : puissance variable de 0,3 à 35 mW.cm^{-2} (sous flux d'azote)

Suivi de la polymérisation

Afin de contrôler le taux de conversion de la réaction et de définir les paramètres du procédé, la polymérisation peut être suivie par différentes techniques.

- *Suivi de la polymérisation par spectroscopie FTIR*

La spectroscopie FTIR est la technique de suivi la plus répandue³¹⁰⁻³¹². Elle permet de quantifier la disparition progressive des fonctions méthacrylate. Le spectre infra-rouge du monomère BEMA mélangé avec le Darocur avant et après réticulation est présenté sur la Figure III- 5.

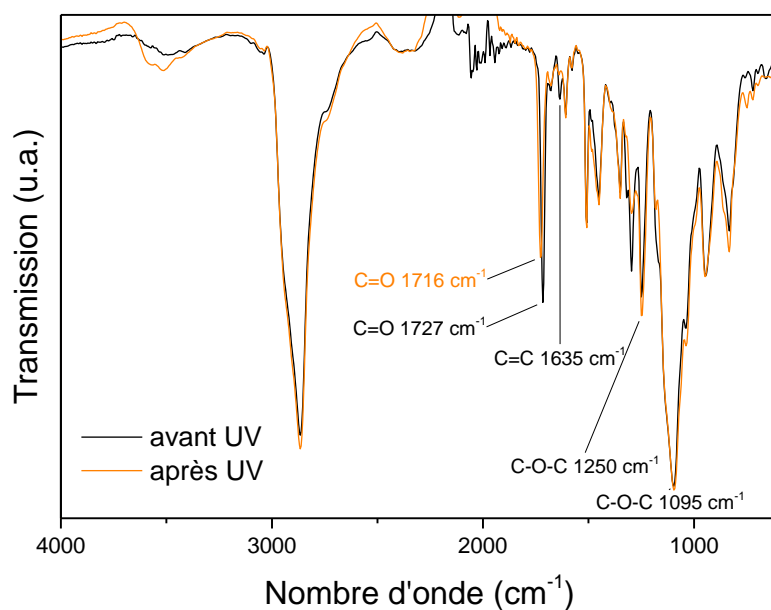


Figure III- 5 : Spectre FTIR du mélange BEMA et 3 % de Darocur avant et après insolation sous UV.

Les bandes caractéristiques du BEMA ont été attribuées dans le Tableau III- 2, selon les références données dans la littérature.

Attribution	Bandes observées / cm^{-1}	Bandes littérature / cm^{-1}	Réf
OH élongation	3513	3000-3700	313
CH élongation	2867	2900	313
C=O élongation	1727	1730-1715	299,312
C=C élongation	1635	1634	310
C-O-C déformation	1250	1250-1300	314
C-O-C élongation	1038, 1095, 1169	900-1300	314

Tableau III- 2 : Attribution des bandes caractéristiques du monomère BEMA.

Lors de la réaction, les liaisons C=C de la fonction méthacrylate, dont la bande est située à 1637 cm^{-1} , réagissent (Figure III- 6). Afin de calculer le taux de conversion des monomères, l'aire de cette bande (A_{1637}) est normalisée par rapport à la bande fine autour de 1720 cm^{-1} (A_{1720}), attribuée à la liaison C=O des fonctions carboxyle. En effet, les fonctions C=O ne réagissent pas, l'intégration du pic reste donc inchangé. Leur bande caractéristique se déplace légèrement vers les longueurs d'onde supérieures car les fonctions carboxyle sont initialement conjuguées avec les liaisons C=C et perdent cette conjugaison lors de la réaction de polymérisation. La formule du taux de conversion au temps t est donc :

$$tx \text{ de conversion } (t) = \frac{A_{1637}(t0)/A_{1720}(t0) - A_{1637}(t)/A_{1720}(t)}{A_{1637}(t0)/A_{1720}(t0)} \quad (III- 1)$$

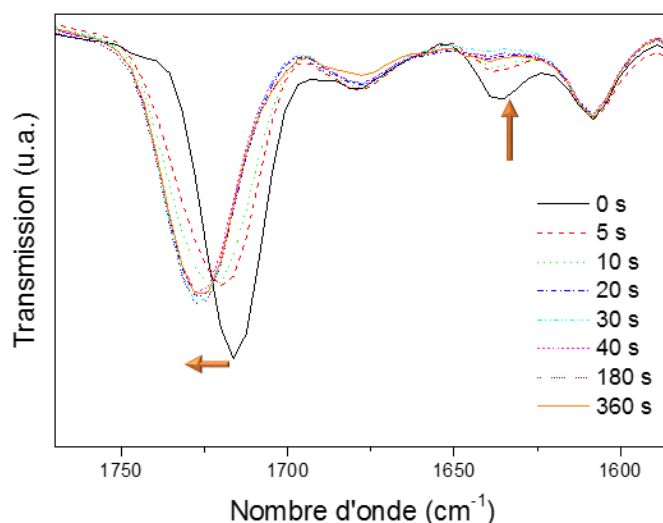


Figure III- 6 : Zoom du spectre FTIR du mélange BEMA et 3 % de Darocur avant et après différentes doses d'insolation UV (lampe USpicy 6 mW.cm⁻²).

L'avancement de la réaction aurait aussi pu être suivi avec l'évolution du nombre d'onde du pic à 1720 cm⁻¹. Le suivi de la polymérisation est réalisé pour des échantillons de 200 μm d'épaisseur. Chaque échantillon est insolé pendant un temps défini avant d'être analysé en spectroscopie FTIR, environ 30 min après la fin de l'insolation. D'après le mécanisme réactionnel et comme il a été montré plus loin par PCA, l'avancement de la polymérisation peut se prolonger après l'arrêt rayonnement. Ce suivi permet donc de déterminer une conversion maximale pour chaque énergie d'insolation appliquée.

Afin de vérifier que la quantité de Darocur choisie est suffisante, ce dernier est ajouté en différentes proportions massiques par rapport au monomère (Figure III- 7), allant de 1,5 % à 10 %. L'erreur de la mesure est assez importante, estimée à ± 5 %, à cause de la mesure de l'aire de la bande, qui a une intensité faible et n'a pas une ligne de base précise. Par conséquent, il est difficile de conclure sur la quantité qui permet de maximiser la cinétique, mais il est possible de dire que la réaction est très rapide puisque 100 s suffisent pour atteindre un taux de conversion maximal. Il est d'environ 89 % avec 3 % en masse de Darocur, ceci montre qu'il n'est pas nécessaire d'ajouter des quantités de photo-initiateur supérieures pour augmenter le taux de conversion.

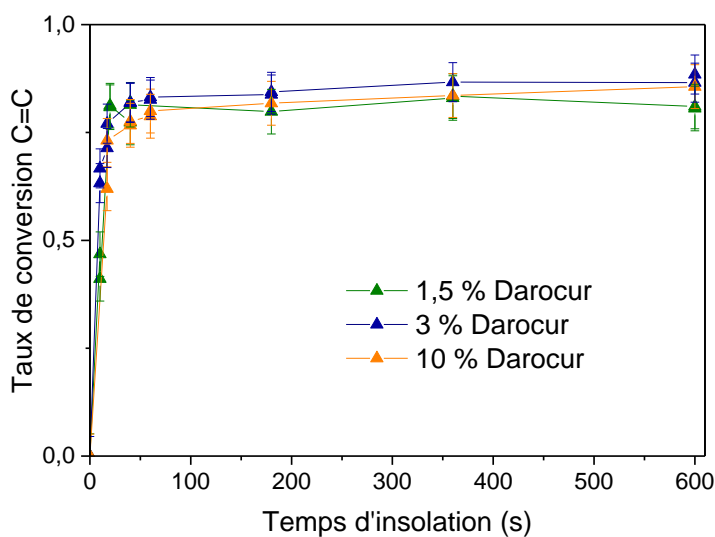


Figure III- 7 : Taux de conversion des fonctions méthacrylate en fonction du temps d'insolation avec différentes proportions massiques de photo-initiateur (lampe USpicy 6 mW.cm⁻²).

Pour la concentration intermédiaire de 3 % de photo-initiateur, la densité d'énergie à appliquer est de 0,48 J.cm⁻² pour atteindre le taux de conversion maximal. Dans les gels contenant ce monomère, le taux de conversion a été mesuré par FTIR *in-situ* operando²⁰³ et jugée totale après 120 s d'insolation avec une puissance de 15 mW.cm⁻², ce qui correspond à une énergie de 1,8 J.cm⁻². Ce résultat est légèrement supérieur à celui obtenu au cours de cette étude. Ceci peut s'expliquer par le fait que la mesure est ici réalisée ex-situ après un temps de repos pendant lequel la réaction continue, la valeur du taux de conversion à un temps donné est donc légèrement surévaluée.

- *Suivi par photo-calorimétrie (PCA)*

Puisqu'il n'a pas été possible de réaliser un suivi *in-situ* par spectroscopie FTIR, la réaction a été suivie par une mesure de photo-calorimétrie dans le cadre d'un stage au sein du laboratoire³¹⁵. Cette analyse correspond à une calorimétrie différentielle à balayage (*differential scanning calorimetry, DSC*) pendant l'insolation UV. Le module PCA est monté sur une DSC Q200 de TA Instruments. La chaleur émise pendant la polymérisation du BEMA, qui est exothermique, peut ainsi être suivie et la dose d'insolation à appliquer peut être déterminée précisément.

Avant la mesure, 7,5 mg de solution de précurseurs (monomère BEMA et 3 % en masse d'initiateur Darocur®) sont introduits dans un creuset ouvert et soumis à un balayage d'azote pendant 10 min pour diminuer la quantité d'oxygène en surface. A l'allumage de la lampe UV, la mesure DSC est lancée et le flux de chaleur libéré par la solution est mesuré.

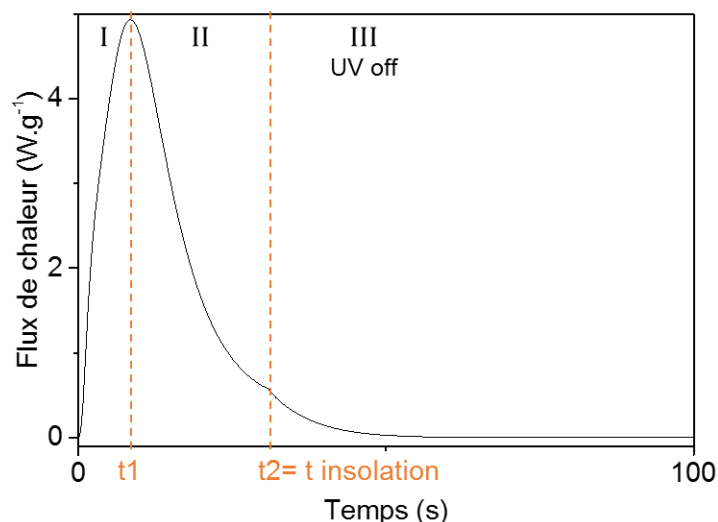


Figure III- 8 : Evolution de l'énergie de réticulation d'un échantillon de BEMA insolé pendant 30 s à 35 mW.cm⁻².

D'après le thermogramme (Figure III- 8), la polymérisation se déroule en trois phases :

- la phase I, de t_0 à t_1 , correspondant au maximum de flux de chaleur, présente une cinétique très élevée puisque le flux de chaleur augmente très rapidement. Ce phénomène est dû à l'effet Trommsdorff (ou effet d'auto-accelération) typiquement observé pour des fonctions méthacrylate en milieu concentré. En effet, l'augmentation progressive de la viscosité du milieu favorise la mobilité des petites molécules. Par conséquent, les radicaux libres dans le milieu réagissent majoritairement avec les monomères, très concentrés et mobiles, plutôt qu'avec des chaînes oligomères plus encombrantes et donc moins mobiles. La vitesse de propagation (radical+ monomère) est donc supérieure à la vitesse de la terminaison (radical + chaîne déjà polymérisée).
- Une fois le maximum de flux de chaleur atteint à t_1 , jusqu'à l'extinction de la lampe à t_2 , la réaction entre dans une deuxième phase dans laquelle la vitesse de terminaison est supérieure à la vitesse de propagation à cause de la diminution de la concentration de monomères.
- Après l'arrêt de l'insolation, il n'y a plus de création de nouveaux radicaux, la vitesse d'amorçage est donc nulle et la vitesse de réaction diminue jusqu'à s'annuler, lorsque toutes les terminaisons sont effectuées (le temps de consommer les derniers radicaux libres). Si l'insolation est stoppée avant de passer le temps t_1 , tous les monomères n'auront pas participé à la propagation et la polymérisation sera incomplète.

La Figure III- 9 montre des échantillons de même composition insolés pendant des temps différents avec une puissance constante de 35 mW.cm⁻². Il est possible de voir que, lorsque le temps d'insolation est trop court, l'énergie totale libérée (l'aire sous la courbe du flux de chaleur) par la réaction est

inférieure à l'énergie maximale obtenue avec une insolation suffisante, ce qui signifie que la réaction est incomplète.

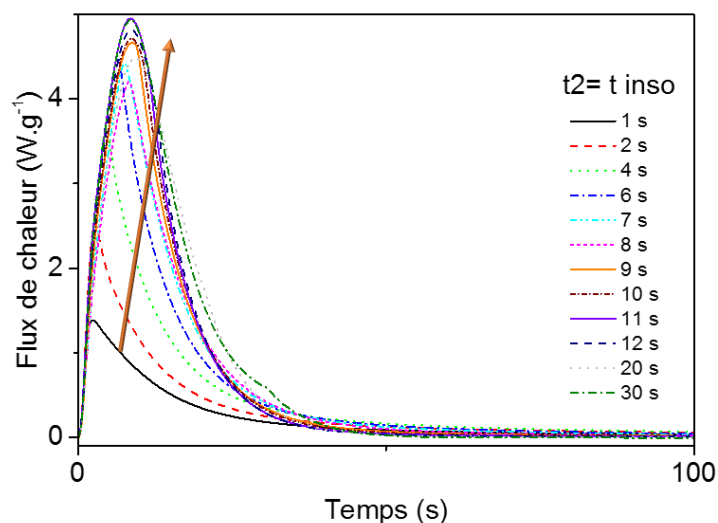


Figure III- 9 : Evolution du flux de chaleur au cours de la réticulation en fonction du temps d'insolation à une densité de puissance constante de 35 mW.cm^{-2} .

En intégrant le flux de chaleur par rapport au temps, il est possible d'obtenir l'enthalpie de réticulation (l'énergie libérée) (Figure III- 10). La variation de l'enthalpie et du temps t_1 , nécessaire pour atteindre le maximum, sont des indicateurs de la cinétique de réaction.

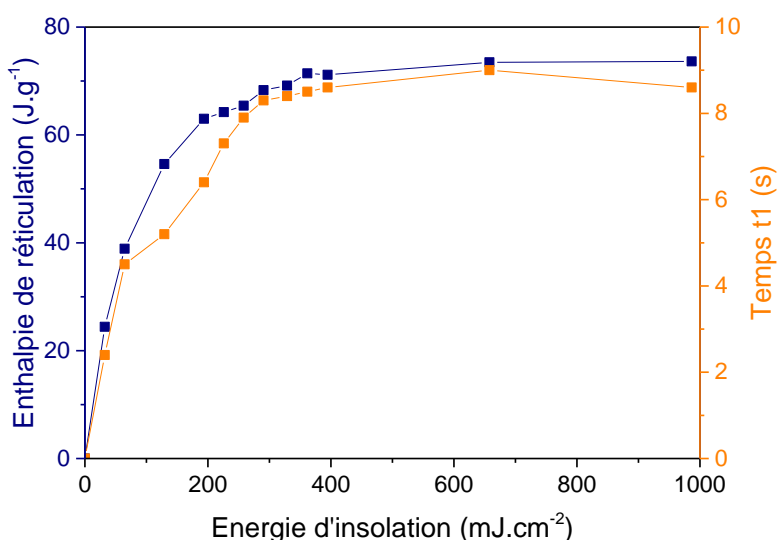


Figure III- 10 : Evolution de l'enthalpie totale de réticulation et du temps t_1 en fonction de l'énergie d'insolation.

Ces évolutions permettent de conclure que le taux de conversion maximal est atteint après une dose d'insolation de $0,40 \text{ J.cm}^{-2}$, comparable avec la valeur trouvée par suivi infra-rouge de $0,48 \text{ J.cm}^{-2}$. La réaction est en effet très rapide car cette énergie correspond à un temps d'insolation de 99 s à une

puissance de 4 mW.cm^{-2} . Cependant, cette information ne permet pas de conclure sur le rendement de la conversion.

L'enthalpie de réticulation maximale obtenue après une dose d'insolation de 1 J.cm^{-2} est de $73,6 \text{ J.g}^{-1}$. Cette valeur peut être comparée avec la valeur d'enthalpie théorique calculée grâce à l'enthalpie standard de la fonction méthacrylate³¹⁶ ($\Delta H_{0m} = 54,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$) selon la formule :

$$\Delta H_{0 \text{ théorique}} = \frac{f \cdot \Delta H_{0m}}{M_{BEMA}} \quad (\text{III- 2})$$

Avec f : la fonctionnalité du monomère ($f = 2$ pour le BEMA)

L'enthalpie standard théorique ainsi calculée est égale à $64,6 \text{ J.g}^{-1}$, elle est donc inférieure à la valeur expérimentale, ce qui peut être lié à l'échauffement de l'échantillon par la lumière pendant l'insolation qui augmente artificiellement l'enthalpie mesurée. Ceci permet cependant de conclure que la conversion est très élevée, proche de 100 %. A $0,4 \text{ J.cm}^{-2}$, l'enthalpie de réticulation est de $71,2 \text{ J.g}^{-1}$, soit 97 % par rapport à l'enthalpie maximale atteinte après une dose deux fois plus importante.

Bien que le système soit par la suite modifié avec l'ajout de liquide ionique, cette étude a permis de confirmer que ce type de polymérisation permet de réaliser des membranes très rapidement, sans ajout de solvant, sans traitement thermique et avec une conversion quasi-totale. Les caractéristiques physicochimiques finales du polymère ainsi obtenu sont étudiées dans le paragraphe suivant afin de caractériser finement sa morphologie.

I-1.c) Propriétés thermiques du polymère réticulé

Stabilité thermique avant/après réticulation

En premier lieu, la stabilité thermique est mesurée par analyse thermogravimétrique (Figure III- 11) pour le mélange monomère/photo-initiateur (3 % masse) avant et après différents temps d'insolation UV.

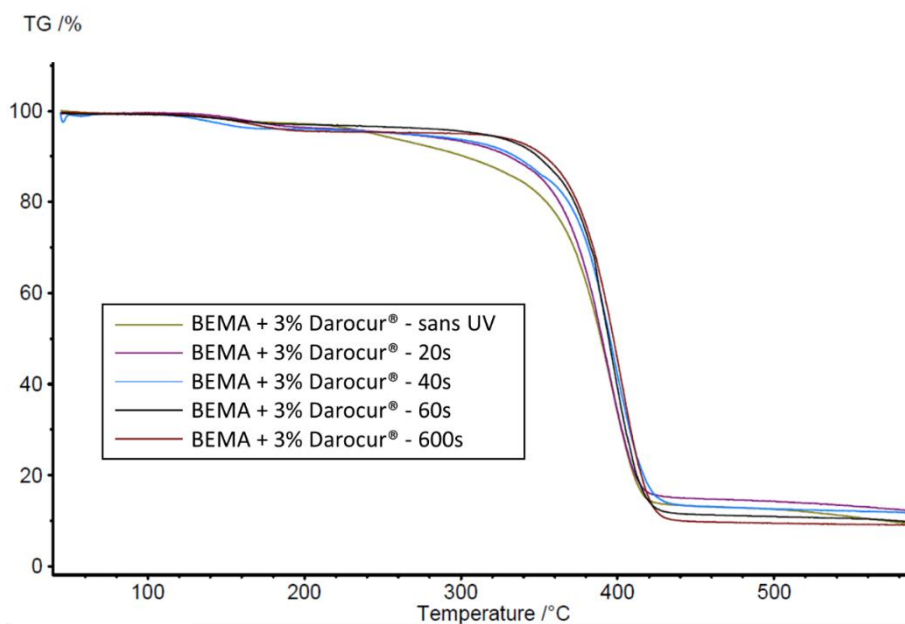


Figure III- 11 : Thermogrammes du BEMA avec différents temps d'insolation à $3,5 \text{ mW.cm}^{-2}$ ($+5 \text{ °C.min}^{-1}$ sous Argon).

Tout d'abord, une perte de masse équivalente à 3,5 % est observée entre 50 et 200°C. Cette perte est attribuée à l'initiateur Darocur[®], car cette perte n'est pas présente pour le monomère BEMA seul (non montré ici). La dégradation de la matrice de BEMA survient à une température plus élevée et elle dépend du temps d'insolation UV (Figure III- 12). En effet, le début de dégradation passe de $243 \pm 5 \text{ °C}$ pour le mélange non insolé à $318 \pm 5 \text{ °C}$ pour le matériau réticulé. La réticulation permet donc d'améliorer la tenue en température du polymère, afin qu'il respecte les caractéristiques de stabilité souhaitées.

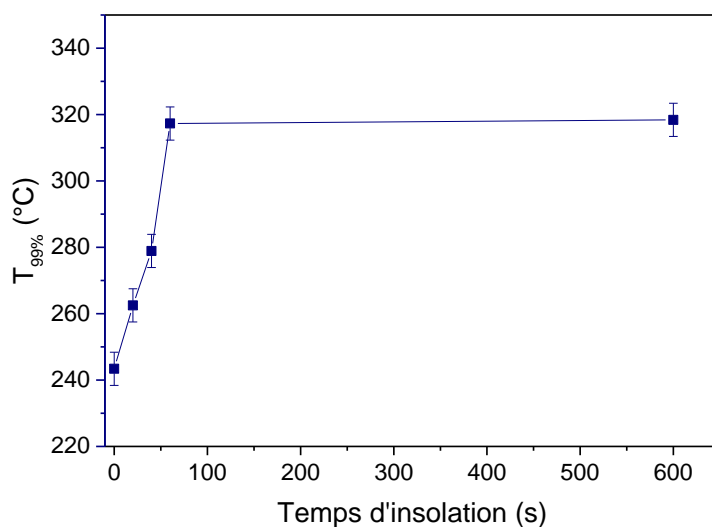


Figure III- 12 : Evolution de la température de début de dégradation (99 % de la masse initiale) en fonction du temps d'insolation du mélange BEMA/Darocur[®].

Etude de la température de fusion

Une autre propriété intéressante à regarder est la cristallinité du polymère puisqu'elle joue un rôle important sur le transport des ions. Le thermogramme DSC du mélange BEMA / Darocur permet de voir l'évolution du pic de fusion en fonction de la dose d'insolation (Figure III- 13). La mesure est faite entre -60°C et 200°C avec une rampe de 10°C.min⁻¹ sous flux d'azote (débit 50 mL.min⁻¹).

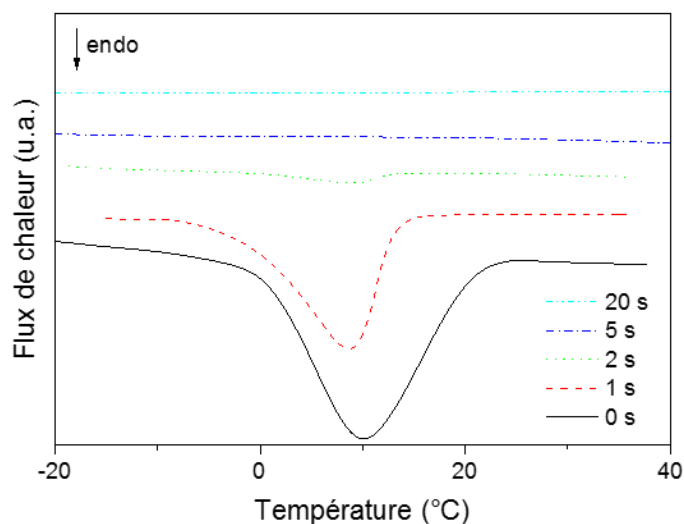


Figure III- 13 : Thermogramme DSC du mélange BEMA/Darocur à différents temps d'insolation à 35 mW.cm⁻².

La température de fusion du monomère est de 10°C, elle est donc inférieure aux valeurs généralement observées pour des polymères linéaires de PEG avec des masses molaires équivalentes (44°C pour le PEG1000 et 63°C pour le PEG 3400)³¹⁷. En effet, il est possible que la fonction Bisphenol A présente dans la chaîne diminue les zones cristallines. L'enthalpie de fusion, correspondant à l'aire sous le pic, diminue jusqu'à s'annuler lorsque la réticulation est complète, ceci permet de conclure que le matériau réticulé est totalement amorphe.

Etude de la température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse de la membrane après réticulation est mesurée par DSC (Netzsch modèle DSC 214 Polyma). Deux montées en température successives sont réalisées entre -100°C et 150°C avec une rampe de 5°C.min⁻¹ sous azote, mais peu de différences sont observées entre les deux thermogrammes. La température de transition vitreuse du matériau, mesurée à l'onset du flux de chaleur (2^{ème} montée), est de -50 ± 0,3°C, comparable à la valeur de -43°C rapportée pour le bisphenol A ethoxylate diacrylate (n=15)³¹⁸. Cette valeur, qui est liée à la mobilité de la chaîne oligomérique de PEG dans le BEMA (n = 15, Mw = 1700), peut être comparée avec les Tg d'autres PEG linéaires. D'une part le PEG₂₂ (n = 22, Mw = 400) a une Tg de -50°C³¹⁹, d'autre part, le PEG₈₅ (n = 85, Mw = 1540) a une Tg de -28°C³¹⁹. Par conséquent, la Tg du BEMA réticulée est comparable à celle des oligomères PEG linéaires de longueur équivalente (22 unités), tout en ayant une masse molaire beaucoup plus élevée

(1700 g.mol⁻¹ au lieu de 400 g.mol⁻¹). La présence de la fonction Bisphénol A et de la réticulation permet donc d'amorphiser les chaînes de PEG et d'avoir une masse molaire plus élevée sans augmenter la T_g. Ceci est favorable car les points de réticulation sont ainsi plus espacés (l'espacement étant lié à la longueur de la chaîne) sans avoir une T_g élevée et sans être cristallisé.

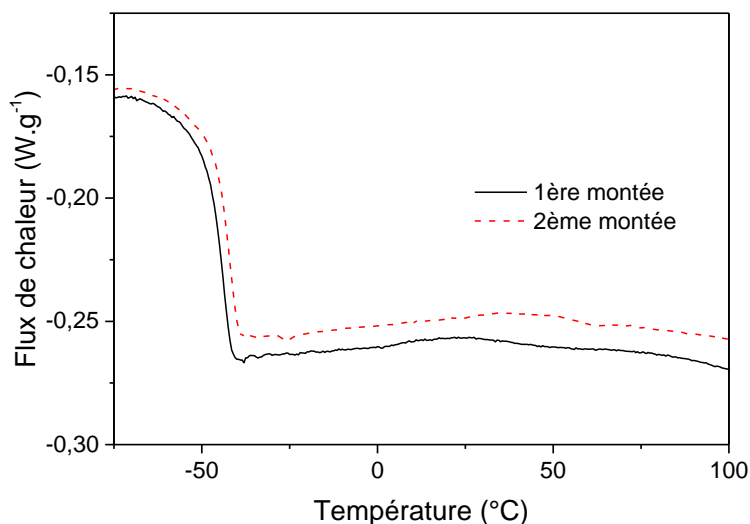


Figure III- 14 : Thermogramme DSC du mélange BEMA/Darocur après polymérisation complète (3 min à 3,5 mW.cm⁻²).

BEMA	T _g (onset) / °C	T inflexion / °C	T fin / °C
1 ^{ère} montée	-51,5 ± 0,3	-44 ± 0,3	-40,5 ± 0,3
2 ^{ème} montée	-50 ± 0,3	-42 ± 0,3	-39 ± 0,3

Tableau III- 3 : Températures de transition vitreuse observées par DSC.

La transition vitreuse se déroule sur une plage étroite d'environ 10°C, indicateur d'une bonne homogénéité au sein du matériau en termes de longueur de chaînes et de répartition des points de réticulation.

En conclusion, la réticulation du polymère à partir du monomère BEMA a permis de mettre en place un protocole de synthèse rapide et sans utilisation de solvant. La membrane finale est parfaitement réticulée et présente des propriétés thermiques favorables pour l'utilisation dans un électrolyte, c'est à dire une température de dégradation élevée (T_{99%} > 320°C) et une température de transition vitreuse faible (T_g < -50 °C). De plus, l'avantage de ce monomère est la présence de chaînes de PEG et l'absence de phase cristalline. Les unités d'oxyde d'éthylène dans la phase amorphe contribuent en effet à la conduction ionique.

I-2. Synthèse d'un électrolyte gélifié organique par photo-polymérisation

Avec l'ajout de la solution binaire liquide, les propriétés physicochimiques du matériau sont modifiées. Cette partie permet de décrire la synthèse et les propriétés physico-chimiques d'un électrolyte qui sera

par la suite défini comme l'électrolyte « standard ». Ses propriétés électrochimiques seront ensuite étudiées pour l'intégrer dans un accumulateur.

I-2.a) Synthèse de l'électrolyte gélifié

Protocole de synthèse de l'électrolyte

Précédemment, la réticulation du BEMA a été réalisée à l'air grâce à un film couvrant permettant de limiter le contact avec l'oxygène. Pour la préparation des électrolytes, il serait idéal de faire la synthèse en atmosphère inerte pour ne pas exposer le matériau à l'air, et ainsi éviter l'adsorption d'eau, nuisible aux performances électrochimiques. Celle-ci est donc préférentiellement réalisée en boîte à gants. Cependant, pour les mesures de suivi de la polymérisation et les analyses physicochimiques, les synthèses sont réalisées sous air car la présence d'eau a peu d'influence sur les résultats.

L'électrolyte est réalisé en mélangeant du monomère avec la solution binaire dans laquelle le sel est préalablement dissout. Après homogénéisation du mélange, 3 % en masse de Darocur[®] sont ajoutés goutte à goutte. Le mélange homogène liquide peut ensuite être déposé sur le substrat. Pour la solution standard, les proportions massiques sont :

- 70 % de solution binaire (1-x) Pyr13TFSI : x LiTFSI avec $x = 0,231$, soit $M_{Li} = 0,84 \text{ mol.L}^{-1}$
- 30 % de BEMA
- + 3 % (de la masse totale) de Darocur[®]

Suivi de la réaction

Le suivi de la réaction de réticulation a été réalisé pour déterminer l'impact de la dilution du monomère par le liquide ionique. Or, en présence de liquide ionique, le spectre FTIR comprend plusieurs bandes caractéristiques très intenses qui diminuent fortement l'intensité relative des bandes des fonctions méthacrylate. La réaction ne sera donc pas suivie par cette méthode comme pour le polymère seul même si dans la littérature^{203,320} certaines équipes ont réussi à réaliser des suivis de polymérisation par spectroscopie FTIR.

- *Suivi par spectroscopie d'impédance*

Grace à la présence de la solution binaire, il est possible de mesurer la conductivité ionique de l'électrolyte qui est susceptible de varier pendant la réticulation, notamment à cause d'une augmentation de la viscosité. Un dispositif composé du capteur à électrodes interdigitées IDEX[®], permettant de mesurer la résistance de la membrane, est disposé directement sous la lampe UV (Lampe à mercure Ushio USH-1005D, 3,5 mW.cm⁻²). En effet, les géométries IDEX permettent de mesurer la conductivité sur un substrat plan, laissant l'autre face exposée à l'insolation, ce qui permet le suivi *in-situ* de la polymérisation par spectroscopie d'impédance.

D'après la forme des spectres d'impédance (non présentés ici), le confinement de la solution n'entraîne pas, dans cette gamme de fréquences, d'apparition de $\frac{1}{2}$ cercle lié à une polarisation du milieu comme c'est le cas dans un solide (représenté par un condensateur et une résistance en parallèle). La résistance mesurée (ou de la conductivité) lors de la polymérisation présente la même évolution que l'avancement de la polymérisation du BEMA seul suivi précédemment (par d'autres méthodes).

En effet, la résistance augmente initialement très rapidement avant d'atteindre un maximum. L'ajout du sel de lithium ne semble pas avoir d'influence sur la vitesse initiale de réticulation (Figure III- 15, gauche). En augmentant la proportion de monomères dans l'électrolyte, il est possible de voir que la vitesse de réticulation est très peu impactée par la concentration en précurseur BEMA. Ce résultat n'est pas en accord avec la théorie, car la vitesse de propagation devrait augmenter avec la concentration de fonctions réactives. Dans notre cas, la réaction est possiblement trop rapide pour faire une distinction entre les différentes compositions avec cette méthode, le maximum étant atteint en 62 s. De plus, quel que soit le cas étudié ici, les fonctions réactives sont très concentrées.

Après le maximum, il est possible de voir que la résistance diminue légèrement ce qui pourrait être dû à l'échauffement de l'échantillon pendant le rayonnement qui augmenterait sa conductivité ionique. En effet, après la fin de l'insolation, la résistance mesurée à température ambiante est égale ou légèrement supérieure (+ 10 %) à la résistance maximale atteinte pendant l'insolation. De plus, lorsque l'insolation est réalisée en alternant des temps d'insolation de 10 s espacés de 30 s de pause (lampe éteinte), la résistance ne diminue pas après l'atteinte du maximum et se maintient sur le plateau (Figure III- 15, droite).

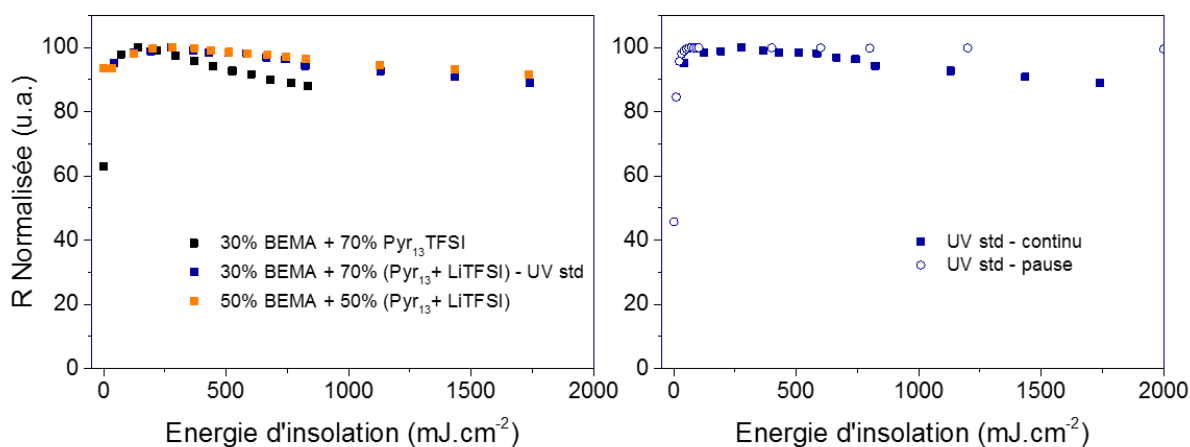


Figure III- 15 : Evolution de la résistance (normalisée) des électrolytes pendant l'insolation UV pour différentes compositions (gauche) et pour deux protocoles d'insolation (droite).

Avec cette puissance de lampe ($3,5 \text{ mW.cm}^{-2}$), la résistance maximale de la composition standard est atteinte avec une dose d'insolation de 280 mJ.cm^{-2} , ce qui correspond à un temps d'insolation de 62 s.

- *Suivi par PCA*

La PCA a permis de réaliser le suivi de la réticulation avec trois puissances de lampe différentes afin d'en comprendre l'influence (Figure III- 16). Les résultats montrent que, naturellement, la cinétique est plus lente pour des puissances moins élevées (Figure III- 16, gauche) à cause d'une vitesse d'initiation plus faible. Cependant, pour une même dose d'insolation totale, l'évolution de l'enthalpie de réticulation avec l'énergie d'insolation est équivalente (Figure III- 16, droite). En effet, la pente à l'origine de la courbe ne dépend pas de la puissance de la lampe. Ainsi, la dose d'insolation à appliquer pour obtenir une réticulation quasi-complète est d'environ 150 mJ.cm^{-2} dans tous les cas. Cette valeur est inférieure à la dose déterminée par spectroscopie d'impédance, probablement à cause des délais de la mesure d'impédance. Cependant, les deux méthodes donnent une bonne approximation de la dose d'insolation UV à appliquer pour que l'électrolyte soit parfaitement réticulé, à savoir entre 150 et 500 mJ.cm^{-2} .

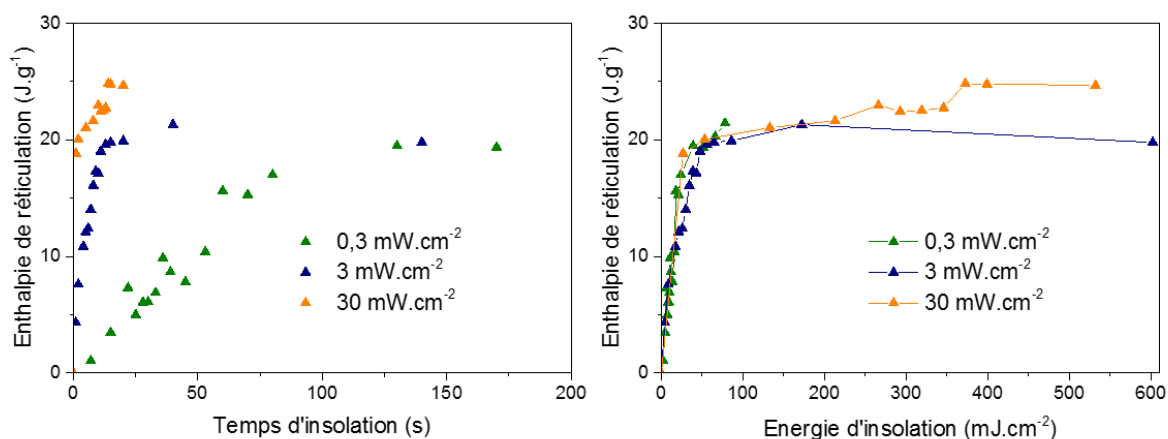


Figure III- 16 : Evolution de l'enthalpie de réticulation par rapport au temps et à l'énergie d'insolation pour trois puissances de lampe différentes.

En conclusion, les suivis réalisés par spectroscopie d'impédance et DSC *in-situ* pendant l'insolation sont cohérents. Ceci permet d'une part de valider la méthode de suivi par spectroscopie d'impédance *in-situ*, qui est très facile à mettre en œuvre et ne nécessite pas d'installation particulière. D'autre part, la cinétique de réaction est la même quelle que soit la géométrie de l'échantillon (couche mince de $100 \mu\text{m}$ environ ou bulk dans un creuset de DSC). De plus, ces suivis ont permis de conclure que l'avancement final de la réaction (mesuré avec l'enthalpie totale de réticulation), dépend de l'énergie d'insolation, mais pas de la puissance d'insolation. Cette propriété est intéressante industriellement parlant, car les temps de réticulation sont facilement contrôlés par la puissance de la lampe, sans en modifier les propriétés finales.

L'électrolyte est gélifié avec un taux de conversion maximal pour un temps d'insolation inférieur à 1 min avec une puissance d'insolation de 3 mW.cm^{-2} . Pour la suite, les échantillons seront "sur-insolés" pendant 3 min ce qui permet de s'assurer d'un taux de conversion maximal sans dégrader le polymère.

1-2.b) Dépôt de couches minces

Une fois la cinétique de réaction établie, les électrolytes ont pu être mis en forme. Les matériaux obtenus sont des membranes autoportées et transparentes (Figure III- 17), et peuvent être déposées sous forme de couches minces.

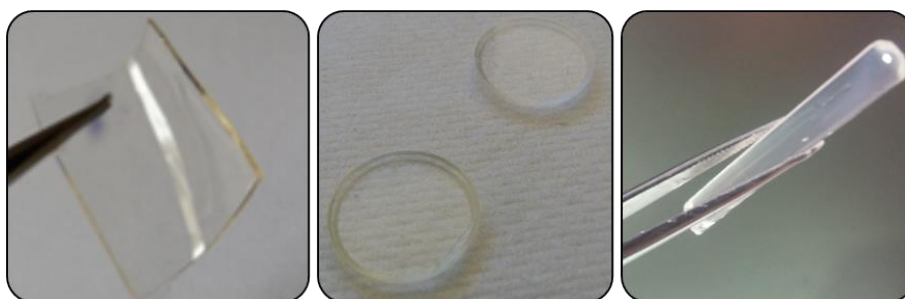


Figure III- 17 : Images d'électrolytes UV réticulés avec différentes géométries.

Comme présenté précédemment, le dépôt par spin-coating est réalisable, mais le liquide doit être couvert pendant l'insolation pour que la réticulation ne soit pas inhibée par l'oxygène de l'air. Par conséquent, il a été choisi de déposer les couches minces à l'aide d'un spacer ou dans un moule usiné en PTFE afin de s'assurer de maintenir une épaisseur constante. Malgré la viscosité relativement faible de la solution de précurseurs, l'étalement de la goutte est assuré par la mise en contact d'une feuille de Mylar®, assez rigide pour être considérée comme plane. Les épaisseurs des dépôts peuvent aller de $7 \mu\text{m}$ à $250 \mu\text{m}$ selon les paramètres (Figure III- 18).

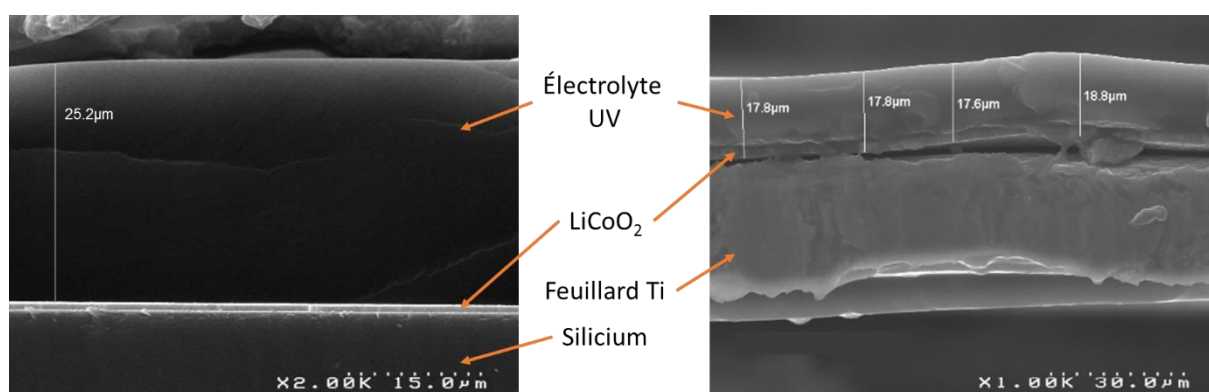


Figure III- 18 : Images MEB d'empilements intégrant des électrolytes UV vus en coupe sur un substrat de silicium (gauche) ou un feuillard métallique (droite).

La bonne compatibilité du matériau formant la matrice polymère avec la solution liquide est primordiale pour fabriquer des électrolytes gélifiés à base de liquides ioniques présentant des caractéristiques avantageuses. Les propriétés de ces membranes « standards » composées de BEMA et de la solution binaire liquide ionique/sel de lithium ont donc été étudiées d'abord avec des

caractérisations physicochimiques (thermique, mécanique, etc.) puis avec des premiers tests électrochimiques.

I-3. Caractérisation thermomécanique de l'électrolyte gélifié

I-3.a) Propriétés thermiques de l'électrolyte gélifié

Les caractérisations thermiques du matériau fournissent des informations sur les propriétés de dégradation et les températures de changement de phase, lesquelles permettent d'étudier les interactions au sein de l'électrolyte, notamment entre les parties liquides et solides.

Température de dégradation

En premier lieu, l'électrolyte standard préparé doit être stable thermiquement jusqu'à 260°C pour des temps courts, afin de résister au processus de *solder-reflow* (soudure à vagues) prévu dans la fabrication des micro-accumulateurs embarqués sur des circuits électroniques. Son comportement a donc été observé par ATG avec différents ratios solution binaire (0,769Pyr₁₃TFSI + 0,231 LiTFSI) /BEMA.

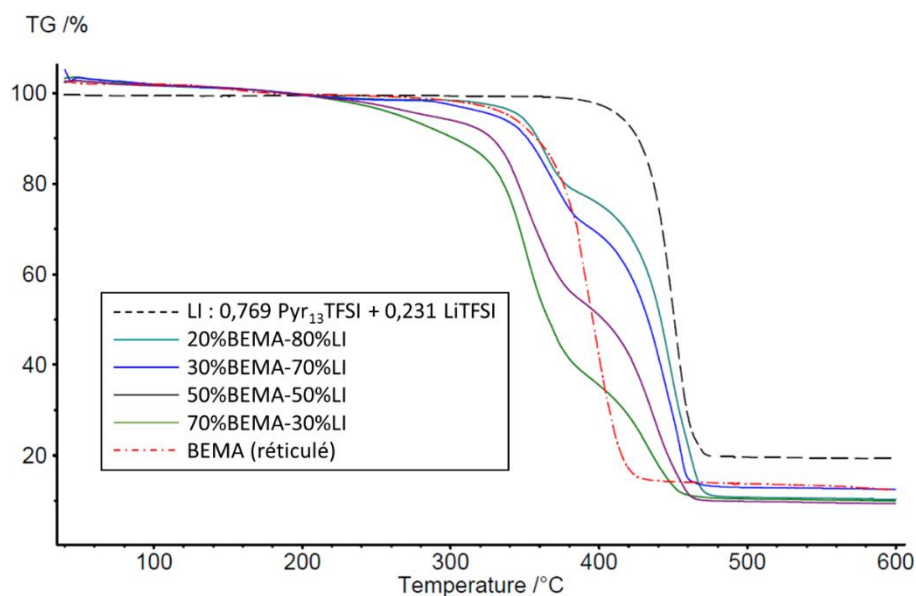


Figure III- 19 : Thermogrammes de matériaux gélifiés en fonction du ratio solution binaire/BEMA (+5°C.min⁻¹, Ar).

La dégradation thermique se déroule en deux étapes distinctes. Pour les différentes compositions, le pourcentage de perte de masse observé lors de la première dégradation correspond à la proportion massique de monomère introduit dans la solution. Ainsi, la première dégradation est assignée à la matrice polymère alors que la deuxième correspond à la dégradation de la solution binaire.

Cependant, le mélange contenant 70 % de BEMA a une température de début de dégradation (T_{99%}) de 171°C, ce qui est très inférieur au BEMA seul, qui se dégrade à partir de 318°C. L'ajout du liquide ionique entraîne donc une diminution de la stabilité thermique. De plus, dans les électrolytes, plus la quantité du monomère diminue, plus la température de dégradation augmente. Cette diminution de

la température de dégradation met en évidence un rôle du liquide ionique dans le mécanisme de dégradation de la matrice polymère.

Lorsque la quantité de BEMA est inférieure ou égale à 30 % massique, la température de dégradation correspond à celle du BEMA réticulé seul. Pour ces compositions, la tenue en température est supérieure à 260°C, puisqu'elle commence à 263°C (pour 30 % BEMA - 70 % solution binaire), ce qui est compatible avec les applications visées.

Température de transition vitreuse

Dans les électrolytes polymères (sans solvant), les ions lithium se déplacent par « sauts assistés » par les chaînes polymère. Par conséquent, la température de transition vitreuse, qui est un indicateur de la mobilité des chaînes, est directement liée à la diffusion des ions Li^+ . Bien que le mécanisme de transport soit encore incertain dans les électrolytes gélifiés, il est intéressant de voir la variation de la T_g en fonction de la composition (Figure III- 20 et Tableau III- 4).

En effet, l'ajout de sel de lithium augmente la température de transition vitreuse du polymère réticulé, qui passe de -50 à $-39 \pm 0,3^\circ\text{C}$. Le cation lithium interagit fortement avec les oxygènes électro-donneurs des fonctions polyéthers par des interactions acide-base de Lewis³²¹. Ces interactions sont connues pour se comporter comme des points de réticulation réversibles, ce qui augmente la T_g et donc diminue la mobilité des chaînes. Par conséquent, après une certaine concentration de sel dissout dans le polymère, la conductivité ionique diminue malgré l'augmentation du nombre de porteurs de charge. L'ajout du liquide ionique, qui a une T_g faible (non observée dans cette étude), permet de ne pas subir cette diminution de la conductivité.

L'ajout de la solution binaire permet de diminuer la T_g du polymère de 20°C ($-70 \pm 0,3^\circ\text{C}$) et la transition devient moins nette. La solution binaire, contrairement au sel de lithium, permet donc de plastifier la matrice polymère.

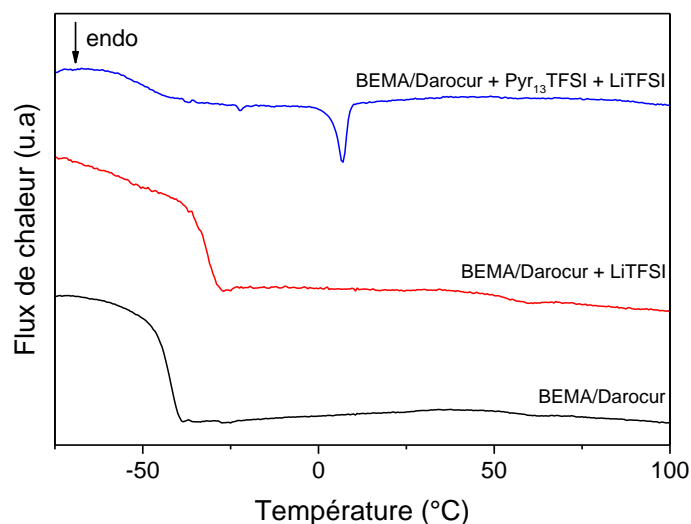


Figure III- 20 : Thermogramme DSC d'échantillons réticulés pendant 3 min à 3,5 mW.cm⁻² (2^{ème} montée, à 5°C.min⁻¹, N₂).

Températures 2 ^{ème} montée	T_g (onset) /°C	T inflexion /°C	T fin /°C	T fus /°C
BEMA	-50 ± 0,3	-42 ± 0,3	-39 ± 0,3	/
90 % BEMA + 10% LiTFSI	-39 ± 0,3	-31,5 ± 0,3	-27 ± 0,3	/
30 % BEMA + 70% LI*	-70 ± 0,3	-49,5 ± 0,3	-36,5 ± 0,3	7,4 ± 0,3

*LI = solution binaire contenant $(1-x)Pyr_{13}TFSI + xLiTFSI$ ($x=0,231$)

Tableau III- 4 : Températures de transition observées par DSC pour différentes compositions insolées.

Température de fusion

L'analyse DSC montre que l'électrolyte standard présente un pic de fusion autour de $7,4 \pm 0,3^\circ\text{C}$. En faisant des thermogrammes à différentes doses d'insolation (Figure III- 21), il est possible de suivre son évolution. Comme pour le BEMA seul, avant l'insolation, la solution présente une plage de fusion assez large, qui se situe autour de $0,5^\circ\text{C}$. Cette température ne correspond pas aux températures de fusion du BEMA avant réticulation ($T_{f-BEMA} = 10,1^\circ\text{C}$, voir Chapitre 3, § I-1.c) ni de la solution binaire, qui a deux pics de fusion à $3,4^\circ\text{C}$ et $18,9^\circ\text{C}$ (voir Chapitre 2, § II-1.d). Ceci montre que le mélange liquide initial est homogène. Après différentes doses d'insolation UV (à $3,5 \text{ mW.cm}^{-2}$), le pic initial se sépare en deux bandes, situées à $-3,7$ et à $7,4^\circ\text{C}$. La polymérisation entraîne donc une séparation phase, possiblement entre la matrice solide et la solution binaire. Le pic de fusion autour de $-3,7^\circ\text{C}$ diminue ensuite jusqu'à disparaître, comme le comportement observé pour le pic de fusion du BEMA seul. Le matériau final ne possède qu'un pic de fusion à $7,4^\circ\text{C}$, possiblement lié à la fusion du liquide ionique (solution binaire). Cependant, la température relevée est différente de la température de la solution binaire seule, ce qui implique que des interactions existent entre les phases solide et liquide. Ces interactions seront étudiées par d'autres méthodes dans la suite de ce travail.

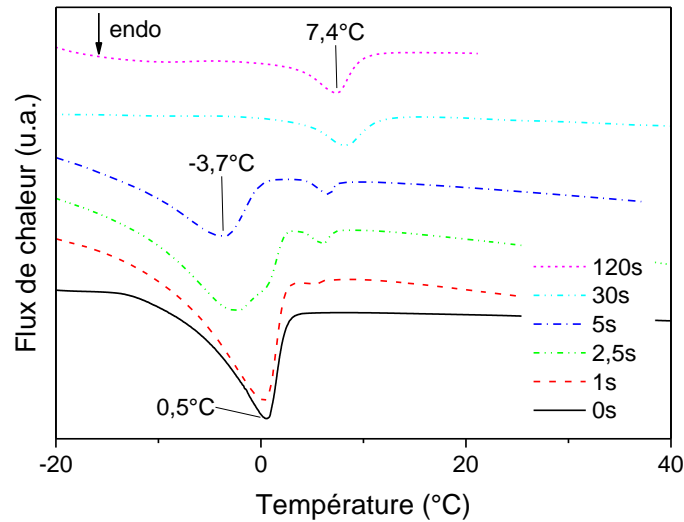


Figure III- 21 : Thermogrammes DSC de l'électrolyte standard à différents temps d'insolation à $3,5 \text{ mW.cm}^{-2}$

I-3.b) Propriétés mécaniques de l'électrolyte gélifié

Le comportement viscoélastique des membranes ainsi fabriquées est déterminé par analyse thermomécanique dynamique (*Dynamic mechanical thermal analysis, DMTA*), avec un appareil Dynatest Metravib VA 2000 doté d'un four et d'un système de refroidissement à l'azote liquide.

Deux types de mesures sont effectués :

- La première est une mesure du module de cisaillement à température variable sur un échantillon rectangulaire (dimensions $l = 50 \text{ mm} * e = 0,3 \text{ mm} * L = 10 \text{ mm}$). Le porte échantillon est constitué de trois mors espacés de 2 mm (Figure III- 22, a). Cette configuration permet d'analyser des échantillons ayant une tenue mécanique faible.
- La deuxième est une mesure de compression statique (fluage) sur un cylindre de diamètre 6 mm et de hauteur variable à une température de 25°C (Figure III- 22, b).

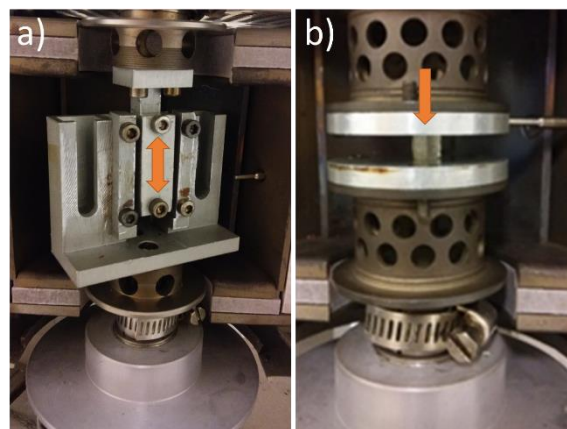


Figure III- 22 : Images des modules utilisés pour réaliser les mesures de DMTA en configuration cisaillement (a) ou compression (b).

Mesure du module de cisaillement en fonction de la température

La variation du module de cisaillement en fonction de la température est intéressante car elle permet de confirmer les transitions observées par DSC (T_g et T_f du liquide ionique). De plus, la transition vitreuse est mieux définie. Le module est mesuré entre -100°C et 100°C avec une rampe de $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Le déplacement dynamique appliqué est de $5\ \mu\text{m}$ à une fréquence d'oscillation de $3\ \text{Hz}$ (Figure III- 23).

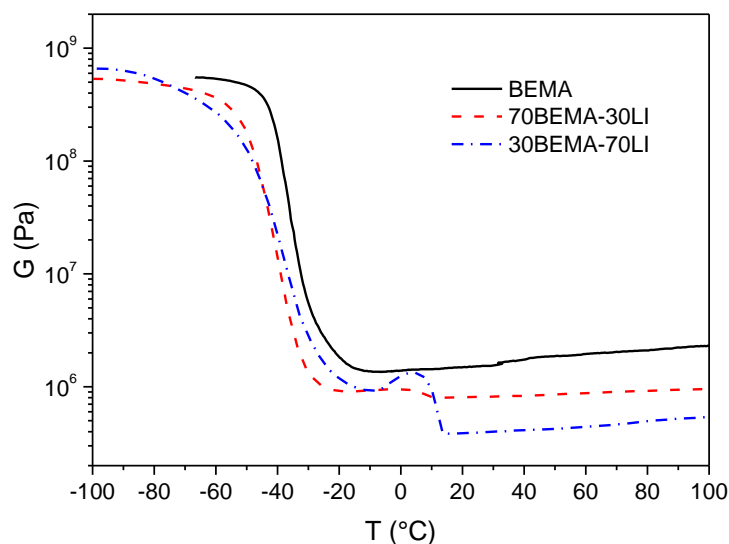


Figure III- 23 : Module de cisaillement pour différentes compositions en fonction de la température ($+5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 3Hz).

	T_g (onset) / $^\circ\text{C}$	T_g (tan k) / $^\circ\text{C}$	$T_f(\text{LI})$ / $^\circ\text{C}$	G' (25°C) / MPa
BEMA	-51	-42,3	/	1,520
<i>par DSC</i>	$-50 \pm 0,3$	$-42 \pm 0,3$	/	
70 % BEMA + 30% LI	-79,9	-50,2	6,5	0,816
30 % BEMA + 70% LI (std)	~ -95	-74,5	7	0,394
<i>par DSC</i>	$-70 \pm 0,3$	$-49,5 \pm 0,3$	$7,4 \pm 0,3$	

*LI = solution binaire contenant $(1-x)\text{Pyr}_{13}\text{TFSI} + x\text{LiTFSI}$ ($x=0,231$)

Tableau III- 5 : Températures de transition en fonction de la composition des électrolytes (mesures DMTA et DSC).

Avec l'ajout de liquide ionique, la T_g du matériau est plus faible que celle du polymère, ce qui confirme l'effet plastifiant observé précédemment (Tableau III- 5). De plus, la transition se fait sur une gamme de température plus large (Figure III- 23), ce qui peut être dû à la présence de deux phases séparées (la phase liquide et la phase polymère) qui ont deux T_g distinctes mais pas différenciables dans ces conditions. Cette information est très importante dans la compréhension de la morphologie de l'électrolyte.

D'autre part, le module du plateau caoutchoutique augmente avec la quantité de BEMA dans le réseau ce qui est cohérent puisque la valeur de ce module est directement liée à la densité de réticulation du polymère^{322,323}.

Mesures de compression

Le module d'Young E est mesuré par compression statique d'un échantillon cylindrique. Pour les gels, l'échantillon est soumis à un balayage de force statique de 1 N à 30 N incrémenté tous les 1 N. La force est maintenue pendant 10 s puis l'échantillon revient à l'équilibre pendant un temps de récupération de 5 s entre chaque mesure. A l'application de la contrainte σ (soit la force par rapport à la surface), la déformation ϵ connaît une période de stabilisation d'environ 2 s (Figure III- 24). Elle atteint ensuite un plateau sur lequel sa valeur est relevée. Pendant la mesure, la déformation évolue comme présenté sur la Figure III- 25.

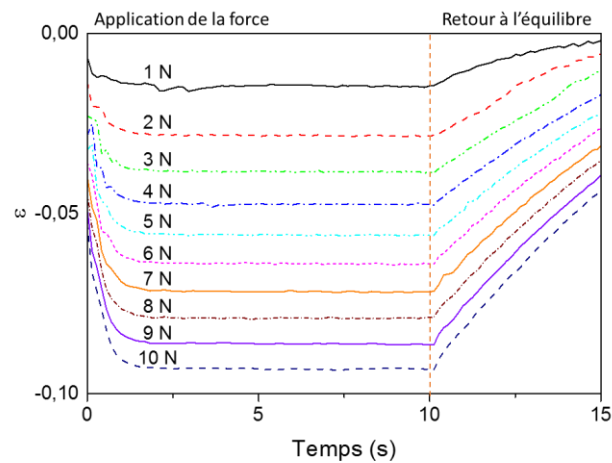


Figure III- 24 : Evolution de la déformation en fonction du temps et de la force appliquée (entre 1 et 10 N) pendant une mesure de compression de l'électrolyte standard à 25°C (les courbes entre 10 et 30 N ne sont pas montrées).

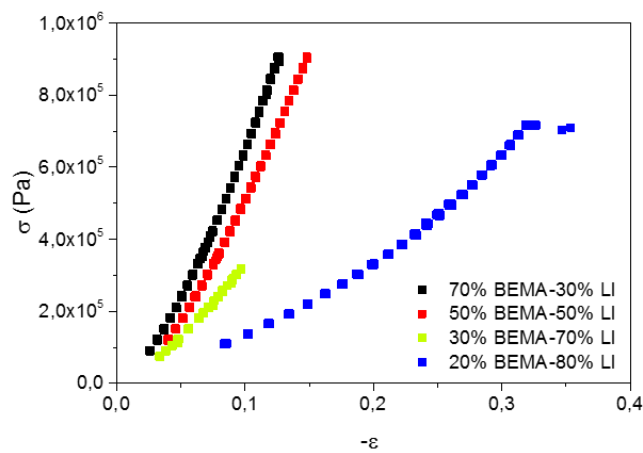


Figure III- 25 : Courbes contrainte/déformation pour différentes compositions de gel.

Dans la zone de déformation élastique, l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation (Figure III- 25) est une droite dont la pente est égale au module d'Young des matériaux, présentés dans le Tableau III- 6. Ces derniers sont compris entre 1 à 10 MPa. Les valeurs rapportées pour un gel à base de solvants carbonates et d'une matrice polymère méthacrylate réticulée sont comprises entre 0,1 et 0,15 MPa³²⁴, ce qui est dix à cent fois moins élevé que ceux obtenus ici avec le BEMA et des solutions binaires.

	$E (25^{\circ}C)$ / MPa	$\varepsilon (10N)$
BEMA	$10,830 \pm 0,333$	4,3 %
70 % BEMA + 30% LI	$7,071 \pm 0,023$	5,9 %
50 % BEMA + 50% LI	$6,553 \pm 0,016$	7,1 %
30 % BEMA + 70% LI (<i>std</i>)	$3,814 \pm 0,084$	9,7 %
20 % BEMA + 80% LI	$2,001 \pm 0,008$	17,6 %

Tableau III- 6 : Valeurs du module d'Young et de la déformation à 10N des électrolytes gélifiés.

Contrairement à l'évolution du module d'Young (Figure III- 26, gauche), la déformation de l'échantillon à 10 N ne varie pas linéairement par rapport à la quantité de BEMA (Figure III- 26, droite). En effet, l'échantillon contenant 20 % de BEMA subit une déformation environ deux fois plus importante que l'échantillon contenant 30 % de BEMA. Pour éviter une déformation trop importante dans les piles boutons, la quantité de BEMA dans la composition standard est donc fixée à 30 % en masse dans la suite de cette étude.

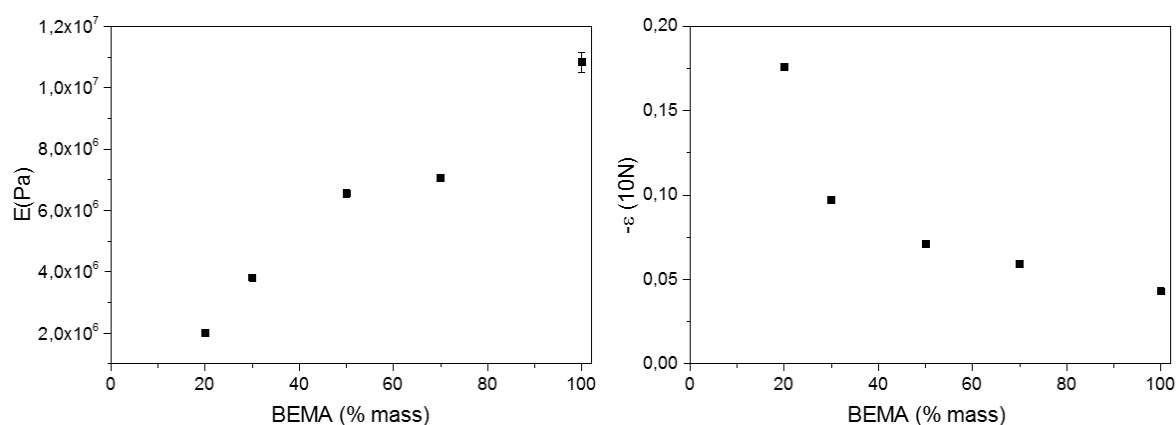


Figure III- 26 : Evolution du module E et de la déformation ε à 10 N en fonction de la quantité de BEMA dans l'électrolyte.

I-3.c) Bilan sur les propriétés physico-chimiques de l'électrolyte standard

Après l'étude de sa réticulation sous rayonnement UV, la membrane standard, de composition initiale en masse [30 % BEMA : 70 % ((1-x)Pyr₁₃TFSI + xLiTFSI)] + 3 % Darocur®, a été analysée en termes de propriétés thermiques et mécaniques et comparée à la matrice de BEMA réticulée seule. Cette

composition a été choisie, car elle permet d'incorporer une très grande quantité de solution binaire tout en maintenant une tenue mécanique suffisante.

Grâce à l'association du polymère réticulé et du liquide ionique, la température de dégradation est très élevée pour un matériau organique, supérieure à 260°C, ce qui répond au cahier des charges. Les analyses de DSC et DMTA en température ont permis d'observer les changements de phase à basse température. La température de transition vitreuse du BEMA réticulé est proche des températures généralement observées pour les polymères à base de poly(oxyde d'éthylène) de même longueur, soit environ -50°C. L'ajout de 30 % en masse de sel de lithium à ce polymère crée des interactions supplémentaires qui diminuent la mobilité et augmentent la Tg d'environ 10°C. Au contraire, avec l'ajout de la solution binaire avec une Tg faible (< 80°C), la Tg de l'électrolyte diminue. De plus, le résultat de DMTA permet de différencier deux transitions rapprochées, attribuées à la Tg du liquide et de la matrice polymère.

La température de fusion de l'électrolyte final donne aussi des indications sur la morphologie, car elle permet d'affirmer qu'il n'y a pas de séparation de phases dans le matériau, puisqu'il n'y a qu'un pic de fusion. De plus, comme la température de fusion Tf est inférieure à 25°C, l'électrolyte pourra facilement être utilisé à température ambiante. Or, la température de fusion du liquide dans la membrane est différente de celle de la solution binaire seule, ce qui montre que le liquide est chimiquement modifié lorsqu'il est confiné dans la membrane, ceci sera détaillé plus tard lors de l'analyse électrochimique du matériau.

En plus des bonnes propriétés thermiques, les électrolytes UV standards ont des propriétés mécaniques très intéressantes, avec des modules de cisaillement et d'Young élevés, compte tenu de la quantité de polymère qu'ils contiennent.

En conclusion, l'électrolyte UV standard possède de bonnes propriétés thermiques et mécaniques pour fonctionner dans un micro-accumulateur. Cependant, il doit aussi avoir de bonnes propriétés électrochimiques.

II- Propriétés électrochimiques de l'électrolyte UV standard

Le fonctionnement de l'électrolyte UV standard précédemment préparé, 30 % BEMA : 70 % ((1-x)Pyr₁₃TFSI + x LiTFSI) + 3% Darocur®, est défini par différents tests électrochimiques. Tout d'abord, les performances sont définies par la conductivité ionique, qui permet d'évaluer le déplacement des ions sous un champ électrique. Cependant, surtout en présence de liquide ionique, la valeur de la conductivité ionique n'est pas une information suffisante car elle correspond à une conductivité globale et non à la conductivité du lithium, qui est le seul ion actif dans le dispositif. Par conséquent, des tests en accumulateur ont été réalisés avec des électrodes de micro-accumulateurs déposées au laboratoire. La stabilité de l'électrolyte dans un accumulateur a aussi été testée, notamment par voltamétrie et par dépôt/dissolution du lithium.

II-1. Conductivité ionique

II-1.a) Conductivité ionique à température ambiante

Les conductivités ioniques des électrolytes gélifiés à base de liquide ionique décrites dans la littérature sont comprises entre 0,14 et 8,8.10⁻⁴ S.cm⁻¹ (voir Chapitre 1, § III-3.b). Celle de l'électrolyte UV standard synthétisé, avec 30% de BEMA, est de 4,89.10⁻⁴ S.cm⁻¹. Cette proportion de monomère introduit a été choisie comme compromis entre conductivité ionique, stabilité thermique et propriétés mécaniques. En effet, plus la proportion de liquide ionique est importante, plus la conductivité ionique augmente, mais moins la tenue mécanique est bonne.

X_{LiTFSI}	% mass LI	% vol LI	$\sigma_{25^{\circ}C} / mS.cm^{-1}$	$\sigma_{25^{\circ}C} / \sigma_{LI-25^{\circ}C} / \%$
LI x = 0,231	100	100	0,930	100
30 % BEMA + 70% LI (std)	70	63	0,489	52

Tableau III- 7 : Conductivité ionique à 25°C de gels avec des proportions de monomères variables.

Une étude de la conductivité ionique en fonction de la proportion de polymère a été rapportée par Sotta²⁴⁹ pour un électrolyte gel similaire, contenant du BMITFSI, le sel LiTFSI et une résine organique. Ses calculs semblent montrer que l'électrolyte gélifié peut être modélisé comme un système triphasique composé de :

- une phase polymère solide
- une phase liquide « plastifiante », soit en forte interaction avec le polymère
- une phase liquide « percolante », qui a moins d'interactions avec le polymère et qui correspond donc au liquide ionique emprisonné dont les propriétés physico-chimiques ne sont pas affectées par le polymère

Cette dernière phase permet la bonne conductivité ionique et sa fraction volumique augmente avec la quantité de solution binaire dans l'électrolyte. Cette analyse est intéressante car elle a permis de démontrer que la phase liquide n'est pas entièrement « modifiée » par le polymère, ce qui confirme aussi les observations des transitions de phase faites précédemment.

II-1.b) Evolution de la conductivité ionique avec la température

L'évolution de la conductivité avec la température donne des informations importantes sur le type de transport mis en jeu. La mesure a donc été réalisée entre 5°C et 80°C pour l'électrolyte standard. Sur la Figure III- 27 sont tracées les courbes pour la solution binaire seule et différentes compositions d'électrolytes UV, ainsi que l'électrolyte standard avant et après l'insolation. L'évolution avec la température suit un comportement de type VTF, typique d'un matériau amorphe. En premier lieu, il est intéressant de remarquer que, contrairement à la solution binaire, les courbes des électrolytes UV ne présentent pas de rupture de pente liée à une transition de phase, ce qui est cohérent avec l'analyse DSC dans cette plage de température.

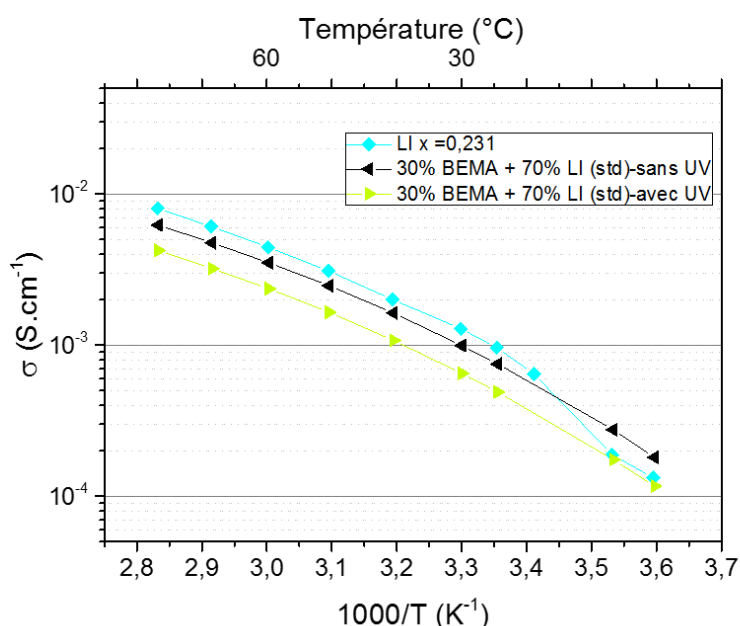


Figure III- 27 : Représentation d'Arrhénius de la conductivité ionique des électrolytes polymères à base de BEMA.

Les paramètres sont extraits par fit avec l'équation de VTF décrite dans le Chapitre 2 (Tableau III- 8). Par rapport à la solution binaire seule (ayant la même concentration molaire de LiTFSI), les électrolytes UV ont une énergie d'activation B et une température T_0 plus élevées. Ces facteurs mettent en évidence le confinement du liquide ionique et la présence d'interactions entre celui-ci et la membrane. En effet, les porteurs de charge ont besoin de plus d'énergie pour se déplacer quand ils sont confinés.

Pour les polymères secs, la valeur de T_0 est souvent comparée à celle de la T_g , telle que $T_0 \approx T_g - 50^{\circ}C^{325}$. Ici, la différence entre les deux températures est d'environ $30^{\circ}C$, ce qui peut être dû à l'effet de la

plastification par le liquide ionique, qui diminue la T_g « normale » du polymère seul. Cet effet plastifiant observé par DMTA est mis en évidence par l'augmentation de T_0 avec la proportion de BEMA. Cependant, l'ajout d'une proportion de BEMA, diminue la mobilité globale des ions en solution.

L'effet de la polymérisation sur la conductivité peut être étudié en comparant le mélange standard avant et après irradiation aux UV et avec la solution binaire liquide. Entre les échantillons comparés dans le Tableau III- 8, les paramètres B et T_0 ne varient pas sensiblement à l'ajout du BEMA et entre avant et après la polymérisation. En effet, le paramètre B et T_0 augmentent légèrement après la réticulation du polymère, traduisant la diminution de la mobilité des espèces ioniques au sein de l'électrolyte. Au contraire, le facteur pré-exponentiel σ_0 , lié à la concentration des porteurs de charge, subit des changements plus importants. En effet, ce facteur est beaucoup plus élevé pour le liquide ionique que pour les compositions UV standard contenant le BEMA. De plus, σ_0 diminue après la photo-réticulation (σ_0 -avant UV > σ_0 -après UV). Ceci mène à penser que les interactions entre la solution binaire et les précurseurs monomères, dont nous avons parlé, sont présentes avant la réticulation UV. Ces interactions sont responsables de la diminution de la « concentration des porteurs de charge » mesurée.

X_{LITFSI}	$\sigma_{25^\circ C}$ / $mS.cm^{-1}$	σ_0 / $S.cm^{-1}.K^{-1/2}$	B / $kJ.mol^{-1}$	T_0 / K	T_0 / $^\circ C$	Tg_{DMTA} / $^\circ C$	$Tg-T_0$ / $^\circ C$
$LI x = 0,231$	0,930	17,34	6,86	179,5	-93,6	Non détecté	/
30% BEMA + 70% LI (std)-sans UV	0,751	8,7	7,03	189,9	-83,3		
30% BEMA + 70% LI (std)-après UV	0,489	6,3	7,12	190,3	-82,8	-52,6	30,2

Tableau III- 8 : Paramètres de fit avec l'équation VTF des électrolytes polymères à base de BEMA.

En conclusion, l'analyse des valeurs de la conductivité ionique et de la température a montré que les interactions entre les deux phases présentes jouent un rôle important dans le transport des ions. En effet, les ions ne se déplacent pas seulement dans la phase liquide, comme il serait aisé de le penser dans un premier temps, mais interagissent aussi avec le polymère. Cette hypothèse sera étudiée par d'autres méthodes de caractérisation dans la suite de ce travail, car la compréhension de ces interactions est primordiale pour le fonctionnement de l'électrolyte dans un accumulateur.

Ces mesures permettent tout de même de dire que l'électrolyte standard synthétisé a une très bonne conductivité ionique, supérieure à $0,1 mS.cm^{-1}$. La modélisation par un comportement de type VTF est parfaitement adaptée à ces systèmes, ce qui montre que la conduction ionique se fait par le modèle du volume libre. Enfin, les paramètres obtenus sont du même ordre de grandeur que d'autres électrolytes gélifiés rapportés dans littérature^{249,275,326-328}.

II-2. Stabilité électrochimique

II-2.a) Fenêtre de stabilité électrochimique

Comme ce qui a été vu pour les liquides ioniques (Chapitre 2), la stabilité électrochimique est déterminée par voltampérométrie linéaire (LSV) à une vitesse de balayage de $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. La dégradation anodique (3 - 5 V) est testée dans un empilement acier inox/électrolyte/lithium, alors que la dégradation cathodique (3-0 V) dans un empilement cuivre/électrolyte/lithium. Les courbes sont tracées sur la Figure III- 28.

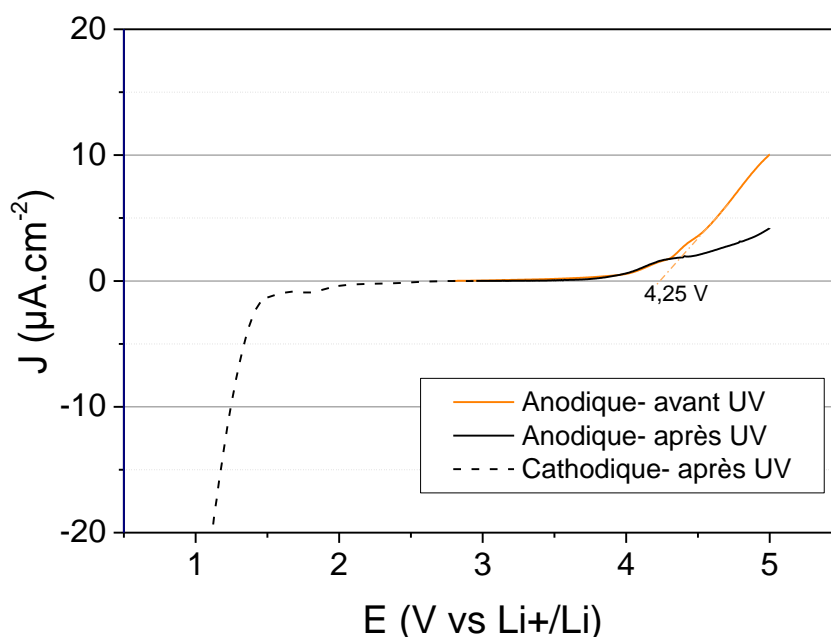


Figure III- 28 : LSV de l'électrolyte UV standard avant et après UV à $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ à température ambiante entre une électrode en acier inox (travail) et en lithium (contre électrode et électrode de référence).

Dégradation anodique

La dégradation anodique a été évaluée pour l'électrolyte UV standard avant et après insolation (Figure III- 28). L'apparition d'un courant est observée (onset) à environ 4,0 V pour les deux solutions. La réticulation n'améliore donc pas la dégradation à ce potentiel. Jusqu'à 4,25 V, le courant de dégradation est inférieur à $2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, ce qui est assez faible par rapport à la dégradation observée avec les électrolytes à base de PEO, à cause de la faible proportion de monomères dans l'électrolyte.

De plus, la réticulation du réseau permet de diminuer le courant de dégradation pour $E > 4,25 \text{ V}$.

Afin d'observer le comportement de l'électrolyte soumis à des potentiels élevés, la voltamétrie cyclique a été effectuée avec un montage à trois électrodes avec une vitesse de balayage de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figure III- 29). Ceci permet d'observer les réactions sur plusieurs cycles, notamment dans la gamme de potentiel utilisée dans les micro-accumulateurs LiCoO_2/Li (3 - 4,2 V). Afin de comprendre le potentiel

de début de dégradation anodique, la fenêtre de potentiel a été élargie graduellement, par différentes étapes :

- 10 cycles entre 3 et 4 V vs Li⁺/Li
- 10 cycles entre 3 et 4,2 V vs Li⁺/Li (gamme de cyclage des micro-accumulateurs)
- 5 cycles entre 3 et 4,3 V vs Li⁺/Li
- 85 cycles entre 3 et 4,5 V vs Li⁺/Li

En premier lieu, il est possible de dire qu'aucune réaction ne se passe entre 3 et 4 V vs Li⁺/Li. Lorsque la fenêtre de potentiel est élargie jusqu'à 4,3 V, un faible courant apparaît autour de 4,1 V, cependant, le courant est très faible et n'augmente pas avec le nombre de cycles. Entre 4 et 4,5 V, un pic est effectivement visible à 4,25 V. Cependant, là encore, le courant est très faible (inférieur à 0,5 µA avec cette électrode de 0,07 cm² de surface). De plus, l'intensité du pic diminue avec le cyclage, ce qui montre une passivation qui limiter la réaction, probablement de dégradation, observée.

Cette réaction est visible sur certaines courbes voltamétrie cyclique rapportées dans la littérature^{329,330}, mais elle n'est pas commentée à cause de sa faible intensité et de la diminution graduelle du pic. Néanmoins, cette dégradation est probablement liée aux chaînes PEO. Au vu de la faible intensité du pic et de la quantité limitée de ces chaînes présentes dans l'électrolyte UV standard, nous avons considéré que cette dégradation est négligeable dans cette étude exploratoire, dans laquelle le nombre de cyclages réalisés est toujours inférieur à 100.

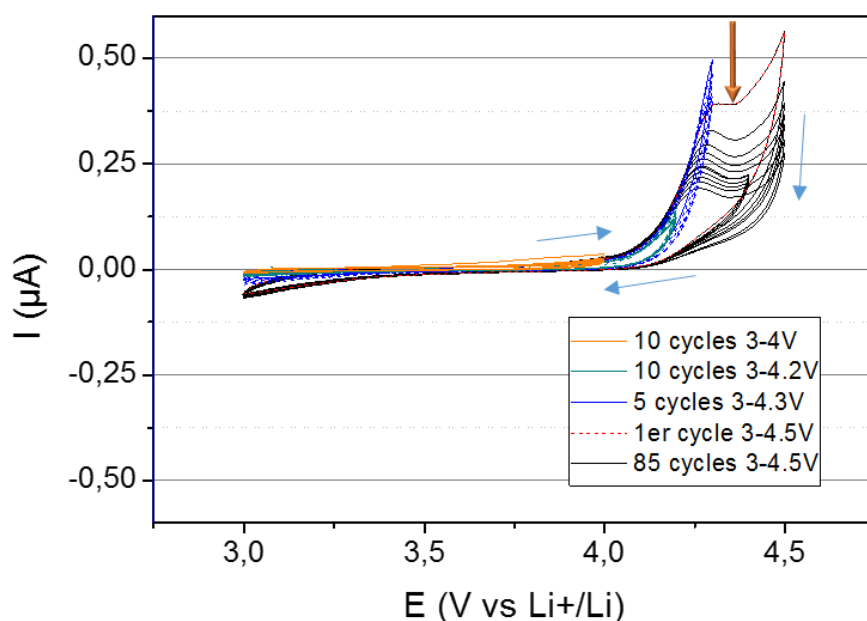


Figure III- 29 : CV de l'électrolyte UV standard à 5 mV.s⁻¹ à température ambiante dans un montage à trois électrodes (surface 0,07 cm²).

Dégradation cathodique

Les courants cathodiques commencent à 1,9 V vs Li⁺/Li (Figure III- 28), ce qui est compatible avec le cyclage entre 3 et 4,2 V souhaité. La voltamétrie cyclique à trois électrodes entre 4 et 0 V montre des pics de réduction à 0,80 et 0,56 V dont l'intensité diminue pendant le cyclage. Ces réactions semblent réversibles et peuvent être dues à des réactions liées aux électrodes, plus qu'à une dégradation intrinsèque de l'électrolyte¹³⁹.

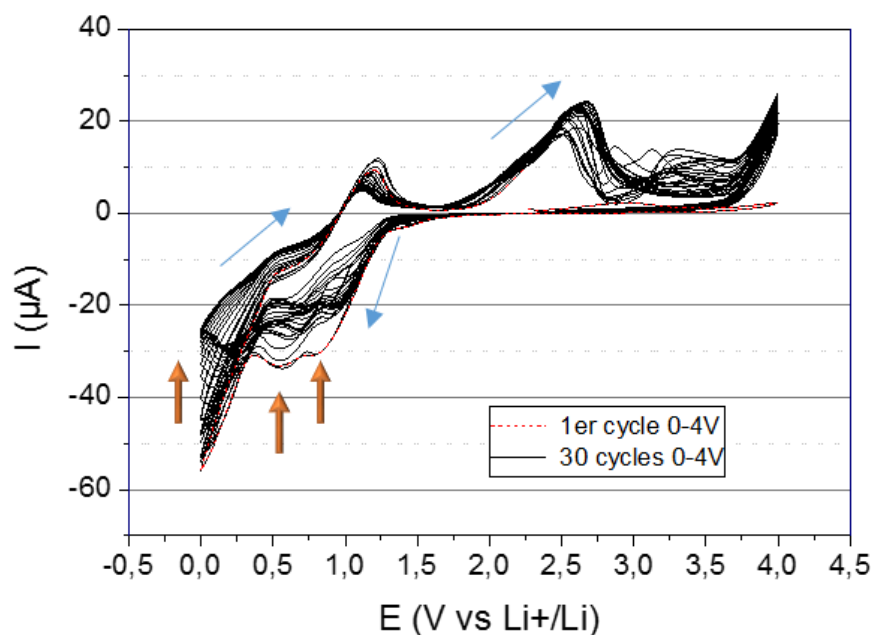


Figure III- 30 : CV de l'électrolyte UV standard à 5 mV.s⁻¹ à température ambiante dans un montage à trois électrodes.

II-2.b) Stabilité face au lithium métal

La méthode communément appelée "lithium plating/stripping" (soit dépôt/dissolution) permet de déterminer la stabilité électrochimique de l'électrolyte face au lithium métal pendant le cyclage. Bien que, rigoureusement, le « plating » d'une couche de lithium doit se faire sur une électrode bloquante, ce test est souvent réalisé dans une cellule symétrique lithium/électrolyte/lithium. L'application d'un courant permet de déposer une fine couche de lithium métal sur l'une des électrodes. Par la suite, l'inversion du courant permet de dissoudre cette couche de lithium métal et de redéposer théoriquement la même couche sur l'électrode opposée. Le surpotentiel engendré par les réactions est un indicateur de performance de l'électrolyte. En effet, plus le transfert de charge au sein du dispositif est aisé, plus le surpotentiel est faible. L'augmentation de ce potentiel après plusieurs cycles est généralement associée à une dégradation de l'électrolyte et à une diminution des performances du système.

Stabilisation de l'interface électrolyte/lithium

Avant la mesure, la formation de l'interface électrolyte/lithium est monitorée par spectroscopie d'impédance jusqu'à stabilisation de la résistance avec l'électrolyte UV standard. L'évolution des spectres est présentée sur la Figure III- 31. Puisque la cellule est symétrique, les interfaces aux deux électrodes sont supposées être équivalentes et avec la même fréquence caractéristique : les deux contributions visibles sur le spectre sont donc celles des deux interfaces lithium métal/électrolyte (SEI) et du transfert de charge, chacune associée à un circuit RC. Grâce à un fit Simplex du logiciel EC-Lab®, les différentes contributions ont été dissociées à l'aide du circuit équivalent suivant :

$$R_{HF} + (2 * R_{SEI-LiGel}) / (Q_{SEI-LiGel} / 2) + (2 * R_{TC}) / (Q_{DC} / 2)$$

Pour considérer le fit comme cohérent avec les phénomènes physiques, nous nous sommes fixés un facteur d'erreur (χ^2) inférieur à $5 \cdot 10^{-3}$ et des valeurs de coefficient α des pseudo-condensateurs Q supérieures à 0,8.

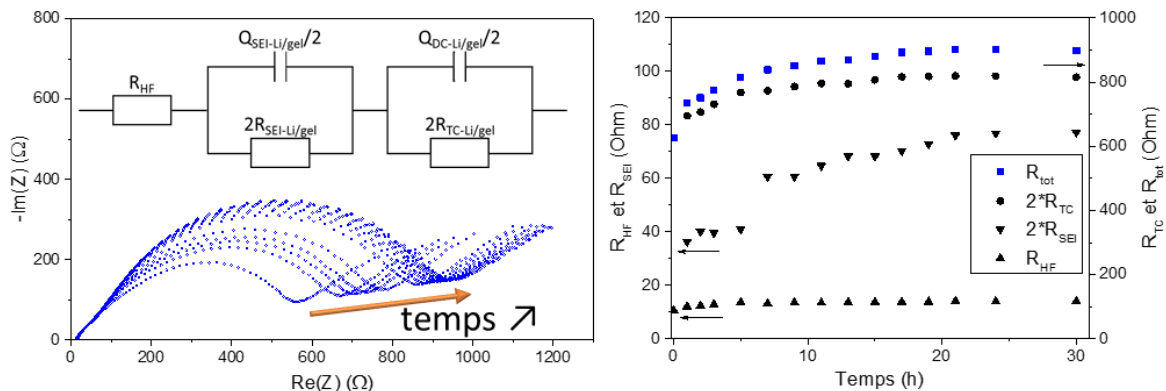


Figure III- 31 : Evolution des spectres d'impédance en fonction du temps d'un empilement Li/électrolyte UV standard/Li. a) Diagramme de Nyquist et b) évolution des résistances du circuit équivalent (S = 2cm²).

L'évolution de la résistance à 25°C en fonction du temps est présentée sur la Figure III- 31. Cette dernière se stabilise après 22 h. Les résistances extraites par ajustement mathématiques sont tracées par rapport au temps sur la Figure III- 31 b. Cependant, la séparation des différentes contributions est difficile, une autre analyse pourrait être réalisée en traçant l'évolution de la différence entre les spectres par rapport au temps, ce qui permettrait de voir à quelle fréquence correspond le phénomène évolutif. Pour la suite, il faudra attendre ce délai de stabilisation (22 h) avant de commencer l'étude de l'interface gel/lithium.

Les grandeurs approximatives de ces valeurs après stabilisation (Tableau III- 9) sont caractéristiques des interfaces électrolyte UV standard / lithium métal, elles pourront donc être comparées avec les systèmes réels à deux électrodes étudiés par la suite. Sur cinq dispositifs équivalents testés, les valeurs

de la résistance totale sont équivalentes à $\pm 10\%$. Dans le tableau, comme dans le chapitre précédent, la capacitance calculée à partir de la valeur de la pseudo-capacitance (Q) est notée C' . De plus, R et C' sont données pour 1 interface, soit la valeur réelle divisée par 2 pour R et multipliée par 2 pour C' .

30% BEMA + 70% LI ($x = 0,231$)	R^* / $\Omega.cm^{-2}$	C'^* / μF	F / Hz
R(HF)	7,5	/	160k
Interface SEI	19	2,5	1700
Transfert de charge TC	205	11,2	35
Tot	225	2,0	

**R et C' sont donnés pour 1 interface*

Tableau III- 9 : Ordre de grandeur des valeurs du circuit équivalent pour un système Li/électrolyte UV standard/Li.

Sur une plus longue durée (80 jours), la résistance globale augmente seulement de 12 % par rapport à la résistance après stabilisation 24 h à 25°C. A ce stade, l'interface peut donc être considérée chimiquement stable par rapport au lithium métal.

Lithium plating/stripping

Le lithium *plating/stripping* permet d'observer la stabilité chimique et électrochimique de l'électrolyte face au lithium métal. Le cyclage a été réalisé avec une densité de courant de $20 \mu A.cm^{-2}$ pendant 1 h pour chaque charge et décharge, pendant 400 h (200 cycles de charge /décharge au total) (Figure III- 32). Un spectre d'impédance est acquis tous les 20 cycles (Figure III- 32, b).

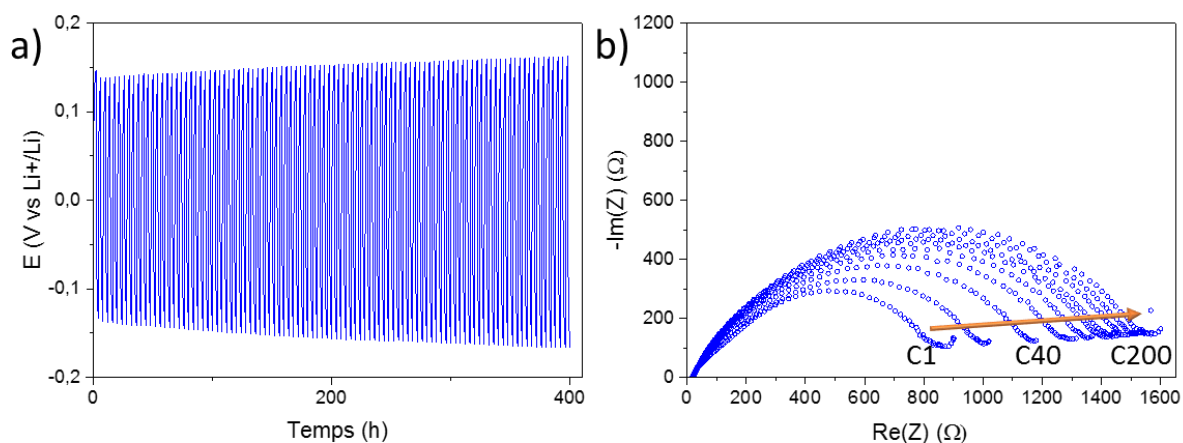


Figure III- 32 : Cycles de lithium *plating/stripping* (a) et évolution des spectres d'impédances acquis tous les 20 cycles (b) pour une pile symétrique Li/électrolyte UV standard/Li de $2 cm^2$ de surface.

Le surpotentiel observé pendant la charge et la décharge croît progressivement de 0,137 V (1^{er} cycle) à 0,162 V au bout de 400 cycles. Cette augmentation est assez faible et le profil du surpotentiel est typique de la diffusion au sein de l'électrolyte³³¹. Pendant le cyclage, la résistance globale augmente de 800 Ω à 1600 Ω , probablement à cause de l'augmentation de la résistance de la SEI. De plus, la résistance de contact, passe de 17 Ω à 22 Ω , ce qui indique un léger décollement. Ces observations ne

font pas l'état d'un changement important de l'électrolyte, ni au niveau du profil du surpotentiel, ni sur les spectres d'impédance. Par conséquent, il est possible de déduire que l'électrolyte ne subit pas de dégradation majeure.

Cependant, les valeurs de résistances observées sont trop élevées par rapport à la conductivité ionique de l'électrolyte. Ceci est donc lié à la diffusion au sein de l'électrolyte, qui est ici très résistive. Par EIS, ce phénomène est observé à plus basses fréquences, mais il n'a pas pu être monitoré dans ce travail.

En conclusion, bien que les électrolytes à base de TFSI⁻ aient généralement une moins bonne facilité à former la SEI avec le lithium métal par rapport à d'autres, nous avons vu que l'électrolyte UV standard a une bonne stabilité chimique et électrochimique face au lithium.

II-3. Cyclage en pile bouton

Les micro-accumulateurs fabriqués au laboratoire contiennent des électrodes à base de LiCoO₂ et de lithium métal, qui ont aussi été utilisées pour tester l'électrolyte standard réalisé par polymérisation UV.

II-3.a) Fabrication d'un accumulateur en pile bouton

Le protocole de fabrication d'un accumulateur en pile bouton avec un électrolyte UV gélifié est optimisé et présenté ci-dessous.

Puisque l'objectif est d'utiliser ces électrolytes dans les micro-accumulateurs, l'électrolyte est cyclé en pile bouton dans un empilement LiCoO₂ / Li métal, entre 3 et 4,2 V vs Li⁺/Li. De plus, les tests précédents ont montré que l'électrolyte est stable dans cette gamme de potentiel. Comme dans le Chapitre 2 (§ II-2.d), l'épaisseur de l'électrode positive de LiCoO₂ utilisée est de $1 \pm 0,2 \mu\text{m}$. Elle est déposée par PVD sur un feuillard de titane.

L'électrode de LiCoO₂ est découpée à l'emporte-pièce (2 cm²) puis est séchée et rentrée dans la boîte à gants. La solution liquide d'électrolyte est ensuite déposée sur l'électrode avant insolation. Pour cela, un anneau de Celgard® de 18 μm d'épaisseur est découpé, avec un diamètre interne de 14 mm et externe de 16 mm, avant d'être aligné sur l'électrode. Le Celgard® a un rôle de cale d'espacement, afin de contrôler l'épaisseur de l'électrolyte et de limiter son écrasement une fois dans la pile bouton. 20 μL de solution liquide sont ensuite déposés sur l'électrode et couverts par un film de Mylar® pour optimiser l'étalement et éliminer le surplus de solution. L'empilement est insolé pendant 3 min dans la boîte à gants avec une puissance de 6 mW.cm⁻² environ.

Cette méthode permet de réaliser des films minces avec une épaisseur contrôlée et une interface optimisée avec le LiCoO₂. Avec cette épaisseur, les films ne sont pas autoportés car ils ne présentent

pas une tenue mécanique suffisante, mais ils peuvent jouer le rôle de séparateur (les électrolytes de cette épaisseur déposés sans anneau de Celgard® ont aussi été testés, mais les mesures sont moins reproductibles). Une fois l'insolation terminée, la pile bouton est finalisée après l'ajout d'un morceau de lithium métal sur l'électrolyte et d'un ressort métallique.

II-3.b) Cyclage galvanostatique de l'empilement LiCoO_2 /électrolyte UV standard / Li

Pour rappel, la capacité expérimentale de l'électrode positive en électrolyte standard LP100 est de $65,6 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 25°C , qui est la température de fonctionnement de l'application visée. Les tests en pile bouton ont été réalisés à cette température, contrairement aux études rapportées dans la littérature qui sont en général à 40, 60 ou encore 80°C . Les densités de courant qui seront utilisées vont de $3,2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (C/20) à $33 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (C/2). Ces régimes permettent, théoriquement, de s'affranchir des problèmes liés à l'électrode de LiCoO_2 , puisque celle-ci a une très bonne tenue en cyclage même à des forts régimes (2C et 3C).

Les capacités de cyclage obtenues pour différents régimes sont représentées dans la Figure III- 33. La capacité de décharge maximale atteinte à $3,2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ est de $40,5 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$, soit 62 % de la capacité de l'électrode. La capacité chute rapidement avec l'augmentation du régime, principalement à partir de $19,5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, jusqu'à une perte quasi complète de la capacité à régime plus élevé ($39 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Cependant celle-ci est complètement recouverte lorsque le régime diminue ce qui montre qu'il n'y a pas eu de réaction de dégradation irréversible.

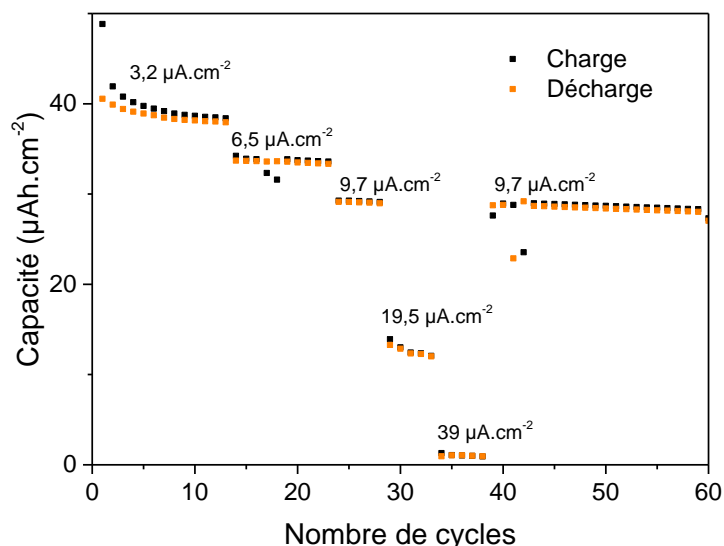


Figure III- 33 : Capacités de cyclage à 25°C pour différents régimes d'un empilement LiCoO_2 /électrolyte UV- $18 \mu\text{m}/\text{Li}$.

La mauvaise tenue en régime est illustrée par la polarisation de plus en plus importante visible sur les courbes de cyclage galvanostatique (Figure III- 34). Même à très faible régime, la polarisation est d'environ 235 mV (mesurée à $20 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$ de charge). Naturellement, plus le courant est élevé, plus le cyclage est polarisé. A $9,7 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, la polarisation est égale à 474 mV, alors que l'empilement

contenant la solution binaire liquide ($x = 0,231$) comme électrolyte a une polarisation de 277 mV, soit environ la moitié. La polarisation entraîne la disparition des plateaux en potentiel du LiCoO_2 normalement visibles à 3,95 et 4,1 V. De plus, au potentiel de 4,2 V, la capacité maximale n'est pas atteinte principalement à cause de la cinétique très lente au sein de l'électrolyte et des couches d'interfaces.

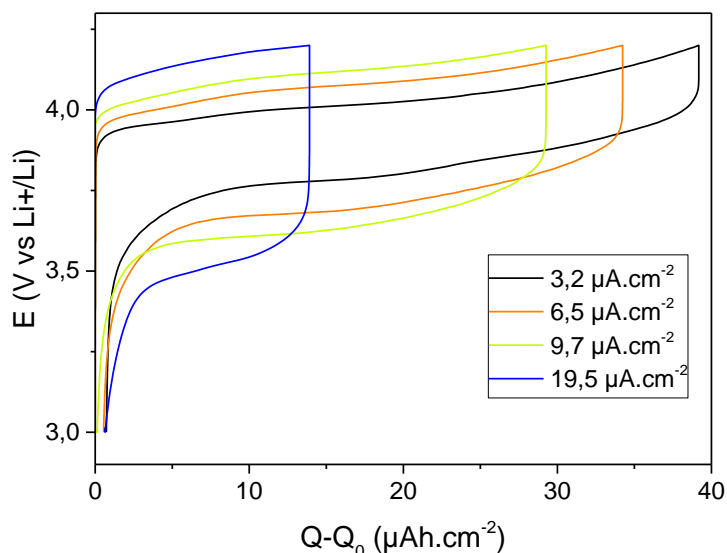


Figure III- 34 : Courbes de cyclage galvanostatique de l'empilement $\text{LiCoO}_2/\text{Electrolyte UV/Li}$ à différents régimes à 25°C .

Un électrolyte de $126\ \mu\text{m}$ d'épaisseur (autoporté) a été testé dans le même empilement en pile bouton (Figure III- 35), sans l'utilisation de l'anneau d'espacement en Celgard. La capacité obtenue à $9,7\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ est de $16\ \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$, au lieu de $29\ \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$ avec $18\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. Ceci montre qu'avec une épaisseur 10 fois plus importante, la capacité de cyclage diminue fortement, ce qui met en évidence la limitation liée à l'électrolyte. De plus, l'augmentation initiale de la capacité montre que le cyclage nécessite une étape de « conditionnement », peut-être liée à la mise en place du gradient de concentration sur toute l'épaisseur de la membrane.

Cependant, malgré la polarisation, cet électrolyte standard, même épais, permet de cycliser les accumulateurs sur plus de 75 cycles avec une perte de capacité de seulement 3 %, ce qui est un résultat prometteur pour un cyclage à température ambiante.

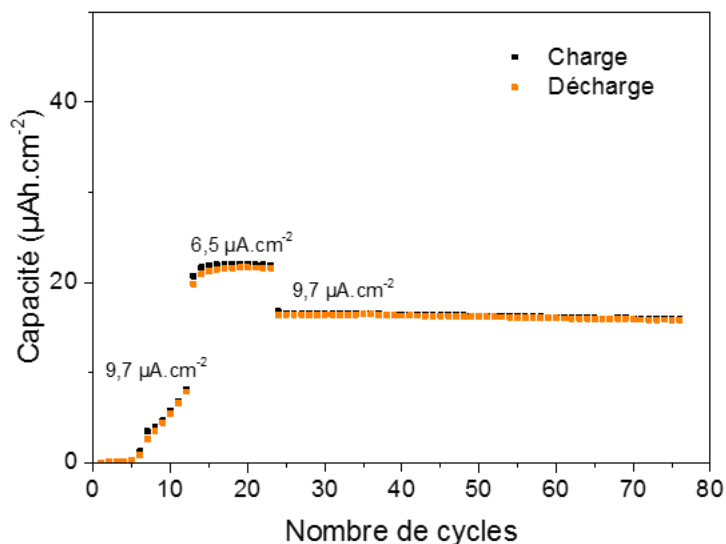


Figure III- 35 : Capacités de cyclage à 25°C pour différents régimes d'un empilement LiCoO₂/électrolyte UV-126 µm/Li.

II-3.c) Conclusions sur les propriétés électrochimiques

L'électrolyte standard de composition 30 % BEMA : 70 % (Pyr₁₃TFSI, LiTFSI x = 0,231) a été testé électrochimiquement pour comprendre son fonctionnement dans un accumulateur complet. Tout d'abord, la membrane a une conductivité ionique globale de $4,89.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C, ce qui est très élevé pour un électrolyte solide. Son évolution avec la température montre un comportement de type VTF comparable à celui de la solution binaire liquide. Cependant, cette conductivité est inférieure à celle de la solution binaire liquide (en proportions équivalentes), ce qui révèle une interaction entre le liquide et la matrice polymère solide.

La stabilité électrochimique de la solution binaire est impactée par l'ajout du BEMA, car le monomère contient des chaînes de PEG, qui sont normalement stables jusqu'à environ 4,0 V vs Li⁺/Li. Sa fenêtre de stabilité mesurée par LSV est strictement de 2,1 V, soit entre [1,9 - 4,25] V vs Li⁺/Li. Cependant, la dégradation à 4,25 V est très faible. Grâce aux cyclages de CV, la dégradation a été considérée comme négligeable jusqu'à ce potentiel, ce qui est compatible avec le cyclage des micro-accumulateurs. Le lithium *plating/stripping* a aussi montré une bonne stabilité de l'électrolyte face au lithium métal avec un courant de 10 µA.cm⁻².

Les résultats suggèrent que cet électrolyte est potentiellement adapté à un accumulateur LiCoO₂/Li. En effet, les cyclages galvanostatiques de l'empilement réalisé permettent d'obtenir une capacité de 40,5 µAh.cm⁻² soit environ 60 % de la capacité obtenue avec un électrolyte liquide standard LP100. Cependant, bien que les densités de courant soient très faibles, la polarisation observée est importante, ce qui rend difficile le cyclage à des courants plus élevés, notamment supérieurs à 9,7 µA.cm⁻², soit C/6 (calculé par rapport à la capacité maximale du LiCoO₂ utilisé).

Dans les empilements contenant des électrodes conventionnelles (composites), la polarisation est due à la qualité de l'interface (interpénétration) entre les électrodes et l'électrolyte et à la tenue mécanique de l'électrode. Dans le cas des électrodes PVD, les limitations proviennent, en première approximation, principalement de l'interface (plane) entre l'électrode positive et l'électrolyte et à la résistance de l'électrolyte massif. La partie suivante vise, à travers plusieurs techniques, à comprendre l'origine cette polarisation importante. Le transport du lithium au sein de l'électrolyte et les interfaces seront donc étudiés.

II-4. Analyse des performances dans l'empilement standard

II-4.a) Comportement du lithium au sein de l'électrolyte UV standard

La diffusion des ions et les interactions au sein de l'électrolyte ont d'abord été analysées par spectroscopie RMN diffusionnelle.

Mesure de la diffusion des espèces par spectroscopie RMN

La solution standard (30 % BEMA + 70 % (0,769 Pyr13TFSI : 0,231 LiTFSI) est analysée avant d'être insolée à $3,5 \text{ mW.cm}^{-2}$ pendant 3 min directement dans le tube de RMN.

Les différences observées sur le gel avant et après insolation UV sont visibles dans les spectres 1D (Figure III- 38). Le spectre RMN du ^1H montre que les pics du BEMA se sont plus visibles après insolation UV. Les pics des protons de la chaîne oligomère, notamment, (D, E, F et G) s'élargissent jusqu'à disparaître dans la ligne de base à cause de leur immobilisation. Les protons sont toujours visibles avec une mesure de HR-MAS. Les protons de la fonction méthacrylate (A* et B*) disparaissent à cause de la réaction chimique de polymérisation. Or, il n'y a pas de modification structurale du pyrrolidinium (protons indiqués avec \diamond), ce qui indique qu'il n'y a pas de réaction chimique non désirée ou d'interaction entre le liquide ionique et le monomère.

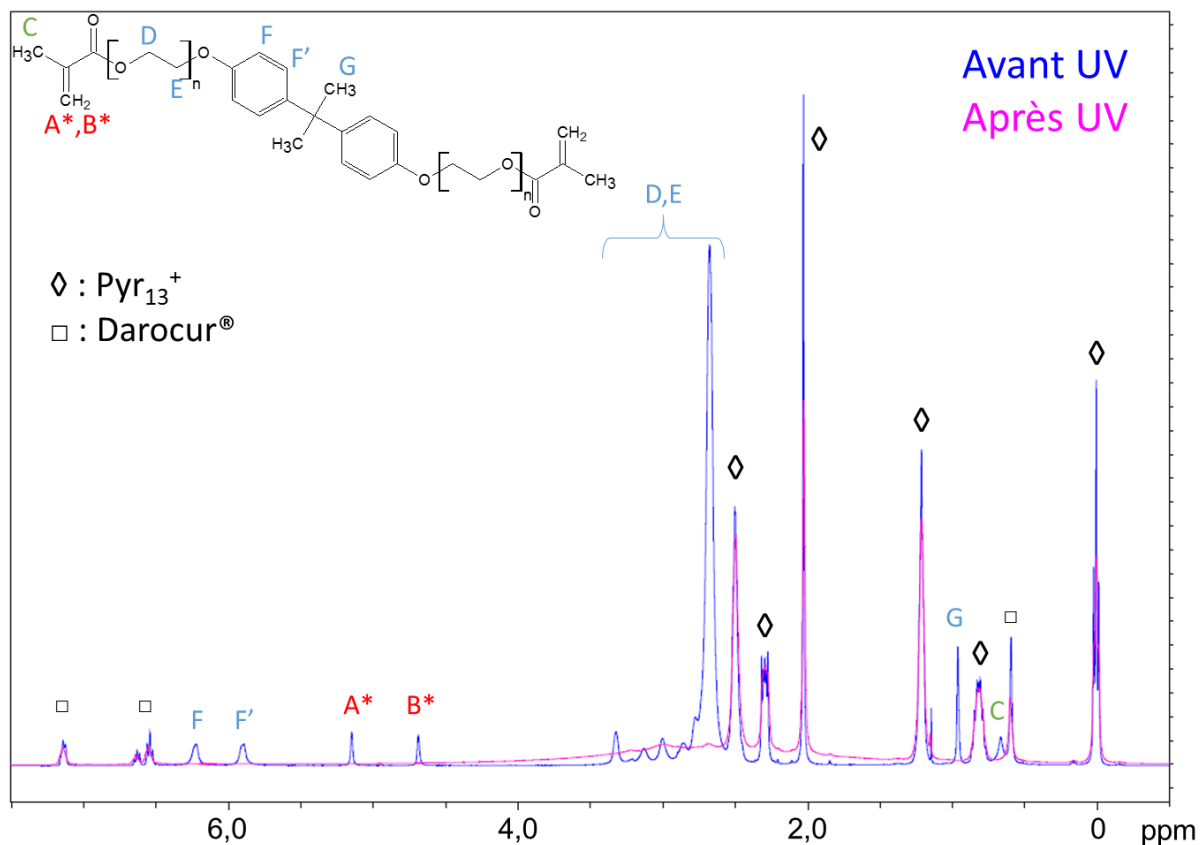


Figure III- 36 : Spectre RMN ^1H de la solution standard avant et après insolation UV.

Les mesures de diffusion à 25°C ont été possibles avec les trois noyaux, mais les durées d'application des gradients (δ) et de diffusion (Δ) ont dû être augmentées, pour laisser plus de temps aux espèces de diffuser (voir Annexe 2).

Les valeurs des coefficients de diffusion des ions dans le gel standard avant/après insolation UV sont présentées dans la Figure III- 37. Les valeurs trouvées pour le proton (Pyr_{13}^+) et le fluor (TFSI $^-$) sont cohérentes. En effet, l'augmentation de la diffusion avec l'ajout du BEMA non réticulé est liée à la diminution de la viscosité du mélange (par rapport à la solution binaire). Après l'insolation UV, la diffusion est plus faible que la solution binaire initiale, ce qui est cohérent avec l'évolution de la conductivité ionique qui est plus faible pour l'électrolyte réticulé que pour la solution binaire. En revanche, l'évolution de la diffusion du lithium est plus surprenante, puisqu'à l'ajout du BEMA et sans insolation, le coefficient de diffusion diminue de moitié malgré une diminution de la viscosité. En outre, lorsque le BEMA se rigidifie par réticulation, la diffusion du lithium diminue considérablement. Finalement, le coefficient de diffusion dans l'électrolyte réticulé ($5.10^{-14} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$) diminue de deux ordres de grandeur par rapport à la solution binaire ($2,4.10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$).

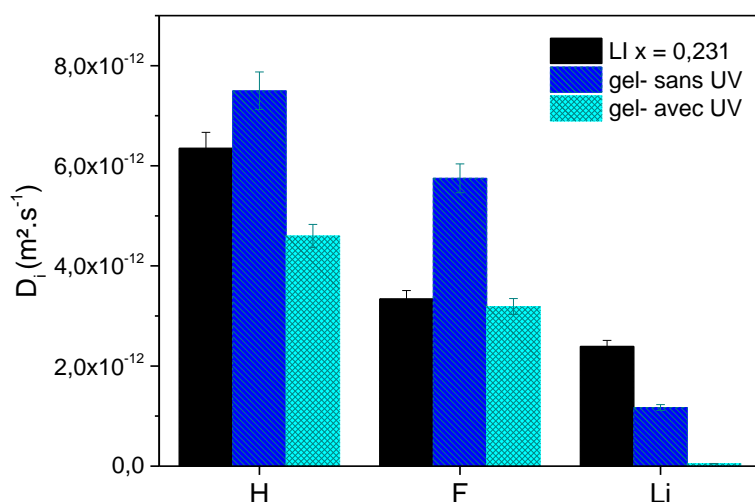


Figure III- 37 : Coefficients de diffusion des ions à 25°C dans la solution binaire et dans le gel standard avant et après réticulation.

Les nombres de transfert calculés montrent une évolution encore plus accentuée (Figure III- 38). Il est intéressant de noter que le nombre de transfert du cation Pyr₁₃⁺ n'évolue pas sensiblement à l'ajout du polymère, alors que celui du TFSI⁻ est plus élevé en présence de BEMA. Par conséquent, dans le gel, les ions du solvant ont une diffusion comparable entre eux ($T_{\text{Pyr}^+} \approx T_{\text{TFSI}^-} \approx 0,5$). Le nombre de transfert du Li⁺, qui était déjà inférieur à 0,1 dans la solution binaire, est de 0,0017 dans le gel. Cette valeur faible n'est pas due à la précipitation d'un composé lithium, car elle n'augmente pas à plus haute température (60°C). La conductivité ionique du lithium, mesurée par spectroscopie RMN, a un ordre de grandeur de 1.10^{-6} S.cm⁻¹, ce qui du même ordre de grandeur de l'électrolyte solide LIPON utilisé dans les micro-accumulateurs.

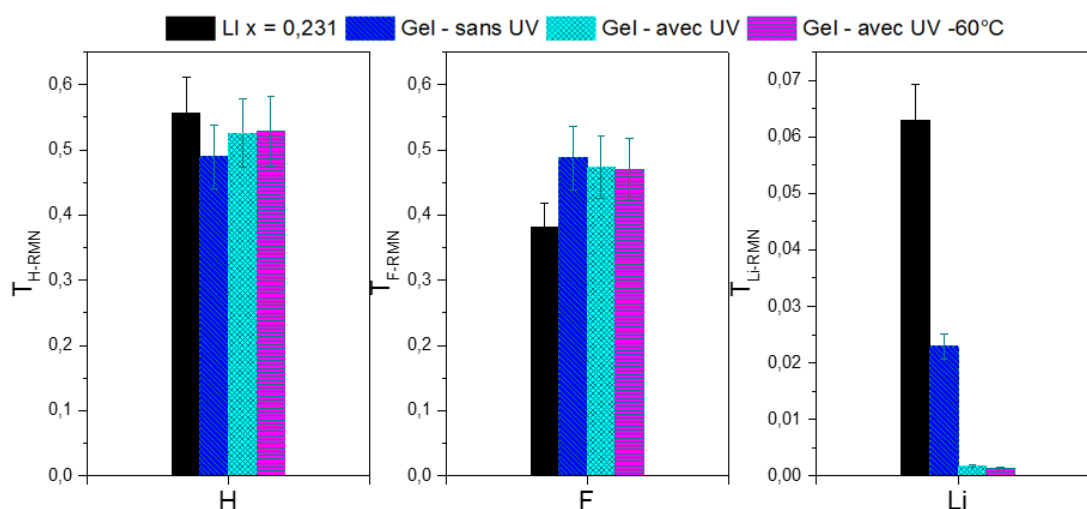


Figure III- 38 : Nombre de transfert des ions dans la solution binaire et dans le gel standard avant et après réticulation à 25°C et 60°C.

D'après ces résultats, les interactions entre le lithium et les autres espèces jouent certainement un rôle important dans sa mobilité. Ces interactions sont étudiées par spectroscopie Raman.

Etude des interactions par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman donne des informations importantes sur les interactions chimiques au sein du mélange. Le pic d'expansion/contraction du TFSI⁻, à 745 cm⁻¹, qui a aussi été observé dans le Chapitre 2 (§ II-2.c) pour les solutions binaires, est donc analysé (Figure III- 39). Pour rappel, la déconvolution des pics à 742 cm⁻¹ (TFSI⁻ « libres ») et 747 cm⁻¹ (TFSI⁻ « liés ») permet de quantifier le nombre d'anions TFSI⁻ « liés » formant des complexes avec les cations. Précédemment, il a été vu que tous les ions lithium introduits dans la solution binaire forment des complexes de type [Li(TFSI)_n]⁽ⁿ⁻¹⁾⁻ avec n variant en fonction de leur concentration. Lorsque le BEMA est ajouté au mélange, le pic observé est centré sur 741 cm⁻¹ et parfaitement symétrique montrant que tous les anions TFSI⁻ dans le mélange sont « libres ». Par conséquent, il est possible de dire que les complexes de la solution binaire sont totalement dissociés en présence du BEMA (réticulé ou non). Cette explication est cohérente avec l'analyse des coefficients de diffusion qui montrent que l'anion TFSI⁻ diffuse plus vite après l'ajout du polymère.

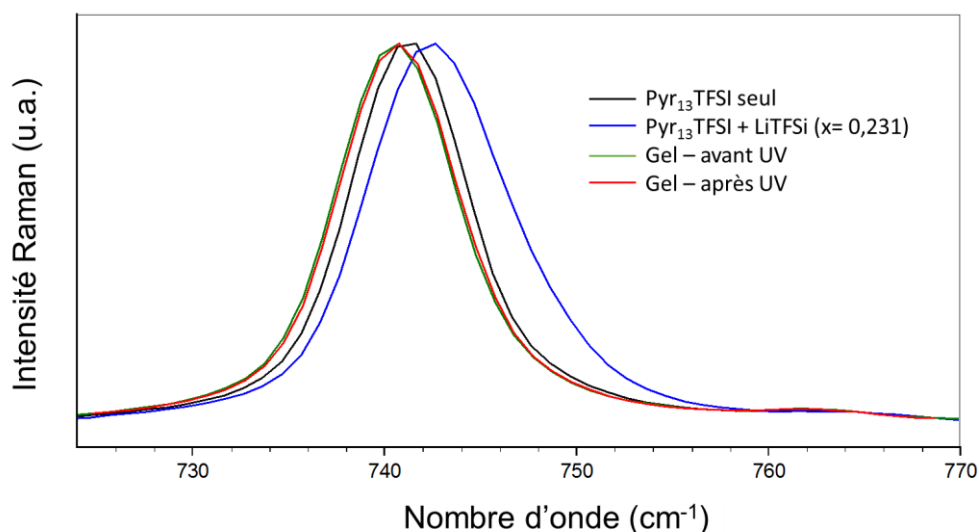


Figure III- 39 : Zoom du spectre Raman des solutions binaires et de l'électrolyte standard avant/après UV.

Ceci est une preuve supplémentaire qui permet de dire que le lithium est solvaté par le monomère introduit, et ce même avant la réticulation. Sur une plage de longueur d'onde plus étendue (250-1800 cm⁻¹), les interactions entre le lithium et des matrices de PEO devrait être visibles avec la modification des vibrations d'élongation et de rotation des liaisons C-O-C et C-C-O³³². Cependant, ces variations n'ont pas été visibles à cause de la faible intensité des bandes par rapport aux bandes du liquide ionique.

Conclusions sur le comportement du lithium dans l'électrolyte UV standard

L'étude couplée de la mesure de diffusion et de la spectroscopie Raman a démontré que l'équilibre des interactions $\text{Li}^+ \cdots \text{TFSI}^-$ est modifié en présence de la matrice polymère, puisque la majorité des complexes $[\text{Li}(\text{TFSI})_{n+1}]^{n-}$, présents dans le mélange binaire liquide, semblent se dissocier en présence du monomère. En effet, d'un côté, les TFSI sont « libres » et diffusent à la même vitesse que les cations Pyr_{13}^+ . D'un autre côté, les ions lithium ralentissent sensiblement à l'ajout du monomère, puis sont quasi-immobilisés après réticulation.

Ceci suggère que la dissociation des complexes $[\text{Li}(\text{TFSI})_{n+1}]^{n-}$ est probablement liée à la solvation des Li^+ par les chaînes PEG du BEMA. Dans les électrolytes polymères à base de PEO, les ions Li^+ sont en effet solvatés par les oxygènes avec une morphologie de type hélicoïdal (couronne autour de l'ion) et ils se déplacent avec un mécanisme « par sauts », grâce au mouvement de translation des chaînes^{162,173}. Par conséquent, il est possible de dire que, à cause de leur solvation, le transport des Li^+ dans les électrolytes UV n'est pas uniquement assuré par la diffusion dans le liquide.

Si la diffusion du lithium est aussi lente dans le volume de l'électrolyte, l'apport des ions actifs aux interfaces devient un facteur limitant. Les résistances d'interfaces sont étudiées par spectroscopie d'impédance dans la partie suivante.

II-4.b) Etude des interfaces par spectroscopie d'impédance

Comportement général

L'étude par spectroscopie d'impédance des empilements $\text{LiCoO}_2/\text{électrolyte UV standard}/\text{Li}$ est réalisée pour observer les interfaces lors du cyclage à 25°C entre 3 et 4,2 V vs Li^+/Li . Le comportement normal d'une pile bouton « fonctionnelle » intégrant un électrolyte UV, telles que celles présentées plus haut, est décrit selon son état de charge dans le Tableau III- 10. Les spectres appelés « 3 V » sont réalisés après la décharge de la pile. En réalité, à cause de la chute ohmique, le potentiel à l'équilibre, auquel est faite la mesure, est d'environ 3,7 V.

Etat	Potentiel / V	Aspect diagramme de Nyquist	Transfert de charge
Avant cyclage	OCV \approx 2,9	Remontée capacitive	X
1 ^{ère} charge	4,2	3 ½ cercles + remontée	✓
1 ^{ère} décharge	3,7	2 ½ cercles + remontée	X

Tableau III- 10 : Observations générales sur les spectres d'impédance en fonction de l'état de charge.

Attribution des contributions après la charge et la décharge

L'attribution des contributions observées est possible grâce aux études précédentes en empilement Li/Li . Un exemple typique est représenté dans la Figure III- 40 pour un empilement standard après 5 cycles à régime lent ($3,2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Le cyclage galvanostatique permet la mise en forme de

l'empilement, et notamment des interfaces, car les résistances observées diminuent à chaque cycle. Chaque contribution interfaciale est modélisée par un circuit RC parallèle (½ cercle sur le diagramme).

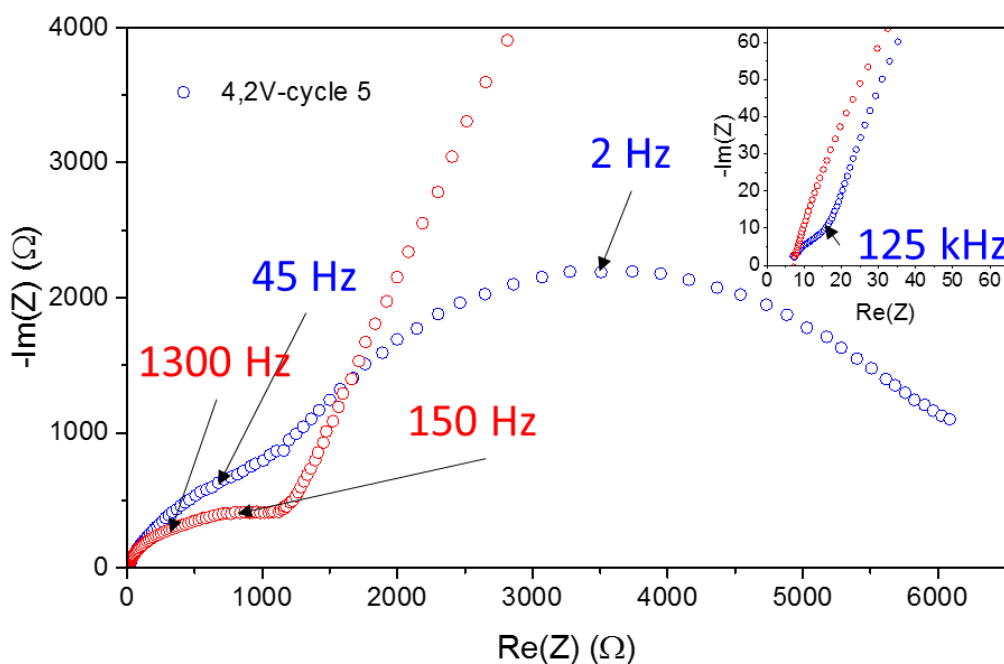


Figure III- 40 : Spectres d'impédance (représentation de Nyquist) à 3 V et 4,2 V d'un empilement $LiCoO_2$ /Electrolyte UV/Li après 5 cycles ($S=1,54 \text{ cm}^2$).

Tout d'abord, la différence principale entre les deux états, chargé et déchargé, est la présence de la contribution à basse fréquence (10 - 1 Hz) à l'état chargé. Celle-ci correspond au phénomène de transfert de charge à travers la double couche aux deux électrodes. A l'état déchargé, la résistance du transfert de charge devient infinie, car il n'y a plus de site d'intercalation disponible dans le $LiCoO_2$: la contribution s'apparente donc à une remontée capacitive³³³.

Aux fréquences plus élevées, il est possible de distinguer deux contributions dans les deux états. Afin de mieux les analyser, les spectres sont fittés avec le circuit électrique équivalent de la Figure III- 41, qui tient compte des deux SEI aux électrodes et du transfert de charge à travers la double couche.

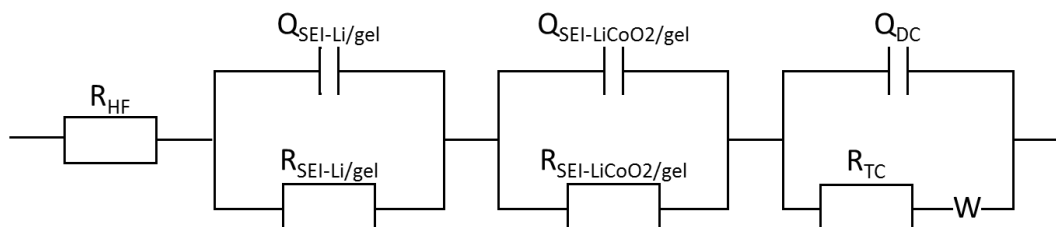


Figure III- 41 : Circuit équivalent du système $LiCoO_2$ /Electrolyte UV std/Li.

3 V-état déchargé	<i>R</i> / $\Omega.cm^{-2}$	<i>C'</i> / μF	<i>F</i> / Hz	4,2 V-état chargé	<i>R</i> / $\Omega.cm^{-2}$	<i>C'</i> / μF	<i>F</i> / Hz
<i>R(HF)</i>	3,5			<i>R(HF)</i>	3,7		
<i>Interface 1@3 V</i>	260	0,3	1,3k	<i>Interface 1@4,2V</i>	4,5	0,2	125k
<i>Interface 2@3 V</i>	470	1,5	150	<i>Interface 2@4,2V</i>	970	2,3	45
<i>TC</i>			→0	<i>TC</i>	2650	18	2
<i>Tot</i>	735			<i>Tot</i>	3650		

Tableau III- 11 : Paramètres du fit des spectres d'impédance à 3 V et 4,2 V.

A l'état déchargé (3 V), les contributions capacitives observées sont de l'ordre de 10^{-7} - 10^{-6} F, ce qui correspond généralement aux valeurs de la littérature pour les interfaces solides³³⁴. La fréquence caractéristique de « l'interface 1@3 V », de l'ordre de 1-2 kHz, correspond à celle de la SEI entre l'électrolyte UV standard et le lithium, analysée dans la partie précédente. L'autre contribution, appelée « interface 2@3 V », correspond par déduction à la SEI entre le LiCoO₂ et l'électrolyte UV standard, qui a donc une fréquence caractéristique de l'ordre de 100 Hz.

Les choses se compliquent dans le spectre à l'état chargé, car les contributions des interfaces sont différentes. En effet, une contribution à haute fréquence (> 100 kHz), non visible à 3 V, apparaît. Cette contribution a déjà été observée avec le liquide ionique seul (Chapitre 2, § II-2.d)), ce qui indique qu'elle n'est pas due par exemple à une couche isolante liée au polymère. Il est alors possible de faire deux hypothèses pour expliquer l'allure du spectre d'impédance à 4,2 V.

La première hypothèse est que « l'Interface 1@4,2 V » correspondrait à la SEI avec le lithium. Celle-ci aurait une composition très différente de la SEI à 3 V, donc une fréquence caractéristique différente, ici plus élevée. Elle est aussi beaucoup moins résistive que la SEI à 3 V. Par conséquent, « l'interface 2@4,2 V » correspondrait à la SEI avec le LiCoO₂. Sa résistance est plus élevée que la même interface à 3 V. Ce comportement pourrait être expliqué par la polarisation de concentration au sein de l'électrolyte UV.

La deuxième hypothèse est que « l'interface 1@4,2 V » correspondrait à une 3^{ème} interface solide qui apparaîtrait à 4,2 V, inexistante à 3 V. Cette couche serait probablement une couche de lithium métal sur l'électrode négative, qui se re-dissout lors de la décharge. Dans ce cas, « l'interface 2@4,2 V » serait attribuée aux SEI des deux électrodes, trop proches pour être différenciées. Les valeurs totales des résistances de SEI ($730 \Omega.cm^{-2}$ à 3 V et $970 \Omega.cm^{-2}$ à 4,2 V) seraient alors comparables entre les deux états chargé et déchargé.

Les spectres d'impédance à différents états de charge (non montrés ici) pendant le cyclage semblent montrer que la résistance de « l'interface 1@3 V » diminue progressivement, mais ceci ne nous

permet pas de valider l'une ou l'autre des hypothèses. De plus, le spectre acquis à 60°C à l'état chargé (4,2 V) montre que les contributions observées à 25°C ne peuvent pas être distinguées.

Il est donc impossible, à partir de ces données, de véritablement conclure sur l'une des hypothèses. Des études complémentaires, comme par exemple l'XPS, pourraient être intéressantes pour sonder les interfaces, mais n'ont pas pu être réalisées dans le cadre de cette étude.

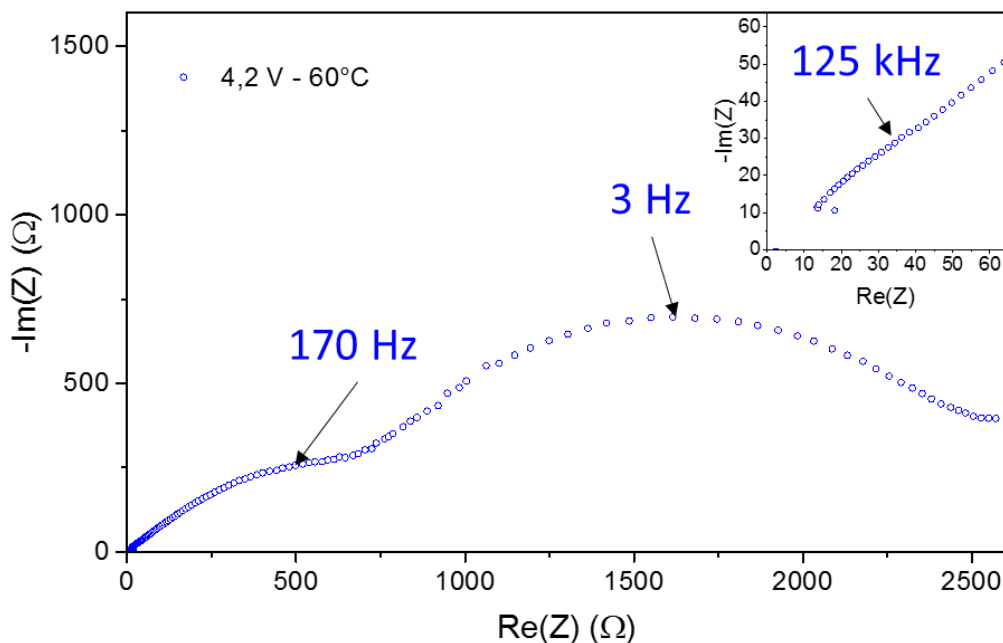


Figure III- 42 : Spectre d'impédance (représentation de Nyquist) d'un empilement LiCoO_2 /Electrolyte UV/Li après la charge à 60°C ($S=1,54 \text{ cm}^2$).

Bilan de la spectroscopie d'impédance sur un empilement standard

En conclusion, grâce à l'analyse des spectres d'impédance, les phénomènes électrochimiques ont pu être séparés et leurs caractéristiques (R , C et f) extraites à l'aide de modèles électriques. Les informations fournies sont utiles pour appréhender les performances en cyclage. Il est possible de voir, par exemple, que les résistances des SEI augmentent fortement à chaque cycle si le régime imposé au cours du cyclage est trop important. Au contraire, lorsque les résistances d'interfaces initiales sont élevées, un cyclage à faible régime permet parfois de mettre en forme le système et d'améliorer les interfaces.

De plus, même si les interfaces solides (SEI) sont assez résistives, le phénomène limitant est le transfert de charge, très résistif par rapport aux systèmes d'accumulateurs usuels. Ceci peut être lié à la difficulté d'apporter des ions Li^+ à la surface des électrodes (mauvaise interface ou mauvais transport du lithium dans l'électrolyte) ou à un mauvais contact électrique. Une partie du spectre d'impédance qui n'a pas encore été commentée est, en effet, la résistance à haute fréquence. Seulement, en présence d'un

électrolyte ayant un comportement proche d'un électrolyte liquide, la résistance HF obtenue contient non seulement la contribution de la résistance de contact mais aussi celle de l'électrolyte. La première est généralement très faible, inférieure à 1Ω , pour ce type de montage et peut souvent être négligée. Cependant, au vu des problèmes de reproductibilité sur les piles boutons réalisées, la valeur de la résistance R_{HF} a été étudiée plus précisément dans la partie suivante.

II-4.c) Résistance HF des empilements en pile bouton

Puisque la conductivité ionique de l'électrolyte ($0,489 \text{ mS.cm}^{-1}$) et sa surface sont connues, il suffit de connaître son épaisseur pour déterminer la résistance théorique liée au volume de l'électrolyte. Cet exercice a été réalisé sur plusieurs piles boutons avec le même électrolyte UV standard, mais à différentes épaisseurs (entre 7 et 200 μm). Les épaisseurs ont été mesurées, avant le montage, avec un profilomètre mécanique, avec une précision de $\pm 10 \%$ (10 mesures par échantillon).

Certaines mesures de résistance HF pour des accumulateurs $\text{LiCoO}_2/\text{électrolyte standard UV/Li}$ et des empilements électrodes bloquantes titane/électrolyte UV/titane sont présentés dans la Figure III- 43. La différence relative (%) entre la résistance expérimentale mesurée (R_{exp}) et la résistance théorique (R_{th}) est aussi représentée. La différence entre les deux valeurs peut aller jusqu'à 90 % pour les empilements $\text{LiCoO}_2/\text{électrolyte UV/Li}$ alors qu'elle est systématiquement inférieure à 20 % (soit environ 4Ω) pour les électrodes bloquantes de titane.

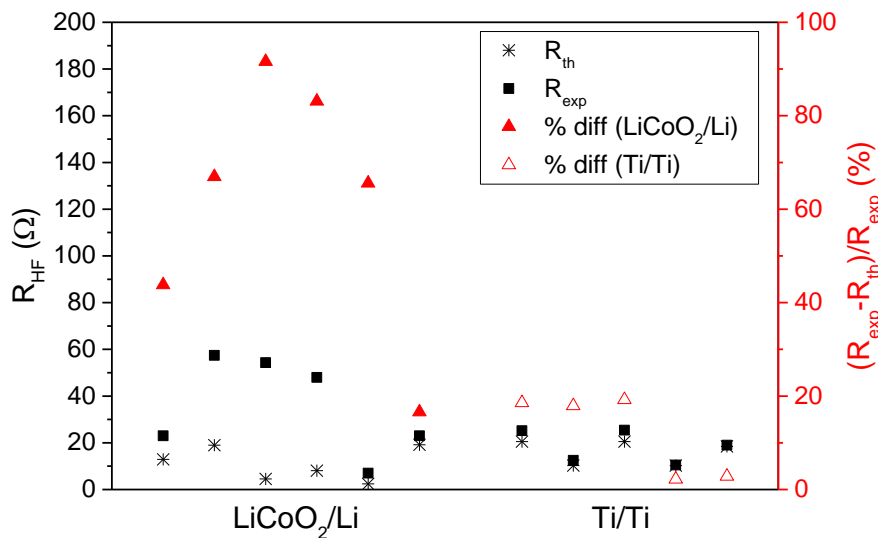


Figure III- 43 : Représentation des résistances (théoriques et expérimentales) à HF pour des empilements $\text{LiCoO}_2/\text{électrolyte UV/Li}$ ou $\text{Ti}/\text{électrolyte UV/Ti}$.

Ces résultats mettent en avant des problèmes de contact qui ne sont pas liés à l'électrolyte ni au montage en pile bouton. Ces problèmes de reproductibilité peuvent provenir de plusieurs autres phénomènes qui ont été analysés.

Tout d'abord, si l'électrolyte n'est pas parfaitement plan, le contact avec le lithium métal, qui lui est plan et adhère à une cale rigide, peut être diminué.

Ensuite, l'interface entre le LiCoO_2 et l'électrolyte UV n'est pas optimale à cause de la morphologie dense et peu rugueuse du LiCoO_2 . En effet, puisque la solution de précurseurs de l'électrolyte mouille mal la surface de l'électrode avant l'insolation, elle doit être étalée par la pose d'une feuille de Mylar en surface, qui permet de bien répartir le liquide. Les images MEB (Figure III- 44) montrent un décollement partiel de l'électrolyte UV, qui illustre cette théorie. Cependant, celui-ci peut aussi être lié à la découpe du substrat.

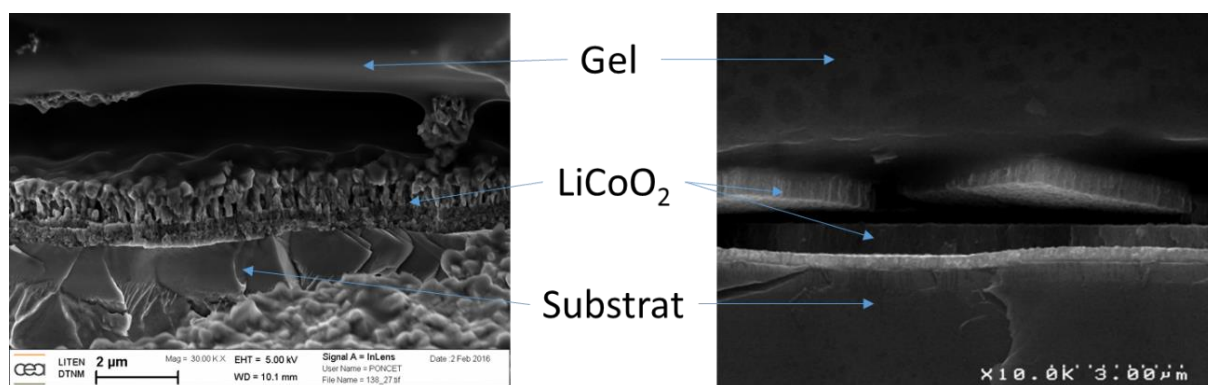


Figure III- 44 : Images MEB de l'interface LiCoO_2 /électrolyte gélifié vue en coupe sur un substrat de titane (gauche) et de silicium (droite).

En appliquant une pression sur les piles boutons pendant le cyclage (à l'aide d'une pince sur l'extérieur de la pile), les résistances d'interfaces sont nettement diminuées, ce qui met effectivement en cause le montage en pile, qui n'exerce pas assez de pression pour optimiser le contact.

Un autre phénomène nuisible pourrait être une *couche isolante* de carbonate (Li_2CO_3) sur le LiCoO_2 . Ces dépôts pourraient apparaître si l'électrode est laissée à l'air trop longtemps, après le recuit et avant utilisation (1 mois par exemple). La couche isolante diminuerait la surface active de l'électrode. Or, les électrodes sont stockées en boîte à gant.

Pour essayer de dissocier les contributions des différentes interfaces, des gouttes de solution binaire standard (liquide ionique et sel de lithium sans BEMA) ont été déposées soit entre le LiCoO_2 et le gel (insolé séparément) soit entre le gel et le lithium. De ce fait, dans chaque cas il n'y a qu'une interface gel/électrode, l'autre étant une interface liquide/électrode, qui est supposée problématique. Les résistances HF ont été améliorées dans les deux cas, ce qui ne permet pas de discriminer l'une ou l'autre des interfaces. Néanmoins, les mesures ne sont toujours pas reproductibles.

Finalement, des tests de résistance électrique ont été réalisés sur la face arrière du substrat de titane sur lequel est déposé le LiCoO_2 . Ces mesures ont révélé que le titane a une résistance très élevée, quasi

infinie (entre 10 et 35 k Ω en mesure 4 pointes), par rapport au substrat de titane avant recuit (5,7-6,7 m Ω). Il s'avère, en effet, que le traitement thermique à 600°C pendant 2 h à l'air crée une couche de TiO₂ sur la surface du métal. Malheureusement, ce problème a été mis en évidence à un stade avancé de l'étude des électrolytes UV et une solution alternative n'a pu être mise en place systématiquement. Comme perspectives, quelques tests ont été réalisés avec d'autres électrodes positives (V₂O₅, TiOS et LiFePO₄) déposées sur d'autres substrats (aluminium ou titane non recuit).

En conclusion, nous pensons qu'une partie de la résistance des dispositifs est liée aux différents phénomènes expliqués ci-dessus (mauvaises interfaces avec le gel et isolation électrique par le TiO₂). Compte tenu de cette faible reproductibilité, seuls les meilleurs échantillons de chaque composition des différents électrolytes développés par la suite seront rapportés et comparés.

III- Amélioration des performances de l'électrolyte UV

Malgré les problèmes de contact et de reproductibilité, les conclusions de la partie précédente ont permis de développer des voies d'amélioration des propriétés de l'électrolyte. En se basant sur ces conclusions, plusieurs stratégies ont été envisagées :

- La première est de modifier la concentration du sel, puisque les complexes $[\text{Li}(\text{TFSI})_{n+1}]^n$ présents dans la solution binaire ne sont plus limitants en présence de la matrice solide.
- La deuxième est de modifier les interactions entre la matrice et les ions Li^+ , grâce à l'ajout de co-solvants, visant à solvater le cation pour qu'il soit plus mobile.
- La troisième est de diminuer la réticulation du réseau, les chaînes devraient être plus mobiles et donc favoriser le transport du lithium.

III-1. Influence de la quantité de sel de lithium

III-1.a) Mobilité du lithium en fonction de sa concentration (suivi RMN)

Les électrolytes testés dans cette partie ont une composition de [30 % BEMA : 70 % ((1-x)Pyr₁₃TFSI + x LiTFSI)] + 3% Darocur® avec la valeur de x variable. Comme précédemment, les solutions sont insolées directement dans le tube RMN, dans la boîte à gants, 3 min à 6 mW.cm⁻¹. Les coefficients de diffusion mesurés par spectroscopie RMN en fonction de la concentration en sel de lithium ont été mesurés à 25°C. Seuls deux échantillons ont été mesurés à 60°C car, pour x > 0,28, la diffusion à 25°C n'a pas pu être détectée (Figure III- 45).

Tout d'abord, lorsque x augmente, les coefficients de diffusion des Pyr₁₃⁺ et des TFSI⁻ diminuent, comme attendu, à cause de l'augmentation de la viscosité. Leur évolution est d'ailleurs équivalente à celle observée dans la solution binaire (voir Chapitre 2, II-2.b). Ceci est en accord avec les observations précédentes à savoir que les interactions du liquide ionique avec la matrice polymère sont faibles.

Au contraire, les coefficients de diffusion du Li⁺ montrent une évolution très intéressante qui met en évidence les interactions BEMA-Li⁺. En effet, pour x < 0,231, l'augmentation de la concentration entraîne une diminution des coefficients de diffusion beaucoup plus forte pour le Li⁺ que pour les autres ions. Au-dessus de 0,231, une rupture de pente est visible et le coefficient de diffusion du Li devient quasi-constant, ce qui est encore plus marqué dans l'évolution du nombre de transfert apparent.

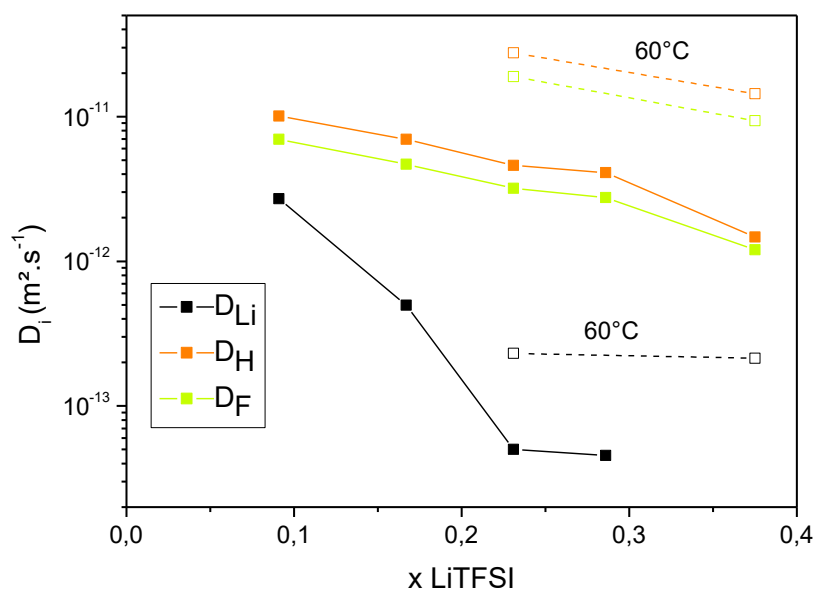


Figure III- 45 : Coefficients de diffusion des ions dans les électrolytes contenant 70 % de solution binaire (1-x) Pyr₁₃TFSI : x LiTFSI à 25°C (60°C pour les données en pointillées).

Concernant les nombres de transfert, T_{F} augmente et T_{H} diminue de façon régulière en fonction de x (Figure III- 46) ce qui était attendu puisque la concentration en TFSI⁻ augmente avec la quantité de sel ajoutée. Par ailleurs, le nombre de transfert apparent du lithium T_{Li} présente un minimum à 0,231 et au-dessus de cette valeur, ce dernier augmente. Pour expliquer ces observations, nous pouvons faire des hypothèses sur les mécanismes de transport du lithium.

D'une part, d'après les observations précédentes de spectroscopie, en dessous de la concentration $x = 0,231$, tous les ions Li⁺ sont solvatés par les chaînes PEG de la matrice. Par conséquent, leur transport se fait par des « sauts assistés » et leur vitesse est régie par le mouvement de translation des chaînes. Or, dans ce type de matériaux amorphes, ce mouvement dépend fortement de la viscosité du mélange. L'augmentation de la concentration en sel, qui augmente fortement la viscosité du mélange, diminue donc la vitesse de déplacement des ions lithium par sauts assistés.

Lorsque la concentration de sel augmente davantage, la viscosité est encore plus élevée, mais la diffusion du lithium ne diminue pas. Ainsi, nous pouvons faire l'hypothèse d'un mécanisme plus complexe au-dessus d'une concentration critique. Par exemple, si la quantité en sel est assez importante, une partie des ions Li⁺ pourrait ne pas être solvatée par les chaînes PEO et « resterait » dans la phase liquide sous forme de complexes ioniques, comme dans la solution binaire. Par conséquent, les ions pourraient se déplacer soit par migration au sein du liquide ionique sous forme de complexes et par sauts assistés des chaînes du polymère. Les ions Li⁺ se déplaceraient donc avec un mécanisme de transport « mixte » qui dépendrait fortement de leur concentration.

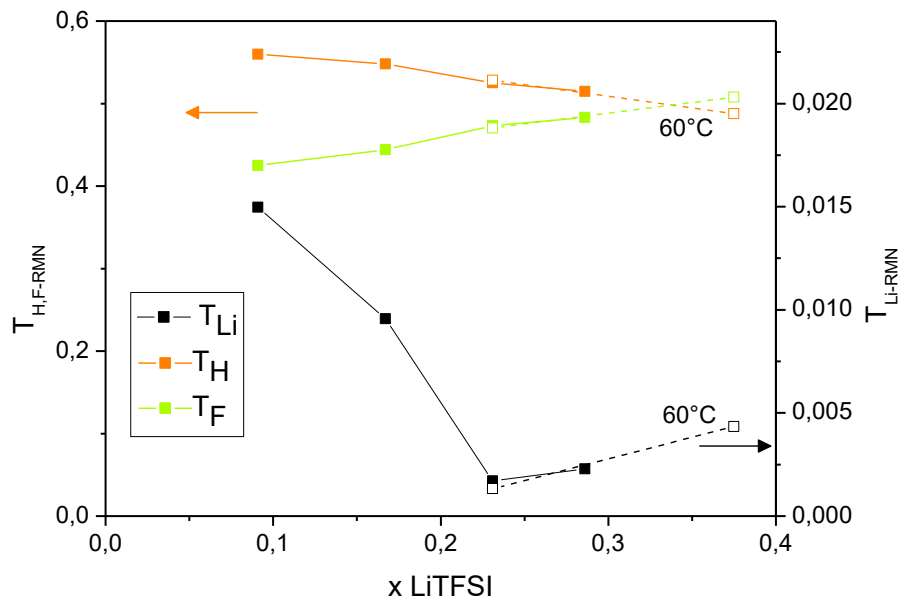


Figure III- 46 : Nombre de transfert apparent des ions dans les électrolytes UV contenant 70% de solution binaire (1-x) $\text{Pyr}_{13}\text{TFSI} : x \text{ LiTFSI}$ à 25°C (60°C pour les données en pointillés).

Cette hypothèse est appuyée par les spectres Raman qui montrent que, pour $x > 0,231$, un léger épaulement (TFSI⁻ liés) de la bande à 742 cm^{-1} apparaît, illustrant la complexation partielle des anions.

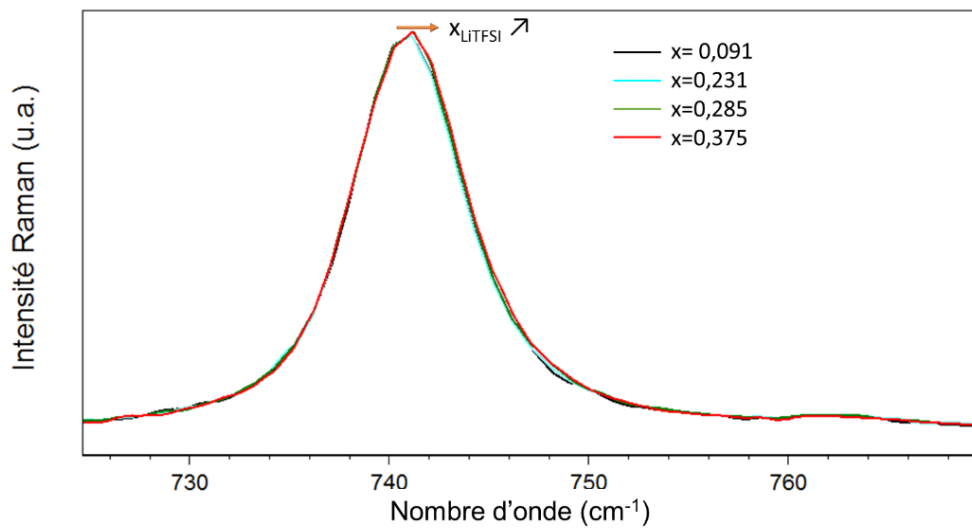


Figure III- 47 : Zoom du spectre Raman des électrolytes UV en fonction de x_{LiTFSI} de la solution binaire.

Il est intéressant aussi de noter que la concentration correspondant au nombre de transfert minimum ($x = 0,231$) correspond à la concentration optimale trouvée dans les solutions binaires liquides dans le chapitre précédent, pour laquelle les complexes $[\text{Li}(\text{TFSI})_2]^-$ deviennent plus nombreux que les $[\text{Li}(\text{TFSI})_4]^{3-}$, plus volumineux. Ceci peut vouloir dire que la morphologie de la solvation est étroitement liée à cet équilibre dans le liquide.

Les hypothèses formulées sont résumées dans le Tableau III- 12 en fonction de x_{LiTFSI} et du système étudié (liquide binaire ou électrolyte UV gel).

	$x=0$	$x \approx 0,2$	$x=0,4$
$T_{Li-RMN} (LI)$	→		
<i>Solution binaire</i> <i>Pyr₁₃TFSI+LiTFSI</i>	<ul style="list-style-type: none"> • $[Li(TFSI)_4]^{3-} \searrow$ • $[Li(TFSI)_2]^- \nearrow$ 	<ul style="list-style-type: none"> • $[Li(TFSI)_4]^{3-} \approx 0$ • $[Li(TFSI)_2]^- \nearrow$ • $[Li(TFSI)_2]_n^- \nearrow$ (réseau d'ions) 	
	Diffusion dans le liquide sous forme de complexes chargés négativement		
$T_{Li-RMN} (UV)$	→		
<i>Electrolyte UV</i>	Transport par sauts assistés (majoritaire) <ul style="list-style-type: none"> • $Li \cdots OCH_2CH_2$ Pas de diffusion dans la phase liquide	Transport par sauts assistés (majoritaire ?), très lent <ul style="list-style-type: none"> • $Li \cdots OCH_2CH_2$ constant ? Diffusion dans le liquide (minoritaire) <ul style="list-style-type: none"> • $[Li(TFSI)_4]^{3-} \approx 0$ • $[Li(TFSI)_2]^- \nearrow$ avec x 	
	Li^+ principalement solvatés par la matrice polymère (PEG) : transport par sauts assistés <i>Le nombre de transfert de Li^+ diminue fortement à cause de l'augmentation de la viscosité, qui ralentit le mouvement de translation des chaînes PEG</i>	Réseau PEO-Li formé : majorité des Li^+ solvatés L'ajout de sel permet d'ajouter des Li^+ dans la phase liquide <i>Le nombre de transfert de Li^+ augmente car la diffusion se fait aussi par le liquide</i>	

Tableau III- 12 : Interprétations de l'évolution du nombre de transfert du lithium dans le liquide binaire et dans l'électrolyte UV standard selon la concentration de lithium.

En conclusion, ces mesures montrent que la diffusion globale et plus particulièrement celle du lithium est la plus favorable avec des faibles concentrations, car la viscosité joue un rôle important dans le transport à travers le mécanisme par sauts assistés. De plus, ce mécanisme implique que le lithium n'est pas chargé négativement comme dans le cas des complexes ioniques dans la solution binaire. Or, les mesures de diffusion réalisées par spectroscopie RMN ne tiennent pas compte de l'influence du champ électrique existant dans un accumulateur et ni des phénomènes d'interface. Les tests en pile bouton permettront donc de voir si une valeur du nombre de transfert apparent plus élevée permet d'obtenir un meilleur cyclage.

III-1.b) Résultats de cyclage avec différentes concentrations

Pour rappel, compte tenu de la faible reproductibilité, pour chaque composition, seuls les résultats de la pile présentant les meilleures performances sont pris en compte.

Cyclage galvanostatique

Les capacités de cyclage à différents régimes sont présentés dans la Figure III- 48. Sur la figure, lorsque les accumulateurs n'ont pas subi exactement le même nombre de cycles, les capacités rapportées sont espacées, en fonction du régime, pour faciliter la lecture sur un même graphique.

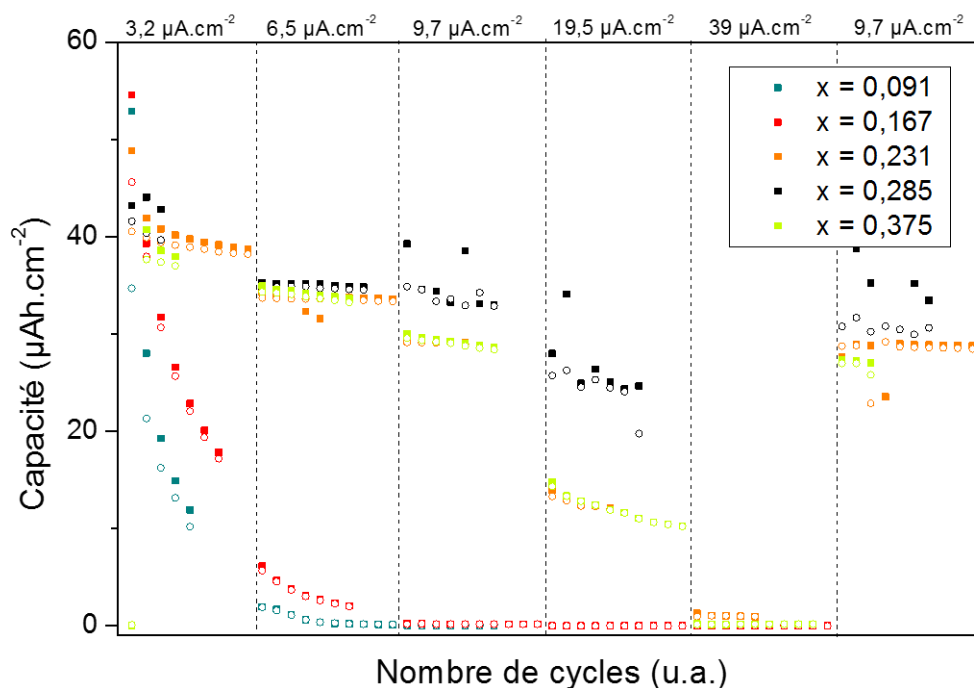


Figure III- 48 : Capacités de charge (carrés pleins) et décharge (carrés vides) à 25°C d'empilements LiCoO₂/électrolytes UV /Li avec différents x_{LiTFSI}.

Les accumulateurs comportant un électrolyte avec une concentration de sel LiTFSI trop faible ($x < 0,231$) présentent une chute rapide de la capacité (même si la perte de capacité peut être due à d'autres facteurs, comme nous l'avons dit plus haut). Les trois autres concentrations testées ont des capacités comparables à faible régime. Curieusement, les capacités des échantillons à $x = 0,231$ (standard) et $x = 0,375$ sont équivalentes à tous les régimes, malgré les différences de conductivité ionique mesurées précédemment entre les deux compositions. L'échantillon avec $x=0,285$, bien que présentant une évolution de capacité très irrégulière (probablement à cause d'une dégradation partielle liée à la mise en forme), possède une meilleure tenue en régime que les autres concentrations. De plus, il est important de préciser que même si la capacité chute fortement à fort régime pour les concentrations avec $x > 0,231$, le retour à plus faible régime ($9,7 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$) permet de recouvrer la capacité initiale. Il n'y a donc pas de dégradation de l'électrolyte à fort régime, mais juste une forte polarisation due aux faibles vitesses de transport des ions Li⁺ au sein de l'électrolyte et aux interfaces.

Pour mieux comprendre ces évolutions, les spectres d'impédance après 5 cycles sont comparés à l'état chargé (4,2 V) pour $x = 0,091$, $x = 0,231$ et $x = 0,375$ (Figure III- 49). Les trois spectres présentent la même allure, soit trois $\frac{1}{2}$ cercles. Alors que les deux échantillons les plus concentrés ont une résistance totale quasi équivalente, pour $x = 0,091$ la résistance du transfert de charge est très élevée.

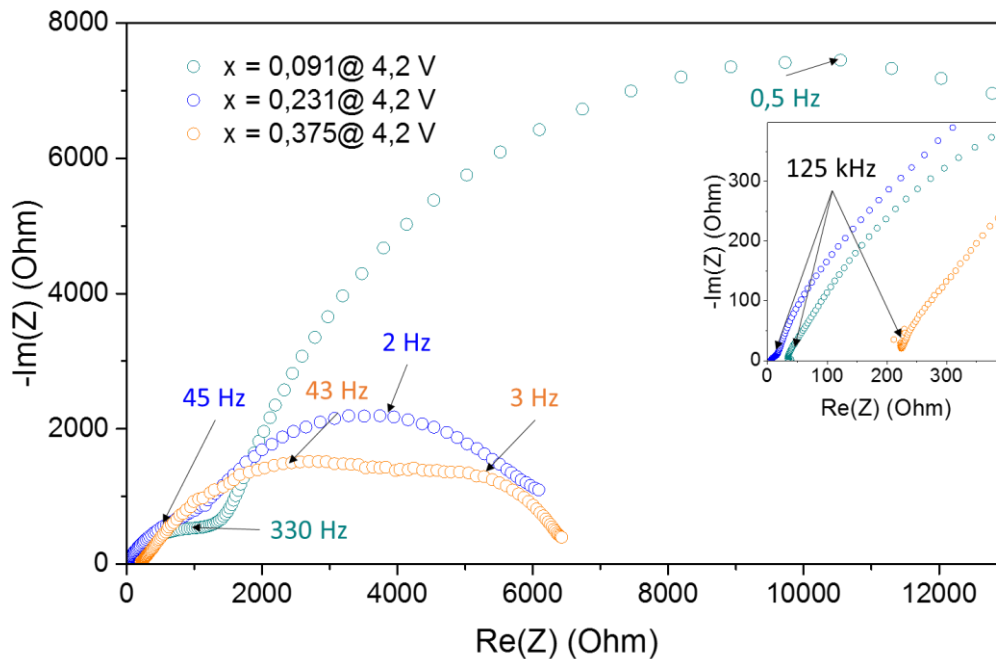


Figure III- 49 : Diagrammes de Nyquist à l'état chargé (4,2 V) après les 5 cycles GCPL pour différentes concentrations de sel.

Les fréquences caractéristiques et les résistances totales des deux échantillons les plus concentrés ($x = 0,231$ et $x = 0,375$), à 4,2 V, sont quasi-équivalentes entre elles. Pourtant, les résistances HF et des interfaces sont beaucoup plus importantes pour $x = 0,375$, alors que la résistance de transfert de charge est beaucoup plus faible (1 k Ω contre 2,7 k Ω pour $x = 0,231$).

Il semble même que, dans ces trois échantillons et dans les autres spectres non présentés ici, plus les résistances des interfaces sont élevées, plus la résistance du transfert de charge est faible et meilleur est le cyclage. Ceci signifie que la nature des SEI, qui dépend de la composition de l'électrolyte, joue un rôle très important sur le transfert de charge. En effet, la SEI peut par exemple mieux dissocier les ions ou favoriser le transport des Li^+ malgré sa résistance globale plus importante, ce qui semble être le cas avec une concentration en sel plus importante.

	$X=0,091$		$X=0,231$		$X=0,375$	
4,2 V-état chargé	<i>R</i> / $\Omega.cm^{-2}$	<i>F</i> / Hz	<i>R</i> / $\Omega.cm^{-2}$	<i>F</i> / Hz	<i>R</i> / $\Omega.cm^{-2}$	<i>F</i> / Hz
<i>R(HF)</i>	11		4,7		130	
<i>Interface 1-4,2V</i>	/	/	4,5	125k	75	4,4k
<i>Interface 2-4,2V</i>	720	330	970	45	2800	43
<i>Transfert charge</i>	10700	0,5	2650	2	1040	2,7
<i>Tot</i>	11430		3650		4050	

Tableau III- 13 : Paramètres du fit des spectres d'impédance à l'état chargé (4,2 V).

En conclusion, il existe une concentration minimum ($x = 0,231$) en dessous de laquelle les propriétés de cyclage sont très mauvaises, même à très faible régime. Comme observé en spectroscopie RMN, les propriétés des électrolytes plus concentrés sont assez proches entre elles. Cependant, le transfert de charge est moins résistif avec la plus forte concentration testée, qui semble donc être la concentration plus favorable. En effet, en plus du transport du lithium, il faut tenir compte de la « qualité » des SEI, variable en fonction de la concentration en sel.

Cependant, le fonctionnement en accumulateur reste encore très limité à cause de l'immobilisation des ions Li^+ par les anions et surtout par la matrice organique. La prochaine stratégie adoptée est d'utiliser un co-solvant, en petite quantité, afin de réduire la solvation des ions Li^+ par le PEO sans modifier les très bonnes propriétés thermomécaniques de l'électrolyte UV standard.

III-2. Ajout d'un co-solvant dissociant

Les additifs dans les électrolytes liquides sont souvent ajoutés pour améliorer les propriétés de la SEI ou les propriétés thermiques. Leur proportion massique est généralement inférieure à 5 %. Lorsque la quantité introduite est plus élevée, on parle alors d'un co-solvant. Dans ce travail, l'espèce introduite va jouer le rôle de co-solvant pour aider le transport des ions Li^+ dans la phase liquide. Le solvant utilisé est le carbonate d'éthylène (EC), car il a un fort pouvoir solvatant et peut être dissout dans le liquide ionique. En effet, la constante diélectrique du liquide ionique est de $\epsilon_{r-Li} = 9-11,9$, alors que celle de l'EC est de 89,8³³⁵.

III-2.a) Influence du carbonate d'éthylène dans le liquide binaire

Le carbonate d'éthylène a d'abord été introduit dans la solution binaire standard ((1-x)Pyr₁₃TFSI + x LiTFSI avec $x = 0,231$) en plusieurs proportions. Les compositions réalisées sont notées dans le Tableau III- 14. Par la suite, l'évolution des propriétés en fonction de la quantité de EC sera regardée en fonction du ratio molaire EC/Li. En effet, ce ratio représente le nombre de coordination du lithium par le co-solvant. D'après la littérature²⁸⁵, la coordination moyenne du lithium par l'EC est de 3,6, les proportions introduites seront donc supérieures aux proportions usuelles d'un additif. La solvation du Li^+ est

réalisée par les oxygènes de l'EC. La disposition des molécules selon leur degré de coordination est représentée sur la Figure III- 50.

EC/Li	$Pyr_{13} : Li : EC$	% massique EC
0	1 : 0,3 : 0	0
1	1 : 0,3 : 0,3	5,07
2	1 : 0,3 : 0,6	9,7
3	1 : 0,3 : 0,9	13,8
3,5	1 : 0,3 : 1,05	15,8
4	1 : 0,3 : 1,2	17,6
4,7	1 : 0,3 : 1,4	20

Tableau III- 14 : Proportions molaires et massiques des différentes solutions contenant de l'EC.

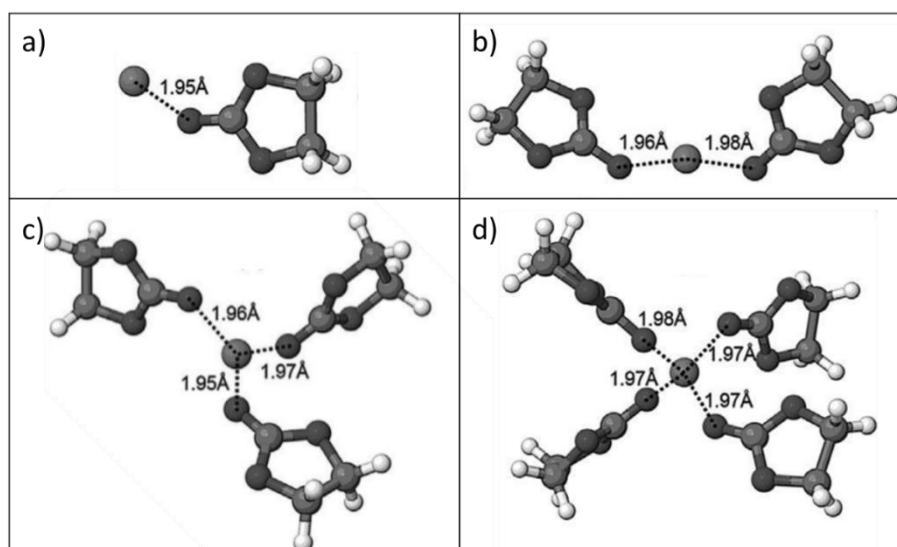


Figure III- 50 : Simulations DFT des complexes a) $EC(Li^+)$, b) $EC_2(Li^+)$, c) $EC_3(Li^+)$ et d) $EC_4(Li^+)$. Adapté de²⁸⁵

Les coefficients de diffusion mesurés par spectroscopie RMN (Figure III- 51) présentent une augmentation linéaire avec l'ajout d'EC. Cependant, mis à part la légère augmentation observée à l'ajout d'une petite quantité d'EC, l'évolution du nombre de transfert du lithium est décevante. Ce dernier n'augmente en effet que très légèrement et sa valeur reste inférieure à 0,1, même avec 20 % en masse d'EC introduit. Le nombre de transfert du TFSI⁻, augmente légèrement par rapport au Pyr_{13}^+ , ce qui suggère qu'il est malgré tout légèrement plus dissocié par rapport au mélange liquide binaire sans EC.

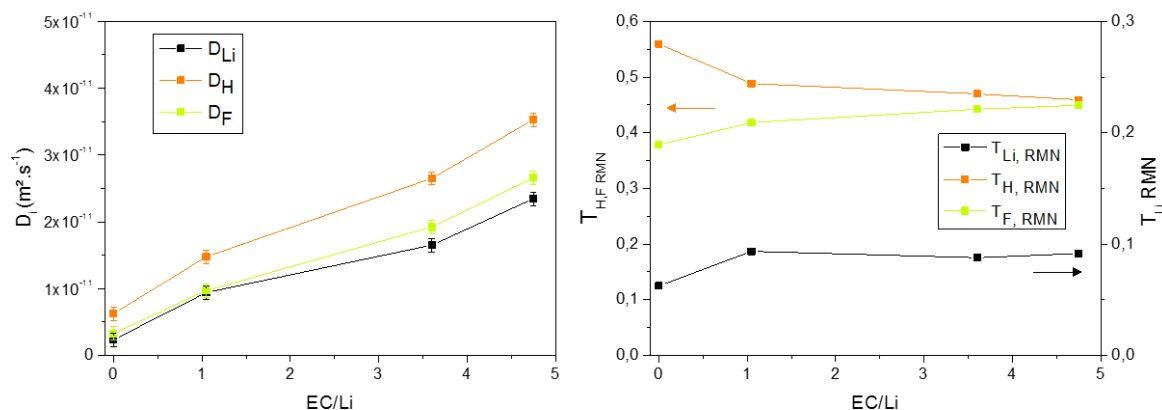


Figure III- 51 : Coefficients de diffusion (a) et nombre de transfert apparent (b) des ions dans les solutions liquides en fonction de la concentration d'EC à 25°C.

La conductivité ionique globale du mélange augmente avec l'ajout du co-solvant (Figure III- 52). De plus, puisque le nombre de transfert est quasi-constant, la conductivité apparente du lithium suit la même évolution. Cette évolution est directement liée à celle de la viscosité, qui diminue avec l'ajout d'EC. Ces mesures ne mettent donc pas en évidence un mécanisme de solvation majeure induit par l'ajout du co-solvant.

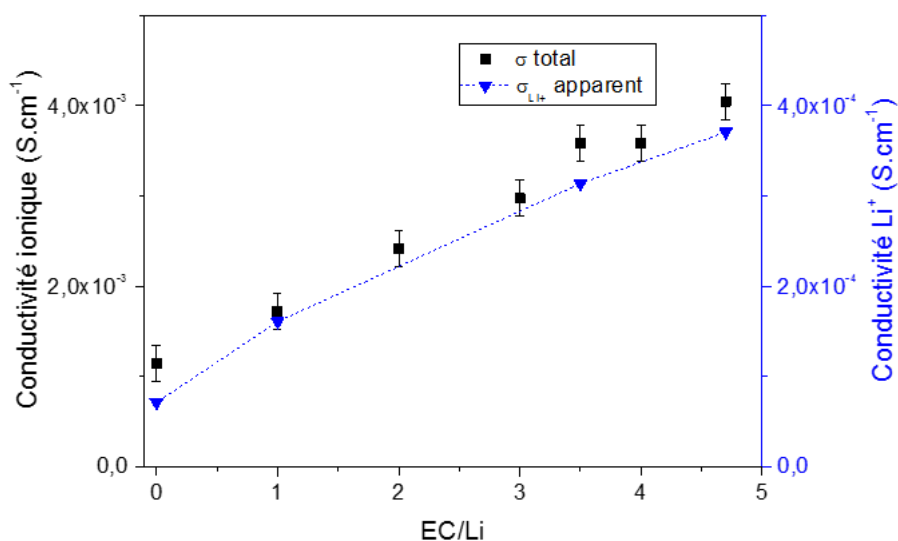


Figure III- 52 : Conductivité ionique totale et conductivité partielle apparente du lithium dans les solutions liquides en fonction de la concentration d'EC à 25°C.

Le spectre Raman entre 710 et 770 cm^{-1} est représenté sur la Figure III- 53. Tout d'abord, la bande à 718 cm^{-1} , dont l'intensité augmente avec la quantité de co-solvant, est assignée à la déformation symétrique du cycle de l'EC³³⁶.

L'analyse de la bande à 742 cm^{-1} du spectre Raman montre cependant qu'il y a une légère diminution de l'épaule à 747 cm^{-1} (Figure III- 53) et un léger décalage vers les plus bas nombres d'onde. En

déconvoluant les pics, il est possible de voir que la proportion de TFSI⁻ « libres » passe de 72 % sans EC à 82 % pour EC/Li = 4,6 (Figure III- 54). Il y a donc bien un effet de solvation par le co-solvant EC, car le nombre de coordination moyen apparent des complexes $[\text{Li}(\text{TFSI})_n]^{n-1}$ devient inférieur à 1, mais qui est plus faible qu'attendu et n'a donc que peu voir pas d'effet sur les propriétés de conduction.

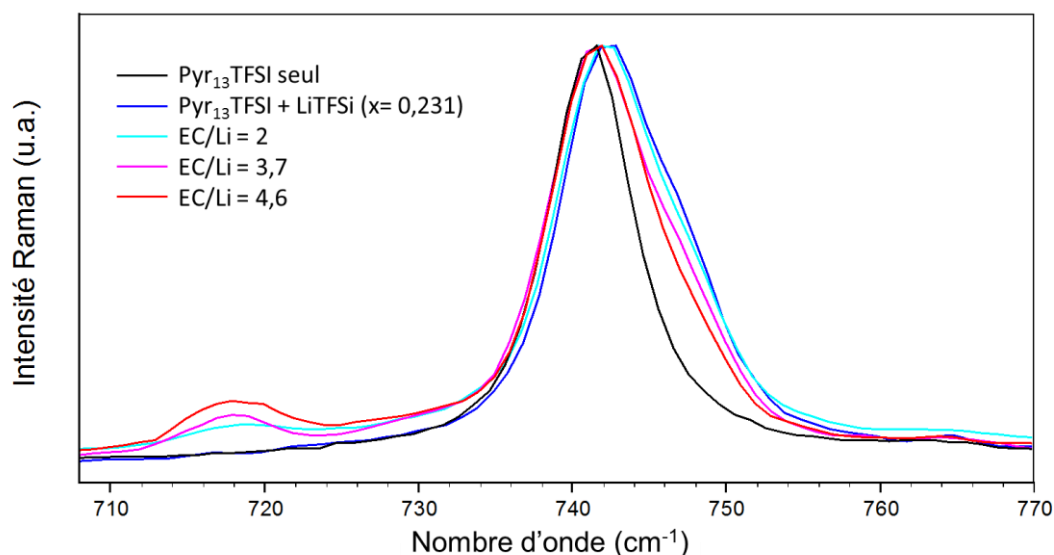


Figure III- 53 Zoom du spectre Raman des solutions binaires en fonction d'EC/Li.

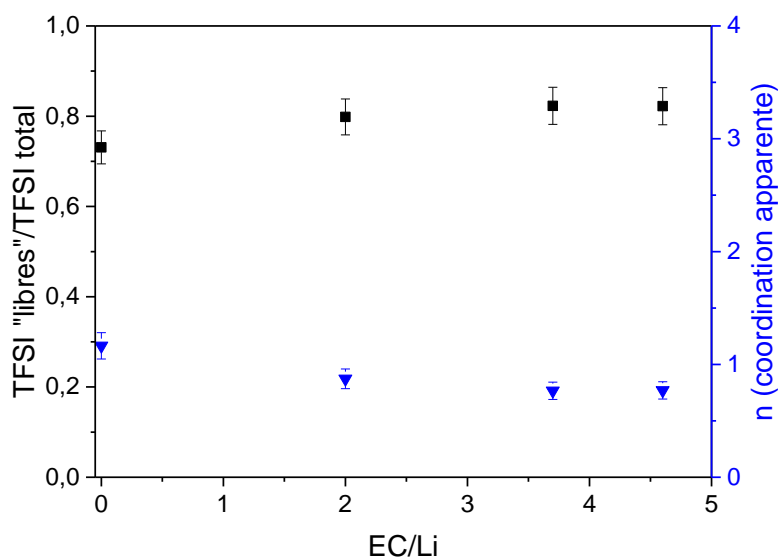


Figure III- 54 : Variation de la proportion de TFSI⁻ « libres » et de la coordination des $[\text{Li}(\text{TFSI})_n]^{(n-1)-}$ en fonction de EC/Li.

Alors qu'une solvation complète des Li⁺ par l'EC était attendue, la solvation n'est que partielle. De plus, si l'EC ne dissocie pas complètement les complexes, il peut les solvater, ce qui n'est pas visible par spectroscopies RMN ou Raman. Les complexes de type $[\text{Li}(\text{TFSI})_{n'}(\text{EC})_y]^{(n'-1)-}$ sont plus favorables que $[\text{Li}(\text{TFSI})_n]^{(n-1)-}$ pour le fonctionnement en accumulateur, car la charge négative est moins importante ($n' < n$). De plus, l'EC améliore la conductivité ionique en diminuant la viscosité du mélange liquide. Il

a donc été introduit dans les électrolytes UV pour évaluer son effet en présence de la matrice polymère.

III-2.b) Influence du carbonate d'éthylène dans l'électrolyte UV standard

Puisque l'EC dissocie peu les complexes ioniques de la solution binaire, il est peu probable qu'il puisse dissocier les liaisons PEO•••Li, qui, d'après ce qui a été vu, sont très stables.

La mesure des coefficients de diffusion par spectroscopie RMN (Figure III- 55), montre que, bien que la diffusion des ions augmente avec l'ajout de l'EC, le nombre de transfert du lithium reste constant et très faible, autour de 0,002. Dans les électrolytes UV, l'EC joue donc plus un rôle de fluidifiant que de dissociant. Ce résultat permet tout de même de soutenir l'hypothèse formulée précédemment sur le fait que, à cette concentration, la majorité des ions Li^+ sont immobilisés par la chaîne PEO. En effet, dans la solution binaire, l'ajout de l'EC permet d'augmenter légèrement le nombre de transfert en dissociant partiellement les complexes ioniques, alors qu'ici, il ne donne aucun effet positif visible.

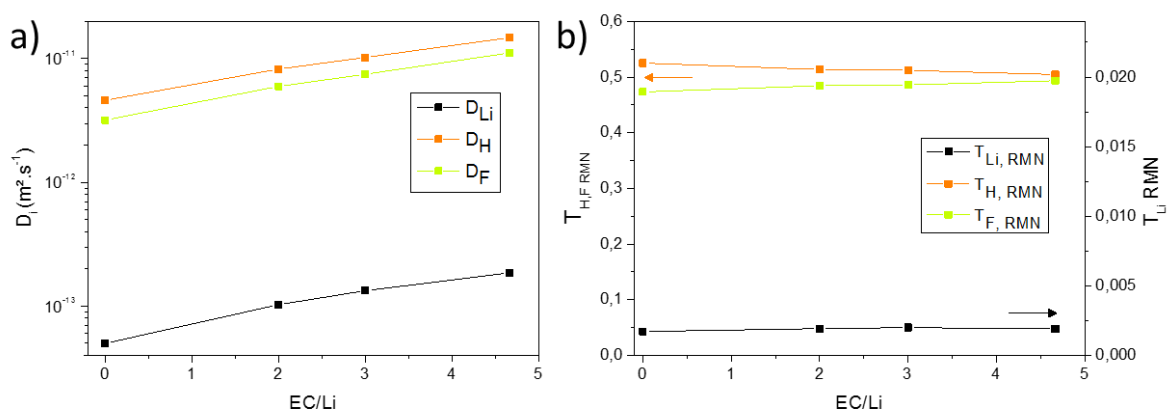


Figure III- 55 : Coefficients de diffusion (a) et nombre de transfert apparent (b) des ions dans les électrolytes gélifiés en fonction de la concentration d'EC à 25°C.

Les tests en piles bouton LiCoO_2 /Electrolyte UV standard + EC/Li ont été réalisés avec l'échantillon de composition [30 % BEMA : 70 % (0,769 Pyr₁₃TFSI + 0,231 LiTFSI + 0,924 EC)] + 3% Darocur, soit avec $x = 0,231$ et $\text{EC/Li} = 4$. Les résultats du cyclage à différents régimes sont représentés sur la Figure III- 56. Les courbes de cyclage galvanostatique (Figure III- 56, gauche) des empilements contenant l'EC sont moins polarisées que celles avec l'électrolyte UV standard. Ceci est peut-être dû à la viscosité plus faible du mélange qui augmente la conductivité globale et donc intrinsèquement celle du Li^+ . Cependant, la cyclabilité est moins bonne que l'échantillon sans EC même à très faible régime. Comme le potentiel de dégradation de la membrane, mesurée par LSV, est de 4,55 V vs Li^+/Li , cette perte de capacité n'est probablement pas due à la dégradation de l'électrolyte en présence du co-solvant, mais plutôt à la SEI, qui semble être moins favorable avec l'EC.

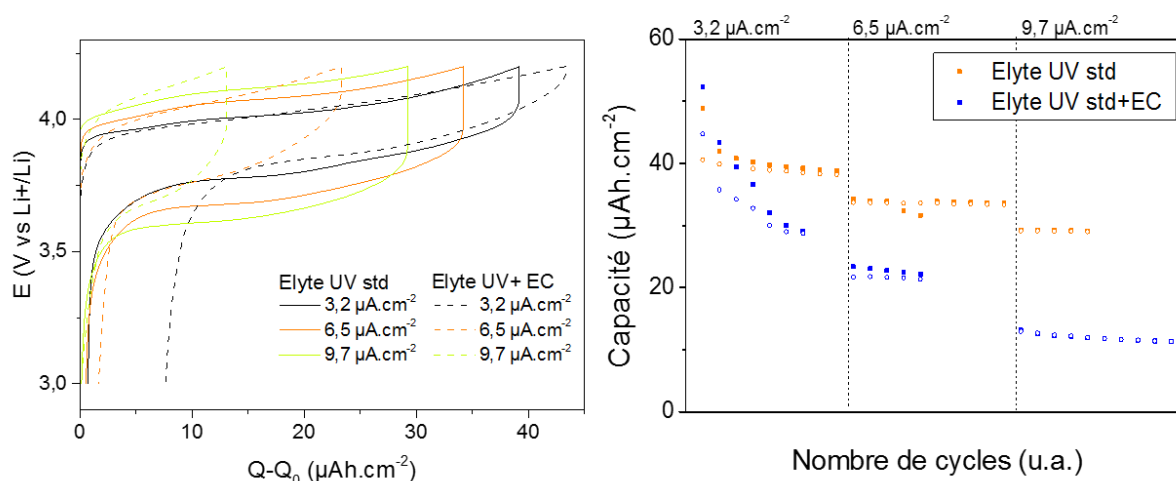


Figure III- 56 : Courbes de cyclage (gauche) et évolution de la capacité (droite) de l'empilement LiCoO₂/Electrolyte UV standard/Li avec et sans EC, à différents régimes, à 25°C.

D'autre part, les fits des spectres d'impédance de l'empilement contenant de l'EC (non présentés ici) présentent des paramètres équivalents à ceux obtenus avec $x = 0,091$ (sans EC), soit avec moins de sel de lithium. En effet, avec l'ajout de l'EC, la concentration finale du sel dans le liquide est diminuée. Ceci peut laisser à penser que la concentration est finalement le paramètre clé qui contrôle les résistances des SEI et du transfert de charge et donc les performances en empilement complet.

III-2.c) Conclusions sur l'ajout de l'EC comme co-solvant

En conclusion, l'ajout de l'EC comme co-solvant, même en proportions importantes, n'a pas amélioré les performances du cyclage, bien au contraire. En effet, la spectroscopie RMN montre que l'EC ne joue pas le rôle dissociant attendu. Au vu de ces résultats et grâce aux résultats de cyclage, la concentration de sel de lithium semble être un paramètre clé du fonctionnement de l'accumulateur.

Le mauvais fonctionnement de l'électrolyte UV intégrant l'EC peut ici s'expliquer par le fait que, malgré son pouvoir dissociant important, les complexes PEO•••Li sont plus stables, grâce à la structure hélicoïdale de la chaîne qui entoure l'ion. Autrement dit, ce n'est pas seulement l'électronégativité de l'oxygène du PEO qui stabilise la solvataion, mais aussi la structure tridimensionnelle, qui forme une « couronne » autour des ions Li⁺. Pour cela, un autre co-solvant liquide, le tétraéthylène glycol diméthyléther (TEGDME), a été testé dans les perspectives de ce travail. En effet, cette molécule est constituée de quatre unités de PEO : la solvataion des ions lithium est donc équivalente à celle de la matrice polymère. Des tests utilisant le carbonate de vinylène et le succinonitrile comme additifs ont aussi été effectués dans le laboratoire, mais ne seront pas présentés ici car ils ont montré de moins bonnes performances.

III-3. Diminution des points de réticulations avec l'ajout du PEGMA

A cause de sa structure complètement réticulée, les deux extrémités des segments de chaînes du BEMA, à base de PEG, sont immobilisées. Par conséquent elles ont un mouvement de translation très limité. Puisque le co-solvant n'a pas suffi à diminuer les interactions des dipôles PEO•••Li par solvatation, les autres possibilités sont :

- En gardant des polymères de même nature, d'augmenter le mouvement des chaînes, pour faciliter le transport par sauts des ions Li^+ , en abaissant son énergie d'activation. Cela peut se faire par la diminution des points de réticulations qui est facile à mettre en œuvre. Il est possible en effet de co-polymériser le BEMA avec du PEGMA, qui a une seule fonction méthacrylate.
- De modifier le monomère, pour que les interactions avec les ions Li^+ soient moins fortes, pour que les ions soient préférentiellement complexés par le solvant. Pour cela, les meilleurs candidats, en gardant le même protocole de synthèse, sont probablement des polymères à base poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) ou de poly(carbonate d'éthylène) (PEC) réticulés. En effet, il a été montré que les interactions avec les oxygènes du PMMA sont moins fortes³²¹ que dans le cas du PEO. De même, les électrolytes à base de PEC, développés récemment par l'équipe de Tominaga^{247,337,338}, semblent très prometteurs car les fonctions carbonates permettent une très bonne dissociation ionique avec une complexation du lithium moins « figée ».

Dans ce travail, seule la première voie, avec ajout de PEGMA, a été explorée et sera présentée dans cette partie. La deuxième voie, par modification du monomère, est en cours d'étude au sein du laboratoire.

III-3.a) Composition des électrolytes UV

Le premier PEGMA utilisé a été le PEGMA₃₆₀, qui a une masse molaire moyenne par rapport aux autres monomères vendus dans le commerce. Cependant, à cause des fonctions O-H en bout de chaîne, le monomère est moins stable en réduction face au lithium ($E_{\text{red-OH}} \approx 2,5 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$). Les fonctions pendantes ont donc été remplacées par un groupement méthoxyle dans les monomères utilisés, les (me)PEGMA₅₀₀, qui sera simplement appelé PEGMA dans la suite. Les électrolytes contenant du PEGMA ont été synthétisés avec le même protocole que l'électrolyte standard. Une proportion de la masse de BEMA est remplacée par le monomère PEGMA, ce qui diminue le rapport $\text{Li} / [\text{points de réticulation}]$, noté Li/PR . Les nombres de points de réticulation PR ont été calculés tels que 1 mol de BEMA équivaut à 2 mol de points de réticulations.

Nom	BEMA : PEGMA ₅₀₀ /%mass	BEMA : PEGMA ₅₀₀ : LI* /%mass	Li/PR avec $x = 0,375$ /mol
Std	100 : 0	30 : 0 : 70	2,0
70B-30P	70 : 30	21 : 9 : 70	2,9
50B-50P	50 : 50	15 : 15 : 70	4,1
30B-70P	30 : 70	9 : 21 : 70	6,8
15B-85P	15 : 85	4,5 : 25,5 : 70	13,7

* LI = (1-x) Pyr₁₃TFSI : x Pyr₁₃TFSI avec $x=0,375$

Tableau III- 15 : Proportions molaires et massiques des différentes solutions contenant du PEGMA.

Le suivi de la réaction, réalisé par spectroscopie d'impédance *in-situ* a montré que la cinétique de polymérisation était équivalente pour les différents monomères, le protocole de synthèse est donc le même que précédemment, soit une insolation pendant 3 min à 3,5 mW.cm⁻².

III-3.b) Influence de la quantité de PEGMA sur le nombre de transfert

Mesure des coefficients de diffusion

Les différentes solutions ont été analysées par spectroscopie RMN diffusionnelle à 60°C (Figure III- 57). En augmentant la quantité de PEGMA dans le mélange, tout en gardant une proportion massique de monomères constante, les coefficients de diffusion des ions dans l'électrolyte augmentent.

Pour la plus faible concentration ($x = 0,231$), les coefficients de diffusion du lithium augmentent linéairement jusqu'à atteindre un ordre de grandeur de plus (Figure III- 57, haut). De même, T_{Li-RMN} a une évolution linéaire avec la proportion massique de PEGMA. Cependant, les coefficients de diffusion du Pyr₁₃⁺ et du TFSI⁻ ne varient pas, ce qui montre que le confinement par la matrice est moins marqué (les interactions avec la matrice influencent peu la diffusion des ions).

Pour les électrolytes plus concentrés en sel ($x = 0,375$), l'ajout du PEGMA accélère la diffusion du Pyr₁₃⁺ et du TFSI⁻ (+ 30 % pour les deux), mais leur nombre de transfert reste constant (Figure III- 57, bas). Ceci met en évidence l'interaction du liquide ionique par la matrice, car l'augmentation du degré de liberté du polymère accélère la diffusion du liquide. Ceci illustre bien la morphologie interpénétrée du réseau tridimensionnel. Le transport par sauts des ions lithium, quant à lui, dépend uniquement du mouvement des chaînes, les coefficients de diffusion varient donc fortement avec l'ajout du PEGMA. Ainsi, le coefficient de diffusion a pu être multiplié par un facteur 2 à l'ajout de 9 % en masse de PEGMA. Cependant, quand la quantité de PEGMA augmente davantage, la diffusion du lithium suit la même évolution que les deux autres ions et le nombre de transfert reste constant.

Si l'on considère que le transport du Li⁺ se fait principalement par sauts assistés, comme il a été dit précédemment, sa diffusion est directement liée au mouvement des chaînes polymères. Comme la solution binaire est moins visqueuse avec $x = 0,231$ qu'avec $x = 0,375$, la diminution des points de réticulation augmente fortement le degré de liberté des chaînes. Au contraire, avec $x = 0,375$, la

solution binaire est trop visqueuse, la diminution des points de réticulation ne permet donc pas d'augmenter la mobilité des chaînes car la viscosité est le phénomène limitant.

Finalement, pour les deux concentrations testées, le nombre de transfert apparent du lithium augmente fortement. Par exemple, avec 25,5 % en masse de PEGMA dans le mélange, le nombre de transfert du lithium pour les deux concentrations est de $T_{Li-RMN}(0,231) = 0,0071$ et de $T_{Li-RMN}(0,375) = 0,0077$. Ces valeurs sont toujours très faibles, mais elles sont tout de même, respectivement, 5 et 2 fois plus élevées que les nombres de transfert sans PEGMA.

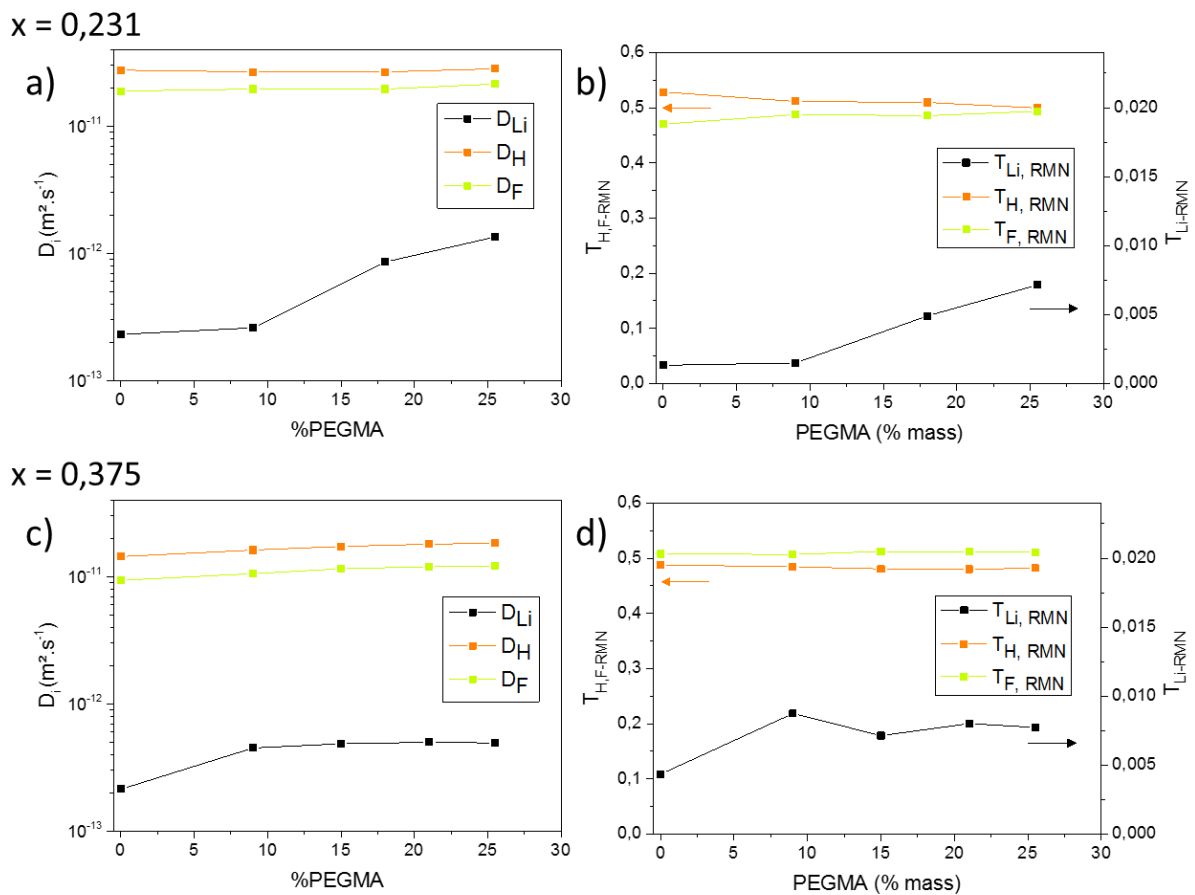


Figure III- 57 : Coefficients de diffusion et nombres de transfert apparents en fonction de la quantité de PEGMA pour $x=0,231$ (a,b) et $x=0,375$ (c,d) à 60°C.

Conductivité ionique

Les conductivités ioniques des électrolytes, présentées dans le Tableau III- 16, sont cohérentes avec les mesures de diffusion. L'ajout du PEGMA permet d'augmenter les conductivités ioniques globales jusqu'à atteindre $0,58 \text{ mS.cm}^{-1}$ pour la composition 15B-85P ($x = 0,231$). Avec une concentration en sel plus importante ($x = 0,375$), les conductivités ioniques sont plus faibles mais augmentent aussi avec l'ajout de PEGMA, jusqu'à $0,26 \text{ mS.cm}^{-1}$.

Ech.	σ_{tot} (25°C) $x=0,231$ /mS.cm ⁻¹	σ_{tot} (25°C) $x=0,375$ /mS.cm ⁻¹
std	0,49 ± 0,02	0,14 ± 0,02
70B-30P	0,50 ± 0,02	0,20 ± 0,02
50B-50P	0,52 ± 0,02	0,23 ± 0,02
30B-70P	0,54 ± 0,02	0,25 ± 0,02
15B-85P	0,58 ± 0,02	0,26 ± 0,02

Tableau III- 16 : Conductivités ioniques des électrolytes contenant du PEGMA, pour deux concentrations en LiTFSI.

Avec ces compositions, les performances de cyclage devraient être meilleures que l'électrolyte UV standard. Cependant, avant d'effectuer le cyclage, les propriétés mécaniques ont été testées pour s'assurer qu'elles soient suffisantes pour des tests en pile bouton.

III-3.c) Influence de la quantité de PEGMA sur les propriétés thermomécaniques

Les propriétés thermomécaniques sont susceptibles de changer principalement avec la modification de la matrice et peu avec la concentration. Elles ont donc été analysées uniquement pour les électrolytes avec $x = 0,375$.

D'une part, la température de dégradation thermique ($T_{99\%}$) mesurée par ATG (Tableau III- 17) diminue légèrement avec la diminution du nombre de points de réticulation. En effet, elle passe de 301°C à 292°C en diminuant la quantité de BEMA de 30 % à 4,5 % en masse dans le mélange initial. Cependant, la température obtenue est supérieure à 260°C, les performances thermiques sont donc suffisantes pour l'application visée.

Nom	BEMA : PEGMA ₅₀₀ : LI* /%mass	$T_{99\%}/^{\circ}\text{C}$
std($x=0,375$)	30 : 0 : 70	301 ± 5
70B-30P($x=0,375$)	21 : 9 : 70	291 ± 5
50B-50P($x=0,375$)	15 : 15 : 70	322 ± 5
30B-70P($x=0,375$)	9 : 21 : 70	289 ± 5
15B-85P($x=0,375$)	4,5 : 25,5 : 70	292 ± 5

Tableau III- 17 : Températures de dégradation mesurées par ATG (5°C.min⁻¹) en fonction de la quantité de PEGMA ajoutée au mélange.

De plus, la température de transition vitreuse de 15B-85P est de -60°C (mesurée par DSC à -5°C.min⁻¹), ce qui n'est que légèrement plus faible que celle de l'électrolyte standard, de -54°C. Ceci montre que les chaînes du copolymère PEGMA permettent d'augmenter la mobilité des chaînes, mais ne modifient pas entièrement la morphologie du polymère, car la différence de T_g est faible.

D'autre part, les propriétés mécaniques sont modifiées. Sur le plateau caoutchoutique, le module d'Young (ou d'élasticité) est théoriquement proportionnel à la densité de réticulation³²², d'après l'équation simplifiée suivante :

$$\nu_e = \frac{E}{3RT} \quad (III-3)$$

Avec ν_e : densité des points de réticulation (mol.m^{-3})
 R : constante universelle des gaz parfaits, soit $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
 T : température (K)

En effet, les modules d'Young déterminés expérimentalement évoluent linéairement par rapport à la masse de PEGMA introduit (Tableau III- 18). Le calcul de la densité des points de réticulations ν_e d'après cette formule est en accord avec la concentration de fonctions méthacrylate du BEMA dans la solution précurseur (en mol.m^{-3}), soit le double de la concentration du monomère. Ceci montre que la réticulation est bien proportionnelle à la quantité de BEMA introduite. L'erreur commise entre les deux valeurs peut provenir de la présence du liquide ionique, qui, d'une part, n'est pas prévue dans les hypothèses de la formule précédente et d'autre part, augmente artificiellement la « réticulation » physique du réseau.

Nom	E /MPa	ν_e /mol.m ⁻³	$2*[BEMA]$ /mol.m ⁻³
std(x=0,375)	3,70	498	456
70B-30P(x=0,375)	2,84	382	317
50B-50P(x=0,375)	2,09	281	226
30B-70P(x=0,375)	1,21	163	135
15B-85P(x=0,375)	0,52	70	68

Tableau III- 18 : Modules d'Young mesurés par DMA en fonction de la quantité de PEGMA ajoutée au mélange à 25°C.

Les évolutions du module d'Young et de la conductivité ionique sont représentées sur la Figure III- 58, qui illustre bien l'augmentation de la conductivité avec la diminution du module d'Young.

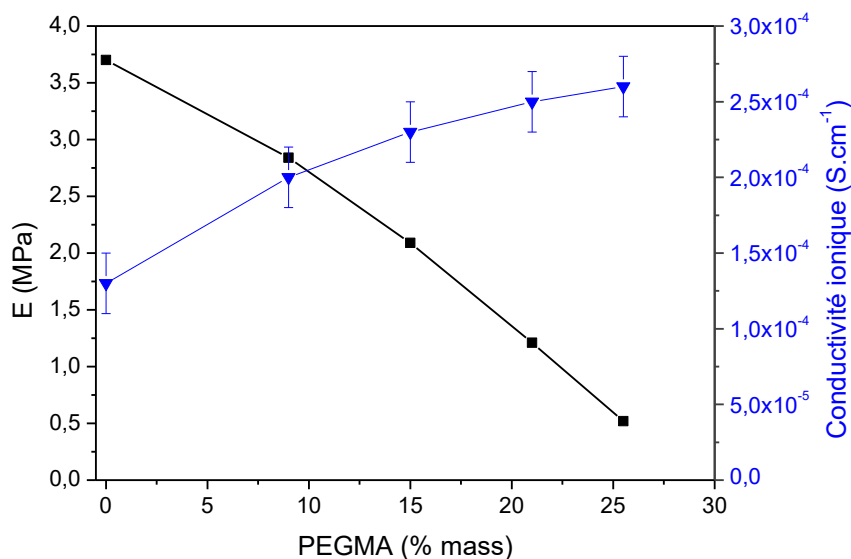


Figure III- 58 : Evolution du module d'Young et de la conductivité ionique en fonction de la quantité de PEGMA ajouté.

En conclusion, la tenue mécanique est fortement dépendante de la proportion de BEMA/PEGMA dans le mélange. Expérimentalement, les membranes 15B-85P, d'environ 100 μm d'épaisseur, possèdent une tenue mécanique suffisante pour être autoportées sans se casser.

III-3.d) *Propriétés de cyclage en pile bouton des électrolytes UV contenant du PEGMA*

D'après la partie précédente, les tests en pile bouton des électrolytes contenant du PEGMA ont été possibles avec des couches fines (18 μm). Il faut cependant tenir compte du fait que les électrolytes subissent une déformation plus importante que l'électrolyte UV standard.

Comme présenté précédemment, avec un réseau constitué uniquement de BEMA, les concentrations plus élevées ont donné les meilleurs résultats de cyclage galvanostatique. Avec l'ajout du PEGMA, la diffusion des ions est plus rapide pour $x = 0,231$ que $x = 0,375$, mais le nombre de transfert du lithium est équivalent.

Variation de la quantité de PEGMA avec $x = 0,231$

Afin de comparer l'évolution importante observée en spectroscopie RMN avec $x = 0,231$ par rapport à la quantité de PEGMA, ces compositions ont d'abord été comparées entre elles. Pour cela, 30 cycles ont été réalisés à régime lent ($3,2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) (Figure III- 59). Il faut noter que, pour pouvoir comparer les piles entre elles, celles-ci ont été réalisées le même jour, avec le même lot de LiCoO_2 . Comme on peut le voir, la cyclabilité est très mauvaise pour tous les échantillons, ce qui est dans ce cas probablement lié à la qualité de l'électrode positive utilisée. Les capacités initiales et la perte de capacité peuvent cependant être comparées entre elles. Les meilleurs résultats sont obtenus avec l'électrolyte contenant la quantité la plus importante de PEGMA (85PEGMA-15BEMA), ce qui est cohérent avec les mesures de diffusion. Par conséquent, cette proportion de PEGMA a été comparée avec deux concentrations en sel différentes.

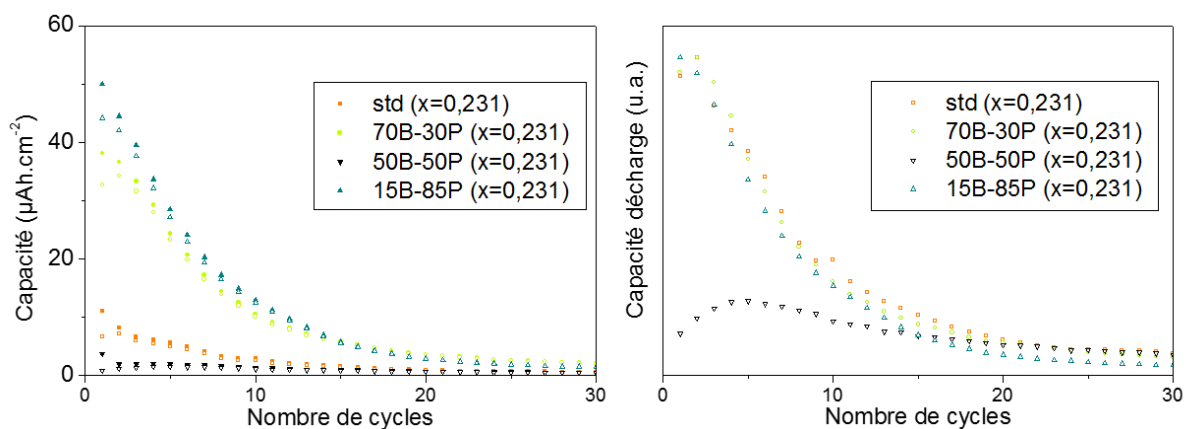


Figure III- 59 : Evolution de la capacité absolue (gauche) et normalisée (droite) à $3,2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 25°C en fonction de la quantité de PEGMA.

Comparaison des électrolytes contenant du PEGMA pour deux concentrations en sel

Pour les deux concentrations en LiTFSI testées par spectroscopie RMN, les électrolytes contenant 25,5 % de PEGMA en masse (composition 15B-85P) présentent les nombres de transfert de lithium les plus élevés, autour de 0,007-0,008. Ces compositions d'électrolyte ont donc été testées en piles bouton avec les empilements LiCoO₂/Li et comparées avec les électrolytes UV standards (contenant 30 % de BEMA). Les capacités absolues et normalisées sont présentées sur la Figure III- 60 pour différentes densités de courant.

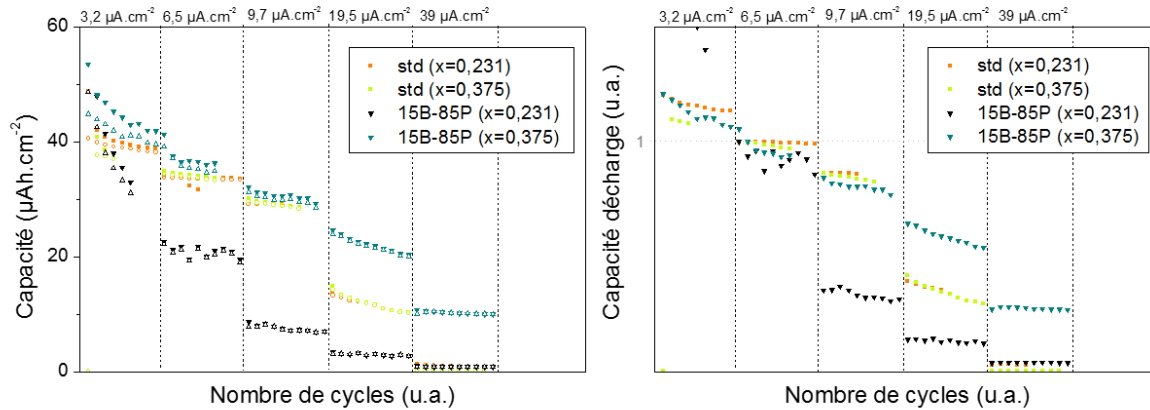


Figure III- 60 : Evolution de la capacité absolue (gauche) et normalisée (à 6,5 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) (droite) en fonction de la densité de courant à 25°C avec et sans PEGMA dans l'électrolyte.

Pour $x = 0,231$, l'électrolyte contenant le PEGMA n'a pas donné de meilleurs résultats que l'électrolyte UV standard, car la capacité chute très rapidement. Ce résultat n'est pas cohérent avec les résultats de spectroscopie RMN présentés dans les parties précédentes. D'autre part, une dégradation du PEGMA lors du cyclage semble peu probable puisque l'échantillon plus concentré en sel présente de bonnes performances. Ces mauvaises performances n'ont donc pas pu être expliquées et d'un point de vue du fonctionnement de l'électrolyte.

Pour $x = 0,375$, le cyclage à faible régime est comparable entre les deux échantillons avec ou sans PEGMA. Au-dessus de 9,7 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, l'accumulateur dont l'électrolyte contient le PEGMA présente la meilleure tenue en régime. En effet, les courbes de cyclage galvanostatique sont montrées Figure III- 61 pour l'électrolyte UV standard et la composition optimisée (15B-85P, $x = 0,375$). Les courbes de cyclage avec ces électrolytes sont polarisées, mais l'ajout du PEGMA et l'augmentation de la concentration permet d'obtenir une meilleure capacité, notamment à un régime soutenu (19,5 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), qui correspond à C/3. Ce régime est assez élevé pour le cyclage d'électrolytes solides à température ambiante. En effet, ces électrolytes sont souvent cyclés à des régimes très faibles (C/20) et à température plus élevée.

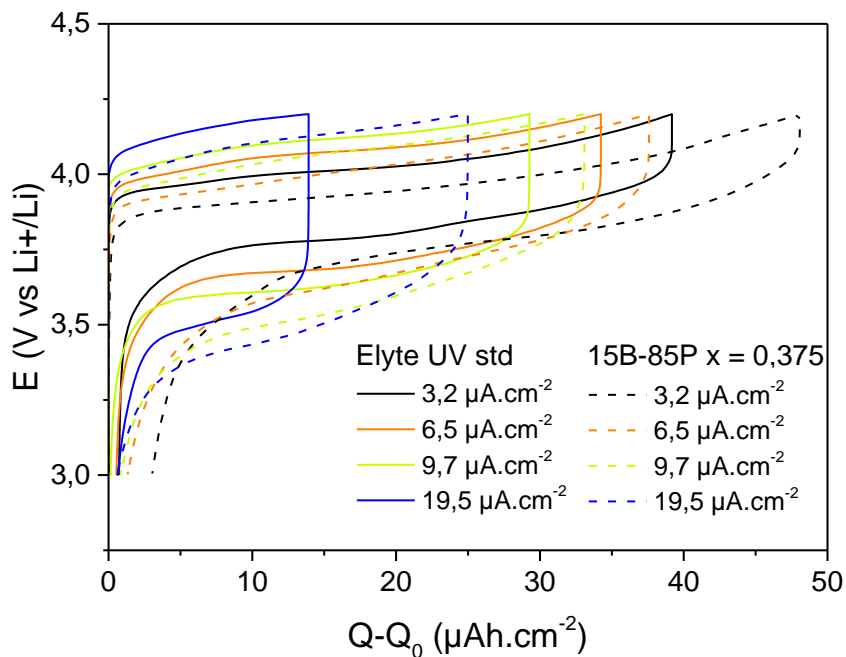


Figure III- 61 : Courbes de cyclage de l'empilement LiCoO₂/Electrolyte UV standard/Li avec et sans PEGMA, à différents régimes, à 25°.

III-3.e) Réalisation d'un empilement de micro-accumulateur tout solide

La réalisation d'un prototype de micro-accumulateur tout solide permet de valider l'utilisation de ce type d'électrolytes pour ces applications et de s'affranchir des problèmes de contact en face arrière rencontrés avec le montage en pile bouton.

Protocole

L'empilement de micro-accumulateur est réalisé par dépôts successifs des différents matériaux actifs sur un wafer de silicium 8" recouvert de couches isolantes (voir Chapitre 1, § II-1.a). Sur ces prototypes, les couches déposées sont les suivantes :

- Collecteurs de courant : titane (couche d'accroche)/platine (collecteur), 400 nm, par PVD
- Electrode positive : LiCoO₂, e= 0,75 ± 0,3 µm et S = 1 cm², par PVD, recuit à 600°C pendant 2h sous air
- Electrolyte : électrolyte UV optimisé (85P-15B x=0,375), 9,6 ± 1 µm, par spin coating (3000 rpm, 30s) sans masquage
- Electrode négative : lithium métal, 2 µm, par évaporation thermique sous vide.

L'électrolyte est déposé par spin coating à l'air avant l'insolation UV, il est ensuite mis en pompage dans une chambre de dépôt sous vide poussé (< 10⁻⁶ mBar) pendant une nuit. Les autres dépôts sont réalisés en atmosphère contrôlée, dans des bâtis de dépôt sous vide. La couche d'électrolyte, qui est déposée sans masquage, doit être localement ouverte afin de reprendre le contact électrique sur le

collecteur positif, alors que l'autre contact est repris directement sur le lithium. Des images de deux plaques obtenues sont montrées Figure III- 62.

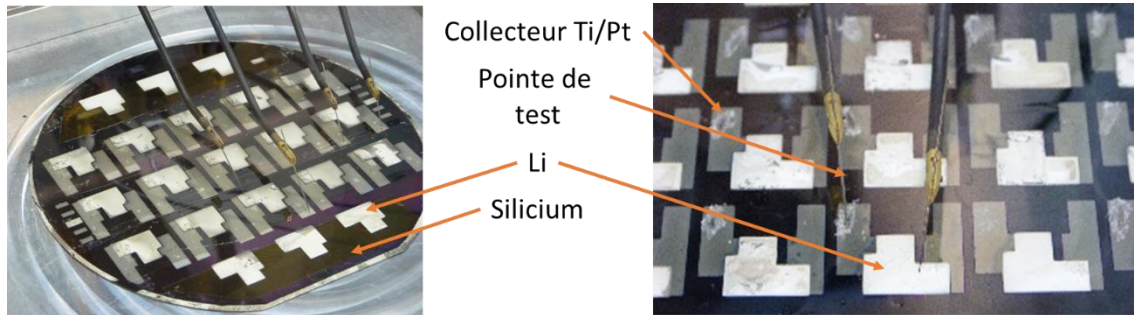


Figure III- 62 : Images de deux plaques de silicium sur lesquelles sont déposés plusieurs micro-accumulateurs.

L'aspect blanc du lithium est dû à sa rugosité lorsqu'il est déposé par évaporation. Malgré quelques inhomogénéités, il est possible de noter la bonne qualité (en termes de planéité et d'homogénéité) du dépôt de l'électrolyte, car le lithium qui le recouvre est uniforme.

La spectroscopie d'impédance et les cyclages galvanostatiques ont été réalisés sur plusieurs modules.

La mesure de résistance HF a été effectuée à température ambiante dans la boîte à gants. Sur une plaque, la fluctuation de la valeur sur 10 mesures est de 9,9 %. Elle peut donc être considérée comme reproductible. Cependant, la résistance attendue au vue de la conductivité et l'épaisseur de l'électrolyte est de $3,7 \Omega$, alors que la résistance moyenne mesurée est de $12,5 \Omega$. Par conséquent, la résistance de contact n'est pas négligeable, probablement à cause du mauvais contact entre les pointes de test et les collecteurs de courant ou le lithium.

De plus, les cyclages galvanostatiques réalisés présentent beaucoup de bruit, probablement à cause des vibrations environnantes. D'après la géométrie du LiCoO_2 , la capacité théorique de ces micro-accumulateurs est de $48 \mu\text{Ah}$. Or, la capacité de charge maximale atteinte sur un module a été de $22,7 \mu\text{Ah}$, soit 47 % de la valeur théorique.

Pour l'instant, le principal problème de ces géométries semble être la reprise de contact. Par conséquent, les actions possibles pour la suite de l'étude sont avant tout de déposer l'électrolyte avec un masque/spacer afin de ne pas avoir besoin de dégager la reprise de contact manuellement.

III-3.f) Conclusion sur la diminution des points de réticulation

En conclusion, l'électrolyte contenant une proportion plus importante en PEGMA et en sel de lithium ($85\text{P}-15\text{B } x=0,375$) permet de réaliser un cyclage avec la meilleure cyclabilité obtenue jusqu'à présent, notamment à régime plus élevé. Ceci permet de dire que la stratégie consistant à diminuer les points de réticulation est efficace pour améliorer les performances.

Au vu de la spectroscopie RMN et des performances de cyclage, des conclusions générales peuvent être tirées :

- La diffusion des ions Li^+ par la matrice organique, qui dépend du mouvement des chaînes, est plus sensible à la viscosité (concentration en sel) qu'à la densité de réticulation. En effet, si la viscosité est trop forte, elle semble devenir le phénomène limitant. Par conséquent, la concentration plus faible permet d'avoir la diffusion plus rapide.
- Les résultats en cyclage montrent l'effet contraire, soit que la concentration plus élevée est plus favorable à un meilleur cyclage. Ceci met en évidence l'importance du mécanisme de transport, qui sont plus favorables avec la concentration plus élevée.

Au vu de tous ces résultats d'amélioration des performances, l'électrolyte à base de BEMA, PEGMA et de $\text{Pyr}_{13}\text{TFSI}$ a été optimisé. Cet électrolyte a donc été testé dans des empilements de micro-accumulateurs sur un wafer silicium, ce qui a permis de réaliser des premiers prototypes de micro-accumulateurs.

III-4. Perspectives d'amélioration : remplacement du solvant $\text{Pyr}_{13}\text{TFSI}$

Cette partie présente les perspectives qui ont commencé à être étudiées au laboratoire pour la réalisation de micro-accumulateurs contenant un électrolyte UV gélifié.

La dernière stratégie adoptée a été celle de changer de solvant pour améliorer les propriétés de cyclage, principalement à fort régime. En premier lieu, l'utilisation du TEGDME comme co-solvant, puis les premiers résultats obtenus avec des électrolytes à base de $\text{Pyr}_{13}\text{FSI}$ et de LiFSI seront présentés. Il faut noter que ces solvants ne permettent pas de répondre aux critères de tenue en température requis, car ils se dégradent avant 260°C et pour cette raison ils n'ont pas été utilisés jusqu'à présent.

III-4.a) Utilisation du TEGDME comme cosolvant

Le tétraéthylène glycol diméthyléther (TEGDME), a été testé comme co-solvant liquide grâce à ses propriétés de solvation des ions Li^+ , sur le même principe que ce qui a été fait avec l'EC.

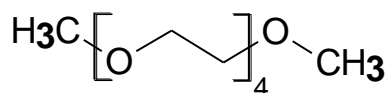


Figure III- 63 : Structure chimique du TEGDME.

Un test préliminaire a été effectué dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire du Professeur C. Gerbaldi de l'école polytechnique de Turin. 18 % en masse de TEGDME ont été ajoutés à la solution binaire, ce qui est équivalent en proportion massique à la composition en EC de $\text{EC}/\text{Li} = 4$. Les compositions comparées (en masse) sont:

- 15 % BEMA : 15 % PEGMA : 70% ($\text{Pyr}_{13}\text{TFSI} + \text{LiTFSI}$, $x = 0,231$)

- 15 % BEMA : 15 % PEGMA : 70% (Pyr₁₃TFSI + LiTFSI, x = 0,375)
- 15 % BEMA : 15 % PEGMA : 52 % (Pyr₁₃TFSI + LiTFSI, x = 0,375) : 18 % TEGDME

La spectroscopie RMN (Figure III- 64) montre que le coefficient de diffusion du lithium est de deux ordres de grandeur plus élevé en présence du TEGDME. Comme le nombre de transfert apparent est aussi 10 fois plus élevé, il est possible de dire le co-solvant n'a pas seulement un effet fluidifiant, mais permet bien de solvater les ions Li⁺.

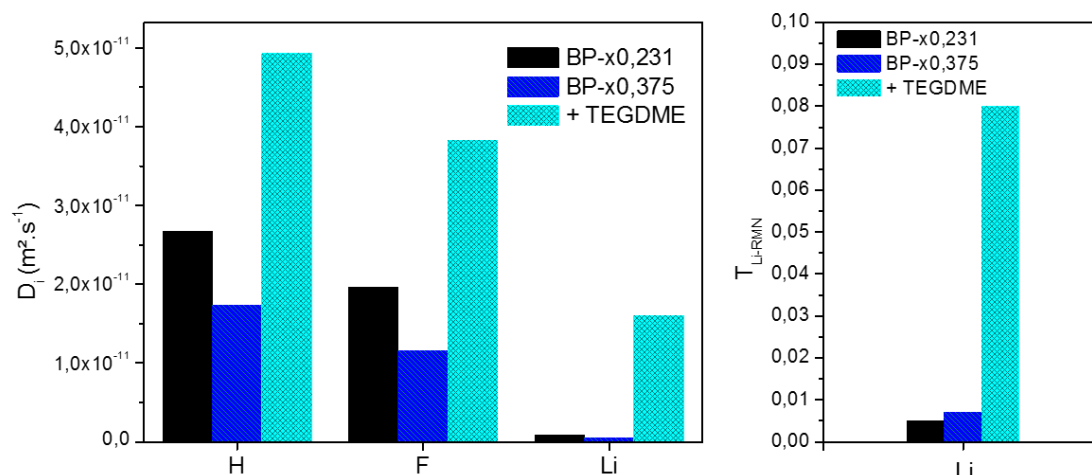


Figure III- 64 : Coefficients de diffusion et nombres de transfert du Li des électrolytes UV avec et sans TEGDME à 60°C.

Les performances électrochimiques de cet électrolyte ont été testées avec différentes électrodes positives (LiCoO₂, LiFePO₄, V₂O₅ et TiOS) face au lithium, mais ne seront pas présentées ici.

L'utilisation de cet électrolyte d'épaisseur 360 μm , dans un empilement V₂O₅/électrolyte UV-TEGDME/Li a par exemple permis d'obtenir une capacité de 103 $\mu Ah \cdot cm^2$, soit 86 % de la capacité théorique de l'électrode avec une densité de courant de 60 $\mu A \cdot cm^{-2}$. D'autre part, en plus de la meilleure diffusion des Li⁺, les spectres d'impédance ont montré que les résistances des SEI sont très faibles par rapport aux valeurs obtenues sans TEGDME.

Ces résultats sont très prometteurs pour la réalisation d'un électrolyte fonctionnant à température ambiante. Les expériences complémentaires n'ont encore pas pu être réalisées à cause de la difficulté à obtenir un TEGDME commercial pur (le nôtre contenant 300 ppm d'eau), mais cette voie va être explorée dans la suite du projet.

III-4.b) Utilisation du Pyr₁₃FSl comme solvant

En plus de l'utilisation d'un co-solvant avec le Pyr₁₃TFSI, le solvant peut être complètement remplacé par un autre liquide ionique, ce qui permettrait notamment de préserver la faible volatilité du solvant tout en diminuant la viscosité. Dans le cadre de la suite de cette étude, le Pyr₁₃TFSI a été remplacé par

le Pyr₁₃FSI. En effet, ce liquide ionique a une viscosité beaucoup plus faible que le Pyr₁₃TFSI (52 cP au lieu de 63 cP), qui, nous avons vu, est un paramètre important dans les propriétés de cyclage. De plus, grâce au diagramme de phase différent de la solution binaire (1-x') Pyr₁₃FSI : x' LiFSI (par rapport à la solution contenant l'anion TFSI⁻), une concentration en sel plus importante peut être introduite sans cristallisation. En effet, dans les électrolytes préparés, nous avons pris x' = 0,5. Enfin, le FSI⁻ devrait aider à former une SEI avec le Li plus stable et moins résistive.

Les résultats de cyclage en accumulateur (pile bouton) avec cet électrolyte sont très prometteurs (Figure III- 66). En effet, la polarisation observée est faible à température ambiante (Figure III- 66), même pour un cyclage à fort régime 65 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, soit 1C. A ce régime, la capacité est supérieure à 40 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$, ce qui est meilleure que la capacité obtenue avec la solution binaire (0,769 Pyr₁₃TFSI : 0,231 LiTFSI) avec cette densité de courant.

A faible régime, ces performances sont comparables à celles obtenues avec un électrolyte solide LiPON utilisé dans les micro-accumulateurs actuels, sachant que l'électrolyte UV est plus épais (18 μm contre 1 μm de LiPON). Une autre voie d'amélioration serait donc de diminuer encore l'épaisseur en optimisant les paramètres de dépôt.

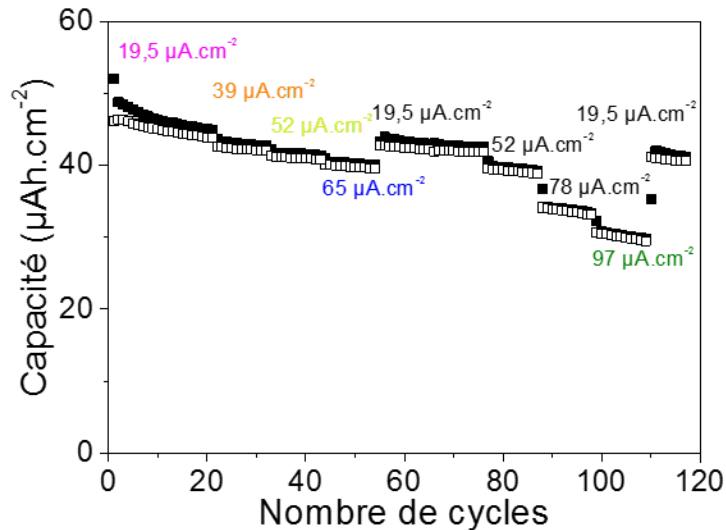


Figure III- 65 : Capacité en fonction du nombre de cycles à différents régimes à 25°C.

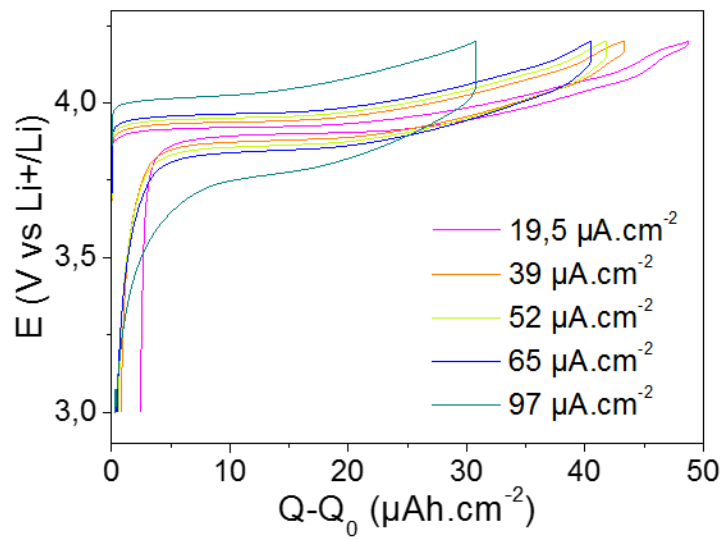


Figure III- 66 : Courbes de cyclage galvanostatique (2^{ème} cycle de chaque régime) à différents régimes à 25°C.

IV- Conclusion du Chapitre 3

Dans ce chapitre, nous avons décrit la synthèse d'un électrolyte solide par photo-réticulation UV d'une matrice polymère organique. Cette technique peut être mise en œuvre facilement à l'échelle industrielle et ne nécessite pas l'ajout de solvants ni de chauffage. Le monomère choisi pour confiner le liquide ionique dans la matrice est un oligomère diméthacrylate contenant une chaîne poly(oxyde d'éthylène), le BEMA. En effet, le taux de conversion de ce monomère en présence du photo-initiateur Darocur® est très élevé. Nous avons déterminé par spectroscopie FTIR que ce taux de conversion est supérieur à 95 %.

La cinétique de réaction du BEMA a ensuite été suivie par photo-calorimétrie *in-situ* avec et sans l'intégration de la solution binaire (choisie dans le chapitre précédent) et en insolant avec plusieurs puissances UV. Les résultats de cette étude montrent, d'une part, que la cinétique de réaction n'est pas impactée par l'ajout de la solution liquide et, d'autre part, que l'avancement de la réaction dépend de l'énergie d'insolation. Par conséquent, en augmentant la puissance, il est possible d'accélérer considérablement la réaction sans modifier le taux de conversion final. Ainsi, cette réaction est prometteuse pour d'éventuelles applications industrielles, car elle peut être achevée en moins de 30 s. Enfin, nous avons suivi la réaction de l'électrolyte par spectroscopie d'impédance *in-situ* pendant l'insolation, grâce aux électrodes interdigitées IDEX®. Cette nouvelle méthode est très intéressante car elle permet d'obtenir les mêmes résultats que la PCA, sans besoin d'autres appareils de mesure qu'un potentiostat.

L'électrolyte obtenu peut être mis en forme avant la réticulation pour obtenir des membranes transparentes, homogènes et flexibles. La tenue en température de ces matériaux augmente avec la quantité de solution binaire introduite, ce qui montre que la solution binaire a une influence sur le mécanisme de dégradation thermique. De plus, la phase liquide a un effet plastifiant sur la matrice polymère. Cet effet est favorable pour les électrolytes car il permet d'abaisser la température de transition vitreuse de la matrice. Cependant, l'augmentation de la proportion de cette phase liquide diminue considérablement le module d'élasticité de la membrane. Nous avons donc choisi un compromis, de composition « standard », qui contient finalement 70 % de solution binaire dans le mélange. Cette composition a une température de dégradation supérieure à 300°C et un module d'Young de 3,8 MPa, ce qui est compatible avec les applications visées.

Avec une conductivité ionique de $0,485 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ et une stabilité anodique supérieure à 4,2 V vs Li⁺/Li, l'utilisation de ce matériau comme électrolyte peut être envisagée. Cependant, plusieurs phénomènes limitant les performances dans un accumulateur ont été observés :

- La diffusion du lithium est fortement ralentie lorsque le monomère BEMA est ajouté à la solution binaire et encore davantage après insolation UV.
- Les résistances aux interfaces sont très importantes, ce qui limite le transfert de charge.
- La résistance de contact n'est pas reproductible. Ceci a été attribué à des problèmes de contact aux interfaces électrodes/électrolyte et à la présence d'une couche isolante de TiO_2 en face arrière du substrat titane de l'électrode positive de LiCoO_2 , utilisée dans les accumulateurs.

Grâce à ce diagnostic, des voies d'amélioration ont été explorées dans la dernière partie de ce chapitre. Dans un premier temps, la variation de la quantité de sel LiTFSI a montré que les ions Li^+ sont présents sous deux formes dans l'électrolyte. La configuration la plus favorable semble être la forme solvatée par les chaînes PEO de la matrice. Puisque la matrice est entièrement réticulée, le transport du Li^+ est très limité. Lorsque sa concentration est assez élevée, nous avons vu que le nombre de transfert apparent augmente. Ces résultats suggèrent qu'une partie du lithium est complexé par les anions en solution et se déplace plus rapidement, à travers la phase liquide. L'augmentation de la concentration permet aussi d'améliorer les interfaces et les performances de cyclage.

Afin de diminuer les interactions PEO/ Li^+ mises en évidence et pour augmenter cette portion de Li^+ dans la phase liquide, nous avons ensuite utilisé le carbonate d'éthylène comme co-solvant. Cependant, les analyses couplées de spectroscopie RMN et Raman ont montré que cette espèce n'a pas permis de dissocier la solvation du lithium par la matrice.

Des résultats plus prometteurs ont été obtenus avec l'ajout d'un copolymère monofonctionnel. Ceci a permis de diminuer les points de réticulation du polymère et donc de faciliter le transport du lithium solvaté par celui-ci. Par conséquent, la quantité de BEMA introduite a été diminuée de 30 % à 4,5 % en masse dans la solution précurseur. La membrane optimisée présente une température de dégradation supérieure à 260°C et un module d'élasticité (0,52 MPa) compatible avec l'application visée. Ainsi, la membrane a pu être intégrée dans un micro-accumulateur, qui a été déposé sur silicium avec les méthodes de PVD. Les accumulateurs testés en piles boutons montrent que la membrane finale permet une meilleure tenue en cyclage que la composition standard. En effet, à $19,5 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, la capacité extraite est de 50 % supérieure à celle obtenue avec une matrice de BEMA.

Finalement, les meilleurs résultats ont été obtenus en remplaçant le solvant $\text{Pyr}_{13}\text{TFSI}$ par le $\text{Pyr}_{13}\text{FSI}$. En effet, ces électrolytes ont donné d'excellents résultats de cyclage, comparables à l'électrolyte LiPON utilisé dans les micro-accumulateurs. Cette solution est donc une perspective intéressante pour la suite de ce projet.

Conclusion Générale

Alors que la technologie de micro-accumulateurs est en voie d'industrialisation, de nouvelles voies de dépôt sont d'ores et déjà explorées pour développer des dispositifs de nouvelle génération, offrant des densités d'énergie plus élevées. Lors de ce travail de thèse, la synthèse d'un nouvel électrolyte solide, déposé par voie « humide », qui puisse être compatible avec des substrats texturés, a été développée. Alors que de tels électrolytes solides sont déjà développés dans le domaine des accumulateurs au lithium conventionnels, il n'existe, à ce jour, pas de travaux visant à les utiliser dans les micro-accumulateurs. L'intégration dans ces dispositifs nécessite des critères spécifiques de tenue en température, tenue sous vide, compatibilité avec la morphologie des électrodes déposées par PVD, etc.

Lors de ce travail, nous nous sommes orientés vers la synthèse d'un électrolyte gélifié contenant un liquide ionique emprisonné dans une matrice solide.

A cause de leur nature atypique, cette étude a nécessité une étape préliminaire présentée dans le premier chapitre, au cours de laquelle des méthodes d'analyse du transport des ions ont été mises en place. En effet, nous avons démontré dans ce chapitre que la mesure de la conductivité avec des électrodes planes, ainsi que les méthodes électrochimiques de mesure du nombre de transfert du lithium, ne sont pas adaptées à ces matériaux. Par conséquent, nous avons mis en œuvre de nouvelles cellules interdigitées pour mesurer la conductivité ionique de ces matériaux. Finalement, les électrodes planes interdigitées IDEX® commerciales ont été choisies pour faire les mesures. De plus, nous avons montré que la spectroscopie RMN à gradient de champ pulsé permet d'obtenir les valeurs de nombre de transfert les plus reproductibles pour analyser nos électrolytes.

Le travail s'est ensuite concentré sur les matériaux d'électrolyte proprement dits. Pour cela, nous avons étudié dans un premier temps la phase liquide (mélange binaire liquide ionique/sel de lithium), avant d'étudier deux types de matrices de confinement : une matrice à base de silice synthétisée par voie sol-gel, et une matrice organique photo-réticulable.

L'étude des solutions binaires a permis de tirer des conclusions très intéressantes sur les interactions au sein de la phase liquide et les méthodes d'analyse. En effet, alors que le Pyr₁₃TFSI est un liquide ionique très étudié, nous avons expliqué pour la première fois l'évolution de la diffusion des ions en fonction de la concentration en sel. Ainsi, grâce aux spectroscopies RMN et Raman, nous avons déterminé que le lithium est entièrement complexé par les anions en solution. Le taux de coordination de ces complexes est variable avec la concentration. Par conséquent, la concentration de sel assurant la diffusion de lithium optimale a pu être déterminée. Or, ces mesures ne prennent pas en compte la

présence d'un champ électrique et des interfaces, existants dans un accumulateur. Finalement, les mesures électrochimiques nous ont montré que les solutions binaires les plus favorables au fonctionnement d'un accumulateur ont une concentration plus élevée que la concentration précédemment déterminée par spectroscopie.

Cette solution binaire optimisée a ensuite été introduite dans le premier type de matrice à base de silice. Ce matériau est encore très peu utilisé dans les accumulateurs, mais sa synthèse par sol-gel non hydrolytique présente l'avantage de pouvoir être réalisée en présence de la solution binaire, facilitant la mise en forme de la couche mince. Suite à l'optimisation des paramètres du procédé, des couches minces ont été déposées directement sur l'électrode par dip-coating. Cependant, des problèmes de rendement de la condensation et, surtout, de séchage des sous-produits, se sont avérés être des facteurs limitants pour les propriétés mécaniques de la membrane. Par conséquent, les tests électrochimiques ont été difficiles à obtenir avec ce matériau. Néanmoins, des premiers tests de cyclage dans un accumulateur ont montré qu'ils sont prometteurs, à condition d'en améliorer les propriétés mécaniques. Cette étude a donc permis de poser les bases de la synthèse, du dépôt et de la caractérisation d'un électrolyte à base de liquide ionique. Afin d'améliorer les problèmes liés à la formation de fissures, il est possible de modifier la nature des précurseurs polymérisables ou de changer complètement la nature de la matrice solide.

Dans le deuxième chapitre, nous nous sommes donc focalisés sur un deuxième type d'électrolyte solide par polymérisation d'un monomère organique di-fonctionnel photo-réticulable, le BEMA. Comme pour la silice, la synthèse est réalisée en une étape directement en présence de la solution binaire et sans ajout d'un autre solvant volatil. Cette voie de synthèse permet d'obtenir des membranes homogènes non fissurées avec des propriétés thermomécaniques répondant aux critères recherchés. La composition présentant les meilleures caractéristiques est ensuite testée électrochimiquement. Cet électrolyte UV standard présente de très bonnes propriétés de conduction ionique ($\sigma = 0,485 \text{ mS.cm}^{-1}$), qui semblent peu impactées par la présence de la matrice de confinement.

Cependant, l'intégration dans un empilement d'accumulateur $\text{LiCoO}_2(\text{PVD})/\text{Li}$ a mis en évidence que le cyclage avec cet électrolyte est polarisé. Les analyses spectroscopiques (impédance, RMN et Raman) ont en effet mis en lumière des limitations principalement liées, d'une part, aux interfaces très résistives et d'autre part à la diffusion très lente du lithium dans l'électrolyte. L'ion Li^+ , précédemment complexé par les anions, est effectivement entièrement solvato par la matrice solide dans ces matériaux. Par conséquent, sa mobilité est fortement réduite car le réseau solide, complètement réticulé, a un mouvement de translation très limité.

Grâce à cette analyse, la composition du mélange a été modifiée en faisant varier la concentration en sel, en ajoutant un co-solvant dissociant et en diminuant les points de réticulation à l'aide d'un copolymère monofonctionnel, le PEGMA. Finalement, les meilleures performances ont été obtenues en augmentant la concentration en sel de lithium et en diminuant au maximum les points de réticulation pour garder une tenue mécanique suffisante. Cet électrolyte optimisé a permis d'obtenir des courbes de cyclage moins polarisées et l'accumulateur intégrant cet électrolyte présente une meilleure tenue en régime qu'avec l'électrolyte UV standard. Compte tenu des bons résultats obtenus, cette composition a été déposée, avec succès, dans un empilement de micro-accumulateur sur un wafer de silicium, mais le cyclage n'a pas pu être réalisé à cause de problèmes de mauvais contact électrique.

En conclusion, l'électrolyte développé est très prometteur pour l'application visée car il répond aux principaux critères définis. En effet, nous avons obtenu une membrane autoportée, déposée avec un procédé en une étape, rapide, ayant une tenue en température supérieure à 260°C, une conductivité ionique de 0,26 mS.cm⁻¹ et qui est compatible avec les électrodes des micro-accumulateurs. Par conséquent, l'optimisation du procédé de dépôt sur des substrats texturés peut maintenant être envisageable. Cependant, la tenue en puissance des empilements contenant ces électrolytes peut encore être améliorée et les tests de cyclabilité sont encore à réaliser pour pouvoir les intégrer dans les micro-accumulateurs de nouvelle génération.

Lors de ce projet doctoral, nous nous sommes focalisés sur la réalisation d'une membrane répondant aux critères préconisés, notamment d'un point de vue de la mise en forme et de la tenue thermique. Afin d'améliorer les performances électrochimiques, des premiers travaux ont été réalisés en remplaçant le solvant Pyr₁₃TFSI par d'autres liquides moins visqueux et plus dissociants, même si leur tenue en température est inférieure à 260°C. En premier lieu, le tétraéthylène glycol diméthyléther, qui a une structure proche de la matrice solide, a été ajouté comme co-solvant, et a permis d'augmenter la diffusion des ions Li⁺ de deux ordres de grandeur. De plus, les interfaces avec les électrodes semblent aussi améliorées. Un autre électrolyte très prometteur contient une solution binaire composée des anions FSI⁻ à la place des TFSI⁻, qui rend la phase liquide moins visqueuse. Les premiers tests en accumulateur ont montré que ce dernier électrolyte permet d'obtenir d'excellentes performances en cyclage, avec de forts régimes supérieurs à 1C à température ambiante, ce qui est comparable à l'électrolyte solide LiPON. En effet, avec ce solvant aussi, la dissociation ionique et les interfaces avec les électrodes sont nettement améliorées.

Grâce à ces résultats très prometteurs, l'intégration de ces électrolytes sur des électrodes texturées est la prochaine étape technologique à franchir pour réaliser de nouveaux micro-accumulateurs au lithium en 3D.

Références

1. Porthault, H. Étude de nouvelles voies de dépôt du matériau d'électrode positive LiCoO₂ pour la réalisation de micro-accumulateurs 3D à haute capacité surfacique. (Université Paris-Sud, 2011).
2. Ozawa, K. *Lithium Ion Rechargeable Batteries*. Wiley-VCH (2009).
3. Winter, M. & Brodd, R. J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? *Chem. Rev.* **104**, 4245–4269 (2004).
4. Catonné, J.-C. Grandeurs caractéristiques d'électrochimie appliquée. *Tech. l'ingénieur* (1991).
5. Besenhard, J. O. & Fritz, H. P. Cathodic reduction of graphite in organic solutions of alkali and NR₄⁺ salts. *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **53**, 329–333 (1974).
6. Besenhard, J. O. & Eichinger, G. High Energy Density Lithium Cells - Part I. Electrolytes And Anodes. *J. Electroanal. Chem.* **68**, 1–18 (1976).
7. Eichinger, G. & Besenhard, J. O. High Energy Density Lithium Cells - Part II. Cathodes and Complete Cells. *J. Electroanal. Chem.* **72**, 1–31 (1976).
8. Yoshino, A., Sanechika, K. & Nakajima, T. Secondary Batteries. (1987).
9. Mizushima, K., Jones, P. C., Wiseman, P. J. & Goodenough, J. B. Li_xCoO₂ (0 < x < 1): A new cathode material for batteries of high energy density. *Mater. Res. Bull.* **15**, 783–789 (1980).
10. Van den Bossche, P., Vergels, F., Van Mierlo, J., Matheys, J. & Van Autenboer, W. SUBAT: An assessment of sustainable battery technology. *J. Power Sources* **162**, 913–919 (2006).
11. Levasseur, A. *et al.* Microbatteries - Microsources d'énergie en couches minces. *Tech. l'ingénieur* (2009).
12. Kanehori, K. Thin film solid electrolyte and its application to secondary lithium cell. *Solid State Ionics* 1445–1448 (1983).
13. Larfaillou, S. Application de la spectroscopie d'impédance électrochimique à la caractérisation et au diagnostic de microbatteries tout solide. (Université Paris-Saclay, 2015).
14. Mattox, D. M. in *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing* 394–408 (Noyes Publications, 1998).
15. Billard, A. & Perry, F. Pulvérisation cathodique magnétron. *Tech. l'ingénieur* (2005).
16. Sivaram, S. *Chemical Vapor Deposition Thermal and Plasma Deposition of Electronic Materials*. (Springer Science+ Business Media, 1995).
17. Ribeiro, J. F., Sousa, R., Sousa, J. A., Pereira, B. M. & Silva, M. F. Rechargeable Lithium Film Batteries – Encapsulation and Protection. *Procedia Eng.* **47**, 676–679 (2012).
18. Pracharová, J. *et al.* LiCoO₂ thin-film cathodes grown by RF sputtering. *J. Power Sources* **108**, 204–212 (2002).
19. Liao, C. & Fung, K. Lithium cobalt oxide cathode film prepared by rf sputtering. *J. Power Sources* **128**, 263–269 (2004).
20. Wang, X. *et al.* Improved cyclic stability of layered lithium cobalt oxide at high potential via cathode electrolyte interphase formed by 4-(trifluoromethyl) benzonitrile. *Electrochim. Acta* **184**, 94–101 (2015).
21. Tarascon, J.-M. & Armand, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* **414**, 359–367 (2001).
22. Winter, M., Novák, P. & Monnier, A. Graphites for Lithium-Ion Cells: The Correlation of the First-Cycle Charge Loss with the Brunauer-Emmett-Teller Surface Area. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 428 (1998).
23. Wu, Y. P., Rahm, E. & Holze, R. Carbon anode materials for lithium ion batteries. *J. Power Sources* **114**, 228–236 (2003).
24. Bresser, D., Paillard, E. & Passerini, S. in *Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage* **1**, 125–211 (Elsevier Ltd., 2015).
25. Patil, A. *et al.* Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries. *Mater. Res. Bull.* **43**, 1913–1942 (2008).
26. Zheng, T., Xue, J. S. & Dahn, J. R. Lithium insertion in hydrogen-containing carbonaceous materials. *Chem. Mater.* **8**, 389–393 (1996).
27. Wang, Z., Selbach, S. M. & Grande, T. Van der Waals density functional study of the energetics of alkali metal intercalation in graphite. *RSC Adv.* **4**, 4069–4079 (2014).

28. Che, G., Lakshmi, B. B., Fisher, E. R. & Martin, C. R. Carbon nanotubule membranes for electrochemical energy storage and production. *Nature* **393**, 346–349 (1998).
29. Frackowiak, E. & Beguin, F. Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbon. *Carbon N. Y.* **40**, 1775–1787 (2002).
30. Eom, J. Y., Kwon, H. S., Liu, J. & Zhou, O. Lithium insertion into purified and etched multi-walled carbon nanotubes synthesized on supported catalysts by thermal CVD. *Carbon N. Y.* **42**, 2589–2596 (2004).
31. Hou, Y., Cheng, Y., Hobson, T. & Liu, J. Design and synthesis of hierarchical MnO₂ nanospheres/carbon nanotubes/conducting polymer ternary composite for high performance electrochemical electrodes. *Nano Lett.* **10**, 2727–2733 (2010).
32. Lee, S. W. *et al.* High-power lithium batteries from functionalized carbon-nanotube electrodes. *Nat. Nanotechnol.* **5**, 531–537 (2010).
33. Ren, J. *et al.* Twisting carbon nanotube fibers for both wire-shaped micro-supercapacitor and micro-battery. *Adv. Mater.* **25**, 1155–1159 (2013).
34. Beidaghi, M. & Wang, C. Micro-supercapacitors based on interdigital electrodes of reduced graphene oxide and carbon nanotube composites with ultrahigh power handling performance. *Adv. Funct. Mater.* **22**, 4501–4510 (2012).
35. Winter, M. & Besenhard, J. O. Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites. *Electrochim. Acta* **45**, 31–50 (1999).
36. Oudenhoven, J. F. M., Baggetto, L. & Notten, P. H. L. All-solid-state lithium-ion microbatteries: A review of various three-dimensional concepts. *Adv. Energy Mater.* **1**, 10–33 (2011).
37. Park, C.-M., Kim, J.-H., Kim, H. & Sohn, H.-J. Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 3115–3141 (2010).
38. Huggins, R. A. Lithium alloy negative electrodes. *J. Power Sources* **81–82**, 13–19 (1999).
39. Besenhard, J. O., Yang, J. & Winter, M. Will advanced lithium-alloy anodes have a chance in lithium-ion batteries? *J. Power Sources* **68**, 87–90 (1997).
40. Besenhard, J. O., Hess, M. & Komenda, P. Dimensionally stable Li-Alloy electrodes for secondary batteries. *Solid State Ionics* **40/41**, 525–529 (1990).
41. Maranchi, J. P., Hepp, A. F., Evans, A. G., Nuhfer, N. T. & Kumta, P. N. Interfacial Properties of the a-Si/Cu:Active-Inactive Thin-Film Anode System for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **153**, A1246–A1253 (2006).
42. Lee, S. J., Lee, H. Y., Baik, H. K. & Lee, S. M. Si-Zr alloy thin-film anodes for microbatteries. *J. Power Sources* **119–121**, 113–116 (2003).
43. Kim, Y. L. *et al.* Electrochemical characteristics of Co-Si alloy and multilayer films as anodes for lithium ion microbatteries. *Electrochim. Acta* **48**, 2593–2597 (2003).
44. Phan, V.-P. Etude et développement de couches minces de type Si_{1-x}Gex pour une utilisation comme électrode négative dans des microbatteries Li-ion. (Université de Bordeaux 1, 2010).
45. Chen, Z., Belharouak, I., Sun, Y. K. & Amine, K. Titanium-based anode materials for safe lithium-ion batteries. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 959–969 (2013).
46. Amatucci, G. G., Badway, F., Du Pasquier, A. & Zheng, T. An Asymmetric Hybrid Nonaqueous Energy Storage Cell. *J. Electrochem. Soc.* **148**, A930–A939 (2001).
47. Kyeremateng, N. A. Self-Organised TiO₂ Nanotubes for 2D or 3D Li-Ion Microbatteries. *ChemElectroChem* **1**, 1442–1466 (2014).
48. Tsai, S.-Y., Fung, K. & Ni, C.-T. Conductivity Enhancement and Thin-Film Processing of Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) Spinel for Li Battery Applications. *ECS Trans.* **68**, 37–43 (2015).
49. Li, H., Balaya, P. & Maier, J. Li-Storage via Heterogeneous Reaction in Selected Binary Metal Fluorides and Oxides. *J. Electrochem. Soc.* **151**, A1878–A1885 (2004).
50. Antolini, E. LiCoO₂: Formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties. *Solid State Ionics* **170**, 159–171 (2004).
51. Choi, K. Y., Kim, K. Do & Yang, J. W. Optimization of the synthesis conditions of LiCoO₂ for lithium secondary battery by ultrasonic spray pyrolysis process. *J. Mater. Process. Technol.* **171**, 118–124 (2006).
52. Ozawa, K. Lithium-ion rechargeable batteries with LiCoO₂ and carbon electrodes: the LiCoO₂/C system. *Solid State Ionics* **69**, 212–221 (1994).
53. Chen, Z. & Dahn, J. R. Methods to obtain excellent capacity retention in LiCoO₂ cycled to 4.5 V.

- Electrochim. Acta* **49**, 1079–1090 (2004).
54. Amatucci, G., Tarascon, J. & Klein, L. CoO₂, The End Member of the Li_xCoO₂ Solid Solution. *J. Electrochem. Soc.* **143**, 1114–1123 (1996).
 55. Rho, Y. H., Kanamura, K. & Umegaki, T. LiCoO₂ and LiMn₂O₄ Thin-Film Electrodes for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **150**, A107–A111 (2003).
 56. Jeon, S. W., Lim, J. K., Lim, S. H. & Lee, S. M. As-deposited LiCoO₂ thin film cathodes prepared by rf magnetron sputtering. *Electrochim. Acta* **51**, 268–273 (2005).
 57. Cho, S.-I. & Yoon, S.-G. Characterization of LiCoO₂ Thin Film Cathodes Deposited by Liquid-Delivery Metallorganic Chemical Vapor Deposition for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **149**, A1584–A1588 (2002).
 58. Yamada, I., Iriyama, Y., Abe, T. & Ogumi, Z. Lithium-ion transfer on a Li_xCoO₂ thin film electrode prepared by pulsed laser deposition-Effect of orientation-. *J. Power Sources* **172**, 933–937 (2007).
 59. Arai, H., Okada, S., Sakurai, Y. & Yamaki, J. Reversibility of LiNiO, cathode. *Solid State Ionics* **95**, 275–282 (1997).
 60. Ohzuku, T., Ueda, A. & Nagayama, M. Electrochemistry and Structural Chemistry of LiNiO₂ (R3M) for 4 Volt Secondary Lithium Cells. *J. Electrochem. Soc.* **140**, 1862–1870 (1993).
 61. Wang, G. X., Zhong, S., Bradhurst, D. H., Dou, S. X. & Liu, H. K. Synthesis and characterization of LiNiO₂ compounds as cathodes for rechargeable lithium batteries. *J. Power Sources* **76**, 141–146 (1998).
 62. Kim, B. H., Kim, J. H., Kwon, I. H. & Song, M. Y. Electrochemical properties of LiNiO₂ cathode material synthesized by the emulsion method. *Ceram. Int.* **33**, 837–841 (2007).
 63. Baggetto, L. *et al.* Degradation mechanisms of lithium-rich nickel manganese cobalt oxide cathode thin films. *RSC Adv.* **4**, 23364 (2014).
 64. Xie, J. *et al.* An amorphous LiCo_{1/3}Mn_{1/3}Ni_{1/3}O₂ thin film deposited on NASICON-type electrolyte for all-solid-state Li-ion batteries. *J. Power Sources* **195**, 5780–5783 (2010).
 65. Ding, J.-J., Sun, Q. & Fu, Z.-W. Layered Li(Ni_{1/4}Mn_{1/2}Co_{1/2})O₂ as Cathode Material for All-Solid-State Thin-Film Rechargeable Lithium-Ion Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **13**, A105 (2010).
 66. Deng, J. *et al.* Electrochemical Properties of LiNi_{0.50}Co_{0.25}Mn_{0.25}O₂ Thin Film Cathodes Prepared by Pulsed Laser Deposition. *Int. J. Electrochem. Sci.* **8**, 1770–1777 (2013).
 67. Gotić, M., Popović, S., Ivanda, M. & Musić, S. Sol-gel synthesis and characterization of V₂O₅ powders. *Mater. Lett.* **57**, 3186–3192 (2003).
 68. Shao, L. *et al.* Sol-gel preparation of V₂O₅ sheets and their lithium storage behaviors studied by electrochemical and in-situ X-ray diffraction techniques. *Ceram. Int.* **40**, 6115–6125 (2014).
 69. Oukassi, S. Développement de micro-sources d'énergie pour l'alimentation de micro-systèmes radio-fréquence. (Université Paris XII, 2008).
 70. Oukassi, S., Salot, R. & Pereira-Ramos, J. P. Elaboration and characterization of crystalline RF-deposited V₂O₅ positive electrode for thin film batteries. *Appl. Surf. Sci.* **256**, 149–155 (2009).
 71. Groult, H., Le Van, K., Mantoux, a., Perrigaud, L. & Doppelt, P. Study of the Li⁺ insertion into V₂O₅ films deposited by CVD onto various substrates. *J. Power Sources* **174**, 312–320 (2007).
 72. Van Ommen, J. R., Yurteri, C. U., Ellis, N. & Kelder, E. M. Scalable gas-phase processes to create nanostructured particles. *Particuology* **8**, 572–577 (2010).
 73. Pistoia, G. *Lithium-Ion Batteries: Advances and Applications*. (2013).
 74. Dillon, S. J. & Sun, K. Microstructural design considerations for Li-ion battery systems. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **16**, 153–162 (2012).
 75. Huang, Y. & Goodenough, J. B. High-Rate LiFePO₄ Lithium Rechargeable Battery Promoted by Electrochemically Active Polymers. *Chem. Mater.* **20**, 7237–7241 (2008).
 76. Funke, K. Ion transport in fast ion conductors — spectra and models. *Solid State Ionics* **94**, 27–33 (1997).
 77. Bunde, A., Funke, K. & Ingram, M. D. Model for Ion Mobility in Glassy Materials. *Solid State Ionics* **86–88**, 1311–1317 (1996).
 78. Cramer, C. & Brückner, S. Structural and Dynamical Aspects of Fast Ion-Conducting Glasses.
 79. Fleutot, B., Pecquenard, B., Martinez, H. & Lévassieur, A. Lithium borophosphate thin film electrolyte as an alternative to LiPON for solder-reflow processed lithium-ion microbatteries. *Solid State Ionics* **249–250**, 49–55 (2013).

80. Bates, J. Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films. *Solid State Ionics* **53–56**, 647–654 (1992).
81. Wang, B. *et al.* Characterization of Thin-Film Rechargeable Lithium Batteries with Lithium Cobalt Oxide Cathodes. *J. Electrochem. Soc.* **143**, 3203–3213 (1996).
82. Yu, X. A Stable Thin-Film Lithium Electrolyte: Lithium Phosphorus Oxynitride. *J. Electrochem. Soc.* **144**, 524–532 (1997).
83. Yoon, Y., Park, C., Kim, J. & Shin, D. Lattice orientation control of lithium cobalt oxide cathode film for all-solid-state thin film batteries. *J. Power Sources* **226**, 186–190 (2013).
84. Lee, S. J., Bae, J. H., Lee, H. W., Baik, H. K. & Lee, S. M. Electrical conductivity in Li-Si-P-O-N oxynitride thin-films. *J. Power Sources* **123**, 61–64 (2003).
85. Saienga, J. & Martin, S. W. The comparative structure, properties, and ionic conductivity of LiI + Li₂S + GeS₂ glasses doped with Ga₂S₃ and La₂S₃. *J. Non. Cryst. Solids* **354**, 1475–1486 (2008).
86. Kim, Y., Saienga, J. & Martin, S. W. Anomalous ionic conductivity increase in Li₂S+GeS₂+GeO₂ glasses. *J. Phys. Chem. B* **110**, 16318–16325 (2006).
87. Thangadurai, V. & Weppner, W. Recent progress in solid oxide and lithium ion conducting electrolytes research. *Ionics (Kiel)*. **12**, 81–92 (2006).
88. Stramare, S., Thangadurai, V. & Weppner, W. Lithium Lanthanum Titanates: A Review. *Chem. Mater.* **15**, 3974–3990 (2003).
89. Knauth, P. Inorganic solid Li ion conductors: An overview. *Solid State Ionics* **180**, 911–916 (2009).
90. Takada, K. Progress and prospective of solid-state lithium batteries. *Acta Mater.* **61**, 759–770 (2013).
91. Inaguma, Y. *et al.* High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate. *Solid State Commun.* **86**, 689–693 (1993).
92. Robertson, A. D., West, A. R. & Ritchie, A. G. Review of crystalline lithium-ion conductors suitable for high temperature battery applications. *Solid State Ionics* **104**, 1–11 (1997).
93. Kanno, R., Hata, T., Kawamoto, Y. & Irie, M. Synthesis of a new lithium ionic conductor, thio-LISICON-lithium germanium sulfide system. *Solid State Ionics* **130**, 97–104 (2000).
94. Murayama, M. *et al.* Synthesis of New Lithium Ionic Conductor Thio-LISICON—Lithium Silicon Sulfides System. *J. Solid State Chem.* **168**, 140–148 (2002).
95. Christian, D. STMico : capture d'énergie perpétuelle pour capteurs. *Generation NT* (2011). Available at: <http://www.generation-nt.com/stmicroelectronics-teh-capture-energie-capteurs-actualite-1176931.html>.
96. Levasseur, A. & Sablier, B. Microbatteries : Microsources d'énergie en couches minces. *Tech. l'ingénieur* **d3342**, (2009).
97. Brown, A. Wearable technology. *Super Skinny Batteries* (2015). Available at: <https://www.wearable-technologies.com/2015/07/super-skinny-batteries/>.
98. Bae, J. *et al.* Fiber supercapacitors made of nanowire-fiber hybrid structures for wearable/flexible energy storage. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 1683–1687 (2011).
99. Ferrari, S. *et al.* Latest advances in the manufacturing of 3D rechargeable lithium microbatteries. *J. Power Sources* **286**, 25–46 (2015).
100. Wang, Y. *et al.* Lithium and lithium ion batteries for applications in microelectronic devices: A review. *J. Power Sources* **286**, 330–345 (2015).
101. Nathan, M. *et al.* Three-dimensional thin-film Li-ion microbatteries for autonomous MEMS. *J. Microelectromechanical Syst.* **14**, 879–885 (2005).
102. Golodnitsky, D. *et al.* Advanced materials for the 3D microbattery. *J. Power Sources* **153**, 281–287 (2006).
103. Golodnitsky, D. *et al.* Progress in three-dimensional (3D) Li-ion microbatteries. *Solid State Ionics* **177**, 2811–2819 (2006).
104. Mazor, H., Golodnitsky, D., Burstein, L., Gladkich, A. & Peled, E. Electrophoretic deposition of lithium iron phosphate cathode for thin-film 3D-microbatteries. *J. Power Sources* **198**, 264–272 (2012).
105. Baggetto, L., Niessen, R. A. H., Roozehoom, F. & Notten, P. H. L. High energy density all-solid-state batteries: A challenging concept towards 3D integration. *Adv. Funct. Mater.* **18**, 1057–1066 (2008).
106. H. C. M. Knoop, M. E. Donders, L. Baggetto, M. C. M. van de Sanden, P. H. L. Notten, and W. M. M. K. Atomic Layer Deposition for All-Solid-State 3D-Integrated Batteries. *ECS Trans.* **25**, 333–344 (2009).

107. Min, H. S. *et al.* Fabrication and properties of a carbon/polypyrrole three-dimensional microbattery. *J. Power Sources* **178**, 795–800 (2008).
108. Oltean, G., Nyholm, L. & Edström, K. Galvanostatic electrodeposition of aluminium nano-rods for Li-ion three-dimensional micro-battery current collectors. *Electrochim. Acta* **56**, 3203–3208 (2011).
109. Cheah, S. K. *et al.* Self-Supported three-dimensional nanoelectrodes for microbattery applications. *Nano Lett.* **9**, 3230–3233 (2009).
110. Lamberti, A. *et al.* As-grown vertically aligned amorphous TiO₂ nanotube arrays as high-rate Li-based micro-battery anodes with improved long-term performance. *Electrochim. Acta* **151**, 222–229 (2015).
111. Lamberti, A. *et al.* Vertically aligned TiO₂ nanotube array for high rate Li-based micro-battery anodes with improved durability. *Electrochim. Acta* **102**, 233–239 (2013).
112. Xia, H. *et al.* Facile synthesis of chain-like LiCoO₂ nanowire arrays as three-dimensional cathode for microbatteries. *NPG Asia Mater.* **6**, e126 (2014).
113. Xia, H. *et al.* Self-standing porous LiMn₂O₄ nanowall arrays as promising cathodes for advanced 3D microbatteries and flexible lithium-ion batteries. *Nano Energy* **22**, 475–482 (2016).
114. Lethien, C. *et al.* Micro-patterning of LiPON and lithium iron phosphate material deposited onto silicon nanopillars array for lithium ion solid state 3D micro-battery. *Microelectron. Eng.* **88**, 3172–3177 (2011).
115. Pikul, J. H., Gang Zhang, H., Cho, J., Braun, P. V & King, W. P. High-power lithium ion microbatteries from interdigitated three-dimensional bicontinuous nanoporous electrodes. *Nat. Commun.* **4**, 1732 (2013).
116. Rolison, D. R. *et al.* Multifunctional 3D nanoarchitectures for energy storage and conversion. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 226–252 (2009).
117. Sun, K. *et al.* 3D printing of interdigitated Li-ion microbattery architectures. *Adv. Mater.* **25**, 4539–4543 (2013).
118. Yang, H., Zhuang, G. V. & Ross, P. N. J. Thermal stability of LiPF₆ salt and Li-ion battery electrolytes containing LiPF₆. *J. Power Sources* **161**, 573–579 (2006).
119. Campion, C. L., Li, W. & Lucht, B. L. Thermal Decomposition of LiPF₆-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **152**, A2327–A2334 (2005).
120. Lux, S. F. *et al.* LiTFSI Stability in Water and Its Possible Use in Aqueous Lithium-Ion Batteries: pH Dependency, Electrochemical Window and Temperature Stability. *J. Electrochem. Soc.* **160**, A1694–A1700 (2013).
121. Gnanaraj, J. S., Levi, M. D., Gofer, Y., Aurbach, D. & Schmidt, M. LiPF(CF₂CF₃)₃ : A Salt for Rechargeable Lithium Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **150**, A445–A454 (2003).
122. Larush-Asraf, L., Biton, M., Teller, H., Zinigrad, E. & Aurbach, D. On the electrochemical and thermal behavior of lithium bis(oxalato)borate (LiBOB) solutions. *J. Power Sources* **174**, 400–407 (2007).
123. Kalhoff, J., Gebresilassie Eshetu, G., Bresser, D. & Passerini, S. Safer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries : State of the Art and Perspectives. *ChemSusChem* 2154–2175 (2015).
124. Xu, K., Zhang, S. S., Lee, U., Allen, J. L. & Jow, T. R. LiBOB: Is it an alternative salt for lithium ion chemistry? *J. Power Sources* **146**, 79–85 (2005).
125. Wang, S., Qiu, W., Li, T., Yu, B. & Zhao, H. Properties of Lithium bis(oxalato)borate (LiBOB) as a Lithium Salt and cycle performance in LiMn₂O₄ Half Cell. *Int. J. Electrochem. Sci.* **1**, 250–257 (2006).
126. Xu, K., Zhang, S. & Jow, R. Electrochemical impedance study of graphite/electrolyte interface formed in LiBOB/PC electrolyte. *J. Power Sources* **143**, 197–202 (2005).
127. Täubert, C., Fleischhammer, M., Wohlfahrt-Mehrens, M., Wietelmann, U. & Buhrmester, T. LiBOB as Electrolyte Salt or Additive for Lithium-Ion Batteries Based on LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂/Graphite. *J. Electrochem. Soc.* **157**, A721–A728 (2010).
128. Jiang, J. & Dahn, J. R. Effects of solvents and salts on the thermal stability of LiC₆. *Electrochim. Acta* **49**, 4599–4604 (2004).
129. Younesi, R., Veith, G. M., Johansson, P., Edstrom, K. & Vegge, T. Lithium salts for advanced lithium batteries: Li-metal, Li-O₂, and Li-S. *Energy Environ. Sci.* **8**, 1905–1922 (2015).
130. Abouimrane, A., Ding, J. & Davidson, I. J. Liquid electrolyte based on lithium bis-fluorosulfonyl imide salt: Aluminum corrosion studies and lithium ion battery investigations. *J. Power Sources* **189**, 693–696 (2009).
131. Guyomard, D. & Tarascon, J.-M. Rocking-chair or lithium-ion rechargeable lithium batteries. *Adv. Mater.* **6**, 408–412 (1994).
132. McMillan, R., Slegel, H., Shu, Z. & Wang, W. Fluoroethylene carbonate electrolyte and its use in lithium

- ion batteries with graphite anodes. *J. Power Sources* **81–82**, 20–26 (1999).
133. Etacheri, V. *et al.* Effect of fluoroethylene carbonate (FEC) on the performance and surface chemistry of Si-nanowire li-ion battery anodes. *Langmuir* **28**, 965–976 (2012).
 134. Nanbu, N. *et al.* Use of Fluoroethylene Carbonate as Solvent for Electric Double-Layer Capacitors. *Electrochem. commun.* **8**, 607–610 (2007).
 135. Tan, S., Ji, Y. J., Zhang, Z. R. & Yang, Y. Recent progress in research on high-voltage electrolytes for lithium-ion batteries. *ChemPhysChem* **15**, 1956–1969 (2014).
 136. Galiński, M., Lewandowski, A. & Stepniak, I. Ionic liquids as electrolytes. *Electrochim. Acta* **51**, 5567–5580 (2006).
 137. Lewandowski, A. & Świdorska-Mocek, A. Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries-An overview of electrochemical studies. *J. Power Sources* **194**, 601–609 (2009).
 138. Passerini, S. in *Secondary batteries* 85–91 (2009).
 139. Amereller, M. *et al.* Electrolytes for lithium and lithium ion batteries : From synthesis of novel lithium borates and ionic liquids to development of novel measurement methods. *Prog. Solid State Chem.* **42**, 39–56 (2014).
 140. Diaw, M., Chagnes, A., Carré, B., Willmann, P. & Lemordant, D. Mixed ionic liquid as electrolyte for lithium batteries. *J. Power Sources* **146**, 682–684 (2005).
 141. Armand, M., Endres, F., MacFarlane, D. R., Ohno, H. & Scrosati, B. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nat. Mater.* **8**, 621–629 (2009).
 142. Oliveira, M. V. S. *et al.* (Eco)toxicity and biodegradability of protic ionic liquids. *Chemosphere* **147**, 460–466 (2016).
 143. Mai, N. L., Ahn, K. & Koo, Y. M. Methods for recovery of ionic liquids-A review. *Process Biochem.* **49**, 872–881 (2014).
 144. Ferrari, S. *et al.* Lithium ion conducting PVDF-HFP composite gel electrolytes based on N-methoxyethyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)-imide ionic liquid. *J. Power Sources* **195**, 559–566 (2010).
 145. Sakaebe, H., Matsumoto, H., Tsudzuki, S. & Tatsumi, K. Thermal Stability of Room Temperature Ionic Liquids (RTILs) with Asymmetric Cations in Li Battery System. *Electrochem. Soc.* **697**, 2013 (2007).
 146. Zhang, H. *et al.* New ionic liquids based on a super-delocalized perfluorinated sulfonimide anion: physical and electrochemical properties. *Electrochim. Acta* **207**, 66–75 (2016).
 147. Zhang, S., Sun, N., He, X., Lu, X. & Zhang, X. Physical properties of ionic liquids: Database and evaluation. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **35**, 1475–1517 (2006).
 148. Nakahara, M. & Ibuki, K. Is the Walden product useful? *J. Phys. Chem.* **90**, 3026–3030 (1986).
 149. Osada, I., de Vries, H., Scrosati, B. & Passerini, S. Ionic-Liquid-Based Polymer Electrolytes for Battery Applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 500–513 (2016).
 150. Sakaebe, H., Matsumoto, H. & Tatsumi, K. Discharge-charge properties of Li/LiCoO₂ cell using room temperature ionic liquids (RTILs) based on quaternary ammonium cation - Effect of the structure. *J. Power Sources* **146**, 693–697 (2005).
 151. Nicotera, I., Oliviero, C., Henderson, W. A., Appetecchi, G. B. & Passerini, S. NMR Investigation of Ionic Liquid–LiX Mixtures: Pyrrolidinium Cations and TFSI - Anions. *J. Phys. Chem. B* **109**, 22814–22819 (2005).
 152. Garcia, B., Lavallée, S., Perron, G., Michot, C. & Armand, M. Room temperature molten salts as lithium battery electrolyte. *Electrochim. Acta* **49**, 4583–4588 (2004).
 153. Theivaprakasam, S., MacFarlane, D. R. & Mitra, S. Electrochemical studies of N-Methyl N-Propyl Pyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide ionic liquid mixtures with conventional electrolytes in LiFePO₄/Li cells. *Electrochim. Acta* **180**, 737–745 (2015).
 154. Han, H. B. *et al.* Lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) as conducting salt for nonaqueous liquid electrolytes for lithium-ion batteries: Physicochemical and electrochemical properties. *J. Power Sources* **196**, 3623–3632 (2011).
 155. Michot, C., Armand, M., Gauthier, M. & Ravet, N. Nouveaux matériaux utiles en tant que solutes électrolytiques. (1999).
 156. Huang, J. & Hollenkamp, A. F. Thermal behavior of ionic liquids containing the FSI anion and the Li + cation. *J. Phys. Chem. C* **114**, 21840–21847 (2010).
 157. Nakagawa, H. *et al.* Application of nonflammable electrolyte with room temperature ionic liquids (RTILs)

- for lithium-ion cells. *J. Power Sources* **174**, 1021–1026 (2007).
158. Guerfi, a. *et al.* Improved electrolytes for Li-ion batteries: Mixtures of ionic liquid and organic electrolyte with enhanced safety and electrochemical performance. *J. Power Sources* **195**, 845–852 (2010).
159. Kühnel, R.-S., Böckenfeld, N., Passerini, S., Winter, M. & Balducci, A. Mixtures of ionic liquid and organic carbonate as electrolyte with improved safety and performance for rechargeable lithium batteries. *Electrochim. Acta* **56**, 4092–4099 (2011).
160. Armand, M. The history of polymer electrolytes. *Solid State Ionics* **69**, 309–319 (1994).
161. Xue, Z., He, D. & Xie, X. Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* **3**, 19218–19253 (2015).
162. Bruce, P. G. Ion–polyether coordination complexes: crystalline ionic conductors for clean energy storage. *Dalt. Trans.* 1365–1369 (2006).
163. Meyer, W. H. Polymer electrolytes for lithium-ion batteries. *Adv. Mater.* **10**, 439–448 (1998).
164. Devaux, D., Bouchet, R., Glé, D. & Denoyel, R. Mechanism of ion transport in PEO/LiTFSI complexes: Effect of temperature, molecular weight and end groups. *Solid State Ionics* **227**, 119–127 (2012).
165. Dias, F. B., Plomp, L. & Veldhuis, J. B. J. Trends in polymer electrolytes for secondary lithium batteries. *J. Power Sources* **88**, 169–191 (2000).
166. Quartarone, E. & Mustarelli, P. Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: recent advances and perspectives. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 2525–2540 (2011).
167. Marcinek, M. *et al.* Electrolytes for Li-ion transport – Review. *Solid State Ionics* **276**, 107–126 (2015).
168. Bouchet, R. & N.T. Phan, T. Électrolytes polymères pour les batteries au lithium métal. *Tech. l'ingénieur* (2015).
169. Fergus, J. W. Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **195**, 4554–4569 (2010).
170. Armand, M. & Tarascon, J.-M. Building Better Batteries. *Nature* **451**, 652–657 (2008).
171. Chintapalli, S. & Frech, R. Effect of plasticizers on high molecular weight PEO-LiCF₃SO₃ complexes. *Solid State Ionics* **86–88**, 341–346 (1996).
172. Tarascon, J.-M., Gozdz, A. S., Schmutz, C., Shokoohi, F. & Warren, P. C. Performace of Bellcore's plastic rechargeable Li-ion batteries. *Solid State Ionics* **86–88**, 49–54 (1996).
173. Song, J. Y., Wang, Y. Y. & Wan, C. C. Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **77**, 183–197 (1999).
174. Lu, Q. *et al.* Novel cross-linked copolymer gel electrolyte supported by hydrophilic polytetrafluoroethylene for rechargeable lithium batteries. *J. Memb. Sci.* **449**, 176–183 (2014).
175. Chiappone, A., Jeremias, S., Bongiovanni, R. & Schönhoff, M. NMR study of photo-crosslinked solid polymer electrolytes: The influence of monofunctional oligoethers. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **51**, 1571–1580 (2013).
176. Shin, J. H., Henderson, W. a. & Passerini, S. Ionic liquids to the rescue? Overcoming the ionic conductivity limitations of polymer electrolytes. *Electrochem. commun.* **5**, 1016–1020 (2003).
177. Sirisopanaporn, C., Fernicola, A. & Scrosati, B. New, ionic liquid-based membranes for lithium battery application. *J. Power Sources* **186**, 490–495 (2009).
178. Fernicola, A. *et al.* Lithium-Ion-Conducting Electrolytes: From an Ionic Liquid to the Polymer Membrane. *J. Electrochem. Soc.* **156**, A514–A520 (2009).
179. Tsurumaki, A., Navarra, M. A., Panero, S., Scrosati, B. & Ohno, H. N-n-Butyl-N-methylpyrrolidinium hexafluorophosphate-added electrolyte solutions and membranes for lithium-secondary batteries. *J. Power Sources* **233**, 104–109 (2013).
180. Sundaram, N. T. K., Musthafa, O. T. M., Lokesh, K. S. & Subramania, a. Effect of porosity on PVdF-co-HFP-PMMA-based electrolyte. *Mater. Chem. Phys.* **110**, 11–16 (2008).
181. Zhai, W., Zhu, H. J., Wang, L., Liu, X. M. & Yang, H. Study of PVDF-HFP/PMMA blended micro-porous gel polymer electrolyte incorporating ionic liquid [BMIM]BF₄ for Lithium ion batteries. *Electrochim. Acta* **133**, 623–630 (2014).
182. Manuel Stephan, A. & Nahm, K. S. Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries. *Polymer (Guildf).* **47**, 5952–5964 (2006).
183. Choi, J. W. *et al.* Poly(ethylene oxide)-based polymer electrolyte incorporating room-temperature ionic liquid for lithium batteries. *Solid State Ionics* **178**, 1235–1241 (2007).

184. de Vries, H., Jeong, S. & Passerini, S. Ternary polymer electrolytes incorporating pyrrolidinium-imide ionic liquids. *RSC Adv.* **5**, 13598–13606 (2015).
185. Shin, J.-H., Henderson, W. A., Appetecchi, G. B., Alessandrini, F. & Passerini, S. Recent developments in the ENEA lithium metal battery project. *Electrochim. Acta* **50**, 3859–3865 (2005).
186. Shin, J. H., Henderson, W. A., Scaccia, S., Prosini, P. P. & Passerini, S. Solid-state Li/LiFePO₄ polymer electrolyte batteries incorporating an ionic liquid cycled at 40 °C. *J. Power Sources* **156**, 560–566 (2006).
187. Ye, H., Huang, J., Xu, J. J., Khalfan, A. & Greenbaum, S. G. Li Ion Conducting Polymer Gel Electrolytes Based on Ionic Liquid/ PVDF-HFP Blends. *J. Electrochem. Soc.* **154**, A1048–A1057 (2011).
188. Kim, G.-T., Appetecchi, G. B., Alessandrini, F. & Passerini, S. Solvent-free, PYR1ATFSI ionic liquid-based ternary polymer electrolyte systems. I. Electrochemical characterization. *J. Power Sources* **171**, 861–869 (2007).
189. Kim, J. K. *et al.* Preparation and electrochemical characterization of electrospun, microporous membrane-based composite polymer electrolytes for lithium batteries. *J. Power Sources* **178**, 815–820 (2008).
190. Joost, M. *et al.* Ionic mobility in ternary polymer electrolytes for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta* **86**, 330–338 (2012).
191. Li, L. *et al.* Preparation and characterization of gel polymer electrolytes containing N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide ionic liquid for lithium ion batteries. *Electrochim. Acta* **88**, 147–156 (2013).
192. Pitawala, J., Navarra, M. A., Scrosati, B., Jacobsson, P. & Matic, A. Structure and properties of Li-ion conducting polymer gel electrolytes based on ionic liquids of the pyrrolidinium cation and the bis(trifluoromethanesulfonyl)imide anion. *J. Power Sources* **245**, 830–835 (2014).
193. Yang, P. *et al.* Gel polymer electrolyte based on polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene and ionic liquid for lithium ion battery. *Electrochim. Acta* **115**, 454–460 (2014).
194. Chiappone, A., Nair, J. R., Gerbaldi, C., Bongiovanni, R. & Zeno, E. UV-cured Al₂O₃-laden cellulose reinforced polymer electrolyte membranes for Li-based batteries. *Electrochim. Acta* **153**, 97–105 (2015).
195. Chiappone, A., Gerbaldi, C., Roppolo, I., Garino, N. & Bongiovanni, R. Degradable photopolymerized thiol-based solid polymer electrolytes towards greener Li-ion batteries. *Polymer (Guildf)*. **75**, 64–72 (2015).
196. Nakagawa, H., Izuchi, S., Kuwana, K., Nukuda, T. & Aihara, Y. Liquid and Polymer Gel Electrolytes for Lithium Batteries Composed of Room-Temperature Molten Salt Doped by Lithium Salt. *J. Electrochem. Soc.* **150**, A695–A700 (2003).
197. Tigelaar, D. M., Meador, M. A. B. & Bennett, W. R. *Composite electrolytes for lithium batteries : ionic liquids in APTES Crosslinked Polymers*.
198. Sterner, E. S., Rosol, Z. P., Gross, E. M. & Gross, S. M. Thermal analysis and ionic conductivity of ionic liquid containing composites with different crosslinkers. *J. Appl. Polym. Sci.* **114**, 2963–2970 (2009).
199. Rupp, B., Schmuck, M., Balducci, A., Winter, M. & Kern, W. Polymer electrolyte for lithium batteries based on photochemically crosslinked poly(ethylene oxide) and ionic liquid. *Eur. Polym. J.* **44**, 2986–2990 (2008).
200. Rymarczyk, J. *et al.* A novel ternary polymer electrolyte for LMP batteries based on thermal cross-linked poly(urethane acrylate) in presence of a lithium salt and an ionic liquid. *Eur. Polym. J.* **44**, 2153–2161 (2008).
201. Stepniak, I. & Andrzejewska, E. Highly conductive ionic liquid based ternary polymer electrolytes obtained by in situ photopolymerisation. *Electrochim. Acta* **54**, 5660–5665 (2009).
202. Kim, G.-T. *et al.* UV cross-linked, lithium-conducting ternary polymer electrolytes containing ionic liquids. *J. Power Sources* **195**, 6130–6137 (2010).
203. Gerbaldi, C. *et al.* UV-cured polymer electrolytes encompassing hydrophobic room temperature ionic liquid for lithium batteries. *J. Power Sources* **195**, 1706–1713 (2010).
204. Sotta, D., Bernard, J. & Sauvart-Moynot, V. Application of electrochemical impedance spectroscopy to the study of ionic transport in polymer-based electrolytes. *Prog. Org. Coatings* **69**, 207–214 (2010).
205. Wetjen, M., Kim, G.-T., Joost, M., Winter, M. & Passerini, S. Temperature dependence of electrochemical properties of cross-linked poly(ethylene oxide)–lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide–N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide solid polymer electrolytes for lithium batteries. *Electrochim. Acta* **87**, 779–787 (2013).

206. Vioux, A., Viau, L., Volland, S. & Le Bideau, J. Use of ionic liquids in sol-gel; ionogels and applications. *Comptes Rendus Chim.* **13**, 242–255 (2010).
207. Unemoto, A. *et al.* Electrical conductivity and dynamics of quasi-solidified lithium-ion conducting ionic liquid at oxide particle surfaces. *Solid State Ionics* **201**, 11–20 (2011).
208. Unemoto, A., Ogawa, H., Ito, S. & Honma, I. Electrical Conductivity, Self-Diffusivity and Electrolyte Performance of a Quasi-Solid-State Pseudo-Ternary System, Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide-Based Room Temperature Ionic Liquid-Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide-Fumed Silica Nanoparticle. *J. Electrochem. Soc.* **160**, A138–A147 (2012).
209. Ito, S., Unemoto, A., Ogawa, H., Tomai, T. & Honma, I. Application of quasi-solid-state silica nanoparticles-ionic liquid composite electrolytes to all-solid-state lithium secondary battery. *J. Power Sources* **208**, 271–275 (2012).
210. Le Bideau, J., Ducros, J.-B., Soudan, P. & Guyomard, D. Solid-State Electrode Materials with Ionic-Liquid Properties for Energy Storage: the Lithium Solid-State Ionic-Liquid Concept. *Adv. Funct. Mater.* **21**, 4073–4078 (2011).
211. Vélez, J. F., Procaccini, R. A., Aparicio, M. & Mosa, J. Epoxy-silica hybrid organic-inorganic electrolytes with a high Li-ion conductivity. *Electrochim. Acta* **110**, 200–207 (2013).
212. Gayet, F. *et al.* Unique combination of mechanical strength, thermal stability, and high ion conduction in PMMA - Silica nanocomposites containing high loadings of ionic liquid. *Chem. Mater.* **21**, 5575–5577 (2009).
213. Le Bideau, J., Viau, L. & Vioux, A. Ionogels, ionic liquid based hybrid materials. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 907–925 (2011).
214. Mutin, P. H. & Vioux, A. Nonhydrolytic Processing of Oxide-Based Materials: Simple Routes to Control Homogeneity, Morphology, and Nanostructure. *Chem. Mater.* **21**, 582–596 (2009).
215. Mutin, P. H. & Vioux, A. Recent advances in the synthesis of inorganic materials via non-hydrolytic condensation and related low-temperature routes. *J. Mater. Chem. A* **1**, 11504 (2013).
216. Sharp, K. G. A two-component, non-aqueous route to silica gel. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2**, 35–41 (1994).
217. Dai, S. *et al.* Preparation of silica aerogel using ionic liquids as solvents. *Chem. Commun.* 243–244 (2000).
218. Karout, A. & Pierre, A. C. Silica gelation catalysis by ionic liquids. *Catal. Commun.* **10**, 359–361 (2009).
219. Néouze, M. A., Le Bideau, J., Gaveau, P., Bellayer, S. & Vioux, A. Ionogels, new materials arising from the confinement of ionic liquids within silica-derived networks. *Chem. Mater.* **18**, 3931–3936 (2006).
220. Wu, F. *et al.* Novel solid-state Li/LiFePO₄ battery configuration with a ternary nanocomposite electrolyte for practical applications. *Adv. Mater.* **23**, 5081–5085 (2011).
221. Néouze, M.-A., Le Bideau, J., Leroux, F. & Vioux, A. A route to heat resistant solid membranes with performances of liquid electrolytes. *Chem. Commun.* 1082–1084 (2005). doi:10.1039/b416267f
222. Néouze, M.-A., Le Bideau, J. & Vioux, A. Versatile heat resistant solid electrolytes with performances of liquid electrolytes. *Prog. Solid State Chem.* **33**, 217–222 (2005).
223. Neouzé, M., Bideau, J. Le & Gaveau, P. Ionogels, New Materials Arising from the Confinement of Ionic Liquids within Silica-Derived Networks. 3931–3936 (2006).
224. Echelmeyer, T., Meyer, H. W. & van Wüllen, L. Novel Ternary Composite Electrolytes: Li Ion Conducting Ionic Liquids in Silica Glass. *Chem. Mater.* **21**, 2280–2285 (2009).
225. Ducros, J.-B., Buchtová, N., Magrez, A., Chauvet, O. & Le Bideau, J. Ionic and electronic conductivities in carbon nanotubes – ionogel solid device. *J. Mater. Chem.* **21**, 2508–2511 (2011).
226. Horowitz, A. I. & Panzer, M. J. High-performance, mechanically compliant silica-based ionogels for electrical energy storage applications. *J. Mater. Chem.* **22**, 16534 (2012).
227. El-Cell. El-Cell Standard. Available at: <http://el-cell.com/products/test-cells/ecc-std/>.
228. Rana, S., Page, R. H. & McNeil, C. J. Impedance spectra analysis to characterize interdigitated electrodes as electrochemical sensors. *Electrochim. Acta* **56**, 8559–8563 (2011).
229. Varshney, M. & Li, Y. Interdigitated array microelectrodes based impedance biosensors for detection of bacterial cells. *Biosens. Bioelectron.* **24**, 2951–2960 (2009).
230. Voitechovič, E. *et al.* Development of label-free impedimetric platform based on new conductive polyaniline polymer and three-dimensional interdigitated electrode array for biosensor applications. *Electrochim. Acta* **173**, 59–66 (2015).
231. Lvovich, V. F. *Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena.* (John

- Wiley and Sons Inc., 1967).
232. Olthuis, W., Streekstra, W. & Bergveld, P. Theoretical and experimental determination of cell constants of planar-interdigitated electrolyte conductivity sensors. *Sensors Actuators B Chem.* **24**, 252–256 (1995).
 233. Den Otter, M. W. Approximate expressions for the capacitance and electrostatic potential of interdigitated electrode. *Sensors Actuators, A Phys.* **96**, 140–144 (2002).
 234. M. Ibrahim D. Kourtiche, M. Nadi, J. C. Geometric parameters optimization of planar interdigitated electrodes for bioimpedance spectroscopy. *J Electr Bioimp* **4**, 13–22 (2013).
 235. Gerwen, P. Van *et al.* Nanoscaled interdigitated electrode arrays for biochemical sensors. *Proc. Int. Solid State Sensors Actuators Conf. (Transducers '97)* **2**, 73–80 (1997).
 236. Cell Constant of Interdigitated Electrodes. Available at: <http://www.mosaic-industries.com/embedded-systems/instrumentation/conductivity-meter/microfabricated-planar-interdigitated-electrodes-cell-constant>.
 237. Stoller, M. D. *et al.* Using coin cells for ultracapacitor electrode material testing. *J. Appl. Electrochem.* **41**, 681–686 (2011).
 238. Çakir, O., Temel, H. & Kiyak, M. Chemical etching of Cu-ETP copper. *J. Mater. Process. Technol.* **162–163**, 275–279 (2005).
 239. Lewandowski, A. & Świdarska-Mocek, A. Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries—An overview of electrochemical studies. *J. Power Sources* **194**, 601–609 (2009).
 240. Evans, J., Vincent, C. A. & Bruce, P. G. Electrochemical measurement of transference numbers in polymer electrolytes. *Polymer (Guildf)*. **28**, 2324–2328 (1987).
 241. Bruce, P. Conductivity and transference number measurements on polymer electrolytes. *Solid State Ionics* **28–30**, 918–922 (1988).
 242. Watanabe, M., Nagano, S., Sanui, K. & Ogata, N. Estimation of Li⁺ transport number in polymer electrolytes by the combination of complex impedance and potentiostatic polarization measurements. *Solid State Ionics* **28–30**, 911–917 (1988).
 243. Hiller, M. M., Joost, M., Gores, H. J., Passerini, S. & Wiemhöfer, H. The influence of interface polarization on the determination of lithium transference numbers of salt in polyethylene oxide electrolytes. *Electrochim. Acta* **114**, 21–29 (2013).
 244. Zugmann, S. *et al.* Measurement of transference numbers for lithium ion electrolytes via four different methods, a comparative study. *Electrochim. Acta* **56**, 3926–3933 (2011).
 245. Fisher, A. S., Khalid, M. B., Widstrom, M. & Kofinas, P. Anion Effects on Solid Polymer Electrolytes Containing Sulfur Based Ionic Liquid for Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **159**, A592–A597 (2012).
 246. Gerbaldi, C. *et al.* New electrolyte membranes for Li-based cells: Methacrylic polymers encompassing pyrrolidinium-based ionic liquid by single step photo-polymerisation. *J. Memb. Sci.* **423–424**, 459–467 (2012).
 247. Kimura, K. *et al.* A Quaternary Poly(ethylene carbonate)-Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide-Ionic Liquid-Silica Fiber Composite Polymer Electrolyte for Lithium Batteries. *Electrochim. Acta* **175**, 134–140 (2015).
 248. Li, L. *et al.* Research on ternary electrolyte systems with N-butyl,methyl-piperidinium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imide ionic liquid based on radical polymerization method for lithium ion battery. *J. Electroanal. Chem.* 62–67 (2013).
 249. Sotta, D. Liquides Ioniques Gélifiés pour les Batteries Lithium-ion. (Université de Picardie Jules Verne, 2011).
 250. Fabry, P., Lefrou, C. & Fouletier, J. Conductivité des électrolytes. *Tech. l'ingénieur* **k840**,
 251. Stolwijk, N. A. & Obeidi, S. Combined analysis of self-diffusion, conductivity, and viscosity data on room temperature ionic liquids. *Electrochim. Acta* **54**, 1645–1653 (2009).
 252. Stolwijk, N. A., Wiencierz, M. & Obeidi, S. Self-diffusion versus ion conduction in polymer electrolytes: On the occurrence of pairs, triplets, and higher-order clusters. *Electrochim. Acta* **53**, 1575–1583 (2007).
 253. Frömling, T., Kunze, M., Schönhoff, M., Sundermeyer, J. & Røling, B. Enhanced lithium transference numbers in ionic liquid electrolytes. *J. Phys. Chem. B* **112**, 12985–12990 (2008).
 254. Singh, R. P., Martin, J. L. & Poshusta, J. C. Synthesis of bis(fluorosulfonyl)imide. *US Patent 8,377,406 B1* (2013).
 255. Solvionic Products. Available at: <http://en.solvionic.com/family/ionic-liquids>.

256. Schreiner, C., Zugmann, S., Hartl, R. & Gores, H. J. Fractional Walden Rule for Ionic Liquids Examples from Recent Measurements and a critique of the so-called ideal KCl line for the Walden Plot. *J. Chem. Eng. Data* **55**, 1784–1788 (2010).
257. Solvionic. PyrSF1908a : Product information.
258. Xiao, L. & Johnson, K. E. Electrochemistry of 1-Butyl-3-methyl-1H-imidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquid. *J. Electrochem. Soc.* **150**, E307–E311 (2003).
259. Buzzeo, M. C., Evans, R. G. & Compton, R. G. Non-haloaluminate room-temperature ionic liquids in electrochemistry - A review. *ChemPhysChem* **5**, 1106–1120 (2004).
260. Hunt, P. A. Why Does a Reduction in Hydrogen Bonding Lead to an Increase in Viscosity for the 1-Butyl-2,3-dimethyl-imidazolium-Based Ionic Liquids? †. *J. Phys. Chem. B* **111**, 4844–4853 (2007).
261. Chancelier, L. Développement de solutions innovantes d'électrolytes pour sécuriser les accumulateurs lithium-ion. (Université Claude Bernard Lyon 1, 2014).
262. Zhou, Q., Henderson, W. A., Appetecchi, G. B., Montanino, M. & Passerini, S. Physical and electrochemical properties of N-alkyl-N-methylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide ionic liquids: PY13FSI and PY 14FSI. *J. Phys. Chem. B* **112**, 13577–13580 (2008).
263. Henderson, W. A., Shin, J. H. & Passerini, S. Ionic liquid-lithium salt electrolyte mixtures: Phase behavior and electrochemical characteristics. in *Proceedings - Electrochemical Society PV* **2004-24**, 444–447 (2006).
264. Lassègues, J. C., Grondin, J., Aupetit, C. & Johansson, P. Spectroscopic identification of the lithium ion transporting species in LiTFSI-doped ionic liquids. *J. Phys. Chem. A* **113**, 305–314 (2009).
265. Martinelli, A. *et al.* Phase behavior and ionic conductivity in lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide-doped ionic liquids of the pyrrolidinium cation and bis(trifluoromethanesulfonyl)imide anion. *J. Phys. Chem. B* **113**, 11247–11251 (2009).
266. Connors, K. *Chemical Kinetics : The Study of Reaction Rates in Solution*. (VCH Publishers, 1990).
267. Vogel, H. Das Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten. *Phys. Zeit.* **22**, 645–646 (1921).
268. Tammann, G. Glasses as supercooled liquids. *J. Soc. Glas. Technol.* **9**, 166–185 (1925).
269. Fulcher, G. S. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **8**, 339–355 (1925).
270. Teyssèdre, G. & Lacabanne, C. Caractérisation des polymères par analyse thermique. *Tech. l'Ingénieur am3274*, (1997).
271. Bruce, P. G. & Gray, F. M. in *Solid State Electrochemistry (Chemistry of Solid State Materials)* (ed. Bruce, P. G.) (Cambridge University Press, 1997).
272. Wu, J., Huang, G., Qu, L. & Zheng, J. Correlations between dynamic fragility and dynamic mechanical properties of several amorphous polymers. *J. Non. Cryst. Solids* **355**, 1755–1759 (2009).
273. Sippel, P., Lunkenheimer, P., Krohns, S., Thoms, E. & Loidl, A. Importance of liquid fragility for energy applications of ionic liquids. *Sci. Rep.* **5**, 13922 (2015).
274. Castiglione, F. *et al.* Pyrrolidinium-based ionic liquids doped with lithium salts: How does Li⁺ coordination affect its diffusivity? *J. Phys. Chem. B* **118**, 13679–13688 (2014).
275. Duluard, S. Etude et mise au point de membranes électrolytiques à base de liquides ioniques pour systèmes électrochromiques flexibles. (Université Bordeaux I, 2010).
276. Fujil, K. *et al.* Anion conformation of low-viscosity room-temperature ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl) imide. *J. Phys. Chem. B* **111**, 12829–12833 (2007).
277. Noda, A., Hayamizu, K. & Watanabe, M. Pulsed-gradient spin-echo 1H and 19F NMR ionic diffusion coefficient, viscosity, and ionic conductivity of non-chloroaluminate room-temperature ionic liquids. *J. Phys. Chem. B* **105**, 4603–4610 (2001).
278. Saito, Y., Umecky, T., Niwa, J., Sakai, T. & Maeda, S. Existing condition and migration property of ions in lithium electrolytes with ionic liquid solvent. *J. Phys. Chem. B* **111**, 11794–11802 (2007).
279. Hayamizu, K., Aihara, Y., Arai, S. & Garcia. Pulse-Gradient Spin-Echo 1H, 7Li, and 19F NMR Diffusion and Ionic Conductivity Measurements of 14 Organic Electrolytes Containing LiN(SO₂CF₃)₂. *J. Phys. Chem. B* **103**, 519–524 (1999).
280. Rey, I. *et al.* Spectroscopic and Theoretical Study of (CF₃SO₂)₂N⁻ (TFSI⁻) and (CF₃SO₂)₂NH⁺ (HTFSI). *J. Phys. Chem. A* **102**, 3249–3258 (1998).

281. Rey, I., Lassègues, J. C., Grondin, J. & Servant, L. Infrared and Raman study of the PEO-LiTFSI polymer electrolyte. *Electrochim. Acta* **43**, 1505–1510 (1998).
282. Kunze, M. *et al.* New insights to self-aggregation in ionic liquid electrolytes for high-energy electrochemical devices. *Adv. Energy Mater.* **1**, 274–281 (2011).
283. Castriota, M. *et al.* Raman Investigation of the Ionic Liquid N -Methyl- N -propylpyrrolidinium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and Its Mixture with LiN(SO₂CF₃)₂. *J. Phys. Chem. A* **109**, 92–96 (2005).
284. Borodin, O., Smith, G. D. & Henderson, W. Li + cation environment, transport, and mechanical properties of the LiTFSI doped N-methyl-N-alkylpyrrolidinium +TFSI - Ionic liquids. *J. Phys. Chem. B* **110**, 16879–16886 (2006).
285. Allen, J. L., Borodin, O., Seo, D. M. & Henderson, W. A. Combined quantum chemical/Raman spectroscopic analyses of Li⁺ cation solvation: Cyclic carbonate solvents—Ethylene carbonate and propylene carbonate. *J. Power Sources* **267**, 821–830 (2014).
286. Pitawala, J., Martinelli, A., Johansson, P., Jacobsson, P. & Matic, A. Coordination and interactions in a Li-salt doped ionic liquid. *J. Non. Cryst. Solids* **407**, 318–323 (2015).
287. Aguilera, L., Völkner, J., Labrador, A. & Matic, A. The effect of lithium salt doping on the nanostructure of ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 27082–27087 (2015).
288. Hayamizu, K., Aihara, Y., Nakagawa, H., Nukuda, T. & Price, W. S. Ionic conduction and ion diffusion in binary room-temperature ionic liquids composed of [emim][BF₄] and LiBF₄. *J. Phys. Chem. B* **108**, 19527–19532 (2004).
289. Gouverneur, M., Kopp, J., van Wüllen, L. & Schönhoff, M. Direct determination of ionic transference numbers in ionic liquids by electrophoretic NMR. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 30680–30686 (2015).
290. Wang, J. *et al.* Superconcentrated electrolytes for a high-voltage lithium-ion battery. *Nat. Commun.* **7**, 12032 (2016).
291. Stefan, C. S., Lemordant, D., Biensan, P., Siret, C. & Claude-Montigny, B. Thermal stability and crystallization of N-alkyl-N-alkyl-pyrrolidinium imides. *J. Therm. Anal. Calorim.* **102**, 685–693 (2010).
292. Vogl, T., Menne, S., Kühnel, R.-S. & Balducci, A. The beneficial effect of protic ionic liquids on the lithium environment in electrolytes for battery applications. *J. Mater. Chem. A* **2**, 8258 (2014).
293. Martinelli, A. Effects of a protic ionic liquid on the reaction pathway during non-aqueous sol-gel synthesis of silica: A Raman spectroscopic investigation. *Int. J. Mol. Sci.* **15**, 6488–6503 (2014).
294. Martinelli, A. & Nordstierna, L. An investigation of the sol-gel process in ionic liquid-silica gels by time resolved Raman and ¹H NMR spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 13216 (2012).
295. Rebrov, E. V. & Schouten, J. C. Limiting withdrawal rate and maximum film thickness during dip-coating of titania sols onto a Si substrate. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **50**, 1063–1068 (2011).
296. Brinker, C. J. & Scherer, G. W. *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing.* (Academic Press Inc, 1990).
297. Hayes, M. & O'Brien, S. B. G. A model for gravity driven flow of a thin liquid-solid solution with evaporation effects. *Zeitschrift fur Angew. Math. und Phys.* **56**, 852–873 (2005).
298. Nadargi, D. Y., Gurav, J. L., El Hawi, N., Rao, A. V. & Koebel, M. Synthesis and characterization of transparent hydrophobic silica thin films by single step sol-gel process and dip coating. *J. Alloys Compd.* **496**, 436–441 (2010).
299. Gupta, A. K., Singh, R. K. & Chandra, S. Studies on mesoporous silica ionogels prepared by sol-gel method at different gelation temperatures. *RSC Adv.* **3**, 13869 (2013).
300. Guyomard-Lack, A. *et al.* Hybrid silica-polymer ionogel solid electrolyte with tunable properties. *Adv. Energy Mater.* **4**, (2014).
301. Delacroix, S. *et al.* SiO₂/Ionic Liquid Hybrid Nanoparticles for Solid-State Lithium Ion Conduction. *Chem. Mater.* **27**, 7926–7933 (2015).
302. Viau, L. *et al.* Ionic Liquid Mediated Sol-Gel Synthesis in the Presence of Water or Formic Acid: Which Synthesis for Which Material? *Chem. Mater.* **24**, 3128–3134 (2012).
303. Guyomard-Lack, A. *et al.* Deconstructing ionic liquids in ionogels: enhanced fragility for solid devices. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 23639–23645 (2014).
304. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319 (1938).

305. Tilgner, I. C., Fischer, P., Bohnen, F. M., Rehage, H. & Maier, W. F. Effect of acidic, basic and fluoride-catalyzed sol-gel transitions on the preparation of sub-nanostructured silica. *Microporous Mater.* **5**, 77–90 (1995).
306. Nair, J. R. *et al.* UV-cured methacrylic membranes as novel gel–polymer electrolyte for Li-ion batteries. *J. Power Sources* **178**, 751–757 (2008).
307. Dillman, B. F. The kinetics and physical properties of epoxides , acrylates , and hybrid epoxy-acrylate photopolymerization systems. (2013).
308. Chemicals, C. S. *Ciba® DAROCUR® 1173*.
309. Guyot, A. Polymérisation. *Tech. l'ingénieur J5830 V1*, 1–24 (2000).
310. Gerbaldi, C. *et al.* UV-curable siloxane-acrylate gel-copolymer electrolytes for lithium-based battery applications. *Electrochim. Acta* **55**, 1460–1467 (2010).
311. Bella, F., Ozzello, E. D., Bianco, S. & Bongiovanni, R. Photo-polymerization of acrylic/methacrylic gel–polymer electrolyte membranes for dye-sensitized solar cells. *Chem. Eng. J.* **225**, 873–879 (2013).
312. Kim, S. R., Parvez, M. K., In, I., Lee, H. Y. & Park, J. M. Novel photo-crosslinkable polymeric electrolyte system based on poly(ethylene glycol) and trimethylolpropane triacrylate for dye-sensitized solar cell with long-term stability. *Electrochim. Acta* **54**, 6306–6311 (2009).
313. *Modern Trends in Physics Research*. **9910**, (World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2011).
314. Gondaliya, N. Structural and Conductivity Studies of Poly(Ethylene Oxide) – Silver Triflate Polymer Electrolyte System. *Mater. Sci. Appl.* **2**, 1639–1643 (2011).
315. Cesbron, M. *et al.* Photoinitiated Polymerization of Methacrylate/Ionic Liquid Based Polymer Electrolytes: Effect of the Curing Sequence on the Electrochemical Properties. in *IMLB P1-285* (2016).
316. Lecamp, L., Youssef, B., Bunel, C. & Lebaudy, P. Photoinitiated polymerization of a dimethacrylate oligomer: 1. Influence of photoinitiator concentration, temperature and light intensity. *Polymer (Guildf)*. **38**, 6089–6096 (1997).
317. Pielichowski, K. & Flejtuch, K. Differential scanning calorimetry studies on poly(ethylene glycol) with different molecular weights for thermal energy storage materials. *Polym. Adv. Technol.* **13**, 690–696 (2002).
318. Kang, Y., Cheong, K., Noh, K., Lee, C. & Seung, D. A study of cross-linked PEO gel polymer electrolytes using bisphenol A ethoxylate diacrylate : ionic conductivity and mechanical properties. **121**, 432–437 (2003).
319. Faucher, J. A., Koleske, J. V., Santee, E. R., Stratta, J. J. & Wilson III, C. W. Glass Transitions of Ethylene Oxide Polymers. *J. Appl. Phys.* **37**, 3962–3964 (1966).
320. Bella, F., Colò, F., Nair, J. R. & Gerbaldi, C. Photopolymer Electrolytes for Sustainable, Upscalable, Safe, and Ambient-Temperature Sodium-Ion Secondary Batteries. *ChemSusChem* **8**, 3668–3676 (2015).
321. Ueki, T. & Watanabe, M. Macromolecules in ionic liquids: Progress, challenges, and opportunities. *Macromolecules* **41**, 3739–3749 (2008).
322. Pascault, J., Sautereau, H., Verdu, J. & Williams, R. J. J. *Thermosetting Polymers*. (Marcel Dekker, Inc., 2002).
323. Mammeri, F., Le Bourhis, E., Rozes, L. & Sanchez, C. Mechanical Properties of Hybrid Materials. *J. Mater. Chem.* **15**, 3787 (2005).
324. Musil, M. *et al.* New type of gel polyelectrolytes based on selected methacrylates and their characteristics . Part I . Copolymers with (3- (trimethoxysilyl) propyl methacrylate). *Electrochim. Acta* **155**, 183–195 (2015).
325. *Lithium-Ion Batteries Fundamentals and Applications*. (Taylor & Francis Group, LLC, 2015).
326. Jiang, J., Gao, D., Li, Z. & Su, G. Gel polymer electrolytes prepared by in situ polymerization of vinyl monomers in room-temperature ionic liquids. *React. Funct. Polym.* **66**, 1141–1148 (2006).
327. Xiao, Q., Li, Z., Gao, D. & Zhang, H. A novel sandwiched membrane as polymer electrolyte for application in lithium-ion battery. *J. Memb. Sci.* **326**, 260–264 (2009).
328. Liao, Y. H. *et al.* Self-supported poly(methyl methacrylate-acrylonitrile-vinyl acetate)-based gel electrolyte for lithium ion battery. *J. Power Sources* **189**, 139–144 (2009).
329. Nair, J. R. *et al.* Novel cellulose reinforcement for polymer electrolyte membranes with outstanding mechanical properties. *Electrochim. Acta* **57**, 104–111 (2011).
330. Chaudoy, V. *et al.* Anode Based on Porous Silicon Films Using Polymer Electrolyte for Lithium-Ion

- Microbatteries. *Electrochem. Soc.* **66**, 31–39 (2015).
331. Appetecchi, G. B. *et al.* Ternary polymer electrolytes containing pyrrolidinium-based polymeric ionic liquids for lithium batteries. *J. Power Sources* **195**, 3668–3675 (2010).
332. Chaurasia, S. K., Singh, R. K. & Chandra, S. Ion-polymer complexation and ion-pair formation in a polymer electrolyte PEO:LiPF₆ containing an ionic liquid having same anion: A Raman study. *Vib. Spectrosc.* **68**, 190–195 (2013).
333. Schweikert, N., Heinzmann, R., Eichhöfer, A., Hahn, H. & Indris, S. Electrochemical impedance spectroscopy of Li₄Ti₅O₁₂ and LiCoO₂ based half-cells and Li₄Ti₅O₁₂/LiCoO₂ cells: Internal interfaces and influence of state-of-charge and cycle number. *Solid State Ionics* **226**, 15–23 (2012).
334. Sinclair, D. C. Characterization of Electro-materials using ac Impedance Spectroscopy. *Soc. Es. Cerámica y Vidr.* **34**, 55–66 (1994).
335. Weingärtner, H. The Static Dielectric Constant of Ionic Liquids. *Zeitschrift für Phys. Chemie* **220**, 1395–1405 (2006).
336. Morita, M., Asai, Y., Yoshimoto, N. & Ishikawa, M. A Raman spectroscopic study of organic electrolyte solutions based on binary solvent systems of ethylene carbonate with low viscosity solvents which dissolve different lithium salts. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **94**, 3451–3456 (1998).
337. Kimura, K., Motomatsu, J. & Tominaga, Y. Correlation between Solvation Structure and Ion-Conductive Behavior of Concentrated Poly(ethylene carbonate)-Based Electrolytes. *J. Phys. Chem. C* **120**, 12385–12391 (2016).
338. Motomatsu, J., Kodama, H., Furukawa, T. & Tominaga, Y. Dielectric Relaxation Behavior of a Poly(ethylene carbonate)-Lithium Bis-(trifluoromethanesulfonyl) Imide Electrolyte. *Macromol. Chem. Phys.* **216**, 1660–1665 (2015).
339. Stejskal, E. O. Use of Spin Echoes in a Pulsed Magnetic-field Gradient to Study Anisotropic, Restricted Diffusion and Flow. *J. Chem. Phys.* **43**, 3597–3603 (1965).
340. Stejskal, E. O. & Tanner, J. E. Spin Diffusion Measurements : Spin Echoes in the Presence of a Time - Dependent Field Gradient. *J. Chem. Phys.* **42**, 288–292 (1965).
341. Tanner, J. E. & Stejskal, E. O. Restricted Self-Diffusion of Protons in Colloidal Systems by the Pulsed-Gradient, Spin-Echo Method. *J. Chem. Phys.* **49**, 1768–1777 (1968).
342. Price, W. S. Pulsed-Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance as a Tool for Studying Translational Diffusion. Part 1. Basic Theory. *Concepts Magn. Reson.* **9**, 299–336 (1997).
343. Hahn, E. L. El. Spin Echoes. *Phys. Rev.* **80**, 580–594 (1950).
344. Hrabe, J., Kaur, G. & Guilfoyle, D. N. Principles and limitations of NMR diffusion measurements. *J. Med. Phys.* **32**, 34–42 (2007).
345. Wang, G., El-Sharkawy, a. M., Edelstein, W. a., Schär, M. & Bottomley, P. a. Measuring T₂ and T₁, and imaging T₂ without spin echoes. *J. Magn. Reson.* **214**, 273–280 (2012).
346. Kidd, B. E., Forbey, S. J., Steuber, F. W., Moore, R. B. & Madsen, L. a. Multiscale Lithium and Counterion Transport in an Electrospun Polymer-Gel Electrolyte. *Macromolecules* **48**, 4481–4490 (2015).

Annexes

Annexe 1 : Principe de la spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE ou *electrochemical impedance spectroscopy EIS*) est une technique d'analyse qui permet d'étudier la fonction de transfert d'un système électrochimique $Z(\omega)$ soumis à une perturbation. L'impédance électrochimique peut être définie comme une « résistance complexe » car elle ne mesure pas seulement la réponse d'un système purement résistif (une résistance électrique parfaite), mais aussi celle d'autres comportements plus complexes, souvent non linéaires. Ainsi, le signal excitateur doit être de faible amplitude afin de ne pas perturber l'équilibre du système et que la cellule réagisse de façon pseudo-linéaire (Figure An- 1). Cette faible perturbation alternative, usuellement sinusoïdale peut être en potentiel (*Potentiostatic EIS ou PEIS*) ou en courant (*Galvanostatic EIS ou GEIS*). Le signal de sortie, respectivement le courant ou le potentiel, est ensuite analysé et la fonction de transfert Z est définie comme le ratio entre le potentiel et le courant à une fréquence f donnée :

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)}$$

Avec ω la pulsation (en rad.s^{-1}) telle que $\omega = 2\pi.f$

Dans la majorité des cas, la technique de PEIS est appliquée et la perturbation est usuellement de 10 à 100 mV autour de la tension d'équilibre du système.

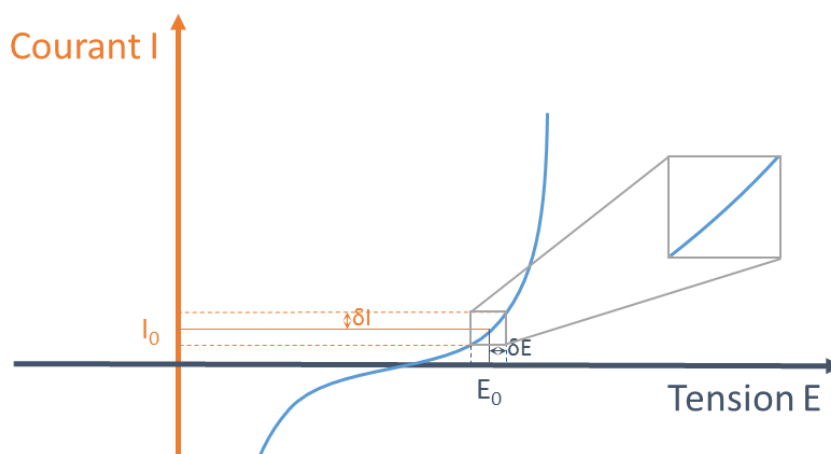


Figure An- 1 : Courbe courant/tension d'un système électrochimique non linéaire.

Dans un système pseudo-linéaire, la réponse à une perturbation sinusoïdale est une sinusoïde de même fréquence décalée en phase.

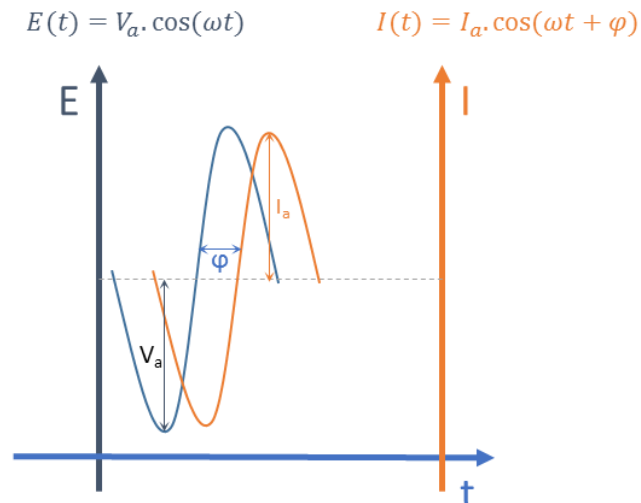


Figure An- 2 : Déphasage entre une perturbation sinusoïdale en potentiel et le courant de sortie lors d'une mesure de PEIS.

L'impédance électrochimique peut donc s'écrire :

$$Z(\omega) = \frac{V_a \cos(\omega t)}{I_a \cos(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t + \varphi)}$$

Ou de manière complexe :

$$Z(\omega) = Z_0 e^{-j\varphi t} = Z_0 (\cos(\varphi t) - j \sin(\varphi t)) = Z'(\omega) - jZ''(\omega)$$

Avec Z' la partie réelle et Z'' la partie imaginaire de la fonction de transfert.

En modulant la fréquence depuis les hautes fréquences vers les basses fréquences, les différents phénomènes électrochimiques (du plus rapide au plus lent) sont scannés. L'ensemble des points obtenus est reporté sur le spectre d'impédance électrochimique, qui peut être représenté de différentes façons, dont les plus courantes sont :

- *Le diagramme de Nyquist* : représentation de $-Z''$ en fonction de Z' , chaque point de la courbe représente donc $Z(\omega)$ à une fréquence donnée.
- *Les diagrammes de Bode* : variation de $\text{Log}|Z|$ et de φ en fonction de $\text{Log}(\omega)$. Ce diagramme permet de représenter explicitement la variation du signal en fonction de la fréquence.

Cette analyse permet ensuite de modéliser un système électrochimique par un circuit électrique équivalent principalement constitué de résistances (R), des condensateurs (C) et des bobines (L). Les phénomènes physico-chimiques communément observés au bornes d'un accumulateur sont la résistance de l'électrolyte, la charge de la double couche, le transfert de charge (quand il y a une réaction rédox aux interfaces) et les phénomènes diffusionnels au sein de l'électrode.

Annexe 2 : Spectroscopie RMN simple et à gradient de champ pulsé

I. Principe de la Résonance Magnétique Nucléaire

La technique de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) permet d'étudier la réponse d'une population de spins nucléaires placés dans un champ magnétique suite à une excitation par un champ radiofréquence (RF). Lorsqu'une population de spins est soumise à un champ magnétique \vec{B} , il en résulte un moment magnétique moyen \vec{M} orienté dans la même direction que \vec{B} . Les spins précessent autour de cet axe avec une fréquence angulaire de résonance, appelée fréquence de Larmor ω . Cette dernière dépend du rapport gyromagnétique γ (en $\text{rad}\cdot\text{T}^{-1}$), qui est caractéristique de la nature du noyau étudié. Ainsi, il est possible de détecter le comportement de chaque noyau (de spin non nul) séparément.

$$\omega = -2\pi\nu = -\gamma B$$

La séquence « classique » de RMN, dite « *one pulse* », consiste à soumettre l'échantillon à un champ magnétique constant \vec{B}_0 qui polarise le vecteur \vec{M} selon l'axe z avec une vitesse angulaire de ω_0 (Figure An- 3, gauche). Une courte impulsion magnétique radiofréquence de très forte puissance, \vec{B}_1 , est ensuite appliquée avec une bobine. Ce champ \vec{B}_1 est orthogonal à \vec{B}_0 et possède une vitesse angulaire proche de ω_0 . L'aimantation du noyau observée, \vec{M} , est basculée de 90° (Figure An- 3, milieu). A l'arrêt du pulse, l'aimantation revient à son état d'équilibre initial en décrivant un mouvement de précession libre qui est enregistré selon le plan transverse (Figure An- 3, droite). Le spectre RMN est obtenu par la transformée de Fourier du signal exponentiel décroissant (*Free Induction Decay* FID) mesuré.

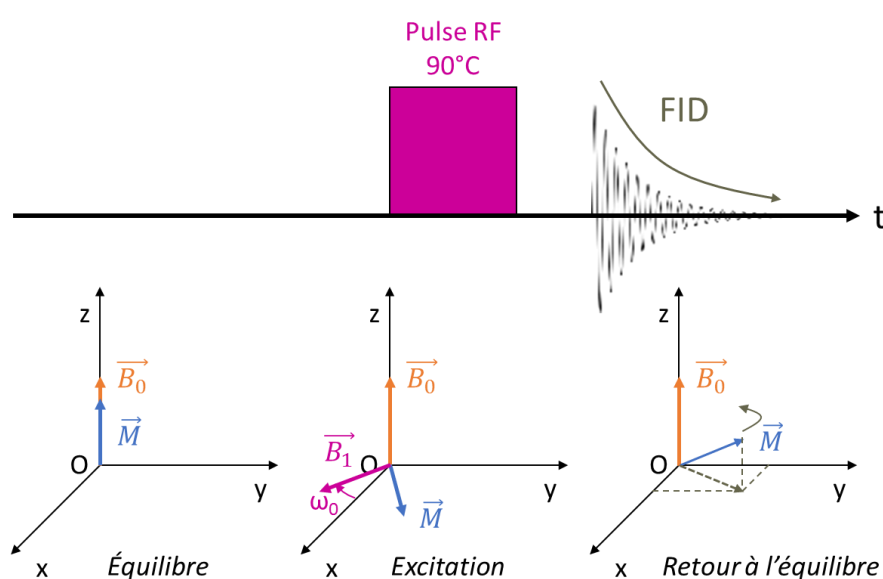


Figure An- 3 : Représentation schématique d'une séquence RMN « one pulse » dans l'espace.

Si seul le champ constant extérieur \vec{B}_0 intervenait, tous les spins auraient une seule fréquence de résonance ω_0 . Or la fréquence de chaque spin est aussi influencée par d'autres interactions, dites internes. En particulier, le phénomène d'écrantage du champ \vec{B}_0 par les électrons avoisinant le spin modifie l'intensité du champ effectivement subi par ce dernier :

$$B = (1 - \sigma)B_0$$

Avec σ la constante d'écran propre à chaque noyau.

Ce phénomène entraîne des variations des fréquences ω . Les noyaux qui résonnent à des fréquences différentes ont des déplacements chimiques différents qui sont reportés sur le spectre RMN. D'autres interactions internes existent et permettent d'analyser les matériaux étudiés. Ces interactions sont appelés « couplage ». On distingue :

- le couplage J , qui est lié aux interactions entre des nuages électroniques voisins (liaisons chimiques entre deux noyaux)
- le couplage *dipolaire* (entre deux moments magnétiques)
- le couplage *quadripolaire* (entre un spin et le gradient de champ électrique).

Un spectre RMN fournit par conséquent des informations précieuses sur la structure et l'état des matériaux étudiés.

II. Principe de la RMN à gradient de champ pulsé

La mesure de diffusion par RMN la plus utilisée est la séquence d'écho de spin à gradient de champ pulsé (*Pulsed Field Gradient Spin Echo*, PGSE). Décrite pour la première fois par Stejskal et Tanner³³⁹⁻³⁴¹ et développée par Price³⁴², elle permet de mesurer le coefficient d'auto-diffusion d'une espèce dans un mélange. Elle repose sur le codage spatial des molécules par un gradient de champ et la détection du signal RMN après un temps de diffusion libre variable. La séquence utilisée dérive de la séquence de Hahn³⁴³. Après une impulsion RF de 90° , un gradient G de durée δ est appliqué selon l'axe z : le champ constant \vec{B}_0 devient un champ variable dans l'espace ($B(x) = B_0 + Gz$). Les fréquences de Larmor deviennent donc différentes selon la position sur l'axe z , cette étape est appelée le « codage spatial ». Quand le gradient est arrêté, les spins ainsi codés en phase diffusent librement pendant un temps Δ (mouvements Browniens de diffusion translationnelle). Un gradient opposé $-G$ est ensuite appliqué, ce qui permet de faire le « décodage ». Expérimentalement, le décodage est réalisé avec une étape de refocalisation à 180° (inversion des spins) puis avec un autre gradient G (Figure An- 4).

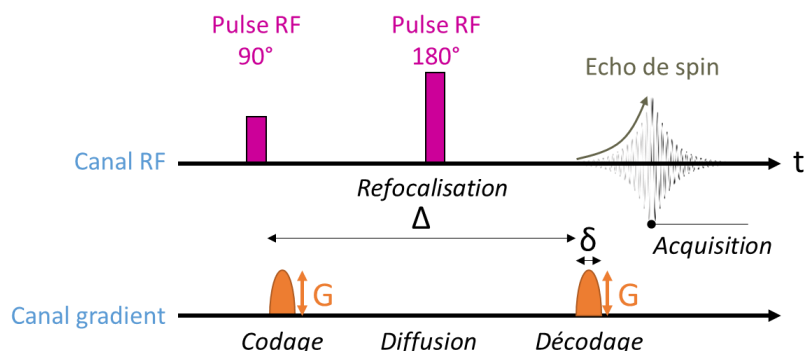


Figure An- 4 : Séquence d'écho de spin à gradient de champ pulsé (PFGESE, Pulse Field Gradient Spin Echo)-séquence de Hahn.

En effet, si les molécules n'ont pas bougé pendant le temps de diffusion, la totalité du signal est refocalisée par l'impulsion de gradient de décodage (les phases seraient parfaitement inversées) (Figure An-5 a). Au contraire, si la molécule s'est déplacée, le deuxième gradient qui est appliqué ne permet pas d'annuler le déphasage initial. Seule une partie de l'aimantation est refocalisée et détectée³⁴⁴ (Figure An-5 b).

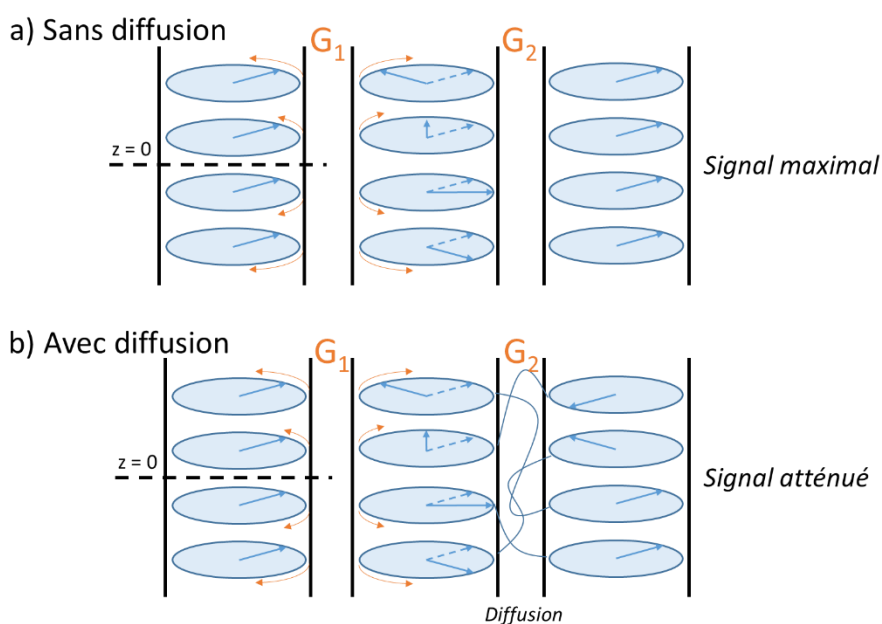


Figure An- 5 : Schématisation du déphasage des spins en fonction de z avant et après la séquence de RMN PGSE a) avec diffusion et b) sans diffusion des spins.

Dans le cas d'une diffusion isotrope dans des liquides, l'atténuation de l'intensité du signal est une fonction exponentielle du coefficient de diffusion. L'intensité du signal peut être décrite par l'équation³³⁹⁻³⁴¹ :

$$I = I_0 \exp[-(\gamma G \delta)^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) D]$$

Avec I_0 l'intensité du signal en l'absence de gradient
 γ le rapport gyromagnétique (en Hz.G)

G l'amplitude du gradient de champ (en $G.m^{-1}$)

δ la durée d'application des gradients (en s)

Δ le délai de diffusion (en s)

D le coefficient d'auto-diffusion (en $m^2.s^{-1}$)

En faisant varier systématiquement l'amplitude des impulsions de gradient (G) et en gardant le délai de diffusion (Δ) constant, il est possible d'étudier la décroissance exponentielle en fonction de G^2 et donc d'en déduire le coefficient d'auto-diffusion D . il s'agit d'une mesure DOSY (*Diffusion Order Spectroscopy*).

La séquence de Hahn a évolué au cours du temps pour s'affranchir de certains inconvénients. Par exemple la séquence d'écho de spins stimulé (STE) (Figure An- 6a) utilise deux impulsions 90° au lieu d'une seule 180° centrale pour bénéficier d'une relaxation longitudinale, et non transverse, durant la période de diffusion. L'impulsion bipolaire (*Bipolar Pulse*), dans laquelle chaque gradient est remplacé par deux pulses de polarité différente séparés par un pulse RF à 180° (Figure An- 6b), a aussi été introduite. Les avantages de cette séquence sont la diminution des gradients de température au sein de l'échantillon, la possibilité de « locker » la mesure avec une référence et la possibilité d'augmenter les gradients effectifs. Elle est donc adaptée à la mesure de coefficients de diffusion très faibles. Cette dernière séquence sera utilisée pour réaliser les mesures de diffusion dans les électrolytes gélifiés.

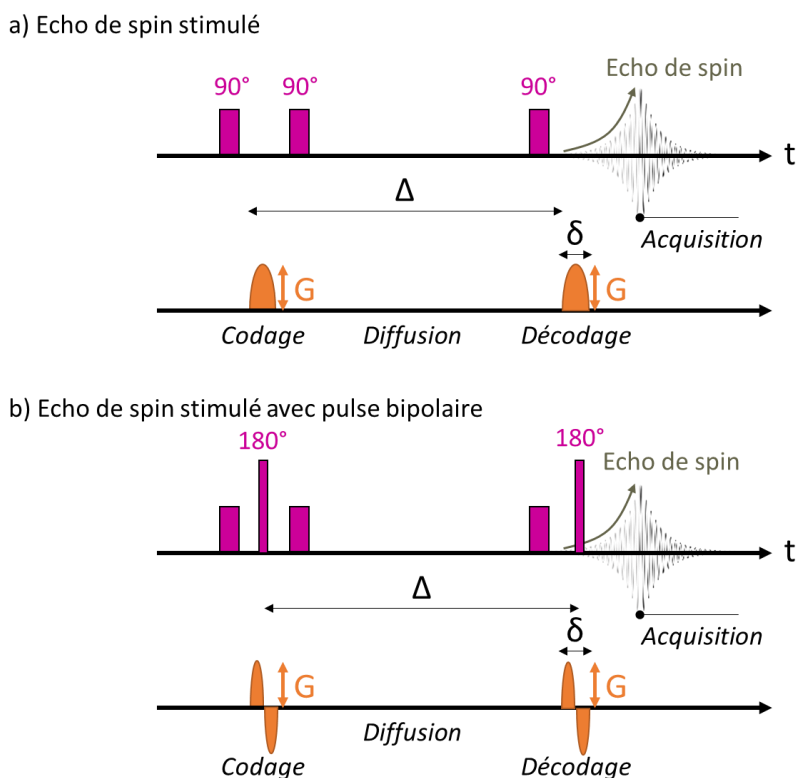


Figure An- 6 : Séquences améliorées d'écho de spin à gradient pulsé. a) écho de spin stimulé et b) écho de spin stimulé avec pulse bipolaire.

Lors de la mesure de diffusion par RMN, la translation des espèces par diffusion est mesurée sur une échelle de temps entre la milliseconde et la seconde et sur une échelle d'espace de l'ordre du micron. Par conséquent, cette technique ne mesure pas les mouvements de vibration de la molécule (rotation, déformation élastique) qui ont des échelles de l'ordre du nanomètre et qui sont mesurés par l'étude de la relaxation.

III. Limites expérimentales des mesures de diffusion par RMN PGSE

La connaissance des temps de relaxation du système étudié est toutefois importante pour appréhender la faisabilité de la mesure et dimensionner en conséquence les paramètres de la séquence RMN. En effet, la relaxation des spins pendant l'acquisition diminue l'intensité du signal initial en plus de la décroissance due à la diffusion. Les temps de relaxation appelés T_1 et T_2 sont liés respectivement à la relaxation spin-réseau (longitudinale) et à la relaxation spin-spin (transverse). La relaxation spin-spin, qui correspond à l'annulation de l'aimantation transversale par échange d'énergie entre spins voisins, est beaucoup plus rapide que la relaxation spin-réseau. Les valeurs de T_2 obtenues sont donc systématiquement inférieures à T_1 . De plus, pour les solides, $T_2 \ll T_1$, alors que pour les liquides $T_2 \approx T_1$ ²⁴⁹. Le rapport T_1/T_2 est parfois mesuré pour rendre compte de la dynamique locale associée soit à un comportement « liquide » ($T_1/T_2 \approx 1$), soit à un comportement « solide » très contraint ($T_1/T_2 \gg 1$)^{249,345,346}. Dans cette étude, la mesure de T_1 a été effectuée pour s'assurer de la relaxation

complète avant chaque mesure. Le temps T_2 n'a cependant pas pu être mesuré car il est très faible, de l'ordre de 1-10 ms dans les électrolytes gels. Il est donc difficile d'obtenir une valeur fiable.

Cependant, lorsque la relaxation spin-spin est trop rapide, il est impossible d'observer la diffusion. Ce problème est survenu principalement avec les matrices gélifiées (T_2 étant très faible). Dans certains cas, la température a dû être augmentée pour permettre la mesure.

Afin d'ajuster les paramètres pour la mesure de coefficient de diffusion par RMN, il faut donc faire des compromis entre laisser le temps aux espèces de diffuser (en augmentant Δ) tout en empêchant la relaxation des spins durant Δ et δ .

Ce problème devient important surtout dans le cas de matériaux très visqueux ou gélifiés. Les valeurs des paramètres Δ , δ optimisés sont données dans le paragraphe suivant.

IV. Mesure de la diffusion dans les électrolytes gélifiés

Dans notre électrolyte gélifié, les noyaux intéressants pour la RMN sont :

- l'hydrogène (^1H) présent dans le cation du liquide ionique (pyrrolidinium ou imidazolium)
- le lithium (^7Li) pour le cation lithium du sel
- le fluor (^{19}F) présent dans l'anion (TFSI⁻ ou FSI⁻) du liquide ionique et du sel.

Noyau	Spin total	Abondance	$\frac{\gamma}{2\pi} / \text{Hz.G}^{-1}$ *	Molécule observée
^1H	$1/2$	99,99	4258	Cation LI, matrice organique
^7Li	$3/2$	92,41	1656	Lithium sel
^{19}F	$1/2$	100	4008	Anion LI + anion sel

*Le rapport gyromagnétique est souvent exprimé en Hz.G^{-1} ou MHz.T^{-1} au lieu de rad. T^{-1} .

Tableau An-1: Noyaux de spin étudiés par RMN dans cette étude.

Le coefficient de diffusion de chaque espèce en solution est donc mesuré en effectuant une séquence d'écho de spin DOSY du noyau caractéristique.

A titre d'exemple, le spectre 1D du lithium dans le LP100 est constitué d'un seul pic (Figure An- 7).

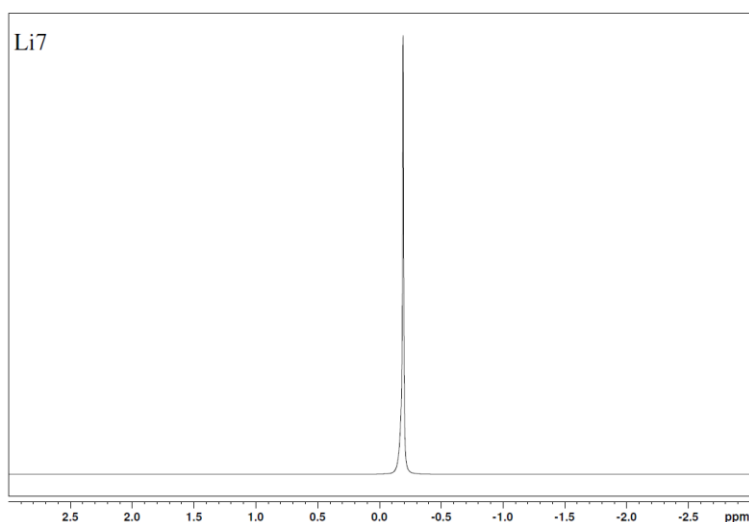


Figure An- 7 : Spectre 1D du ${}^7\text{Li}$ dans le LP100.

L'aire du pic est mesurée à différents gradients. La décroissance du signal est ensuite tracée en fonction de l'intensité du gradient, ajustée mathématiquement et le coefficient D_{Li} extrait.

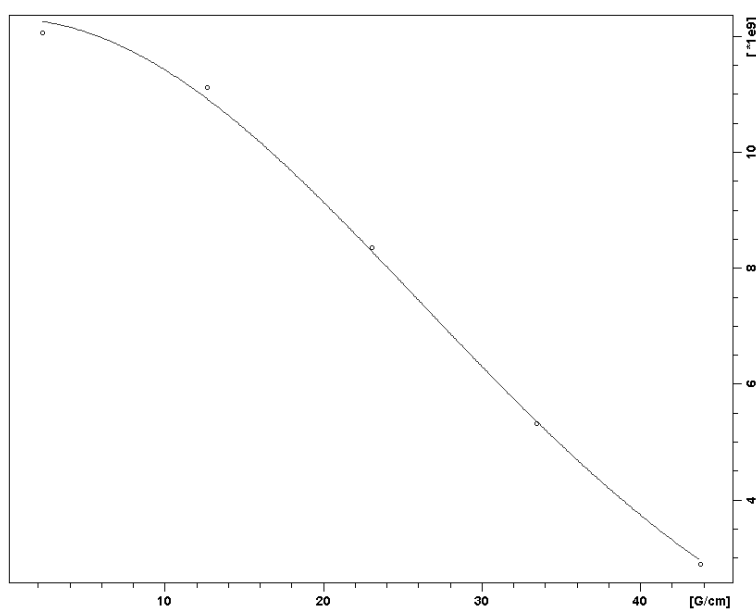


Figure An- 8 : Variation de l'aire du pic de ${}^7\text{Li}$ dans le LP100 en fonction du gradient de champ appliqué. La courbe représente le fit avec l'équation pour en extraire D_{Li} .

L'optimisation des paramètres et de la température dépend de l'état du matériau étudié. Pour les électrolytes UV, les paramètres utilisés sont présentés dans le Tableau An-2.

	<i>Avant UV</i>				<i>Après UV</i>			
	T_1 / ms	P_1^* / μ s	Δ / ms	δ / ms	T_1 / ms	P_1^* / μ s	Δ / ms	δ / ms
1H	480	9,7	250	6	860	9,5	400	10
^{19}F	700	18,5	250	6	450	19,5	400	10
7Li	550	9,1	300	12	340	9,3	600-800	15-20

** P_1 correspond au temps d'un pulse RF 90°*

Tableau An-2 : Paramètres de la séquence d'écho de spin à gradient pulsé à 25°C pour mesurer la diffusion des ions dans un gel avant et après insolation UV.

Titre : Electrolyte solide innovant à base de liquides ioniques pour micro-accumulateurs au lithium: réalisation par voie humide et caractérisation des propriétés de transport.

Mots clés : *électrolytes, microbatteries, liquide ionique, nombre de transfert, photo-polymérisation*

Résumé : Dans le but d'améliorer les performances des micro-accumulateurs au lithium, de nouvelles voies de dépôt, compatibles avec des géométries texturées, sont actuellement explorées. Au cours de ce travail de thèse, un nouvel électrolyte solide déposé par voie « humide » a été développé. Ce matériau, composé d'un liquide ionique et d'un sel de lithium confinés dans une matrice solide, a été synthétisé par polymérisation *in-situ* d'un oligomère diméthacrylate.

Afin de définir leurs caractéristiques de conduction ionique, de nouvelles méthodes, comme le suivi de la photo-polymérisation par impédance *in-situ* ou encore la réalisation d'un nouveau design de cellules à base de peignes interdigités, ont été développées. De plus, le transfert du lithium a été mesuré par spectroscopie RMN diffusionnelle. Une diminution significative de la vitesse de diffusion des ions Li^+ après la photo-polymérisation a ainsi été mise en évidence. La spectroscopie Raman a permis de démontrer que celle-ci est due à la complexation des ions par les chaînes de poly(oxyde d'éthylène) de la matrice solide. En outre, grâce aux observations de différentes compositions, un mécanisme de diffusion mixte des ions Li^+ par migration dans le liquide et par sauts dans le solide a été identifié. Par conséquent, ces résultats nous ont permis de définir une stratégie pour améliorer la diffusion des ions Li^+ : l'ajout d'un copolymère monofonctionnel a permis de diminuer la densité de réticulation de la matrice solide et ainsi d'optimiser la mobilité des chaînes polymères. En effet, les performances de cyclage dans des empilements de micro-accumulateurs complets ont été améliorées. A température ambiante, ces résultats se sont révélés très proches de ceux obtenus avec l'électrolyte solide standard LiPON.

En conclusion, l'analyse établie a permis de comprendre les liens entre structure et performances électrochimiques, ce qui a permis de dégager les voies d'amélioration les plus prometteuses pour ce type d'électrolytes.

Title : New ionic liquid-based solid electrolyte for lithium microbatteries : synthesis by a « wet-process » and characterization of transport properties.

Keywords : *electrolytes, microbatteries, ionic liquids, transfer number, photo-polymerization*

Abstract : New deposition techniques compatible with making tridimensional geometries are currently being investigated with the aim of improving the performances of lithium microbatteries. This work focuses on the development of a new quasi-solid electrolyte deposited by a "wet process". An ionic liquid-based membrane containing a lithium salt was prepared by the photo-induced polymerization of a dimethacrylate oligomer. New methods such as a new type of conductivity cell based on planar interdigitated electrodes to measure ionic conductivity as well as *in-situ* monitoring of photo-polymerization using impedance spectroscopy were used. Transport properties of lithium ion were measured by PGSE-NMR spectroscopy. Interestingly, a significant reduction of lithium ion mobility was observed after UV-curing while the total ionic conductivity only decreased slightly. This phenomenon is due to the formation of lithium ion complexes with ethylene oxide moieties of the solid matrix, evidenced by Raman spectroscopy measurements. Additionally, we have shown that the structures of the complexes depend on the salt concentration and a dual solid/liquid transport mechanism was suggested.

Hence, in order to improve lithium ion diffusion, a co-polymer was added in an attempt to decrease the cross-linking density of the solid matrix thus improving its segmental motion. The cyclability of the all-solid-state microbatteries was indeed improved. Comparable performances with the standard solid electrolyte LiPON were obtained at room temperature.

In summary, it was established that electrochemical performances of the solid state microbatteries depend to a certain extent on the structure of the polymer electrolyte. Therefore it is possible to find new ways in designing these types of electrolytes for further improvement.