



**HAL**  
open science

# Nouvelles membrane polymères et électrolytes liquides pour batteries Li-ion.

Marco Bolloli

► **To cite this version:**

Marco Bolloli. Nouvelles membrane polymères et électrolytes liquides pour batteries Li-ion.. Matériaux. Université de Grenoble, 2014. Français. NNT : 2014GRENI110 . tel-01687595

**HAL Id: tel-01687595**

**<https://theses.hal.science/tel-01687595>**

Submitted on 18 Jan 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Électrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Marco BOLLOLI**

Thèse dirigée par **Jean-Yves SANCHEZ** et  
codirigée par **Fannie ALLOIN**

préparée au sein du **Laboratoire d'électrochimie et de Physico-  
chimie des Matériaux et des Interfaces**  
dans l'**École Doctorale Ingénierie - Matériaux, Mécanique,  
Énergétique, Environnement, Procédés, Production**

# Nouvelles membrane polymères et électrolytes liquides pour batteries Li-ion

Thèse soutenue publiquement le **11 juillet 2014**,  
devant le jury composé de :

**M. Lorenzo STIEVANO**

Professeur à l'Université de Montpellier II

Président

**M. Bruno AMEDURI**

Directeur de recherche, UMR 5253

Rapporteur

**M.<sup>me</sup> Meriem ANOUTI**

Professeur à l'Université de Tours

Rapporteur

**M.<sup>me</sup> Marina MASTRAGOSTINO**

Professeur à l'université de Bologne

Examinateur

**M. Jean-Yves SANCHEZ**

Professeur à Grenoble INP

Directeur de thèse

**M.<sup>me</sup> Fannie ALLOIN**

Directeur de recherche, UMR 5279

Co-directeur de thèse

**M. Thierry BAERT**

Global Market manager, Solvay

invité





## Remerciements

Un travail de thèse se nourrit des contributions de nombreuses personnes, qui aident, chacune à leur façon, le doctorant. Bien que compliqué, je vais essayer de n'oublier personne.

D'abord, je veux remercier beaucoup mon directeur et ma co-directrice de thèse, Jean-Yves Sanchez et Fannie Alloin. Ils forment, à mon avis, un couple très complémentaire, d'une côté l'imagination et de l'autre la rigueur. Sans eux mon écriture n'aurait jamais abouti, et je le dis pour du vrai, et j'espère garder avec eux un bon contact humain même après que nos chemins se seront séparés.

Je tiens à remercier aussi les membres du jury de thèse : M. Stievano pour l'avoir présidé, M. Ameduri et M.<sup>me</sup> Anouti pour avoir été les rapporteurs, M.<sup>me</sup> Mastragostino et M. Baert, que j'ai aussi eu la chance de connaître lors du projet AMELIE, pour m'avoir fait l'honneur de leur présence.

Je veux également remercier tous ceux avec qui j'ai eu occasion de échanger personnellement lors de mes travaux de recherche, et qui m'ont tous laissé, d'une façon ou d'une autre, un souvenir ou un enseignement que je n'oublierai pas facilement. D'abord les personnes du LEPMI: Jean-Claude Lepretre, Cristina Iojoiu, Jacques Guindet, Renaud Bouchet, Eric Chainet, Ricardo Nogueira, Nicolas Sergent, Lionel Flandin, et plein d'autres. Ensuite les personnes du laboratoire LGP-2 : Alain Dufresne, Julien Bras, et Cécile Sillard. Enfin, les personnes que j'ai pu connaître lors de mon projet : Martin Bonkamp de Solvay Fluor, Milena Stanga de Solvay Solexis, Lionel Picard du CEA-Liten, Francesca de Giorgio et Catia Arbizzani de l'Université de Bologne, Stefano Passerini, Dominic Bresser et Julian Kalhoff de l'Université de Münster, Lionel Ogier et Serge Vidal de ERAS Labo, Mathieu Badard du LEPMI, Hélène Galliard et Frederic Bossard du Laboratoire de Rhéologie et Procédés de Grenoble.

J'ai eu la chance de connaître des collègues agréables, qui ont rendu la tension de la thèse moins pressante et qui m'ont tous, j'en suis certain, appris quelque chose : Luca, Yannick, Sébastien, Arthur, Prieu, Mohamad, Emmanuelle, Duygu, Michaël, Houssemeddine, Xavier, Thibaut, Rémi, Romain, Minou, Rakhi, Olesia, Adrien, Valentin, Marie, Marc, Pierre-Yves, Luis et Lionel seulement au LEPMI, et comment oublier Oussama au LGP-2 et Etienne, Céline, Nicolas, Fiacre, Yao, Li, Abdul du laboratoire de Rhéologie et Procédés?

Enfin, *last but definitely not least*, je veux remercier mes amis italiens, Charlie, Torre, Ube, Kiaora, Saretta, Mattia, Patrick, et d'autres encore, qui sont toujours restés en contact avec moi, et ma famille, qui m'a aidé quand j'étais découragé et a été toujours là, ce qui n'est pas, croyez-moi, escompté. Merci à mon père, merci à ma mère qui n'est malheureusement plus

là, merci à ma belle-famille américaine Tom et Nancy, et, plus qu'à tous, à ma femme Grace, vers laquelle j'ai une dette énorme de gratitude.

Ce manuscrit est ici grâce à vous tous.

## Table des matières

<b>Introduction Générale</b> .....	<b>5</b>
Références bibliographiques .....	9
<b>Chapitre 1 : État de l'art</b> .....	<b>11</b>
1. Généralités sur les accumulateurs.....	11
1.1. Nomenclature.....	11
1.2. Structure d'une cellule électrochimique .....	11
1.3. Fonctionnement d'une cellule électrochimique et paramètres significatifs .....	12
2. Le développement des accumulateurs .....	16
2.1. Les familles d'accumulateurs .....	16
2.2. L'évolution des accumulateurs .....	18
3. Eléments des batteries Lithium-ion.....	22
3.1. Matériaux actifs pour l'électrode négative.....	22
3.2. Matériaux actifs pour l'électrode positive .....	25
3.3. Les séparateurs .....	28
3.3.1. Membranes polymères sèches .....	29
3.3.2. Membranes Polymères gélifiées .....	29
3.3.3. Séparateurs poreux .....	30
3.3.3.4. Membranes à base de Polyfluorure de Vinylidene (PVDF) et dérivés .....	35
3.4. Membranes composites .....	38
3.4.1. Les dérivés cellulosiques .....	40
3.5. Les électrolytes .....	48
3.5.1. La problématique des collecteurs de courant en aluminium.....	53
4. L'intérêt des composés fluorés .....	55
5. Conclusion .....	54
Références bibliographiques .....	56
<b>Chapitre 2 : Formulation d'électrolytes fluorés innovants</b> .....	<b>63</b>
<b>Partie 1 : solvants fluorés</b> .....	<b>63</b>
1. Introduction .....	63
2. Synthèse des molécules et propriétés physico-chimiques d'intérêt.....	63
2.1 Solvants de la famille des carbonates .....	63
2.2 Solvants de la famille des carbamates .....	67
2.3 Solvants de la famille des sulfonamides .....	68
2.4. Mesure du point éclair et considérations relatives à la sécurité .....	70
3. Interaction avec un sel de lithium.....	72

3.1. Propriétés de transport.....	77
4. Propriétés électrochimiques .....	87
4.1. Fenêtre de stabilité .....	87
4.2. Comportement face à une surface d'aluminium.....	92
5. Formulation d'électrolytes utilisant un mélange de deux ou trois solvants .....	96
5.1. Formulations de solvants fluorés .....	97
5.2. Formulation de solvants partiellement fluorés .....	104
6. Test en demi-cellules.....	106
<b>Partie 2 : sels de type sulfonimidure .....</b>	<b>108</b>
1. Introduction .....	108
2. Synthèse des molécules et propriétés physico-chimiques .....	109
3. Propriétés de transport .....	111
4. Propriétés électrochimiques .....	114
5. Utilisation des nouveaux sels avec des solvants fluorés .....	117
6. Conclusion .....	118
Références bibliographiques .....	119
<b>Chapitre 3: Elaboration de membranes denses ou poreuses de PVDF et leurs modifications chimiques .....</b>	<b>121</b>
1. Introduction .....	121
2. Présentation des grades de polymère utilisés.....	121
3. Étude des polymères et mise en forme des membranes .....	122
3.1. Membranes denses.....	122
3.1.1. Mise en forme et propriétés thermo-mécaniques .....	122
3.1.2. Interaction polymère/solvant et conductivité ionique .....	124
3.1.3. Interaction avec les solvants fluorés.....	132
3.2. Évaluation des procédés d'élaboration des membranes poreuses .....	136
3.2.1. Mise en forme et morphologie.....	136
3.2.2. Propriétés physico-chimiques .....	143
3.2.2.1. Propriétés mécaniques .....	143
3.2.2.2. Propriétés thermiques et étude sur les phases cristallines...	145
3.2.2.3. Propriétés électrochimiques.....	147
3.3. Conclusions .....	148
4. Étude des membranes poreuses fines.....	149
5. Modification chimique des membranes et réticulation.....	152
5.1. Membranes denses.....	152
5.2. Membranes poreuses.....	155
6. Stabilité électrochimique et premiers résultats dans un système complet .....	156

7. Conclusion .....	158
Références bibliographiques .....	160
<b>Chapitre 4: Élaboration de membranes composites à base de PVdF ou P(VdF-co-HFP) et de cellulose nanocristalline .....</b>	<b>161</b>
1. Introduction .....	161
2. Préparation et caractérisation des dispersions de CNC .....	162
3. Mise en forme et caractérisation des membranes denses .....	164
3.1. Préparation des échantillons .....	164
3.1.1. Propriétés thermo-mécaniques .....	167
3.3. Propriétés de gonflement et électrochimiques .....	171
4. Mise en forme et caractérisation des membranes poreuses .....	173
4.1. Préparation des échantillons .....	173
4.2. Propriétés thermo-mécaniques .....	175
4.3. Propriétés électrochimiques .....	178
5. Stabilité électrochimique .....	178
6. Test de systèmes complets .....	179
7. Conclusion .....	181
Références bibliographiques .....	182
<b>Annexes .....</b>	<b>183</b>
<b>Conclusion Générale .....</b>	<b>203</b>



## Introduction générale

L'un des plus grands défis technologiques du 21<sup>ème</sup> siècle est lié à la maîtrise des ressources et d'énergies propres et renouvelables à l'échelle de la planète, dans l'objectif d'une diminution graduelle de notre dépendance vis-à-vis des énergies fossiles, dont la production a désormais atteint un maximum prédit par Hubbert dans les années '40.

D'importants investissements ont donc été faits dans les domaines des énergies appelées « alternatives », tels que le solaire ou l'éolien. Les progrès de ces technologies, en termes de performances et de coût, ont été considérables, ainsi dans quelques pays européens, notamment l'Italie, l'électricité produite par le solaire, stockée et injectée dans le réseau électrique, a un coût identique à l'électricité obtenue via les centrales thermoélectriques ; ce résultat n'est pas unique et devrait, dans quelques années, être atteint dans la plupart des pays européens.<sup>(1)</sup>

Bien évidemment, le développement de ces technologies demande une amélioration des performances des systèmes de stockage électrochimique, tels que les batteries et les supercondensateurs.

De plus, ces dispositifs sont, à l'heure actuelle, considérés comme les meilleurs candidats pour le développement des véhicules hybrides électriques (HEVs) et des véhicules tout électrique (EVs) : le meilleur exemple est donné par la commercialisation du HEV Toyota Prius, doté d'une batterie Nickel-Hydrure métallique (Ni-MH), débutée en 1998, et qui a dépassé en juin 2013 les 3 millions de voitures vendues.

Une batterie est un générateur électrochimique capable de restituer de façon réversible l'énergie chimique, transformée en énergie électrique via des réactions électrochimiques. Parmi les premières technologies développées, figurent les accumulateurs au Plomb et ceux au Nickel-Cadmium, qui étaient les seuls vrais concurrents sur le marché des accumulateurs jusqu'au début des années '90. L'intérêt du lithium comme matériau de batteries a commencé dans les années '70, avec les premières batteries à électrode négative au lithium. Dès lors, les recherches se sont intensifiées, et les technologies les plus intéressantes développées aujourd'hui sont les batteries Li-ion.

Les batteries Li-ion ont connu, depuis leur première commercialisation en 1991 par Sony, un essor extraordinaire qui a permis le développement du marché de l'électronique portable. Ses performances en termes de densités d'énergie volumique et massique, sa faible autodécharge lui ont permis de contrôler ce marché, avec une production en 2010 dépassant les 2 milliards de dollars<sup>(2)</sup> en valeur.

## Introduction Générale

La commercialisation, depuis le 2011, des premiers véhicules 100% électriques, par la société Renault, confirme la suprématie de cette technologie.

Cependant, sur le marché des transports, les HEV et les EV rencontrent encore des difficultés à se développer ; ceci du fait, surtout, d'une difficulté de « scale-up » de la technologie Li-ion. En effet, l'autonomie des véhicules électriques restent encore trop limitée, avec par exemple une autonomie de seulement 130 km pour la Renault Fluence Z.E. De plus il s'ajoute à ces problèmes de performance, des problèmes de sécurité liés à la gestion d'un pack de batteries renfermant une forte quantité d'énergie.

L'amélioration de la technologie Li-ion dépend de l'amélioration de tous les composants de la batterie. À l'électrode négative, le remplacement du graphite lithié est envisagé, afin de réduire la réactivité de la négative ou d'en améliorer les performances. Parmi les alternatives, on peut citer le spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , intéressant pour ses performances à haut régime de charge/décharge<sup>(3)</sup>, et les alliages Lithium-Métal, notamment Li-Sn et Li-Si, dont les capacités massiques dépassent largement celle du graphite lithié, mais qui présentent, actuellement des problèmes de cyclabilité.

Pour l'électrode positive, plusieurs alternatives sont explorées : grâce à sa très bonne cyclabilité et sécurité, le phosphate de fer lithié  $\text{LiFePO}_4$  est devenu un des matériaux phares, malgré une tension d'utilisation plus faible que celle des autres matériaux ; l'énergie stockée étant directement proportionnelle à la tension, les recherches s'orientent fortement vers des matériaux appelés « 5V », dont les matériaux de type spinel  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  (LNMO) et  $\text{LiCoPO}_4$  sont les meilleurs exemples.

Ces recherches sur les matériaux d'électrodes, induisent des recherches sur les séparateurs et les électrolytes utilisés dans les batteries Li-ion, en vue d'une amélioration de la conduction ionique, et d'une adaptabilité de leurs stabilités électrochimique et thermique aux matériaux d'électrode et aux conditions d'utilisation.

Le marché des séparateurs est dominé par l'utilisation de polyoléfines (Celgard® ou Solupor®) produits par extrusion et/ou étirement. Les séparateurs doivent à la fois présenter de faibles épaisseurs, des porosités élevées, une affinité optimale pour l'électrolyte et une tenue mécanique suffisante. Parmi les alternatives les plus intéressantes, des polymères présentant une meilleure affinité vis-à-vis des électrolytes standards ont été proposés, afin de diminuer les résistances internes du système, tels que le poly(méthylméthacrylate) (PMMA), le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF), le poly(fluorure de vinylidène-hexafluoropropène) (P(VDF-co-HFP)). Le défi pour ces nouveaux séparateurs est d'atteindre des performances thermomécaniques comparables à celles des polyoléfines tout en permettant des performances électrochimiques accrues.

Les électrolytes liquides, constitués d'un sel de lithium dissous dans un mélange de solvants organiques, généralement de type carbonate ou lactone, font l'objet de nombreuses

recherches, car ils sont probablement l'élément le plus fragile de la batterie. Leur conductivité et leurs stabilités électrochimique et thermique font partie des éléments limitants le développement des batteries Li-ion d'énergie.



Figure 1 : Les partenaires du projet AMELIE

Tout en gardant à l'esprit ces considérations, le projet collaboratif **AMELIE** (Advanced Fluorinated Materials For High Safety Energy And Calendar Life Li Ion Batteries) a été approuvé et financé par le 7<sup>ème</sup> Framework Program de la Commission Européenne.

L'objectif final du projet est l'obtention d'un prototype de batterie pour véhicule électrique à l'échelle préindustrielle, présentant de meilleures performances que les références du marché.

Pour atteindre cet objectif, des matériaux de positive à haut potentiel, notamment LNMO et  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC), sont proposés tandis que le graphite lithié est conservé à la négative. Pour le séparateur, différents grades, commerciaux et non, de PVDF seront évalués. Finalement, pour optimiser l'électrolyte liquide, différents solvants fluorés et sels de lithium innovants seront étudiés.

Ce manuscrit se compose de 4 chapitres, associés à la problématique séparateur et électrolyte liquide pour des accumulateurs performants à haut potentiel.

Le **premier chapitre** situera le contexte de l'étude, définira la structure et le fonctionnement des batteries au lithium, avec une attention particulière pour les batteries Li-ion, et présentera les propriétés actuelles des électrolytes, séparateurs et matériaux d'insertion. L'étude bibliographique sur des systèmes complets électrolyte innovant/ matériau « 5V » est assez succincte, indiquant l'intérêt et les perspectives importantes de cette étude.

Le **deuxième chapitre** présentera les propriétés physico-chimiques et électrochimiques de solvants fluorés commerciaux ou innovants, et de sels de type sulfonimide synthétisés.

Le **troisième chapitre** présentera les résultats obtenus sur les séparateurs macroporeux et denses de PVDF et P(VDF-co-HFP), ainsi que des membranes réticulées chimiquement ; des grades commerciaux et des copolymères de laboratoire ont été utilisés. Les

## Introduction Générale

performances électrochimiques de ces séparateurs en présence d'un électrolyte standard ont été évaluées.

Le **quatrième chapitre** aura pour objet la mise en forme de membranes composites de PVDF (ou P(VDF-co-HFP)) et Cellulose Nano Cristalline (CNC), et les performances physico-chimiques et électrochimiques obtenues avec ces séparateurs.

Enfin, une partie **Annexes** rassemble la description des voies de synthèses utilisées et des principales caractérisations physico-chimiques mises en œuvre au cours de ce travail. La **Conclusion Générale** finalise ce travail en reprenant les résultats essentiels obtenus.

**Références bibliographiques:**

- (1) Bahjejian L., *Le journal du photovoltaïque*, 7 (2012), 18
- (2) Scrosati B., Garche J., *Journal of Power Sources*, 195 (2010), 2419
- (3) <http://www.altainano.com/products/>, consulté le 10/01/2014



## Chapitre 1 : État de l'art

### 1. Généralités sur les accumulateurs<sup>(1,2,3,4)</sup>

#### 1.1. Nomenclature

Les termes « pile », « accumulateur » et « batterie » sont souvent sujets à des abus de langage.

Une pile est un dispositif qui convertit l'énergie chimique contenue dans des matériaux actifs en énergie électrique de façon irréversible. Un accumulateur est au contraire un dispositif qui peut subir plusieurs centaines de cycles de charge et décharge, les réactions mises en jeu sont des réactions réversibles.

Une batterie est composée de plusieurs accumulateurs ou piles, connectés en série ou en parallèle, ou les deux, selon la tension et la puissance désirées.

#### 1.2. Structure d'une cellule électrochimique

Un accumulateur est un dispositif qui convertit l'énergie chimique contenue dans des matériaux actifs directement en énergie électrique. La relation qui donne cette énergie est :  $\Delta G = -n \cdot F \cdot \Delta E$ , où  $\Delta G$  est l'énergie libre de Gibbs associée à la réaction,  $n$  le nombre d'électron échangé,  $F$  la constante de Faraday,  $\Delta E$  la différence de potentiel entre les électrodes.

La conception d'un générateur électrochimique est telle que les matériaux d'électrode échangent leurs électrons via un circuit électrique extérieur. Cela impose que les deux électrodes soient placées dans deux compartiments distincts, ou, si placées dans le même compartiment, qu'il y ait un élément de séparation physique nommé électrolyte qui garantit la conduction ionique et est un isolant électronique.

Une cellule électrochimique a donc 3 éléments principaux :

- l'électrode positive
- l'électrode négative
- l'ensemble séparateur + électrolyte

Les deux électrodes choisies sont sélectionnées selon différents critères :

- La valeur du potentiel redox du matériau actif, qui doit être bas pour la négative et haut pour la positive, pour atteindre la tension de cellule  $U$  la plus élevée possible.
- La capacité, c'est-à-dire la quantité d'électricité stockée

- Leurs conductivités ionique et électronique, qui sont à la fois des grandeurs intrinsèques et fortement dépendantes de la formulation et de la morphologie de l'électrode
- Leur stabilité structurale et chimique dans les conditions d'utilisation
- La simplicité de fabrication.
- le coût.

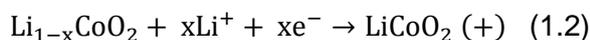
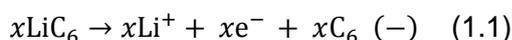
L'ensemble séparateur et électrolyte, quant à lui, doit présenter :

- Une bonne conductivité ionique, pour minimiser sa résistance, et ne pas induire une limitation du transport de matière
- Une bonne tenue mécanique pour assurer la séparation physique des électrodes
- Une stabilité thermique et chimique dans les conditions d'utilisation.
- Une stabilité vis-à-vis des matériaux d'électrode utilisés
- Une faible toxicité.
- Une facilité d'élaboration et de mise en œuvre.
- Un faible coût.

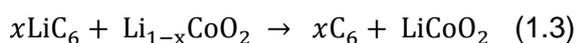
### 1.3. Fonctionnement d'une cellule électrochimique et paramètres significatifs

Lorsque la cellule est connectée à un circuit externe, les électrons sont créés à l'électrode négative par oxydation et circulent par le circuit externe jusqu'à l'électrode positive qui subit une réaction de réduction. Le circuit électrique est complété par la diffusion-migration des anions et des cations dans l'électrolyte respectivement vers l'anode et la cathode (Figure 2). La cellule est ainsi en régime de décharge, et elle délivre du courant pour l'application souhaitée.

Si on prend comme exemple une batterie Li-ion avec du graphite lithié à la négative et du LiCoO<sub>2</sub> à la positive, on a les demi-réactions suivantes lors de la décharge :

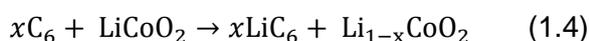


Le bilan réactionnel sera donc



Avec la réduction partielle du Co<sup>4+</sup> en Co<sup>3+</sup> lors de l'intercalation du lithium dans la structure de l'oxyde.

En régime de charge, le processus est inversé, et l'équation bilan sera donc :



Il faut se rappeler que, si on passe de la décharge à la charge, l'électrode considérée la cathode devient l'anode, et vice-versa. Il est donc plus correcte d'adopter la nomenclature « électrode positive » et électrode négative ».

Les grandeurs caractéristiques qui permettent d'évaluer un accumulateur sont :

- La **tension nominale**  $E_{\text{cellule}}$ , ou force électromotrice (f.e.m.). C'est la différence des potentiels redox des réactions électrochimiques se produisant à l'électrode positive et à l'électrode négative. Dans l'exemple ci-dessus, la tension nominale d'une batterie Li-ion  $\text{LiC}_6/\text{LiCoO}_2$  est de 3,6 Volts.
- La **tension pratique**  $U$ . C'est la tension de cellule du générateur, et elle est obtenue en soustrayant à la tension nominale les surtensions liées aux facteurs cinétiques ( $\eta_a$  et  $\eta_c$ ) et à la résistance interne du système (R.I.),  $R$  correspondant à la somme des résistances de l'électrolyte, des électrodes et des interfaces.
- La **tension en circuit ouvert** (open circuit voltage, OCV), qui correspond à la valeur de la tension de la cellule lorsqu'elle n'est pas reliée à un circuit externe. Elle permet ainsi d'avoir une information sur l'état de charge (dans certain cas) de la cellule analysée.
- La **capacité théorique**, qui représente l'énergie stockée dans les matériaux actifs et est calculée à partir de la réaction rédox de l'accumulateur.
- La **capacité pratique**, qui représente l'énergie réellement disponible lors de l'utilisation du dispositif. Selon la loi de Faraday, la capacité dépend du nombre de mole de matière réagissant aux électrodes  $n_{\text{réagi}}$ , ainsi que du nombre d'électron,  $n_{e^-}$ , libéré par mole de matière ayant réagi, selon l'équation :

$$Q = \int I(t) * dt = n_{e^-} * F * n_{\text{réagi}} \quad (1.5)$$

elle est exprimée en coulomb ( $C = A.s$ ) ou en ampère heure (Ah). Compte-tenu du poids moléculaire et de la densité des matériaux actifs, on peut définir une capacité théorique massique (exprimée en Coulomb/kg ou en Ah/kg) ou volumique (en Coulomb/dm<sup>3</sup> ou en Ah/dm<sup>3</sup>).

- L'**énergie théorique**, qui est le produit de la tension nominale par la capacité théorique ; elle est exprimée en Watt heure (Wh). On peut aussi parler de densité d'énergie massique (en Wh/kg) ou volumique (en Wh/dm<sup>3</sup>).
- La **puissance théorique**, qui est obtenue en divisant l'énergie théorique par le temps pendant lequel le courant est débité; son unité de mesure est le Watt (W). Les densités de puissance massique (W/kg) et volumique (W/ dm<sup>3</sup>) sont couramment utilisées.

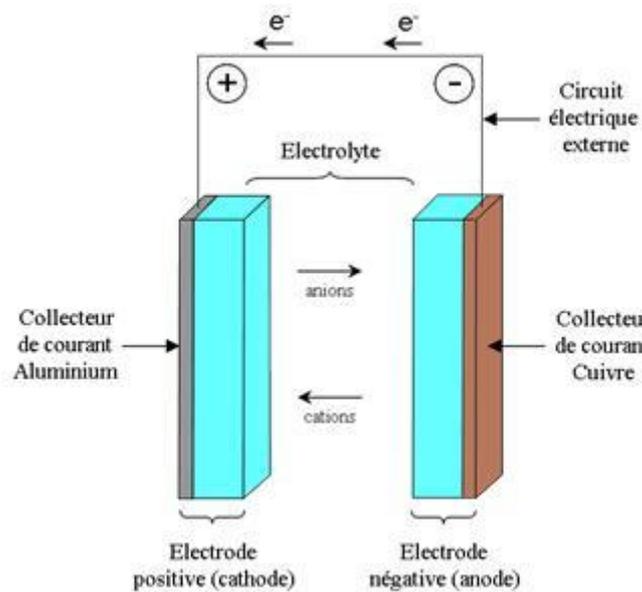


Figure 2 : Cellule électrochimique en décharge

- Le **rendement** de la batterie, qui peut être exprimé en termes électrique (faradique) ou énergétique. Le rendement faradique  $\mu_F$  en Ampères heures d'une cellule est le rapport entre la quantité d'électricité débitée à la décharge  $Q_d$  et la quantité d'électricité à fournir lors de la charge  $Q_c$ .

$$\mu_F = \frac{Q_d}{Q_c} \quad (1.6)$$

Le rendement énergétique  $\mu_E$  tient compte d'une grandeur en plus : la tension.

$$\mu_E = \frac{U_d \times Q_d}{U_c \times Q_c} \quad (1.7)$$

Or, la tension de charge  $U_c$  est, à courant égal, plus élevée que celle de décharge  $U_d$ , du fait des phénomènes de polarisation (voir figure 3). Cela implique que le rendement énergétique est plus faible que le rendement faradique, et que l'énergie fournie par l'accumulateur ne sera jamais 100% de l'énergie stockée.

Cela dit, le comportement des batteries en fonctionnement diffère de celui théorique, du fait de phénomènes limitants.

En premier lieu, un accumulateur possède une résistance interne (R.I.), très faible mais non négligeable : cela amène, comme déjà écrit, à la définition d'une tension pratique  $U$ . La résistance interne du système n'est pas constante, mais est fonction du courant, du fait des phénomènes cinétiques limitant les performances à fort régime (Loi de Peukert). De plus, pour de forts courants, l'élévation de la température interne par effet Joule peut être considérable et accélérer (ou initier) des réactions de dégradation des éléments de la batterie.

De plus, la valeur de la capacité restituée dépend du courant débité lors du processus de décharge. En fait, l'accessibilité du matériau actif n'est pas homogène et la réaction d'électrode impliquant des étapes de transport de matière (ion, électron), certaines zones de l'électrode peuvent être inactives surtout à fort régime.

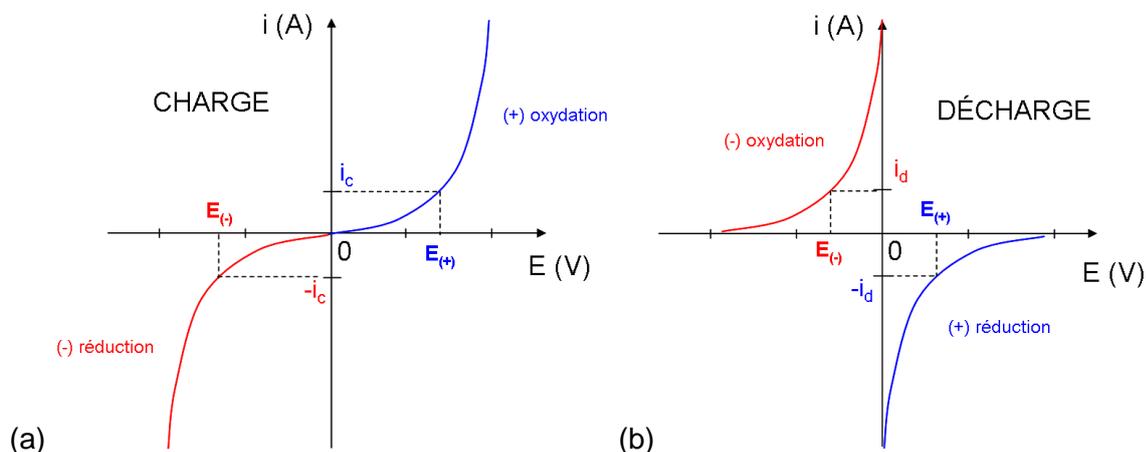


Figure 3 : Allure des courbes de polarisation d'une batterie (a) en charge et (b) en décharge

En dernier lieu, mais tout aussi important, il y a le phénomène l'**autodécharge**. L'autodécharge est la quantité de capacité (ou d'énergie) perdue par unité de temps lors du stockage du générateur à cause de réactions parasites, et elle est exprimée en %Q/mois ou %Q/an. Ces phénomènes d'autodécharge peuvent être réversibles ou irréversibles. Inévitable quelle que soit la technologie des accumulateurs, la perte progressive de charge peut se faire à l'électrode positive et/ou négative.

Elle peut venir de différents facteurs, parmi lesquels se trouvent :

- La dégradation de l'électrolyte aux électrodes du fait d'une fenêtre de stabilité électrochimique insuffisante. Ce problème est particulièrement fort dans la technologie Li-ion utilisant des matériaux de positive à haut potentiel, tel que LNMO ou  $\text{LiCoPO}_4$ , et sa résolution est actuellement parmi les problèmes prioritaires.<sup>(5)</sup>
- la présence d'impuretés dans l'électrolyte, qui réagissent aux électrodes. Ces impuretés peuvent induire un cycle d'oxydation et de réduction continu, appelé navette redox. Ce phénomène peut être également exploité pour protéger les électrodes d'une surcharge excessive.<sup>(6)</sup>

La perte de capacité d'un accumulateur dépend fortement des conditions de stockage, en particulier de la température.

À titre d'exemple, l'autodécharge par mois pour les accumulateurs au plomb, Ni-Cd et Ni-MH est comprise respectivement entre 5 et 20%<sup>(10)</sup>, entre 10 à 20 % et entre 20 et 30 %<sup>(11)</sup>. Les

accumulateurs lithium présentent de meilleures performances, avec une autodécharge de 5% par mois (Li-ion) et moins de 5% par an (Li-polymère).<sup>(1)</sup>

D'autres paramètres peuvent être introduits comme :

- La **cyclabilité**, qui exprime en nombre de cycles de charge/décharge la durée de vie de l'accumulateur, c'est-à-dire le nombre de cycles de charge/décharge que peut effectuer l'accumulateur sans que la valeur de sa capacité ne devienne inférieure à un certain pourcentage de sa capacité initiale (20 % en général). Cette cyclabilité peut être affectée par différents phénomènes tels que :

- le vieillissement progressif des matériaux de positive, comme la perte d'oxygène dans les électrodes d'oxyde de nickel à haut potentiel<sup>(7)</sup> et de négative, par exemple l'exfoliation du graphite à cause de l'insertion des molécules de solvant.<sup>(8)</sup>
- Evolution de la couche de passivation nommée SEI (Solid Electrolyte Interface).
- Décohésion au sein des électrodes du fait des phénomènes de respiration des matériaux actifs.
- Dans la technologie Li-polymère, le phénomène de vieillissement essentiel est la croissance de dendrites de lithium<sup>(9)</sup>, induisant des courts-circuits locaux

- La **profondeur de charge (Depth of Charge, DoC)** et la **profondeur de décharge (Depth of Discharge, DoD)**. Elles représentent, respectivement, la capacité fournie à et par la batterie en pourcentage de sa capacité maximale.

- La DoD et la DoC sont liées aux **tensions de coupure (cut-off voltage)**. L'importance du choix de la tension de coupure réside dans le fait que, plus la gamme de tension explorée est large, plus nombreuses seront les réactions « parasites » thermodynamiquement possibles.

## 2. Le développement des accumulateurs

### 2.1. Les familles d'accumulateurs

Bien que les accumulateurs utilisent le même principe de stockage de l'énergie, contrairement aux piles à combustible qui convertissent l'énergie chimique en énergie électrique sans la stocker, les technologies présentent des performances bien différentes en termes d'énergie et de puissance, comme illustré au travers du diagramme de Ragone (figure 4). Les accumulateurs se divisent, selon leur principe de fonctionnement, en deux grandes familles : les accumulateurs proprement dits, dont le principe de fonctionnement a été décrit ci-dessus, et les condensateurs diélectriques, autrement dits supercondensateurs.

(1,13,14)

Le principe de fonctionnement des supercondensateurs capacitifs est le stockage d'énergie par accumulation de charges à la surface du condensateur.

Ces phénomènes d'adsorption sont entièrement réversibles et n'impliquent, en théorie, aucune modification de structure ou de composition des matériaux. De ce fait, les supercondensateurs possèdent une durée de vie très élevée. De plus, l'accumulation de charge n'impliquant pas de phénomènes de diffusion à l'état solide (au cœur des matériaux actifs), ils permettent d'obtenir des vitesses de charge et de décharge très élevées et donc de très fortes densités de puissance, au détriment de la quantité d'énergie stockée.

Les accumulateurs, au contraire, privilégient la densité d'énergie et présentent donc tous des densités de puissance largement inférieures aux supercondensateurs.

Comme nombre d'applications (notamment la traction) nécessite des régimes de charge très variés, ces deux technologies sont vues comme complémentaires et ne sont pas en réelle compétition.

Pour une même technologie les performances obtenues en termes de puissance et d'énergie peuvent également être très différentes, selon les caractéristiques physico-chimiques des matériaux actifs utilisés et la formulation des électrodes. Pour des batteries de puissance, en accumulateur Li-ion, la conception d'électrodes fines va être privilégiée avec l'utilisation d'une électrode négative de  $\text{Li}_7\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , à la place du graphite lithié.

Le diagramme de Ragone permet également d'apprécier les performances nettement supérieures des batteries Li-ion par rapport à celles des autres technologies actuellement sur le marché.

Le lithium apporte des avantages incontestables pour les applications batterie <sup>(15)</sup>, liés à ses propriétés:

- Il est le métal le plus léger, avec une masse molaire de 6,94 g/mol et une densité  $\rho=0,53 \text{ g/cm}^3$ .
- Le lithium est ainsi l'élément le plus réducteur de la classification périodique avec  $E_0=-3,04 \text{ V vs ENH}$ . Couplé à un matériau d'électrode positive, le lithium permet d'obtenir des systèmes électrochimiques dont le potentiel peut atteindre 4 V et ainsi lui conférer une densité d'énergie très élevée.
- La capacité massique théorique, avec 3860 Ah/kg est de loin la plus importante parmi les couples utilisés en électrochimie.
- Etant un bon conducteur électronique, ( $\sigma = 10,8 \cdot 10^6 \text{ S.m}^{-1}$ ), il peut jouer lui-même le rôle de collecteur de courant.
- Il présente un coût relativement faible.

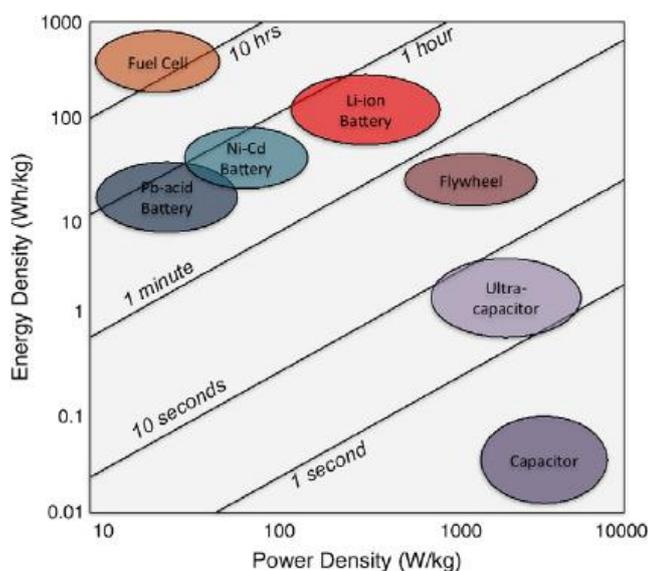


Figure 4 : Diagramme de Ragone pour les technologies de batteries les plus courantes (ref.12)

## 2.2. L'évolution des accumulateurs

C'est dans les années '60 que l'idée d'un accumulateur au lithium commença à émerger. (16,17)

A cette époque, les seules batteries rechargeables commerciales étaient celles au plomb et Ni-Cd : les premières, en raison de leur faible coût, sont utilisées pour le démarrage des véhicules thermiques ; les secondes, du fait de leurs performances intéressantes (densité d'énergie plus élevée que la technologie au plomb) dans une large plage de régime de charge/décharge, ont trouvé une application dans les appareils électriques portables, en compétition avec les batteries primaires alcalines et salines.

Parallèlement au développement des accumulateurs au lithium, la technologie Nickel-Hydrure Métallique (Ni-MH), émergea en s'appuyant sur la mise en évidence d'une intercalation réversible d'hydrogène dans des alliages métalliques. Ces accumulateurs permettent une amélioration des performances par rapport au Ni-Cd, tout en s'affranchissant de l'utilisation du Cd toxique.

Dans les premières phases de développement des accumulateurs lithium, les axes de recherche s'orientèrent sur des alliages Lithium-Aluminium à l'électrode négative, une électrode positive métallique (Ag,Cu,Ni) et une solution d'halogénures de lithium en milieu carbonate de propylène ou éther comme électrolyte. Cette première solution présentait plusieurs problèmes, tels que l'instabilité structurale de l'alliage au cours du fonctionnement et la solubilisation de l'électrode positive, d'où de fortes pertes de capacité. (18)

Au début des années '70, le concept d'intercalation dans des composés inorganiques fut défini et différents composés commencèrent à être étudiés<sup>(19,20)</sup>, dont le plus intéressant pour des applications de stockage d'énergie fut  $TiS_2$ , en raison de son faible poids et de son potentiel d'intercalation qui permettait à la batterie d'atteindre une tension comprise entre 2,5

et 3 V vs Li/Li<sup>+</sup>. De plus, ce composé ne présente qu'une seule phase quel que soit son état de charge, réduisant ainsi les variations de volume néfastes pour la durée de vie de la cellule.<sup>(21)</sup> Des prototypes furent commercialisés, sous forme de pile bouton, par Exxon dans les années 1977-79.

La plupart des problèmes rencontrés par les premiers accumulateurs au lithium venant de l'électrode négative en lithium (réactivité du lithium, formation de dendrites pouvant entraîner des courts-circuits), le défi fut donc de le remplacer ou de limiter ses dysfonctionnements.

Les premières approches, milieu des années '70, visaient l'utilisation d'alliages intermétalliques, notamment l'alliage Li-Sn, afin de maintenir une forte capacité. Malheureusement, une mauvaise cyclabilité de ce matériau était, à l'époque, obtenue. Les recherches sur ces alliages ont repris, de manière récente, et un gain considérable en cyclabilité a été obtenu.

Une deuxième approche, proposée par Scrosati et Lazzari en 1980<sup>(23)</sup>, était l'utilisation du concept rocking chair avec l'utilisation d'un matériau d'insertion pour chaque électrode, le matériau de négative pouvant être soit un oxyde métallique Li<sub>x</sub>WO<sub>2</sub>/Li<sub>y</sub>TiS<sub>2</sub> avec une tension de 1,8 V vs Li/Li<sup>+</sup>, soit du graphite, étudié en 1976 par Besenhard.<sup>(24)</sup>

Le graphite, du fait de son potentiel d'insertion du lithium bas, était l'option la plus intéressante, mais des problèmes d'exfoliation pendant l'insertion/désinsertion du lithium en limitaient la cyclabilité à des électrolytes polymères.<sup>(25)</sup>

Enfin, une troisième approche, proposée par Michel Armand et al. en 1979<sup>(26)</sup>, postulait l'utilisation de sels de lithium dissous dans un polymère en tant qu'électrolyte. Le polymère utilisé était le Poly(oxyéthylène) (POE), du fait de ses propriétés à dissoudre des sels. Les conductivités de cet électrolyte tout solide sont faibles à température ambiante, mais une forte augmentation de la conductivité ionique est observée à l'état fondu, au-dessus de 60°C.<sup>(27)</sup>

Un électrolyte tout solide peut aussi résoudre, pour partie, le problème de croissance dendritique et a pour avantage d'accroître la sécurité de l'accumulateur grâce à l'absence d'éléments volatils et potentiellement inflammables. Cette approche, encore étudiée à l'heure actuelle, permet d'obtenir des performances très intéressantes même si son inconvénient reste une température d'utilisation élevée, et un comportement en puissance qui reste à améliorer. Cette technologie a un avenir dans le développement des batteries pour la traction électrique, mais ne vise pas des applications associées à l'électronique portable.<sup>(28)</sup>

Au cours des années '80, la recherche sur les accumulateurs Li-ion s'intensifia et la problématique de l'exfoliation du graphite pu être résolue, par l'utilisation d'un carbone désordonné (coke).<sup>(29)</sup>

La solution pour palier la diminution de la capacité de l'électrode négative, de ce prototype à négative graphite (172 Ah/kg vs 520 Ah/kg du Li/Li<sub>y</sub>TiS<sub>2</sub>) fut celle de la coupler avec un

matériau actif à haut potentiel. Le choix se porta sur le matériau  $\text{LiCoO}_2$ , déjà étudié par Goodenough dès 1980<sup>(30)</sup>, pour plusieurs raisons : il présente un potentiel adapté (4,1 vs  $\text{Li/Li}^+$ ), il est lithié à l'état déchargé, ce qui permet de l'associer à une négative de graphite délithié, il est relativement facile à synthétiser et il est plus stable dans les conditions d'usage, que d'autres matériaux lamellaires tels que  $\text{LiNiO}_2$ . C'était l'aube de la technologie Lithium-ion.

C'est ainsi qu'en 1991, Sony proposa la première batterie Li-ion commerciale, surprenant la communauté scientifique avec son choix d'abandonner le lithium métal. En parallèle, Toshiba commercialisa les premières batteries Ni-MH en 1988.

Le tableau 1 récapitule les caractéristiques des principales familles de batterie.

L'expansion de la technologie Li-ion s'est faite au détriment des batteries Ni-Cd et Ni-MH avec une croissance très rapide : au jour d'aujourd'hui cette technologie est le leader mondial des batteries secondaires (Figure 5).<sup>(16,31,32)</sup>

technologie	Densité d'énergie massique ( $\text{W.h.kg}^{-1}$ )	Densité de puissance ( $\text{W.kg}^{-1}$ )	Tension nominale (V)	Cyclabilité (cycles)
Pb-PbO <sub>2</sub>	30-40	90-120	2,0	700-900
Ni-Cd	50	50-150	1,2	1000-2000
Ni-MH	60-70	50-150	1,2	600-800
Li-ion	120-150	150-200	3,5-4,2	300-1000
Li-Polymère	110	n.d.	3,5-3,8	<200
supercondensateur	3-6	1000-10000	2-2,8	>10 <sup>5</sup>

**Tableau 1: Caractéristiques des principales technologies d'accumulateurs**

Les batteries au plomb, du fait de leur très faible coût de production (100 € par kWh contre 500-700 kWh pour les accumulateurs Li-ion) conservent des champs d'application importants, et le nombre d'unités produites n'a pas diminué.

En fait, malgré des performances accrues, la technologie Li-ion n'a pas conquis le marché de la traction, se traduisant par une croissance limitée du chiffre d'affaire sur le secteur des véhicules hybrides électriques (HEV). Les accumulateurs Ni-MH restent compétitifs sur ce marché : grâce à un coût plus faible et une sécurité accrue, ils furent choisis comme source d'énergie pour le modèle de HEV le plus vendu à ce jour, la Toyota Prius (3 millions d'unités vendues en 2013).

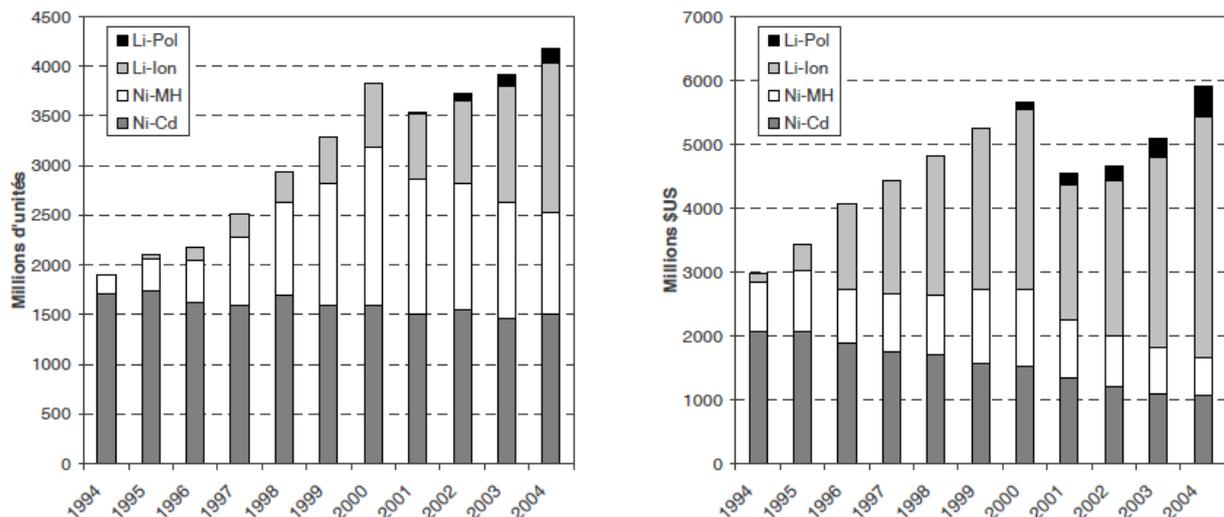


Figure 5: Evolution du marché des principaux types d'accumulateur pour l'électronique portable sur la période 1994-2004 (réf.32)

Parmi les limitations de la technologie Lithium-ion, on peut signaler l'aspect sécurité, encore l'objet d'importantes recherches, et des performances toujours nettement inférieures aux moteurs thermiques. Par exemple, les densités d'énergie massique et volumique atteintes par les meilleurs systèmes Li-ion sont de l'ordre, respectivement, de 0,5 kWh/L et de 0,2 kWh/kg, face à des valeurs voisines de 15 kWh/L pour les combustibles fossiles. On comprend aisément que les performances de ces accumulateurs doivent être encore notablement améliorées.

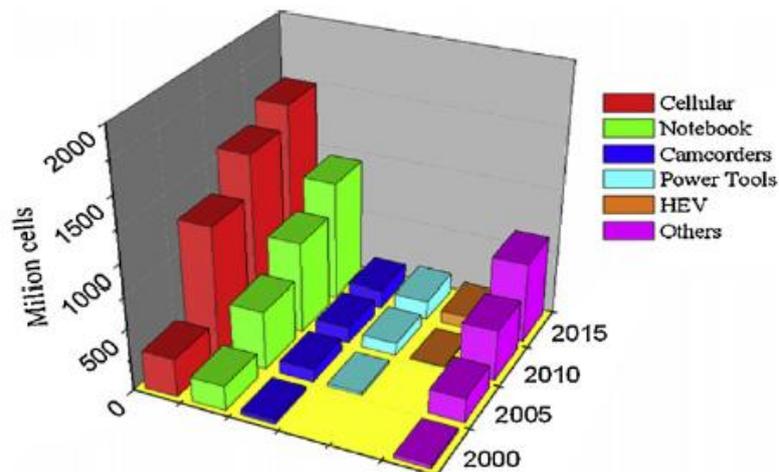


Figure 6 : Evolution du marché pour les batteries Li-ion (réf.31)

### 3. Eléments des batteries Lithium-ion

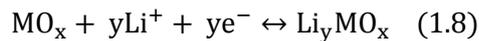
#### 3.1. Matériaux actifs pour l'électrode négative

Les caractéristiques souhaitées pour l'électrode négative sont :

- Hautes capacités massique et volumique
- Potentiel redox proche de celui du couple Li/Li<sup>+</sup>
- Adaptation de la structure avec une faible variation de volume lors des cycles de charge/décharge
- Conduction électronique élevée
- Faible coût de production et impact environnemental réduit.

Plusieurs solutions ont été et sont encore l'objet de recherche. Les principales familles sont :

- **Matériaux d'intercalation.** La réaction d'oxydo-réduction de ces matériaux est la suivante :



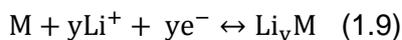
Le graphite est le matériau actif par excellence dans les batteries Li-ion actuelles, l'électrode est obtenue à partir d'une encre déposée en couche mince sur un collecteur de cuivre. Il peut insérer 1 atome de lithium pour 6 atomes de carbone entre 0,22 et 0 V vs Li/Li<sup>+</sup>; l'insertion a lieu via les plans latéraux, et se déroule avec la formation de différentes phases (LiC<sub>24</sub>, LiC<sub>12</sub>, LiC<sub>6</sub> etc.) avec une faible variation de volume (≈30%). L'utilisation du carbone était initialement limitée à l'utilisation des phases amorphes, à cause de l'exfoliation du graphite du fait de l'insertion de certains solvants (notamment, le carbonate de propylène), mais la découverte que certains solvants pouvaient former une couche protectrice (**Solid Electrolyte Interface, SEI**) à l'interface graphite/électrolyte a ouvert la route à l'utilisation du graphite. <sup>(29,31,33)</sup>

Le système redox alternatif le plus prometteur est constitué par les oxydes de titane, Li<sub>2</sub>O<sub>x</sub>TiO<sub>2</sub>, qui peut insérer des cations Li<sup>+</sup> entre 2 et 1,2 V vs Li/Li<sup>+</sup>. Les phases les plus étudiées sont Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (LTO), capable d'insérer jusqu'à 3 cations dans sa structure spinel, et TiO<sub>2</sub> (TO), qui peut insérer 1 atome de lithium. Malgré une capacité inférieure à celle du graphite et un potentiel d'insertion élevé, ce qui défavorise la densité d'énergie, ces phases sont intéressantes grâce à leur très faible variation de volume lors de l'insertion/désinsertion du cation Li<sup>+</sup> (<1%) induisant une cyclabilité importante, à leur stabilité thermique élevée, à leur performance à haut régime et le fait qu'elles induisent très peu de décomposition de l'électrolyte à leur surface du fait de leur potentiel redox élevé. <sup>(31,34)</sup>

Afin d'augmenter l'énergie de l'accumulateur, les titanates peuvent être couplés avec des matériaux de positive à haut potentiel. <sup>(35)</sup>

Le TO fait encore l'objet d'optimisation, du fait de la forte influence de sa nanostructuration sur les performances. Le LTO est, quant à lui, déjà utilisé par plusieurs fabricants.<sup>(36)</sup>

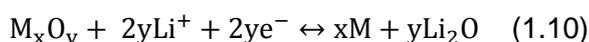
- **Alliages Lithium-Métal**, qui se basent sur une réaction telle que :



Les alliages Lithium-Métal furent parmi les premières solutions étudiées lors du développement des accumulateurs lithium, surtout les composés associant le lithium et le silicium, l'aluminium ou l'étain, purs ou avec de petites quantités d'autres métaux (essentiellement Sb et Ag). Les avantages sont : une capacité élevée (entre 1000 et 4200 mAh/g) et un potentiel d'oxydoréduction compris entre 0 et 1 V vs Li/Li<sup>+</sup>, selon le matériau. Il est apparu clairement que ces matériaux présentaient de fortes limitations ; notamment, liées à une forte variation de volume lors de l'insertion/désinsertion du lithium, ce qui fissure et craquèle rapidement les électrodes induisant une mauvaise cyclabilité. De plus, l'interface étant continuellement renouvelé, la SEI se développe tout au long du cyclage avec consommation de lithium et formation de couches passives emprisonnant la matière active, induisant ainsi une limitation de la diffusion des ions lithium dans le matériau<sup>(37,38)</sup>, ce qui a un impact fort sur les performances.

Des avancées importantes ont été obtenues grâce à l'utilisation d'électrodes composites, où le matériau actif est dilué avec un matériau inerte, tel que le carbone, utilisé en tant que tampon pour minimiser les variations de volume des alliages<sup>(31,39)</sup>, ou grâce au développement de nouveaux intermétalliques prometteurs<sup>(40)</sup>. Les très bonnes performances obtenues ont permis la commercialisation de la première batterie utilisant un alliage à la négative, la « Nexelion » de Sony, basée sur un mélange ternaire Sn-Co-C.

- **Matériaux de conversion**<sup>(42)</sup>



Les matériaux de conversion sont composés d'oxydes, nitrures, sulfures, et phosphates d'élément de transition. Comme les alliages, les matériaux de conversion ne présentent pas de sites vacants dans leur structure. Des études, dans les années '80, avaient déjà montré qu'il était possible d'obtenir des réactions d'oxydo-réduction partiellement réversibles pour certains de ces oxydes ou sulfures.

Le mécanisme électrochimique repose sur la formation de nanoparticules métalliques dispersées dans une matrice d'oxyde (nitrure, sulfure, etc..) de lithium. Le caractère nanométrique des particules les rend très réactives grâce à un rapport surface/volume élevé.

Les atouts de ces matériaux sont de fortes capacités (entre 500 et 1500 mAh/g) avec une valeur de potentiel variable, liée à la nature du cation et de l'anion et pouvant ainsi être choisi judicieusement dans une large gamme de potentiel.

Malheureusement, le processus de conversion présente des inconvénients pas encore entièrement compris ni résolus. Parmi les principaux : i) le déplacement important des valeurs de potentiel, en fonctionnement, vers des valeurs négatives par rapport aux potentiels thermodynamiques, ii) une hystérésis des valeurs de potentiel en charge et en décharge, et iii) une efficacité coulombique insuffisante, notamment lors de la première décharge ; une faible cyclabilité, liée aux forts changements de volume des matériaux.

Les problématiques sont nombreuses : i) pour certains matériaux la réaction de conversion n'est pas directe, mais le mécanisme se compose d'une succession de réactions de conversion voire même de réactions d'insertion; ii) la formation de nanoparticules métalliques induit une forte variation, au cours du processus électrochimique, de la surface réactive, entraînant un gap d'énergie important entre les états chargé et déchargé; iii) la conversion peut également être incomplète du fait de l'inhomogénéité du matériau. Comme matériaux les plus étudiés et les plus prometteurs, nous pouvons citer les oxydes de fer, tels que  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et le  $\text{TiSnSb}$ .<sup>(41)</sup>

Les caractéristiques des matériaux de négative les plus intéressants sont récapitulées dans le tableau 2.

Matériau de négative	E(V) vs Li/Li <sup>+</sup>	Q (mAh/g)	caractéristiques
Li métal	0	3860	formation de dendrites
$\text{LiC}_6$	0,02	372	faible variation de volume < 40%, possibilité du dépôt de lithium métal, cyclabilité > 2000 cycles
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	1,5	175	faible capacité, variation de volume < 0,02%, bonne cyclabilité
$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$	0,3	4200	forte capacité, variation de volume > 300%, cyclabilité < 200 cycles
$\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$	0,4	990	forte capacité, variation de volume > 350%, cyclabilité < 200 cycles
$\text{TiSnSb}$	0,6	600 (capacité réversible)	Forte capacité, cyclabilité vs Li métal > 500 cycles
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,8	1007	forte capacité, cyclabilité $\approx$ 200 cycles

**Tableau 2: Caractéristiques des principaux matériaux d'électrode négative**

### 3.2. Matériaux actifs d'électrode positive

Les propriétés souhaitées pour l'électrode positive sont identiques à celles de l'électrode négative, seule la valeur du potentiel redox est différente : dans ce cas, le potentiel souhaité doit être le plus élevé possible dans la fenêtre de stabilité de l'électrolyte. En effet, l'énergie de l'accumulateur est proportionnelle à la tension d'utilisation.

Les matériaux actifs sont constitués de matériaux d'insertion.<sup>(17,43)</sup> Parmi les matériaux les plus intéressants, nous pouvons retrouver :

- **LiMO<sub>2</sub>, de structure lamellaire.**

La structure de ces composés alterne des couches d'oxyde métallique MO<sub>2</sub>, en configuration *fcc*, et des couches de cation Li<sup>+</sup>, en coordination octaédrique avec des oxygènes. Les éléments métalliques dominants dans ces électrodes sont le cobalt, le manganèse, et le nickel.

LiCoO<sub>2</sub> fut le premier matériau d'électrode ayant abouti dès les années '80 du fait d'une synthèse maîtrisée, de sa densité d'énergie pratique élevée ( $\approx 0,6$  Wh/g) et de sa bonne conductivité électronique. Ces propriétés permettent d'obtenir de bonnes performances à haut régime de charge et décharge. Il est actuellement le matériau le plus utilisé dans les accumulateurs commerciaux dans le domaine de l'électronique portable.

En revanche, seulement 0,5 lithium par atome de cobalt peut être désinséré, ce qui limite sa capacité. De plus, la stabilité thermique de ce matériau est insuffisante lors d'une surchauffe accidentelle de la cellule, induisant un emballement thermique excessif. Enfin, le cobalt étant très polluant, le défi a été de lui trouver des alternatives.

LiNiO<sub>2</sub> possède, quant à lui, une capacité accrue, mais est instable thermiquement<sup>(44)</sup> et sa synthèse est moins aisée. D'un point de vue structurale, une partie (5-10%) des atomes de nickel se trouvent dans la couche lithiée, ce qui limite la vitesse de diffusion du lithium, donc les performances à fort régime et induit une mauvaise cyclabilité. Enfin, le nickel tend à s'oxyder à haut potentiel et des molécules d'oxygène sont extraites de la structure.

LiMnO<sub>2</sub> est intéressant pour son coût réduit, mais les oxydes de manganèse présentent une conductivité électronique insuffisante. En outre, LiMnO<sub>2</sub> est thermodynamiquement instable et tend rapidement à se convertir en spinelle LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> au cours du cyclage.

Pour pallier ces problèmes et optimiser les performances, différents oxydes mixtes ont été synthétisés ; parmi les plus prometteurs, notons LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> et Li(Li<sub>1/9</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>5/9</sub>)O<sub>2</sub>.

- **LiM<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, de structure spinelle**

L'oxyde de structure spinelle le plus étudié à ce jour est le LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (LMO), proposé initialement par Thackeray en 1983. C'est l'oxyde de manganèse le plus stable thermodynamiquement. Il présente deux plateaux de fonctionnement, un voisin de 4,1 V et un à 3 V vs Li/Li<sup>+</sup>, mais seul le plateau à plus haut potentiel a un intérêt pratique. Cet oxyde a

4 atouts qui le rendent attrayant: un coût potentiellement faible, un impact environnemental limité, il est stable thermiquement jusqu'à 300 °C<sup>(44)</sup> ; son potentiel d'insertion est plus élevé que celui de la plupart des autres matériaux couramment utilisés. Il présente tout de même des limitations intrinsèques : la capacité et la densité d'énergie sont relativement faibles, car seulement 0,5 atome de lithium par MnO<sub>2</sub> sont extraits au cours de la charge ; il présente une perte de capacité irréversible au cours du cyclage, expliquée soit par la dissolution du Mn<sup>2+</sup> produit par la réaction de dismutation  $Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+} + Mn^{4+}$  (favorisée par des traces de HF présentes dans l'électrolyte), soit par une instabilité microstructurale ou soit par la faible conductivité électronique du matériau. Les meilleurs résultats obtenus pour cette famille de spinelles le sont avec LiNi<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> (LNMO), où le nickel inséré permet d'augmenter la conductivité électronique et de réduire la perte de capacité. Cette substitution accroît notablement la capacité du matériau (140 mAh/g vs 110 mAh/g) et le potentiel d'utilisation (4,7 V contre 4,1 V vs Li/Li<sup>+</sup>), en faisant de LNMO un matériau très intéressant pour les applications de traction<sup>(45)</sup>. Les problèmes de cyclabilité et de dissolution ne sont néanmoins pas entièrement résolus ; de plus, le problème de l'autodécharge liée à la dégradation de l'électrolyte devient notable<sup>(5,46)</sup>. C'est pourquoi, à l'heure actuelle, la recherche sur ces matériaux n'a pas encore abouti à un prototype commercial.

#### • Matériaux polyanioniques

Ces matériaux ont fait l'objet d'études seulement à partir de la fin des années '90. La première famille étudiée fut celle des **olivines**, **LiMPO<sub>4</sub>**, dont le matériau le plus connu est le LiFePO<sub>4</sub>. Ses atouts sont un coût et un impact environnemental faibles, de faibles changements de volume lors du cyclage, ce qui entraîne une parfaite stabilité de la capacité lors du cyclage. Ses inconvénients sont un potentiel et une densité d'énergie inférieurs aux autres matériaux ; les faibles conductivités électronique et ionique, induisant une diminution importante des performances à fort régime. L'enrobage des particules de LiFePO<sub>4</sub> avec des conducteurs électroniques et la réduction de la taille des grains ont permis une nette amélioration des performances de LiFePO<sub>4</sub>. Il est, à l'heure actuelle, l'un des meilleurs candidats pour les batteries du futur.<sup>(47)</sup>

Les autres structures olivine, étudiées sont LiMnPO<sub>4</sub> et LiFe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>, qui présentent un potentiel voisin de 4 V vs Li/Li<sup>+</sup> mais ne présentent pas, actuellement une cyclabilité suffisante. LiNiPO<sub>4</sub> (U= 5,1 V vs Li/Li<sup>+</sup>) et LiCoPO<sub>4</sub> (U= 4,8 V vs Li/Li<sup>+</sup>) ont également été synthétisés, mais leur potentiel redox élevé entraîne une instabilité des électrolytes connus, d'où une faible cyclabilité.

Une autre famille de composés est celle des **silicates**, **Li<sub>2</sub>MSiO<sub>4</sub>**. Leur intérêt principal s'appuie sur la possibilité d'extraire deux lithiums par atome de silicium, ce qui donne une capacité théorique de 333 mAh/g. Actuellement, les deux matériaux étudiés, Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub> et

$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ , ne permettent d'extraire qu'un seul atome de lithium par atome de Fe ou de Mn, et présentent des capacités comprises entre 150 et 200 mAh/g. La cyclabilité de  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  est toutefois très bonne.

Enfin, deux autres matériaux polyanioniques ont attiré l'attention des chercheurs, à savoir le **LiMPO<sub>4</sub>F**, de structure tavorite, et le **LiMBO<sub>3</sub>**, de structure borate.

Les tavorites présentent une très bonne stabilité thermique et une meilleure cyclabilité que les structures olivine. La présence de larges canaux de diffusion pour le lithium induit une conductivité ionique élevée. Malheureusement les capacités massiques obtenues sont inférieures aux attentes ( $\approx 140$  mAh/g pour LiMPO<sub>4</sub>F).

Au contraire, l'intérêt des borates relève de leur capacité potentiellement élevée, car le  $\text{BO}_3$  est un polyanion léger. Des premiers résultats prometteurs ont été obtenus en 2010, ce qui laisse présager un fort potentiel d'amélioration.<sup>(47b)</sup>

Au-delà des matériaux inorganiques, un axe de recherche en fort développement est l'utilisation de **matériaux redox organiques**, surtout comme matériaux d'électrode positive. Les matériaux initialement utilisés ont été des polymères p-conjugués, bon conducteur électronique, tels que les polyhétérocycles ; de manière plus récente, des molécules telles que les quinones et les nitroxydes ont fait l'objet de nombreuses études très prometteuses.  
(48-49)

Les avantages de ces matériaux sont : leur faible coût, une mise en forme aisée, une densité d'énergie élevée, et la possibilité de les associer avec différents alcalins, par exemple  $\text{Na}^+$ . Cependant, les capacités obtenues actuellement restent faibles (la majorité des matériaux ne dépassant pas les 110 mAh/g) et la cyclabilité de ces matériaux n'est pas suffisante, du fait d'une dégradation du matériau polymère ou de sa dissolution dans l'électrolyte.

Les caractéristiques des matériaux les plus intéressants sont récapitulées dans le tableau 3.

Matériau de positive	E(V) vs Li/Li <sup>+</sup>	Q (mAh/g)	caractéristiques
LiCoO <sub>2</sub>	3,9	140	Cobalt couteux, cyclabilité > 500 cycles, thermiquement peu stable
LiNi <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub> (NMC)	3,8	160	Amélioration de LiCoO <sub>2</sub> , capacité dépendante du potentiel de cut-off
Li(Li <sub>1/9</sub> Ni <sub>1/3</sub> Mn <sub>5/9</sub> )O <sub>2</sub>	3,8	275	bonne capacité, cyclabilité faible
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (LMO)	4,1	110	peu couteux, thermiquement plus stable que LiCoO <sub>2</sub> , problème d'autodécharge
LiNi <sub>x</sub> Mn <sub>2-x</sub> O <sub>4</sub> (LNMO)	4,7	140	Amélioration de LMO, mais forte d'autodécharge liée à la dissolution du Mn
LiFePO <sub>4</sub>	3,5	170	excellente cyclabilité (>2000 cycles), peu toxique et couteux, faible densité d'énergie, baisse des performances à fort régime

Tableau 3: Caractéristiques des principaux matériaux d'électrode positive

### 3.3. Les séparateurs

Situé entre les deux électrodes, l'électrolyte est soit composé d'un séparateur jouant le rôle de simple barrière mécanique et électronique, le séparateur est alors couplé à un électrolyte liquide qui assure la conduction ionique, soit un électrolyte solide, conducteur ionique. Il existe ainsi 3 catégories d'électrolyte : les membranes polymères sèches ; les membranes polymères gélifiées ; les séparateurs micro- ou macroporeux imbibés d'électrolyte liquide.<sup>(50)</sup>

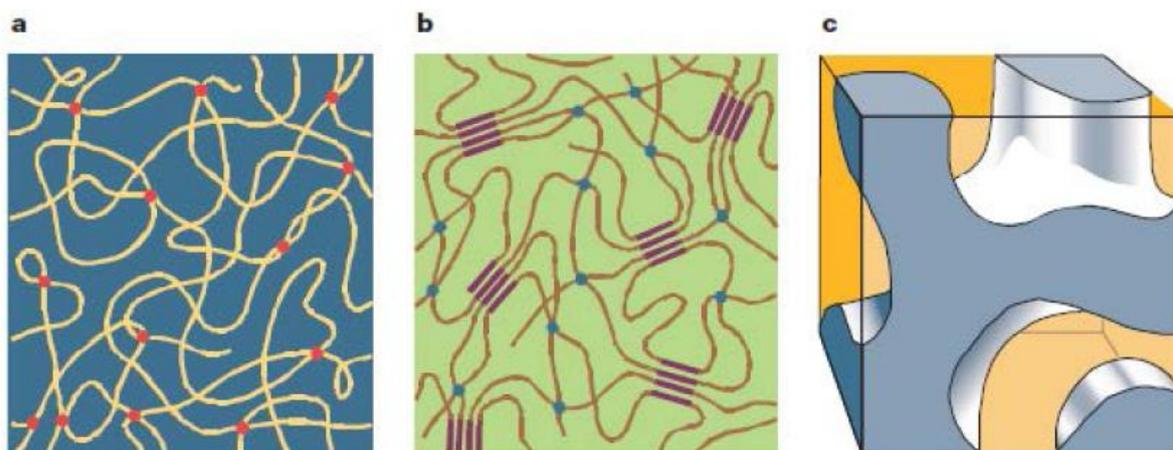


Figure 7: Schéma de membranes polymères (a) sèches, (b) gélifiées ou (c) poreuses. (réf.15)

### 3.3.1. Membranes polymères sèches

Comme déjà souligné, les membranes polymères sèches ont été proposées au cours des années '70, elles présentent la capacité de solvater les cations métalliques.<sup>(26,27)</sup> La membrane joue ainsi le double rôle d'isolant électronique et de conducteur ionique. Les atouts de cette technologie sont l'absence d'éléments volatils et potentiellement explosifs, la facilité de mise en forme, et le faible coût des polymères comparé à celui des électrolytes liquides.

Les polymères permettant, après dissolution d'un sel de lithium, d'obtenir les meilleures performances sont ceux qui possèdent des hétéroatomes.<sup>(51)</sup> Le poly(oxyéthylène) présentent des conductivités intéressantes,  $\approx 10^{-3}$  S/cm à 60°C, du fait de ses propriétés de solvation vis-à-vis du cation  $\text{Li}^+$  et d'une mobilité importante de ses chaînes polymères, liée à un faible  $T_g$ . Les conductivités obtenues, à température ambiante, sont cependant très faibles, ( $10^{-7}/10^{-6}$  S/cm), en effet ce polymère est semi-cristallin, et les zones cristallines bloquent la migration du cation lithium en dessous de leur fusion  $T_f = 50^\circ\text{C}$ .

Pour limiter la cristallinité de ce polymère, différentes voies ont été explorées, comme l'addition de nanoparticules de céramique, qui limite la cristallisation du polymère.<sup>(52,53)</sup> ou la synthèse de copolymères comme des copolymères à motifs pendants PEO<sup>(54)</sup>, des copolymères statistiques<sup>(55)</sup> (réticulés ou non) et des copolymères à blocs.<sup>(56,57)</sup>

### 3.3.2. Membranes polymères gélifiées

Les **membranes gélifiées** sont obtenues par ajout d'une forte quantité de solvant à une membrane polymère. L'addition de solvant augmente fortement la conductivité ionique en augmentant la mobilité des chaînes polymères.<sup>(58)</sup> Il est ainsi possible d'obtenir des conductivités de l'ordre de  $10^{-3}$  S/cm.<sup>(60,61)</sup> à température ambiante en utilisant une matrice polymère de type polyacrylonitrile (PAN) ou PEO, gonflées dans un électrolyte liquide à base de carbonate.

Le poly(vinylidènefluorure-hexafluoropropène), P(VDF-co-HFP), un copolymère du VdF, présentant une cristallinité très inférieure au PVDF (Polyfluorure de vinylidène), a été très largement étudié en tant que membrane gélifiée. Une membrane polymère dense de P(VDF-co-HFP), obtenue par coulée-évaporation, imprégnée d'électrolyte liquide, montre un gonflement et une conductivité insuffisants pour les applications batteries.<sup>(62)</sup> Une alternative, proposée par Scrosati et al.<sup>(63-65)</sup>, est la dissolution de ce même polymère à chaud dans l'électrolyte : un gel est ensuite obtenu par refroidissement de la solution. Les conductivités reportées sont de l'ordre de  $10^{-4}/10^{-3}$  S/cm à température ambiante. Le gel conserve une tenue mécanique suffisante pour l'assemblage de la membrane. L'inconvénient de cette

méthode est que l'élaboration de la membrane doit être faite sous atmosphère contrôlée, et qu'à haute température le matériau perd sa tenue mécanique.

Une autre alternative, souvent reportée, est la création d'une porosité grâce à des additifs porogènes<sup>(66)</sup>, mélangés avec le polymère avant la mise en forme et ensuite extraits à l'aide d'un solvant adapté. Le procédé le plus connu est le procédé Bellcore, breveté en 1995 par Tarascon, qui prévoit l'utilisation du dibutylphtalate (DBP) en tant que porogène et l'addition de SiO<sub>2</sub> pour augmenter la conductivité.<sup>(58,67)</sup>

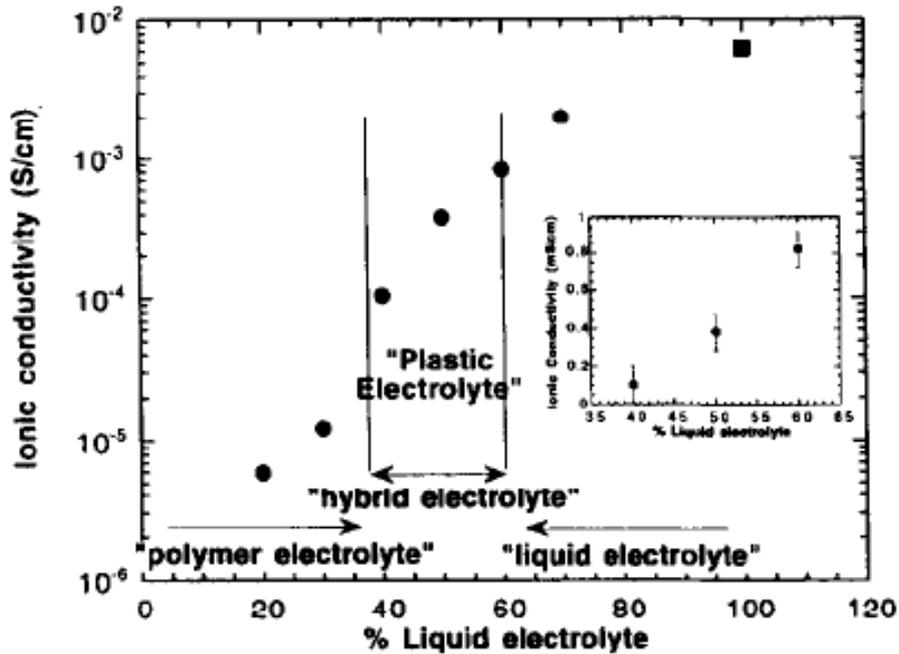


Figure 8: Influence du pourcentage d'électrolyte liquide sur la conductivité des membranes gélifiées (réf. 58). L'agrandissement concerne la partie de la courbe entre 35% et 65 % de prise de solvant.

### 3.3.3. Séparateurs poreux

Un séparateur poreux, imbibé d'un électrolyte liquide, est la solution utilisée dans les accumulateurs Li-ion commerciaux. La conductivité ionique étant assurée par l'électrolyte liquide, la membrane sert seulement à séparer les électrodes, et éviter les courts-circuits.<sup>(50,70)</sup>

Selon les conventions IUPAC<sup>(71)</sup>, les pores sont classés comme : **micropores**, s'ils ont une taille inférieure à 2 nm ; **macropores**, si elle est supérieure à 50 nm ; **mésopores**, pour les tailles intermédiaires. La majorité des membranes commerciales sont soit mésoporeuses soit macroporeuses.

La production de membranes poreuses et leur possible utilisation dans des systèmes électrochimiques furent revendiquées dans plusieurs brevets au cours des années '80. Les membranes utilisées commercialement sont les séparateurs en polyéthylène (PE) et polypropylène (PP).<sup>(72)</sup>

Deux procédés sont utilisés industriellement pour obtenir des membranes poreuses à partir d'un polymère extrudé, un procédé par voie sèche et l'autre par voie humide <sup>(50,69)</sup>

Le procédé « voie sèche » consiste en un recuit à une température légèrement supérieure à la température de fusion du polymère, pour augmenter la taille des cristallites, et à un étirage contrôlé du film. L'étirage se fait initialement à vitesse élevée et à froid, puis à chaud pour des vitesses plus lentes. L'étirage est suivi d'un recuit pour relaxer les contraintes. L'étirage peut être soit uni axial, formant des pores de forme allongée dans la direction de l'étirement, soit bi axial, formant des pores circulaires. Les propriétés mécaniques sont fortement influencées par le procédé d'élaboration, avec une forte anisotropie dans le cas d'un étirement uni axial.

Les voies « humides » suivent le principe du procédé Bellcore, décrit précédemment. Le polymère, lors de sa mise en forme, contient des additifs, tels que des huiles, des nanoparticules inorganiques, des polymères de faibles masses molaires, qui sont extraits après la mise en forme, en laissant les pores, qui peuvent être agrandis par un étirage à chaud. Les propriétés de la membrane ainsi obtenue sont isotropes.

Grâce à leur forte cristallinité, les polyoléfines sont les matériaux de référence pour les voies sèches et humides.

Outre les bonnes conductivités de ces séparateurs, ils permettent ce que l'on appelle l'effet shut-down (fermeture des pores suite à fusion du polymère à température élevée), ce qui induit une augmentation brutale de la résistance interne de la cellule et évite son emballement thermique. Les avancées les plus importantes ont concerné la création, par Celgard®, de membranes multicouches<sup>(73)</sup> PE-PP: dans ces membranes, le PE ( $T_f \approx 130^\circ\text{C}$ ), joue le rôle de fusible (augmentation brutale de la résistance interne, par colmatage de la porosité) et le PP ( $T_f \approx 165^\circ\text{C}$ ) évite un ramollissement excessif de la membrane qui pourrait entraîner un court-circuit. Les membranes sont obtenues par co-calendrage à chaud.

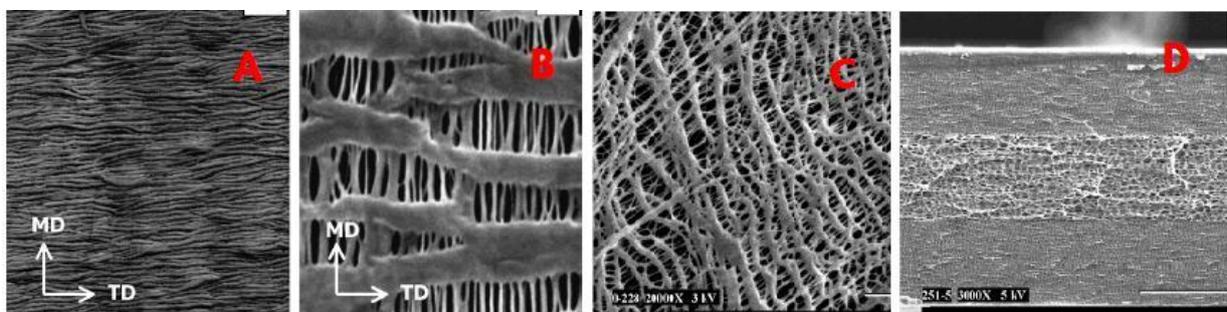


Figure 9: Images MEB de (A) membranes de polyéthylène extrudée dense, (B) après étirage uniaxial à sec, (C) mise en forme par voie humide; (D) membrane tri-couche Celgard® (réf.50)

Une autre méthode couramment utilisée pour l'obtention de membranes poreuses est l'inversion de phase, connue dès les années '60<sup>(75)</sup>, pour produire des membranes pour la filtration et l'osmose inverse.<sup>(76,77)</sup>

Le procédé consiste en la dissolution du polymère choisi dans un bon solvant (ou un mélange de solvants) dans des conditions (température, concentration) où la phase résultante est stable. Ensuite les conditions sont modifiées pour amener le système dans des conditions instables, à l'aide de différentes techniques : l'ajout d'un mauvais solvant, le refroidissement rapide, l'évaporation sélective dans le cas des mélanges de solvants, etc.

Une séparation de phase est alors obtenue, l'une riche en polymère et l'autre pauvre (démixtion liquide-liquide). Cette séparation de phase, associée à la cristallisation du polymère, fige la structure poreuse ; la membrane est ensuite obtenue par extraction et/ou évaporation des solvants résiduels.<sup>(78,79)</sup>

Même si ce procédé est potentiellement adaptable à tous les polymères, des conditions expérimentales non-industrialisables en ont limité l'application ; les polymères les plus étudiés sont l'acétate de cellulose et ses dérivés, les polyamides, les polysulfones et le PVDF.

D'autres séparateurs, obtenus sous forme de fibres non tissées, ont été évalués, comme des non-tissés de cellulose, de Poly(alcool vinylique) (PVA), et autres fibres.

Les méthodes, les plus courantes de dépôt, de ces fibres sont l'électrospinning, le soufflage et les voies humides, qui reprennent les méthodes de fabrication du papier. L'augmentation des propriétés mécaniques est obtenue par calandrage, par ajout de liants chimiques, ou par recuit.<sup>(50,69,80)</sup>

Peu d'études, jusqu'à présent, ont exploré les performances en cellule complète de ces séparateurs, ce qui peut être lié à la haute hygroscopicité de la cellulose, et au fait que la taille des fibres est généralement très élevée.

Cependant, Kuribayashi<sup>(81)</sup> en 1996 et Pasquier<sup>(82)</sup> en 2002 ont reporté des performances comparables à celles des séparateurs Celgard®, et ces séparateurs sont utilisés pour les applications supercondensateur.

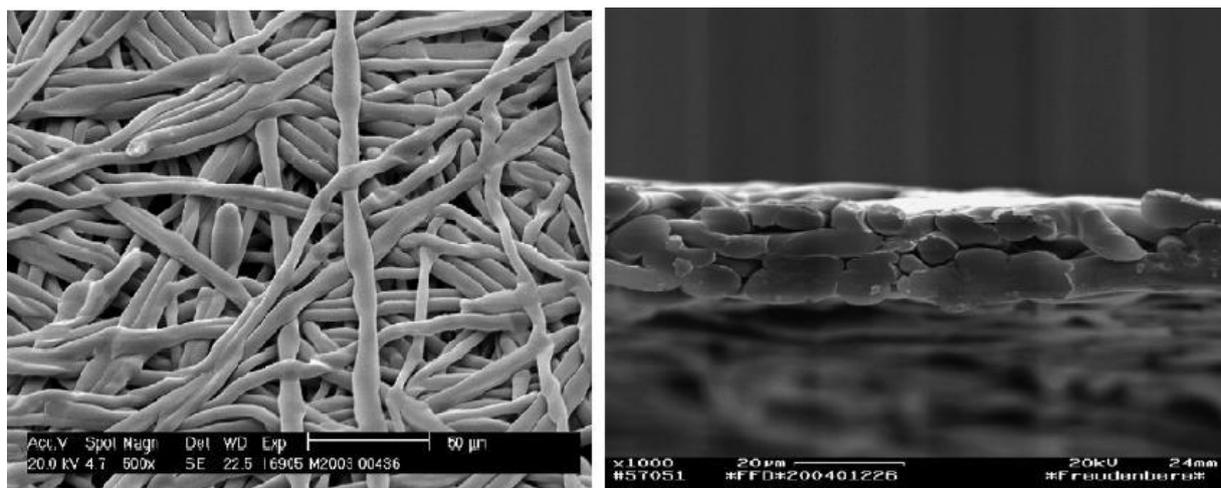


Figure 10: Images MEB de la surface et de la section d'une membrane non tissée en fibre de polyester (réf. 79)

Les différentes membranes poreuses peuvent être évaluées à travers des propriétés communes<sup>(50,69)</sup> :

- **conductivité ionique.**

Le paramètre le plus important est la conductivité ionique. Pour un électrolyte (polymère ou liquide), elle est exprimée en (S/cm) définie à l'aide de la formule suivante :

$$\sigma = \frac{d}{A \times R} \quad (1.13)$$

Où  $d$  est l'épaisseur de l'électrolyte (la distance entre les électrodes),  $A$  la surface de l'électrode, et  $R$  la résistance. Une conductivité ionique comprise entre  $10^{-4}$  et  $10^{-3}$  S/cm est nécessaire pour le bon fonctionnement de la batterie.

Pour comparer plus facilement les résultats obtenus sur les membranes poreuses, le **Nombre de McMullin**,  $N_M$ , a été introduit: il s'agit du rapport entre la conductivité de l'électrolyte seul  $\sigma_0$  et celle de l'électrolyte associé à la membrane polymère  $\sigma_{eff}$ .

$$N_M = \frac{\sigma_0}{\sigma_{eff}} \quad (1.14)$$

Pour les membranes les plus performantes,  $N_M \approx 3$  est obtenu, mais souvent il se situe entre 10 et 20.<sup>(85,86)</sup> La conductivité est très influencée par la porosité de la membrane i.e. taux de porosité, taille des pores. La porosité,  $\epsilon_p$ , est d'environ 40% pour les séparateurs en polyoléfines, et la taille des pores est de l'ordre de 0,02/0,05  $\mu\text{m}$ .

Pour les non-tissés et les membranes obtenues par inversion de phase, la porosité est voisine de 60 % et la taille des pores est comprise entre 0,1 et 20  $\mu\text{m}$ .

Pour caractériser la structure poreuse des membranes, la **tortuosité**, définie comme le rapport entre le chemin pris par les ions dans le séparateur  $l_s$  et son épaisseur  $d$  (1.15), est souvent déterminée à partir de la valeur de la porosité et du nombre de McMullin (1.16) :

$$\tau = \frac{l_s}{d} \quad (1.15)$$

$$\tau^2 = N_M \times \varepsilon_p \quad (1.16)$$

Les pores doivent être de faible taille, dans l'idéal inférieure à 1  $\mu\text{m}$ , cela permet d'éviter que les grains de matériau actif, qui se décollent au cours du fonctionnement de la batterie, aillent au contact de l'autre électrode. De plus, la résistance à la compression du séparateur, lors de l'assemblage de la batterie, est meilleure pour une faible porosité. Par contre, une taille de pores trop faible augmente fortement la tortuosité de la membrane, et diminue donc la conduction ionique. De plus, les produits de décomposition de l'électrolyte peuvent boucher facilement les pores de la membrane augmentant la résistance de celle-ci.<sup>(83)</sup>

De nombreuses études ont montré comme la porosité et la tortuosité influencent les propriétés de transport, ce qui se révèle particulièrement important pour les applications de puissance.<sup>(84-86)</sup>

- **propriétés mécaniques.**

Les propriétés mécaniques du séparateur doivent être suffisantes pour permettre sa mise en forme et son incorporation dans la batterie. D'après diverses études, les membranes en PE/PP sont capables de supporter une tension de 1000  $\text{kg}/\text{mm}^2$  dans la direction de sollicitation, ce qui serait plus que suffisant pour garantir le bon fonctionnement du système. La tenue mécanique est l'atout principal des membranes polyoléfiniques vis-à-vis des membranes obtenues par inversion de phase de type PVDF ou des membranes cellulosiques, malgré l'épaisseur plus importante de ces dernières.

- **propriétés thermiques.**

Les propriétés thermiques concernent surtout la sécurité de la batterie. Le mécanisme le plus utile est l'effet **shut-down** comme décrit précédemment. Les séparateurs microporeux multicouches Celgard® sont conçus spécialement pour répondre à cette exigence. Les membranes macroporeuses, tissées ou non, peuvent présenter un effet shut-down si la température de fusion du polymère est inférieure à celle du lithium, comme dans le cas du PVDF. Par contre, leurs tailles de pores élevées nécessitent des membranes épaisses (125-150  $\mu\text{m}$ ) pour sécuriser l'assemblage.

- **mouillabilité et interface séparateur/électrode.**

Ayant une microstructure poreuse, les membranes n'ont pas besoin d'avoir une affinité très importante pour les solvants, car un gonflement excessif affaiblirait leur tenue mécanique. Cependant, la résistance finale de la membrane peut être corrélée à cette affinité, et à l'interface membrane/électrode. Des surfaces polaires sont donc à préférer.

Les polyoléfines étant des membranes apolaires, de nombreuses recherches portent sur i) le greffage de fonctions polaires sur leur surface<sup>(50)</sup>, activée par irradiation UV ou gamma, ii) le dépôt de polymères hydrophiles tels que le P(VdF-co-HFP), le PEO ou le PMMA<sup>(70)</sup>, iii) leur imprégnation par des polymères gélifiables et iv) l'utilisation de nanocharges hydrophiles en surface.<sup>(92)</sup>

À titre d'exemple, Yeong et al.<sup>(88)</sup> ont coulé sur une membrane PE une solution de copolymère acrylonitrile-méthylméthacrylate dissous dans le DMF, et ont ensuite soumis le tout à un procédé d'inversion de phase pour obtenir une couche poreuse. Ils ont ainsi obtenu une excellente cyclabilité en batterie grâce aux très bonnes propriétés d'interface. Kim et al.<sup>(89)</sup> ont utilisé le même concept en rajoutant des pourcentages variables de SiO<sub>2</sub>, augmentant la mouillabilité de la membrane finale.

### 3.3.3.1. Membranes à base de Polyfluorure de Vinylidene PVDF et dérivés

Le PVDF est un polymère thermoplastique semi-cristallin, produit généralement par polymérisation en émulsion, avec un T<sub>g</sub> entre -40 et -20 °C et un pourcentage de cristallinité entre 45 et 60% pour les grades les plus courants. Il présente 4 phases cristallines connues<sup>(90)</sup> : la plus courante est la phase  $\alpha$ , obtenue par refroidissement rapide du polymère fondu ; les autres phases peuvent être obtenues en quantité majoritaire avec des procédés de mise sous pression, ou de recuit, par exemple. La présence de deux phases est également souvent observée suite à des recuits. Si les phases du PVDF ne sont pas d'un grand intérêt pratique, la cristallinité, elle, a une forte influence. En effet, le gonflement du PVDF est très dépendant de son taux de cristallinité, une dissolution de la membrane PVDF peut ainsi être obtenue à chaud.<sup>(90)</sup>

Le taux de cristallinité peut être modulé par le nombre de défaut d'enchaînement ou à l'utilisation d'un copolymère. Le copolymère le plus utilisé est un copolymère obtenu avec l'hexafluorure de propylène, le P(VDF-co-HFP). L'addition du motif HFP réduit la cristallinité du polymère et en augmente sensiblement le gonflement.<sup>(58,,90,92)</sup>

La stabilité du PVDF en fait un polymère attrayant : thermiquement il se dégrade vers 400°C ; chimiquement, il est stable en milieu acide, en milieu organique, en présence d'oxydants forts. Par contre, plusieurs études ont montré que des solutions fortement alcalines causent une dégradation rapide de celui-ci, avec coloration du polymère, de blanc à brun. Cette dégradation procède selon un mécanisme d'hydrofluoruration avec production de HF.<sup>(92)</sup>

Les membranes de PVDF et P(VDF-co-HFP) poreuses sont obtenues, à l'échelle industrielle, par inversion de phase, avec l'utilisation d'acétone ou de N-Méthyl-2-pyrrolidone

(NMP) comme solvant et d'eau comme solvant de précipitation et de lavage.<sup>(93,94)</sup> Des méthodes alternatives, étudiées en vue d'une application batterie, sont l'electrospinning<sup>(95,96)</sup>, qui conduit à des membranes très poreuses, ou la coulée évaporation, qui conduit à des membranes denses ou poreuses si des additifs porogènes sont ajoutés.<sup>(58,66,97)</sup>

Les membranes poreuses présentent souvent des conductivités nettement supérieures à celles des membranes polyoléfines, et semblent également stables face à l'oxydation.<sup>(63,64,85,86,98)</sup>

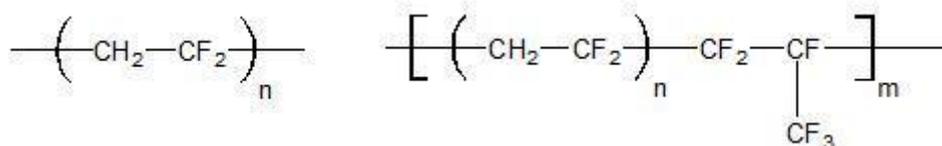


Figure 11: Structure du PVdF (gauche) et du P(VdF-co-HFP) (droite) (réf. 92)

Du fait de la  $T_f$  du polymère, entre 170°C et 130°C selon sa composition, les membranes permettent aussi le précieux effet shut-down, qui sera cependant fortement influencé par la porosité et la taille des pores, comme montré par Saunier et al.<sup>(98)</sup>

Le principal point faible de ces membranes réside dans leur tenue mécanique, inférieure aux meilleures membranes commercialisées comme les Celgard®, et qui constitue un verrou pour leur production à l'échelle industrielle, qui demandent une facilité de manipulation.

L'utilisation d'un procédé d'inversion de phase par évaporation sélective, permet de couler directement les membranes sur l'électrode, contournant ainsi le problème de manipulation. Des avancées intéressantes ont été reportées par Boudin et al. en 1999 et Karabelli et al. en 2011.<sup>(99,100)</sup> L'autre difficulté réside dans le changement important de volume lors du phénomène de shut-down. Ces difficultés peuvent être adressées à travers la formation de membranes multicouches, où généralement le PVDF est déposé sur un film microporeux ou non tissé, garantissant la tenue mécanique. Cette approche, bien qu'intéressante, risque d'augmenter considérablement l'épaisseur de la membrane au détriment des performances électrochimiques.<sup>(88,89,94,101)</sup>

Une alternative est la réticulation de la membrane, obtenue par irradiation par des rayonnements X,  $\gamma$ , ou UV, en présence d'amorceurs. Les résultats sont très prometteurs, cependant l'augmentation du module de conservation induit une fragilisation de la membrane.<sup>(92,94)</sup>

Enfin, un axe de recherche important concerne la modification de la surface de la membrane PVDF, très hydrophile<sup>(102)</sup> Parmi les solutions proposées, on retrouve la modification de surface, avec une activation par irradiation ou plasma, pour créer des radicaux en surface, et un greffage de molécules ou monomères hydrophiles.<sup>(92)</sup>

En alternative, la déshydrofluoration contrôlée en milieu basique a été exploitée<sup>(103)</sup>, pour greffer des amines en surface, ce qui permet aussi de réticuler la membrane. L'inconvénient de cette approche est que, en fin de compte, on dégrade le polymère et ses performances.<sup>(104)</sup>

Une voie très différente concerne l'élaboration de membranes avec l'ajout d'un polymère plus hydrophile et compatible avec le PVDF. De bons résultats sont obtenus avec l'utilisation de poly(méthylméthacrylate) (PMMA), grâce à la compatibilité de ces polymères.<sup>(105,106)</sup> Pour le poly(vinylpyrrolidone) (PVP) ou le PEO, un vrai lien chimique est nécessaire, sinon les polymères se comportent comme des porogènes et sont éliminés par dissolution.

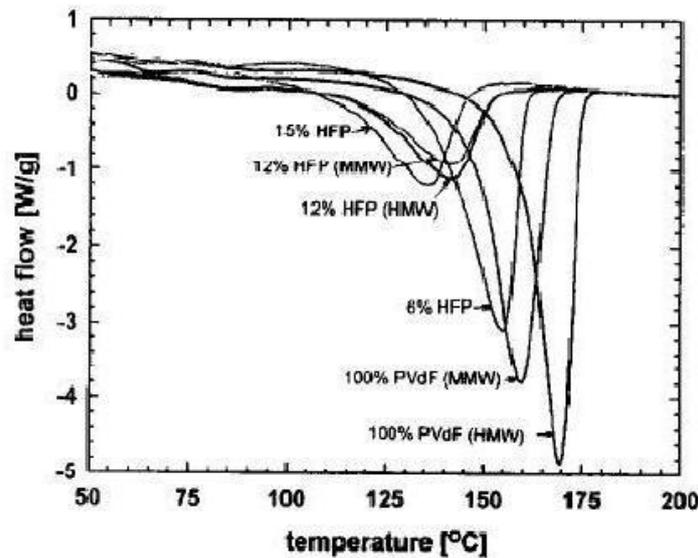


Figure 12: Influence de la composition sur la Température de fusion de différents grades de PVDF (réf.58)

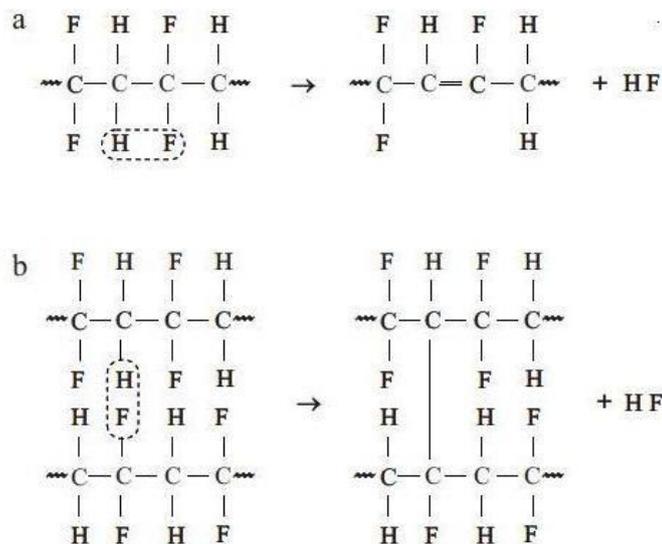


Figure 13: Deux mécanismes possibles de déshydrofluoration du PVDF (réf.92)

### 3.4. Membranes composites

L'élaboration de membranes composites à partir de polymères et de charges inorganiques/organiques a pour but d'augmenter l'affinité membrane/électrolyte liquide, d'améliorer la stabilité de la membrane en cas d'élévation rapide de la température et d'augmenter la tenue mécanique.

Les premières études furent réalisées sur des membranes polymères sèches, notamment sur le PEO. En 1982, Weston et Steele reportèrent une amélioration de la tenue mécanique du polymère grâce à l'ajout de 10 wt% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sans augmentation de la conductivité. <sup>(107)</sup>

L'incorporation d'argiles<sup>(108,109)</sup>, notamment des montmorillonites, a été étudiée principalement dans des matrices de PEO. Les charges semblent diminuer la cristallinité du PEO, la conductivité à basse température est ainsi augmentée, mais reste trop faible ( $10^{-6}$  S/cm à  $T_{\text{amb}}$ ). De plus, pour des taux de charges supérieurs à 5 wt% la conductivité devient inférieure à la conductivité de la matrice PEO pure. La variation de la tenue mécanique est, quant à elle, objet à discussion, du fait de résultats divergents.

L'incorporation de nanoparticules d'oxydes, comme  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , etc., a fait l'objet de nombreux travaux. Dans le cas des membranes polymères sèches, une augmentation de la conductivité ionique, à  $T_{\text{amb}}$ , de 2 ordres de grandeur a été reportée <sup>(53,110-113)</sup>, tandis qu'à haute température le gain est négligeable. Le gain en conductivité est lié à la diminution de la cristallinité des membranes à cause de la gêne stérique des particules inorganiques. <sup>(53)</sup>

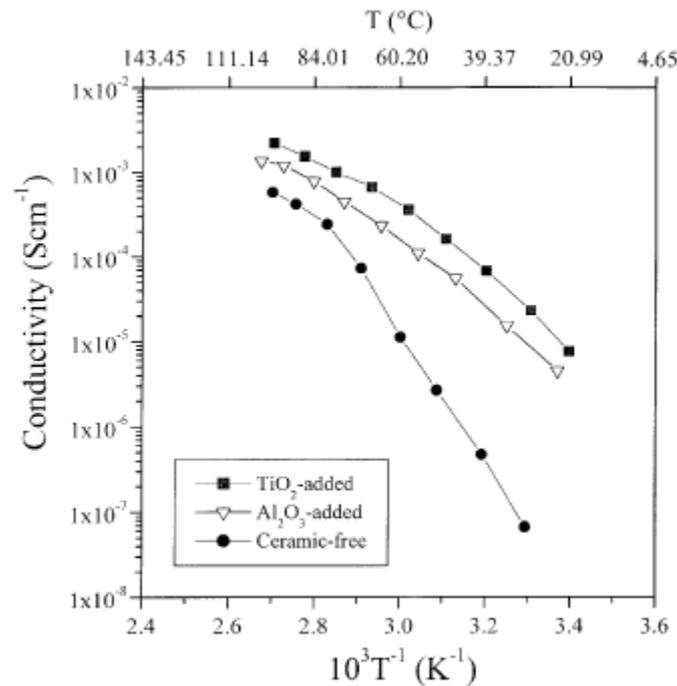
Des interactions spécifiques acide-base à l'interface charge/matrice pourraient également expliquer cette amélioration. Une surface acide peut agir comme un acide de Lewis et i) favoriser la dissociation du sel en créant des interactions spécifiques avec le lithium, notamment à concentration élevée de sel, ii) affaiblir l'interaction polymère/ $\text{Li}^+$ . Des résultats en ce sens ont été reportés par Scrosati<sup>(110)</sup>, Dissanayake<sup>(114)</sup> et Wieczorek<sup>(115)</sup>. Proisini et al. ont montré que, l'ajout d'un acide de Lewis permet au système d'être plus dissocié. <sup>(116)</sup>

Les charges ont de plus une constante diélectrique plus forte que celle du PEO, ce qui peut augmenter la dissociation des ions à l'interface charge/matrice. <sup>(117)</sup> Certains auteurs ont observé une légère augmentation du nombre de transport cationique lors de l'addition de charges dans une matrice polymère. <sup>(110,111,118)</sup>

Des études reportent <sup>(107,110,118)</sup> également une amélioration des propriétés thermomécaniques, malgré une diminution de la cristallinité, ce qui a été expliqué par la présence d'interactions, de type liaison hydrogène par exemple, entre les chaînes polymères et les charges.

Curieusement, la  $T_g$  est souvent très peu affectée par l'addition de charge, ce qui est source de débat. La raison de cette faible évolution du  $T_g$  pourrait être liée à deux phénomènes antagonistes, déjà décrits précédemment : la réduction de la cristallinité diminue le  $T_g$  alors que l'addition d'interactions spécifiques l'augmente. Dans les séparateurs gélifiés ou poreux,

des résultats similaires ont été reportés. Notamment, l'ajout de  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{TiO}_2$  augmente le taux et la cinétique de gonflement, diminue la cristallinité et augmente l'hydrophilie de la membrane.<sup>(58,89,119,120,121)</sup> Un taux de charges optimal est généralement obtenu autour de 10%<sup>(58,59)</sup>, pour des taux élevés une diminution de la conductivité et des propriétés mécaniques est observée. L'optimisation de la quantité de nanoparticules est particulièrement importante afin d'obtenir de bonnes performances électrochimiques à fort régime de décharge.<sup>(122)</sup>



**Figure 14: Influence de la nature de la charge inorganique sur la conductivité d'une membrane de PEO (réf.111)**

Les membranes poreuses ont pour désavantage, une diminution importante de leur dimension lors de l'élévation accidentelle de la température de la batterie, du fait du colmatage de la porosité. Les membranes de PVDF ou de polyéthylènes renforcés avec  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ont montré une résistance thermique largement supérieure aux meilleures membranes commerciales, comme on le voit dans la figure 15.<sup>(121-124)</sup> Malgré ces résultats prometteurs, les propriétés mécaniques et la facilité de production sont encore insuffisantes pour une commercialisation. Cette approche a été suivie par Degussa<sup>(125)</sup>, qui a proposé une série de séparateurs appelés « Separion® », réalisés avec un film de Poly(éthylènetéréphthalate) (PET) recouvert sur ses deux faces par une couche de matériaux inorganiques (figure 16). La combinaison d'une matrice polymère et de charges inorganiques rend ces séparateurs extrêmement performants. En particulier, le Separion® présente des propriétés de transport et des propriétés mécaniques équivalentes au Celgard®, avec une tenue thermique nettement plus élevée. En effet, lors des tests du clou, alors qu'une

augmentation de température jusqu'à 500°C, induisant une dégradation quasi totale des cellules, est observée avec le Celgard®, les cellules utilisant du Separion® montrent seulement une élévation de température jusqu'à 60°C avec une perte de masse négligeable.<sup>(87)</sup>

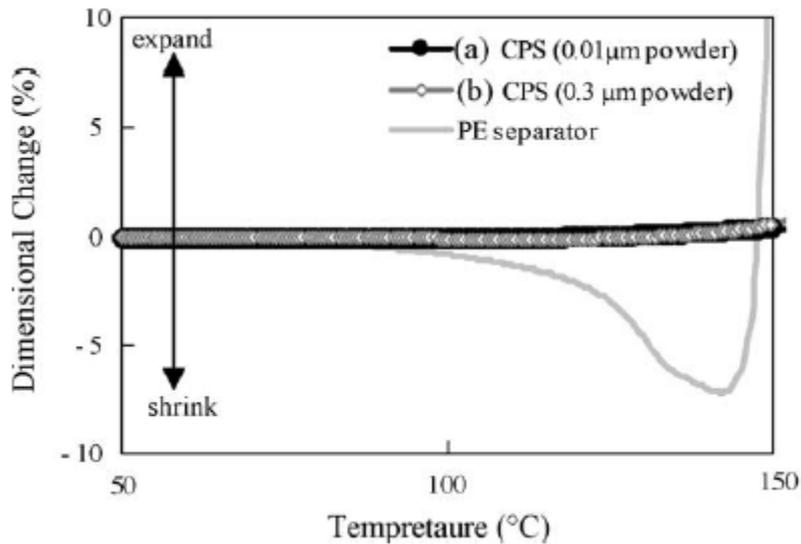


Figure 15: Déformation thermique de membranes de P(VDF-co-HFP) renforcées avec  $Al_2O_3$  (a,b) comparée à celle d'un séparateur commercial en PE (réf.87)

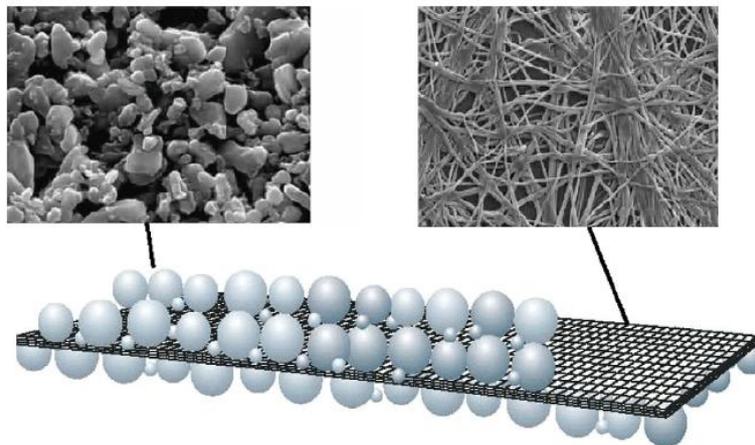


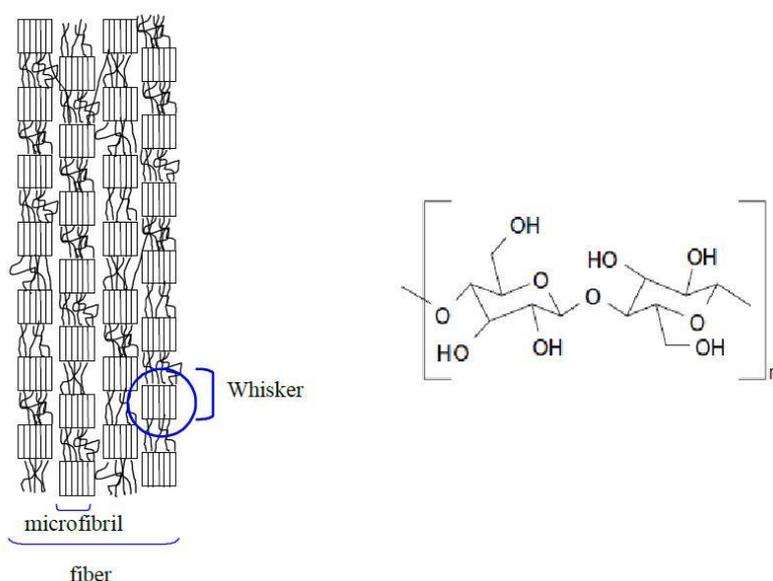
Figure 16: Structure du séparateur Separion (réf.125)

### 3.4.1. Les dérivés celluliques

Une autre voie de recherche sur les matériaux composites prévoit l'utilisation de matériaux bio-sourcés, tels que la lignine ou la cellulose. L'intérêt de ces matériaux est associé à leur abondance naturelle, leur faible coût, leur très faible toxicité et à leurs propriétés intrinsèques.<sup>(126)</sup>

Les recherches associées à l'utilisation de la cellulose, qui pose moins de problème de compatibilité que la lignine, ont explosé au cours des 10 dernières années.<sup>(130,131)</sup>

Isolée pour la première fois par Alsème Payen en 1838, la cellulose constitue à peu près un tiers de toute la matière végétale. L'unité répétitive de base est composée de deux molécules de glucose jointes par un lien hémi acétal (fig.17). Les chaînes de cellulose peuvent cristalliser sous quatre formes allotropiques, I-IV, même si dans la nature la majorité de la cellulose cristallise sous la forme I. Les domaines cristallins sont espacés par des domaines amorphes et forment des microfibrilles ; les microfibrilles sont associées pour former des fibres lignocellulosiques.<sup>(132,133)</sup> Du fait de sa structure très cristalline et de la présence de fortes interactions (liaison hydrogène), la cellulose possède de très haut module mécanique, d'où son utilisation comme renfort mécanique de matrices thermoplastiques.



**Figure 17: Macrostructure de la cellulose (gauche, réf.133) et unité répétitive du polymère (droite, réf.130)**

La cellulose brute peut être obtenue à partir de plusieurs sources végétales ; néanmoins, la cellulose peut également être issue de bactéries ou extraite de la coquille de certains animaux marins. L'avantage de la cellulose animale est qu'elle demande moins de traitements pour obtenir une cellulose pure.

Les principaux produits obtenus à partir de la cellulose sont des whiskers, souvent appelés cellulose nanocristalline (NCC), des microfibrilles de cellulose (MFC), de la cellulose microcristalline (MCC), et correspondent à différentes étapes dans le traitement de la pâte à papier. La cellulose brute est soumise à des cycles de broyage et lavage, pour casser les fibres en des domaines plus petits, en donnant la MCC puis la MFC. Ces traitements ne peuvent pas, par contre, séparer les domaines cristallins de ceux amorphes. Une hydrolyse acide est donc effectuée, ce qui permet d'obtenir des bâtonnets de cellulose fortement cristallins, la NCC.<sup>(130-133)</sup>

La différence notable de ces produits (tableau 4), relève de leurs dimensions et plus particulièrement de leur **facteur de forme**, c'est-à-dire le rapport entre la longueur et le

diamètre  $L/d$ . Ce facteur de forme est un élément clé pour le renfort mécanique, car il va définir le taux minimal de fibres nécessaire à la percolation, donc le taux minimal assurant le renfort mécanique. Du fait de son facteur de forme très faible, la MCC n'a pas d'intérêt pour le renforcement mécanique des électrolytes, et ses propriétés ne seront donc pas détaillées.

Les MFC et les NCC, du fait de leur forte cristallinité, sont insolubles, elles ne peuvent être que dispersées dans un solvant. Le solvant classique pour la dispersion de la cellulose est l'eau ; néanmoins, comme l'eau ne solubilise pas un certain nombre de polymères, le PVDF par exemple, de nombreuses études se sont concentrées sur la recherche de solvants organiques adaptés, parmi les plus connus, la DMF (diméthylformamide) et le DMSO (diméthylsulfoxyde).<sup>(134-136)</sup>

Matériau	L (nm)	d (nm)	L/d
microfibrilles de cellulose	> 10000	2-10	> 1000
MCC	> 1000	> 1000	≈ 1
MFC	> 1000	10-40	100-150
NCC	100-600	2-20	10-100

**Tableau 4: Propriétés des divers sous-produits de la cellulose (reprise de la réf.131)**

La qualité de la dispersion de la cellulose est généralement étudiée par diffraction de la lumière. Du fait de leur forme allongée, la MFC et la NCC ont tendance à s'orienter, ce qui induit la présence d'une biréfringence, biréfringence utilisée pour caractériser la bonne dispersion de la cellulose. En augmentant la concentration de cellulose, les phases ordonnées deviennent plus grandes ; au-delà d'une concentration critique  $c^*$ , qui se trouve être fonction du rapport  $L/d$ , une phase complètement ordonnée, appelée phase nématique, se sépare visiblement du reste du système. Des études ont montré que la dimension moyenne des particules formant les phases nématiques est supérieure à celle des particules qui restent dispersées.<sup>(137,138)</sup>

Un autre facteur extrêmement important est constitué par les groupements chimiques à la surface de la cellulose : l'utilisation de l'acide sulfurique pour l'hydrolyse apporte des fonctions  $SO_3^- H^+$  ( $SO_4$ -NCC), qui induisent des forces répulsives entre les cristaux de cellulose et augmentent la stabilité de la suspension en solvants polaires<sup>(139,140)</sup>. Par dosage<sup>(133)</sup>, la quantité de charge est voisine de  $0,02-0,03 \text{ e/mm}^2$  ( $e = 1,6 * 10^{19} \text{ C}$ ), elle dépend de l'origine de la cellulose.

Le séchage complet de la cellulose sous forme acide induit la formation de liaisons hydrogène entre cristaux, qui empêchent une complète redispersion<sup>(140)</sup>. C'est pourquoi le cation  $H^+$  peut être remplacé, en cas de séchage poussé des échantillons, par  $Na^+$  : Beck et

al. ont montré que le remplacement à hauteur de 95% permet une redispersion totale dans eau.<sup>(141)</sup>

Les interactions de surface étant cruciales pour une bonne dispersion, de nombreuses fonctionnalisations ont été évaluées, telles que l'oxydation, la silylation ou la méthylation des groupements –OH, qui ont permis de stabiliser des suspensions de cellulose en milieux faiblement polaires.<sup>(142-145)</sup>

Une densité de charges superficielles plus élevée dégrade la stabilité thermique de la cellulose, les fonctions sulfates étant responsables de la dégradation du matériau.<sup>(133)</sup>

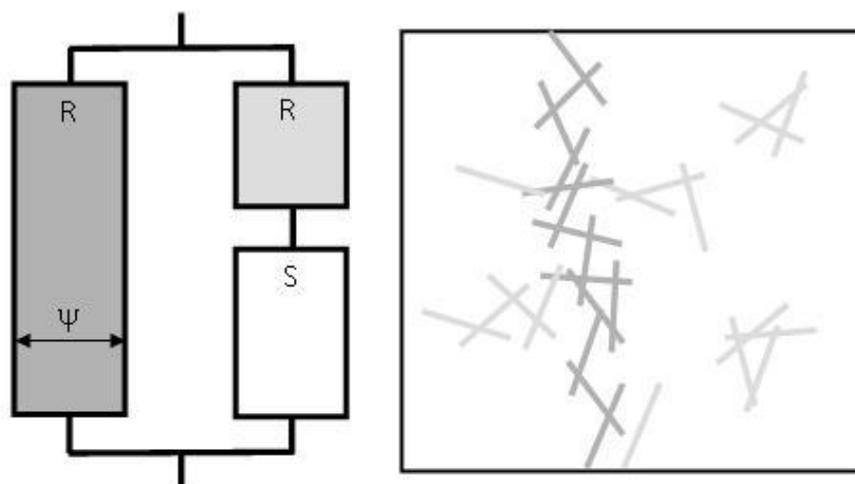
Le procédé de séchage est également important. Un séchage lent permet aux lamelles de cellulose de se rapprocher, augmentant la taille moyenne des particules et rendant le produit beaucoup plus difficile à redisperser. Ces variations ont été mises en évidence pour la MFC et la NCC.<sup>(141,146)</sup>

Les premiers exemples de renfort mécanique de fibres cellulosiques furent étudiés dans les années '90 par Favier et al. sur des membranes de copolymères styrène/acrylate.<sup>(147,148)</sup>

Pour une concentration dépassant un seuil critique, il y a la formation d'un réseau percolant de cellulose, apportant une tenue mécanique élevée à la membrane jusqu'à la dégradation de la cellulose. Du fait que les fibres de cellulose soient désorientées, les modèles mécaniques à champ moyen, tels que celui de Halpin-Tsai ne peuvent pas prévoir correctement le module de conservation  $E'$ . Favier et al., en reprenant le concept de percolation de Hammersley<sup>(149)</sup>, ont défini le seuil critique de percolation.<sup>(132,148)</sup> :

$$v_{Rc} = \frac{0,7}{L/d} \quad (1.17)$$

Ouali et al. ont divisé le système en 3 phases.<sup>(150)</sup>, le réseau de whiskers percolant en parallèle avec la matrice et les whiskers qui ne participent pas à la percolation.



**Figure 18: Représentation du modèle série/parallèle. R et S représente le réseau rigide de whiskers, et S la matrice polymère,  $\psi$  est la fraction percolant de whiskers**

Le module de conservation est donné par l'équation :

$$E_C = \frac{(1 - 2\psi + \psi v_R)E_S E_R + (1 - v_R)\psi E_R^2}{(1 - v_R)E_R + (v_R - \psi)E_S} \quad (1.18)$$

où les index R et S se réfèrent à la phase rigide et molle,  $v$  est la fraction volumique et  $E$  est le module de conservation.

Du fait de l'existence d'un seuil de percolation,  $\psi$  prend deux valeurs en fonction de ce seuil :

$$\psi = 0 \text{ si } v_R < v_{Rc} \quad (1.19)$$

$$\psi = \left(\frac{v_R - v_{Rc}}{1 - v_{Rc}}\right)^b \text{ si } v_R > v_{Rc} \quad (1.20)$$

$b$  ayant une valeur de 0,4 pour un réseau 3D.

À une température nettement supérieure à la  $T_f$  du polymère, on peut estimer que la contribution de la matrice à la tenue mécanique est nulle. Le module est alors donné par l'équation :

$$E_C = \psi E_R \quad (1.21)$$

Plusieurs groupes ont mené des études par simulation numérique, couplées avec des mesures spectroscopiques, qui ont abouti à des valeurs du module de  $E_r$  de l'ordre de 100 GPa pour les nanocristaux de cellulose.<sup>(151,152)</sup> Par contre, des mesures mécaniques en traction ont donné des valeurs comprises entre 1 et 15 GPa, selon la source de cellulose, valeurs plus adaptées aux résultats expérimentaux. Dufresne et al.<sup>(153)</sup>, utilisant des valeurs de la littérature, ont tracé une courbe de tendance du module  $E'$  en fonction du facteur de forme  $L/d$  des NCC. Le résultat montre qu'il y a une certaine corrélation entre ces deux paramètres, même si d'autres paramètres doivent certainement être pris en compte.

Source	L/D	E (GPa)
Capim Dourado	67	10.9 ± 1.6
Cotton	11.3	2.13 ± 0.32
Hardwood	20	0.40 ± 0.06
<i>Luffa Cylindrica</i>	46.5	2.41 ± 0.31
Palm Tree Rachis	42.6	7.70 ± 1.15
Ramie	12.4	0.46 ± 0.07
Sisal	43	8.50 ± 1.27
Sugar Cane Bagasse	12.9	1.50 ± 0.24
Tunicin	66.7	15*
Wheat Straw	45	6**

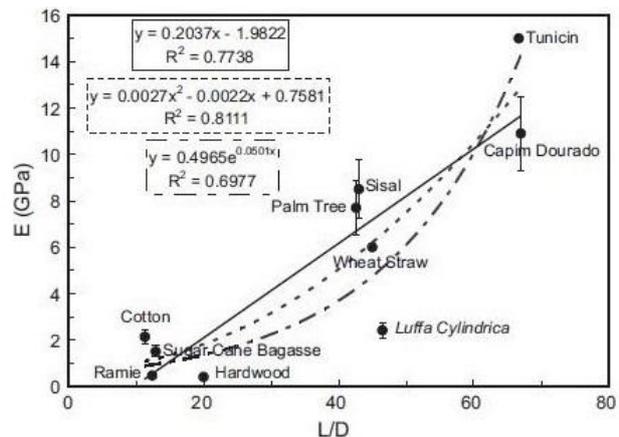


Figure 19 : Module de Young de différents grades de NCC et leur corrélation avec le facteur de forme (réf.153)

Les propriétés mécaniques de la matrice polymère sont très fortement liées aux interactions matrice/NCC qui ne doivent pas être trop élevées, pour ne pas masquer les interactions whiskers/whiskers. Pour des systèmes à base de polyvinylalcool, PVC, ou d'amidon avec un

plastifiant, le réseau de NCC ne semble pas se former et les propriétés mécaniques augmentent beaucoup moins que prédit. La raison semblerait être liée à l'interférence de la matrice polymère et du plastifiant sur les interactions entre les cristaux de cellulose, responsables de la formation du réseau.<sup>(132)</sup>

Un phénomène analogue est la transcristallisation : lors du refroidissement du nanocomposite fondu, des lamelles cristallines croissent préférentiellement à la surface de la cellulose, et masquent donc les interactions entre les charges. Pour une matrice de poly( $\beta$ -hydroxyoctanoate) (PHO) semi-cristallin, renforcée avec des whiskers de tunicine, Dufresne et al. ont reporté une chute drastique du module mécanique après la fusion de la matrice. Ce problème a pu être résolu au travers d'un traitement thermique, qui a permis de rétablir les connexions entre les renforts.<sup>(154)</sup>

Le rôle primordial des interactions whiskers/whiskers sur la formation du réseau percolant a été mis en évidence par des cycles étirement / relaxation de la membrane, qui montrent une décroissance des propriétés mécaniques, attribuée à la déformation progressive du réseau.<sup>(155,156)</sup>

L'adhésion fibre/matrice peut expliquer les différences expérimentales observées entre les différents grades de cellulose. Une étude comparative entre MFC et NCC de Sisal (une plante) comme renforts dans une matrice de poly(caprolactone) (PCL)<sup>(157)</sup>, à taux de charge équivalent, montre des modules plus importants avec les MFC ; la tendance s'explique par la plus grande hydrophobicité de celles-ci, donc une meilleure adhésion fibre/matrice. Une étude<sup>(158)</sup>, sur des gommes naturelles, compare le comportement à forte déformation (par des tests de traction) et celui à faible déformation (par analyse mécanique dynamique, DMA). À forte déformation, l'importance d'une bonne adhésion matrice/charge est capitale, et la MFC donne, de nouveau, les meilleures performances ; par contre, à faible déformation, les effets de percolation sont plus importants, les NCC permettent d'obtenir un meilleur module.

De nombreux polymères ont été renforcés par de la cellulose avec succès. Il s'agit principalement de polymères hydrosolubles, comme le PEO, l'acide polylactique (PLA), le poly(vinylalcool) et des copolymères à base d'acrylate.<sup>(131,134)</sup>

Dans le PEO, très étudié<sup>(133,160)</sup> du fait de sa facilité de mise en forme et de son potentiel pour les batteries Li-polymère, un renforcement net après le  $T_g$  a été prouvé. De plus le renfort est conservé après la  $T_f$  jusqu'à 120°C avec les NCC ou les MFC. Le  $T_g$  n'est pas influencé par l'incorporation des renforts ; la  $T_f$  et le taux de cristallinité  $X_p$  non plus pour des pourcentages de fibre jusqu'à 10% en poids, mais décroissent sensiblement pour des taux supérieurs.

La conductivité ionique, du fait de la rigidification de la membrane, du moins à l'interface matrice/whiskers, diminue d'un facteur de 3 à 5 pour un pourcentage de 6% en poids de charges. Chiappone et al.<sup>(161,162)</sup> ont obtenu une tendance similaire en couplant de la MFC avec une matrice acrylique pour des membrane polymères gélifiées.

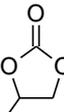
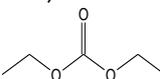
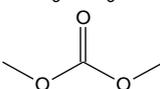
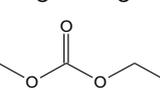
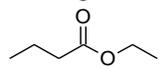
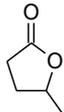
D'après ces études, aucune instabilité électrochimique n'a été mise en évidence dans la fenêtre 0-5 V vs Li/Li<sup>+</sup>, et une bonne rétention de la capacité d'une batterie en régime 1C (charge en une heure).

L'utilisation de surfactant ou de grades de cellulose modifiés en surface ont permis d'étudier les performances mécaniques de systèmes à base de PVDF<sup>(163,164)</sup>, PE, PP<sup>(165)</sup>. Un renfort variable est observé, selon la matrice polymère. Cependant, aucune étude électrochimique n'est montrée.

Un aspect encore à améliorer, en vue d'une application industrielle de la cellulose, est le procédé de mise en forme. La majorité des études, dans littérature, sont réalisées sur des membranes composites obtenues par coulée-évaporation. En fait, l'extrusion diminue faiblement la taille des nanoparticules ; de plus, l'orientation préférentielle donnée par ce procédé induit une chute du renfort mécanique par rapport aux membranes obtenues par coulée-évaporation<sup>(160)</sup>. D'autres auteurs ont observé une dégradation des microfibrilles de cellulose par effet du traitement mécanique et d'un prétraitement de la pâte à papier trop long<sup>(158,166)</sup>. L'axe de recherche privilégié est encore une fois le traitement de surface.

### 3.5. Les électrolytes

Un électrolyte pour accumulateur Li-ion est composé généralement d'un sel de lithium et d'un mélange de solvants. Les produits les plus courants et d'intérêt pour l'application Li-ion sont décrits dans les tableaux 5 et 6.<sup>(167-169)</sup> Comme on peut le voir, tous les solvants possèdent au moins un hétéroatome (oxygène ou azote) avec un doublet non liant disponible pour coordonner les cations lithium. Les pouvoirs de solvation de ces différents solvants vis-à-vis du cation et de l'anion peuvent être quantifiés respectivement par le concept de nombre donneur (DN, solvation des cations) et nombre accepteur (AN, solvation des anions), deux paramètres corrélés à la basicité et à l'acidité de Lewis et mesurés expérimentalement par calorimétrie ou RMN.<sup>(170,171)</sup>

solvant	structure	$T_f/T_b/T_{\text{éclair}}$ (°C)	$\epsilon_r$ à 25°C	$\eta$ à 25°C (mPa*s)	DN	caractéristiques
carbonate d'éthylène (EC)		38/248/160	89,8 (à 40°C)	1,91 (à 40°C)	16,4	forte $\epsilon_r$ , formation SEI
carbonate de propylène (PC)		48,8/242/132	65	2,53	15,1	forte $\epsilon_r$ , liquide à basse température
carbonate de diéthyle (DEC)		-74,3/126/25	2,8	0,75	16	faible viscosité, inflammable
carbonate de diméthyle (DMC)		4,6/91/17	3,1	0,59 (à 20°C)	17,2	faible viscosité, inflammable
carbonate d'éthyle et de méthyle (EMC)		-50/110/24	3	0,65	n.d.	faible viscosité, inflammable
acétate d'éthyle (EA)		-87/77/4	6,2	0,455	17,1	faible viscosité, inflammable
butyrate d'éthyle (EB)		-73/99/26	n.d.	0,71	16,8	faible viscosité, inflammable
tétrahydrofurane (THF)		-108,5/65/-17	7,4	0,46	20	faible viscosité, inflammable
1,3-dioxolane (1,3-DL)		-95/78/1	7,1	0,59	n.d.	faible viscosité, inflammable
gamma butyrolactone ( $\gamma$ -BL)		-42/206/98	39,1	1,76	18	forte $\epsilon_r$ , liquide à basse température
gamma valerolactone ( $\gamma$ -BL)		-31/208/81	34	2,01	n.d.	forte $\epsilon_r$ , liquide à basse température

**Tableau 5: Caractéristiques de quelques solvants pour batteries Li-ion.**  $T_f$ = température de fusion ;  $T_b$ = température d'ébullition ;  $T_{\text{éclair}}$  = température du point d'éclair ;  $\epsilon_r$ = permittivité diélectrique ;  $\eta$ = viscosité cinématique ; DN = nombre de donneur

Outre un nombre donneur élevé, les solvants doivent présenter, à la fois, une faible viscosité et une forte constante diélectrique (pour permettre la dissociation des ions), propriétés

généralement antagonistes. D'où l'utilisation de mélange de solvants permettant d'obtenir un bon compromis viscosité/dissociation, approche qui a été étudiée de manière intensive dès les années '80, avec l'objectif d'en optimiser les performances. Parmi les résultats plus importants, nous pouvons citer ceux de Matsuda et al.<sup>(175)</sup>, de Tarascon et Guyomard<sup>(172b)</sup>, et du groupe de Aurbach.<sup>(172c-e)</sup>

Parmi les sels, le choix est plus limité. Le paramètre le plus important reste la conductivité ionique, dont les valeurs, dans un mélange de solvants standard EC/DMC, sont consignées dans le tableau 6.

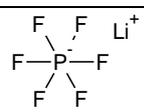
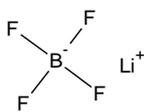
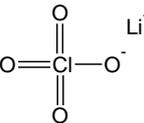
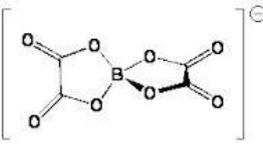
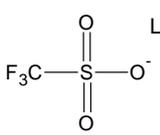
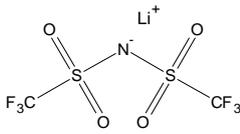
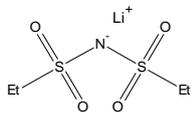
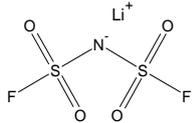
sel	structure	$T_f/T_d$ (°C)	$\sigma_i$ (mS/cm) à 25°C en EC/DMC	caractéristiques
Lithium hexafluorophosphate (LiPF <sub>6</sub> )		293/ >100	10,7	instable chimiquement
Lithium tétrafluoroborate (LiBF <sub>4</sub> )		200/ ≈80	4,9	peu conducteur, instable chimiquement
Lithium perchlorate (LiClO <sub>4</sub> )		236/ >100	9.0	explosif
Lithium bis(oxalatoborate) (LiBOB)		>300	7.5	excellente stabilité, problèmes de solubilité et de coût
Lithium trifluorométhane sulfonate (LiTf)		n.d.	7.48 (en PC/ME)	corrosion des collecteurs en Al, peu dissocié
Lithium bis(trifluorométhane) sulfonimide (LiTFSI)		234/ >100	9.1	stabilité électrochimique, corrosion des collecteurs en Al
Lithium bis(éthyl)sulfonimide (LiBETI)		n.d.	n.d.	stabilité électrochimique moyenne
Lithium bisfluorosulfonimide (LiFSI)		143/ >300	12.0	corrosion des collecteurs en Al, insécurité thermique

Tableau 6: Caractéristiques des sels courants pour batteries Li-ion

Parmi les critères de choix pour un électrolyte, nous avons :

- les propriétés de transport

La conductivité ionique  $\sigma_i$  doit être supérieure à  $10^{-3}$  S/cm sur la gamme de température d'utilisation, et est définie par la formule :

$$\sigma_i = \sum_i n_i \mu_i z_i e \quad (1.22)$$

où  $n_i$  est le nombre de porteur de charge,  $\mu_i$  leur mobilité,  $z_i$  leur charge formelle,  $e$  la charge de l'électron. La conductivité est influencée principalement par la constante diélectrique du solvant, les pouvoirs de solvation et la viscosité du milieu, qui va influencer la mobilité à travers l'équation de Stock-Einstein (formule 1.23)

$$\mu_i = \frac{1}{6\pi\eta r_i} \quad (1.23)$$

Comme précisée plus en haut, une faible viscosité et une forte constante diélectrique étant des propriétés antagonistes, des comportements intéressants sont obtenus pour des mélanges dont une évolution classique en fonction de la composition est montrée sur la figure 20 pour un mélange PC/DME (carbonate de propylène/diméthoxyéthane).<sup>(172)</sup>

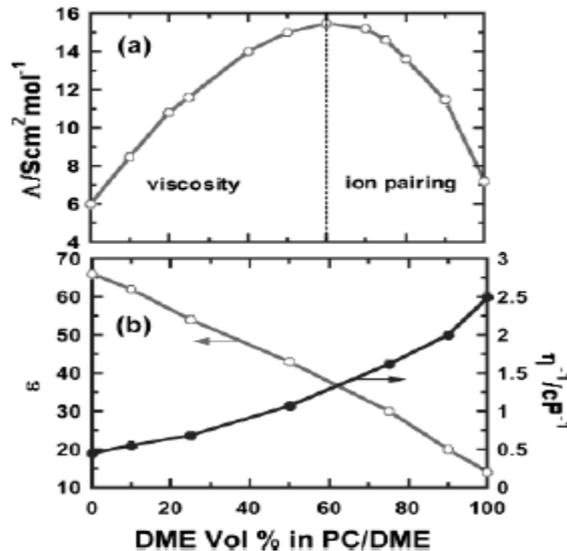


Figure 20: Influence de la formulation d'un électrolyte binaire sur la conductivité (réf.175)

Pour essayer de prédire les propriétés des mélanges, plusieurs formules empiriques sont disponibles, comme celles proposées par Brouillette<sup>(90)</sup> ou par Matsuda<sup>(172)</sup> concernant la viscosité; cependant, de nombreux mélanges semblent présenter un écart plus ou moins fort en termes de viscosité par rapport aux valeurs issues des formules empiriques, ce qui montre des effets synergiques entre les composants du mélange.<sup>(90,173,174)</sup>

La dissociation dépend aussi du sel ; dans son article revue, Xu<sup>(167)</sup> affirme que pour des solvants de type carbonates, elle décroît selon un ordre  $LiTFSI \approx LiPF_6 > LiClO_4 > LiBF_4 > LiCF_3SO_3$ . LiBOB, quant à lui, présente une solubilité et dissociation limitées dans de nombreux solvants. L'échelle de la mobilité des anions est presque inversée par rapport à celle de la dissociation, ce qui explique le succès d'un sel comme  $LiPF_6$ , qui permet un compromis.<sup>(168)</sup>

• **la stabilité électrochimique**

La fenêtre de potentiel d'un accumulateur Li-ion est entre 0 et 4,2V voire désormais, 5V vs Li/Li<sup>+</sup>. La stabilité des solvants doit donc être très élevée, pour permettre un bon fonctionnement du système même en cas de légère surcharge.

À l'anode, la stabilité est assurée par la SEI (Solid Electrolyte Interphase), qui est formée lors des premiers cycles par les produits de décomposition des solvants et du sel, et qui se révèle fondamentale pour l'existence même de la technologie Li-ion, du fait qu'aucun solvant couramment utilisé n'est thermodynamiquement stable face au graphite lithié.

Le PC et les carbonates linéaires n'étant pas efficaces dans la formation de la SEI (le PC induit une exfoliation du graphite), c'est l'EC, peu considéré au début du développement des batteries à cause de sa T<sub>f</sub> trop élevée, qui permet la formation d'une SEI stable.<sup>(167)</sup>

Une alternative explorée avec succès est l'utilisation d'additifs (2-10% en poids).<sup>(70)</sup> Les additifs peuvent soit se décomposer avant les solvants et polymériser à la surface de l'électrode négative (par ex., le vinylcarbonate, VC, ou les dérivés halogénés de l'EC et du  $\gamma$ -butyrolactone,  $\gamma$ -BL), soit peuvent réagir avec les produits primaires de la SEI, pour former des composés plus stables (par ex., le succinimide ou certains anhydrides).

Les matériaux de positive ne présentent pas le problème d'intercalation du solvant ; par contre, l'instabilité de la plupart des électrolytes après 4,5 V vs Li/Li<sup>+</sup> est, actuellement, le facteur limitant pour le développement des matériaux « 5V ». Des investigations ont prouvé qu'une couche de passivation se forme vers 4 V vs Li/Li<sup>+</sup>, mais malgré cela le taux d'autodécharge et la perte de capacité réversible pour des mélanges commerciaux restent élevées.<sup>(5,46)</sup> De plus, la présence de HF, le principal sous-produit de la dégradation de LiPF<sub>6</sub>, catalyse la dissolution des métaux à la positive, comme le Mn<sup>II</sup> et le Ni<sup>II</sup>.<sup>(175)</sup> Cela peut causer un mécanisme de navette redox, et peut contaminer la SEI de la négative en causant, comme montré par Delacourt en 2013, une perte croissante de capacité.<sup>(176)</sup>

La recherche s'est donc orientée vers des solvants plus stables, tels que les dinitriles<sup>(177-179)</sup>, les sulfones<sup>(180,181)</sup>, les liquides ioniques<sup>(182)</sup>, avec des performances prometteuses face à des matériaux comme LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> ou LiCoPO<sub>4</sub>. La limitation de ces solvants est leur viscosité élevée, ce qui cause une chute assez rapide des performances lors de l'augmentation du régime de fonctionnement. Une autre voie est la modification des carbonates couramment utilisés ou l'utilisation de molécules de la même famille. Chiba et al. ont montré en 2011 qu'une série de butylène et pentylène carbonates sont plus résistants à l'oxydation<sup>(183)</sup>, et le groupe de Watanabe a reporté en 2004 la même chose pour une série de dérivés fluorés du DMC et de la  $\gamma$ -BL.<sup>(184)</sup> Là encore, une augmentation de viscosité est reportée, même si plus faible, et aucun résultat avec un système à haut potentiel n'est donné.

Une approche alternative est, encore une fois, l'utilisation d'additifs. Parmi le peu de résultats publiés sur le sujet, les meilleures performances sont celle de l'anhydride succinique<sup>(46)</sup>, du tris(1,1,1,2,2,2-hexafluoro-isopropyl)phosphate<sup>(185)</sup> et de dérivés du biphenyl<sup>(185b)</sup>.

Il faut noter que les interactions solvant-soluté jouent un rôle déterminant dans la stabilité de l'électrolyte: dans les mélanges de type carbonate cyclique/carbonate linéaire, la stabilité décroît selon l'ordre  $\text{ClO}_4^- \sim \text{PF}_6^- \sim \text{BF}_4^- > \text{TFSI}^- > \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ <sup>(168)</sup>.

Une étude par simulation numérique a récemment montré comme une augmentation considérable de la stabilité, dans les sels de type sulfonimide, pourrait être obtenue en remplaçant les groupements perfluoroalkyles par des groupes nitrile.<sup>(186)</sup>

#### • La stabilité thermique et/ou chimique

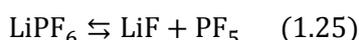
Ce paramètre est important pour la sécurité de la batterie et le maintien des performances tout au long de son utilisation. En cas de surchauffe, le film de passivation de la SEI à la négative se décompose entre 80° et 120°C, puis le graphite peut réagir avec les solvants (120°C-150°C). Ce processus est fortement exothermique, d'où la nécessité de formuler des électrolytes de plus en plus sécuritaires. De plus, la positive peut jouer un rôle avec la perte d'oxygène dans des matériaux comme LNMO.<sup>(175)</sup>

La majorité des solvants volatils utilisés dans les accumulateurs sont généralement très inflammables et certains sont auto-inflammables, par exemple l'acétonitrile (ACN).

L'utilisation d'additifs à base de phosphites ou phosphates, qui vont à la fois piéger les radicaux formés par la combustion du solvant et former une couche séparatrice entre le gaz et le liquide, permet d'augmenter la tenue au feu.<sup>(70)</sup>

L'utilisation de solvants halogénés (généralement, fluorés), a également été reportée. Yokohama et al.<sup>(187)</sup> et Achiha et al.<sup>(188,189)</sup> ont montré que la fluoration de différents carbonates et esters peut augmenter leur point éclair, et aussi améliorer les performances des accumulateurs ; Arai et al.<sup>(190)</sup> ont reporté l'utilisation d'éthers fluorés ou perfluorés peu inflammables dans les batteries. Du fait de leur bonne tenue thermique, ces solvants sont utilisés dans une optique de dilution (ou remplacement) des solvants inflammables. Les dinitriles sembleraient aussi une bonne alternative pour le remplacement des solvants volatils.<sup>(178)</sup>

Le sel de référence  $\text{LiPF}_6$ , présente une faible stabilité avec une dégradation importante de ce sel au-dessus de 60°C, liée à l'équilibre :



$\text{LiF}$  est pratiquement insoluble dans les solvants organiques ; par contre  $\text{HF}$  (formé par réaction entre  $\text{LiPF}_6$  et l'eau) et  $\text{PF}_5$  sont à l'origine de nombreux phénomènes néfastes pour la durée de vie des accumulateurs (réaction avec les solvants, dissolution de composants de la SEI, dissolution des éléments du matériau de positive, etc.).<sup>(168,191,192)</sup>

Un axe de recherche pour stabiliser thermiquement  $\text{LiPF}_6$  et, dans une moindre mesure,  $\text{LiBF}_4$ , est la synthèse de sels hybrides où les liaisons faibles P-F, B-F sont remplacées par des liaisons plus fortes. L'exemple le plus abouti est sûrement  $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$  (LiFAP), qui présente une bonne stabilité à l'hydrolyse.<sup>(168)</sup>

Une autre possibilité est l'utilisation d'additifs pour éliminer  $\text{PF}_5$ , comme les phosphites, et homogénéiser les dépôts de LiF (certains études ont conclu que la présence de cristaux de LiF isolés rend la SEI instable), comme les boranes.<sup>(70)</sup>

Parmi les autres sels de lithium, les meilleurs candidats en termes de stabilité sont les sulfonimides et le LiBOB, tandis que  $\text{LiClO}_4$  a un caractère explosif.<sup>(193,194)</sup>

### 3.5.1. La problématique des collecteurs de courant en aluminium

Comme dit précédemment, parmi les meilleurs sels de lithium pour l'application stockage d'énergie figurent les sulfonimides, grâce à leur bonne conductivité et stabilité thermique. Dans les batteries Li-polymère, LiTFSI est le sel de référence, du fait des performances de l'électrolyte PEO/LiTFSI. Dans les batteries Li-ion, l'utilisation de LiTFSI et d'autres sulfonimides est impossible, à cause de l'oxydation des collecteurs de courant en aluminium de l'électrode positive: à un potentiel compris entre 3,5 et 4 V vs  $\text{Li/Li}^+$  une brusque augmentation du courant est enregistrée (figure 21).<sup>(167,195)</sup> Cela correspond à une série de phénomènes qui dégradent la surface, avec formation de trous et fissures (corrosion par piqures). En fait, cette dégradation se produit également dans les batteries Li-polymère, mais dans une moindre mesure.<sup>(167,196)</sup>

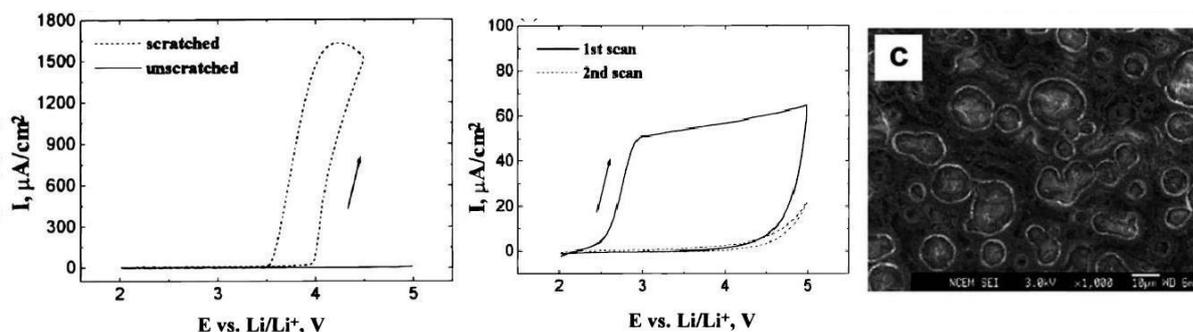


Figure 21: Balayage anodique d'un électrolyte EC/DMC + LiTFSI (Gauche) et  $\text{LiPF}_6$  (centre) vis-à-vis d'une électrode en aluminium, et image MEB d'une surface corrodée. (réf.195)

L'aluminium s'oxyde à 1,39 V vs  $\text{Li/Li}^+$ , mais il possède naturellement une couche de passivation  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , qui se reforme rapidement. D'après Yang et al.<sup>(197)</sup>, une couche de passivation intègre permettrait une utilisation de l'aluminium, même en milieu LiTFSI, jusqu'à 5 V, mais de petites abrasions de la surface sont pratiquement inévitables lors de l'assemblage de la cellule. La dégradation augmente avec le nombre de cycles et implique une perte de capacité (liée à la fissuration de l'électrode) et peut induire des courts-circuits. Cela ne se produit pas dans le cas de  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ , ou LiBOB<sup>(70)</sup> : lors du premier balayage

en potentiel, un phénomène d'oxydation est clairement visible, mais il diminue rapidement avec le nombre de cycles. Les analyses XPS effectuées par de nombreux groupes ont mis en évidence, la présence d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  mais également de composés fluorés, produits par les réactions suivantes :



D'après cette théorie,  $\text{LiPF}_6$  et  $\text{LiBF}_4$  sont plus efficaces dans la formation d'une couche de protection fluorée stable. <sup>(197-200)</sup>

Nakajima et al. <sup>(201)</sup> ont reporté qu'une fluoration directe de la surface du collecteur, effectuée à plus que  $150^\circ\text{C}$  et sous pression de fluor gazeux, retarde le début de la corrosion. Plusieurs publications ont reporté que l'ajout d'additifs fluorés peut supprimer ou atténuer la corrosion de l'aluminium. Dans le même esprit, l'utilisation de solvants fluorés a été proposée par Kawamura et al. dans leur étude, l'utilisation du méthylidifluoroacétate (MFA) à la place des carbonates usuels conduit à une suppression de la corrosion des collecteurs et à des performances en demi-cellule comparables à celles des électrolytes commerciaux. <sup>(202)</sup>

Matsumoto et al. <sup>(203)</sup>, en 2013, ont reporté qu'une forte concentration en LiTFSI, 1,8 M, dans un mélange EC/DMC atténue fortement la corrosion. L'analyse XPS de la surface exposée à cet électrolyte a confirmé l'augmentation de la quantité de fluor dans la couche protectrice par rapport à celle obtenue dans une solution 1 M.

La structure du sel semble aussi jouer un rôle : Krause et al. <sup>(204)</sup> ont reporté que, pour des sulfonimides plus lourds que LiTFSI, tels que LiBETI ou  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ , le début du courant anodique, associé à l'oxydation de l'aluminium, était décalé vers 4,6 V, presque 1 V plus haut que celui obtenu avec LiTFSI. L'interprétation des résultats semble aller dans le sens de l'importance des phénomènes d'adsorption à la surface du collecteur et de la solubilité des complexes formés. Cette hypothèse trouve une confirmation dans les études menées sur les liquides ioniques par Garcia et al. en 2004 <sup>(205)</sup> et Kühnel et al. en 2012 <sup>(206)</sup>, qui ont montré l'effet des liquides ioniques, en tant que solvants ou co-solvants, pour inhiber les phénomènes de corrosion. Dans l'étude de Kühnel, la mauvaise solubilité du sel  $\text{Al}(\text{TFSI})_3$  dans les liquides ioniques a été prouvée.

Le principe du mauvais solvant avait été proposé précédemment par Wang et al. <sup>(199)</sup>, qui avaient utilisé avec succès le tétrahydrofurane ou le diméthoxyéthane comme co-solvant d'une solution de LiTFSI dans l'EC.

#### 4. L'intérêt des composés fluorés

Du fait des paramètres précédemment mentionnés, l'utilisation de solvants à haute teneur en fluor a un intérêt particulier.

L'incorporation de fluor dans la structure chimique d'une molécule abaisse le niveau énergétique de l'HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), ce qui se traduit par un gain, plus ou moins important, de stabilité anodique. Cela a été confirmé par différentes études expérimentales.<sup>(183,189,190)</sup> En contrepartie, une diminution de la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) est obtenue, diminuant la stabilité de la molécule en réduction. Contrairement à ce qu'on pourrait croire, cette instabilité peut être un avantage pour la formation de la SEI. Cela a été montré avec l'utilisation de solvants fluorés, chlorés ou bromés<sup>(207-209)</sup> mais les meilleurs résultats ont été obtenus avec les molécules fluorées, grâce à l'insolubilité du LiF formé à la surface de l'électrode. Le monochlorocarbonate d'éthylène (Cl1-EC), par exemple, bien qu'intéressant, donne lieu à un phénomène de navette redox, lié à la solubilité, faible mais non négligeable, de LiCl dans les solvants. L'intérêt de ces solvants repose aussi dans leur faible température de fusion par rapport, par exemple, à celui de l'EC. De plus, l'introduction d'un ou plusieurs atomes de fluor dans la structure augmente généralement le point d'ébullition, et abaisse systématiquement l'inflammabilité.<sup>(210)</sup>

De nombreuses publications<sup>(184,190,191)</sup> ont montré que les solvants fluorés induisent une légère diminution des propriétés de conduction, comparativement à leurs homologues non fluorés, du fait essentiellement d'un pouvoir de solvatation diminué i.e. diminution du caractère donneur, lié au caractère électroattracteur du fluor. Cependant, compte-tenu du problème de corrosion des collecteurs de courant et de l'utilisation de matériaux à haut potentiel, l'intérêt de ces solvants est important, pas seulement en tant qu'additifs pour la cyclabilité, mais également comme solvant ou co-solvant.

Les sels à haute teneur en fluor sont déjà la norme dans la technologie Li-ion. Différentes voies sont actuellement étudiées avec, en particulier, l'augmentation de la longueur de la chaîne fluorée, soit, comme dans le cas de LiFAP, pour augmenter la stabilité chimique, soit dans les cas des sulfonimides, pour améliorer le comportement des électrolytes vis-à-vis des collecteurs de courant en aluminium.

## 5. Conclusion

Loin de vouloir reporter en détail tous les développements de la technologie Li-ion, cette introduction veut surtout mettre en évidence les matériaux couramment utilisés, leurs alternatives, et les paramètres critiques leurs étant associés. Le développement de ces accumulateurs est loin d'être terminé, surtout si on considère les améliorations nécessaires pour les rendre compétitifs dans le domaine de la traction.

La conception de matériaux actifs plus performants force les chercheurs à explorer des chimies diverses pour résoudre les verrous en termes de stabilité électrochimique, de

performances, de sécurité. Cela entraîne une redéfinition des matériaux de séparateur et d'électrolyte.

Pour les électrolytes, parmi les alternatives les plus prometteuses, les solvants fluorés sont tout à fait intéressants. Pour les séparateurs, l'aspect tenue mécanique est capital, en vue d'une réduction notable de l'épaisseur. Les pistes les plus intéressantes, reportées dans la littérature, conduisent à l'élaboration de membranes composites et/ou chimiquement modifiées. Compte-tenu du rapport coût / performance et de l'impact environnemental, les matériaux bio-sourcés, tels que la cellulose, sont parmi les candidats les plus intéressants.

## Référence bibliographiques :

- (4) Winter M., Brodd R.J., *Chemical Reviews.*, 104 (2004), 4245
- (5) Van Schalkwijk W.A., Scrosati B., *Advances in Lithium-Ion Batteries*, Kluwer Academic Publishers, 2002
- (6) Kiehne H.A., *Battery Technology Handbook*, CRC, 2003
- (7) Oswal M., Paul J., Zhao R., *AME 578 Project: A comparative study of LFP Batteries and traditional Lithium Batteries*, 2010
- (8) Wu X., Li X., Wang Z., Guo H., Yue P., *Ionics*, 19 (2013), 379
- (9) Lamb J., Orendorff C.J., Amine K., Krumdick G., Zhang Z., Zhang L., Gozdz A.S., *Journal of Power Sources*, 247 (2014), 101
- (10) Vidotti M., Salvador R.P., Córdoba de Torresi S.I., *Ultrasonics sonochemistry*, 16 (2009) 35-40.
- (11) Fong R., Von Sacken U., Dahn J.R., *Journal of The Electrochemical Society*, 137 (1990), 2009
- (12) Aurbach D., Gofer Y., Langsam, J., *Journal of The Electrochemical Society*, 136 (1989), 3198
- (13) Iliev V., Pavlov D., *Journal of The Electrochemical Society*, 129 (1982), 458
- (14) Pop V., Bergveld H.J., Notten P., Regtien P.P., *Measurement Science and Technology*, 16 (2005), R93
- (15) Kesler S.E., Gruber P.W., Medina P.A., Keoleian G.A., Everson M.P., Wallington T.J., *Ore Geology Reviews*, 48 (2012), 55
- (16) Burke A., *Journal of Power Sources*, 91(2000), 37
- (17) Conway B.E., *Electrochemical Supercapacitors, Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Springer, 1999
- (18) Tarascon J.M., Armand M., *Nature*, 414 (2001), 359
- (19) Broussely M., Biensan P., Simon B., *Electrochimica Acta*, 45 (1999), 3
- (20) Whittingham M.S., *Chemical Reviews*, 104 (2004), 4271
- (21) D. Herbert and J. Ulam, *brevet US 3043896*, 1962.
- (22) Gamble F.R., Osiecki J.H., Cais M., Pishardy R., Disalvo F.J., Geballe T.H., *Science*, 174 (1971), 493
- (23) Whittingham M.S., *Science*, 192 (1976), 1126
- (24) Whittingham M.S., *Journal of the Electrochemical Society*, 123 (1976), 315
- (25) Rao B.M.L., Francis R.W., Christopher H.A., *Journal of the Electrochemical Society*, 124 (1977), 1490
- (26) Lazzari M., Scrosati B., *Journal of the Electrochemical Society*, 127 (1980), 773
- (27) Besenhard J.O., *Carbon*, 14 (1976), 93
- (28) Yazami R., Touzain P.H., *Journal of Power Sources*, 9 (1983), 365
- (29) Armand M., Chabagno J.M., Duclot M.J., extendend abstract dans *Fast Ion Transport in Solids Electrodes and Electrolytes*, North Holland Publishers, 1979, 131
- (30) Wright P.V., *British Polymer Journal*, 7 (1975), 319
- (31) <http://www.batscap.com/la-batterie-lithium-metal-polymere/detail.php>
- (32) Asahi Kasei, *JP 1989293 (priority 1985), US Patent 4668595*, 1987.
- (33) Mizushima K., Jones P.C., Wiseman P.J., Goodenough J.B., *Materials Research Bulletin*, 17 (1980), 785.
- (34) Scrosati B., Garche J., *Journal of Power Sources*, 195 (2010), 2419
- (35) Pillot C., *proceedings du congrès batteries 2005*, Paris
- (36) Fong R., Von Sacken U., Dahn J.R., *Journal of the Electrochemical Society*, 137 (1990), 2009
- (37) Takami N., Inagaki H., Tatebayashi Y., Saruwatari H., Honda K., Egusa S., *Journal of Power Sources*, 244 (2013), 469
- (38) Wu H.M., Belharouak I., Deng H., Abouimrane A., Sun Y.-K., Amine K., *Journal of the Electrochemical Society*, 156 (2009), A1047
- (39) <http://www.altairnano.com/products/>, consulté le 10/01/2014
- (40) Winter M., Besenhard J.O., *Electrochimica Acta*, 45 (1999), 31
- (41) Fauteux D., Koksang R., *Journal of Applied Electrochemistry*, 23 (1993), 1
- (42) Liu C., Li F., Ma L.P., Cheng H.M., *Advanced Materials*, 22 (2010) E28
- (43) Sivasankaran V., Marino C., Chamas M., Guyomard D., Jumas J.C., Lippens P.E., Monconduit L., Lestriez B., *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011), 1976
- (44) Darwiche A., Marino C., Sougrati M.T., Fraise B., Stievano L., Monconduit L., *Journal of American Chemical Society*, 134 (2012), 20805
- (45) Cabana J., Monconduit L., Larcher D., Palacin M.R., *Advanced Materials*, 22 (2010), E170
- (46) Xu B., Qian D., Wang Z., Meng Y.S., *Materials Science and Engineering R*, 73 (2012), 51
- (47) Dahn J.R., Fuller E.W., Obrovac M., Von Sacken U., *Solid State Ionics*, 69 (1994), 265
- (48) Amine K., Tukamoto H., Yasuda H. Fujita Y., *Journal of Power Sources*, 68 (1997), 604
- (49) Tarnopolskiy V., Kalhoff J., Nádherná M., Bresser D., Picard L., Fabre F. Rey M., *Journal of Power Sources*, 236 (2013), 39

- (50) Yuan L.X., Wang Z.H., Zhang W.X., Hu X.L., Chen J.T., Huang Y.H., Goodenough J.B., *Energy and Environmental Science*, 4 (2011),
- (47b) Yamada A. Iwane N., Harada Y., Nishimura S.I., Koyama Y., Tanaka I., *Advanced Materials*, 22 (2010), 3583
- (51) Nishide H., Iwasa S., Pu Y.J., Suga T., Nakahara K., Satoh M., *Electrochimica Acta*, 50 (2004), 827
- (52) Nishide H., Oyaizu K., *Science*, 319 (2008), 737
- (53) Arora P., Zhang Z., *Chemical Reviews*, 104 (2004), 4419
- (54) Saunier J., Chaix N., Alloin F., Belières J.-P., Sanchez J.-Y., *Electrochimica Acta*, 47 (2002), 1321
- (55) Croce F., Appetecchi G., Persi L., Scrosati B., *Nature*, 394 (1998), 456
- (56) Wiczczonek W., Such K., Wycislik H., Plochanski J., *Solid State Ionics*, 36 (1989), 255
- (57) Stone G.M., Mullin S.A., Teran A.A., Hallinan J.T.D., Minor A.M., Hexemer A., Balsara N.P., *Journal of the Electrochemical Society*, 159 (2012), A222
- (58) Bouchet R., Maria S., Meziane R., Aboulaich A., Lienafa L., Bonnet J.P., Phan T.N.T., Bertin D., Gigmes D., Devaux D., Denoyel R., Armand M., *Nature Materials*, 12 (2013), 452
- (59) Alloin F., Sanchez J.Y., *Electrochimica Acta*, 40 (1995), 2269
- (60) Azizi Samir M.A.S., Chazeau L., Alloin F., Cavaillé J.Y., Dufresne A., Sanchez J.Y., *Electrochimica Acta*, 50 (2005), 3897
- (61) Tarascon J.-M., Gozdz A.S., Schmutz C., Shokoohi F., Warren P.C., *Solid State Ionics*, 86-88 (1996), 49
- (62) Kelly I.E., Owen J.R., Steele B.C.H., *Journal of Power Sources*, 14 (1985), 13
- (63) R.Chandrasekan, Owen J.R., Vasanthi R., Selladurai S., *Ionics*, 7 (2001), 94
- (64) Low S., Ahmad A., Rahman M., *Ionics*, 16 (2010), 821
- (65) Michot T., Nishimoto A., Watanabe M., *Electrochimica Acta*, 45 (2000), 1347
- (66) Appetecchi G.B., Croce F., De Paolis A., Scrosati B., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 463 (1999), 248
- (67) Panero S., Ciuffa F., D'Epifano A., Scrosati B., *Electrochimica Acta*, 48 (2003), 2009
- (68) Reale P., Panero S., Scrosati B., Garche J., Wohlfahrt-Merhens M., Wachtler M., *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (2004), A2138
- (69) Wang Z., Tang Z., *Materials Chemistry and Physics*, 82 (2002), 16
- (70) Gozdz, A.S., Schmutz C.N., Tarascon J.-M., Warren P.C., *brevet US 5540751*, 1996
- (71) Sannier L., Bouchet R., Santinacci L., Grugeon S., Tarascon J.-M., *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (2004), A873
- (72) Saikia D., Wu H.Y., Pan Y.-C., Lin C.P., Huang K.P., Chen K.N., Fey G.T.K., Kao H.M., *Journal of Power Sources*, 196 (2011), 2826
- (73) Zhang S.S., *Journal of Power Sources*, 162 (2006), 1379
- (74) Rouquerol J., Avnir D., Fairbridge C.W., Everett D.H., Haynes J.H., Pernicone N., Ramsay J.D.F., Sing K.S.W., Unger K.K., *Pure and Applied Chemistry*, 66 (1994), 1739
- (75) Ozawa K., *Solid State Ionics*, 69 (1994), 212
- (76) Yu W.C., Geiger M.W., *brevet US 5565281*, 1996
- (77) Higuchi H., Matsuhita K., Ezoe M., Shinomura T., *brevet US 5385777*, 1995
- (78) Loeb S., Sourirajan S., *brevet US 3133132*, 1964
- (79) Madaeni S.S., Yeganeh M.K., *Journal of porous Materials*, 10 (2003)
- (80) Bottino A., Capannelli G., Comite A., *Desalination*, 183 (2005), 375
- (81) Bottino A., Camera-Roda G., Capannelli G., Munari S., *Journal of Membrane Science*, 57 (1991), 1
- (82) Young T.H., Cheng L.P., Lin D.J., Fane L., Chuang W.Y., *Polymer*, 40 (1999), 5315
- (83) Kritzer P., *Journal of Power Sources*, 161 (2006), 1335
- (84) Kuribayashi I., *Journal of Power Sources*, 63 (1996), 87
- (85) Gozdz A.S., Plitz I., Du Pasquier A., Shelbourne J., *ECS 201<sup>st</sup> meeting*, Philadelphia, 2002
- (86) Venugopal G., Moore J., Howard J., Pandalwar S., *Journal of Power Sources*, 77 (1999), 34
- (87) Kostecki R., Norin L., Song X., McLarnon F., *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (2004), A522
- (88) Djian D., Alloin F., Martinet S., Lignier H., Sanchez J.Y., *Journal of Power Sources*, 172 (2007), 416
- (89) Djian D., Alloin F., Martinet S., Lignier H., *Journal of Power Sources*, 187 (2009), 575
- (90) Augustin S., *Meeting AABC-06*, Baltimore, 2006
- (91) Yeong Y.B., Kim D.-W., *Journal of Power Sources*, 128 (2004), 256
- (92) Kim J.Y., Kim S.K., Lee S.J., Lee S.Y., Lee H.M., Ahn S., *Electrochimica Acta*, 50 (2004), 363
- (93) Saunier J., *Thèse INP*, Grenoble, 2001
- (94) Sundaray B., Bossard F., Latil P., Orgéas L., Sanchez J.Y., Lepretre J.C., *Polymer*, 54 (2013), 4588
- (95) Liu F., Hashim N.A., Liu Y., Moghareh Abed M.R., Li K., *Journal of Membrane Science*, 375 (2011), 1
- (96) Djian D., *Thèse INP*, Grenoble, 2005
- (97) Karabelli D., *Thèse INP*, Grenoble, 2011
- (98) Yang C., Jia Z., Guan Z., Wang L., *Journal of Power Sources*, 189 (2009), 716

- (99) Kim Y.J., Ahn C.H., Lee M.B., Choi M.S., *Materials Chemistry and Physics*, 127 (2011), 137
- (100) Du Pasquier A., Warren P.C., Culver D., Gozdz A.S., Amatucci G.G., Tarascon J.M., *Solid State Ionics*, 135 (2000), 249
- (101) Saunier J., Alloin F., Sanchez J.Y., Caillon G., *Journal of Power Sources*, 119-121 (2003), 454
- (102) Boudin F., Andrieu X., Jehoulet C., Olsen I.I., *Journal of Power Sources*, 81-82 (1999), 804
- (103) Karabelli D., Lepretre J.C., Alloin F., Sanchez J.Y., *Electrochimica Acta*, 57 (2011), 98
- (104) Jeong H.S., Kim J.H., Lee S.Y., *Journal of Material Chemistry*, 20, 9180, 2010
- (105) Peng M., Li H., Wu L., Zheng Q., Chen Y., Gu W., *Journal of Applied Polymer Science*, 98 (2005), 1358
- (106) Taguet A., Ameduri B., Boutevin B., *Journal of Polymer Science A*, 44 (2006), 1855
- (107) Taguet A., Ameduri B., Dufresne A., *European Polymer Journal*, 42 (2006), 2459
- (108) Nunes S.P., Peinemann K.V., *Journal of Membrane Science*, 73 (1992), 25
- (109) Lee Y.G., Park J.K., *Journal of Power Sources*, 97-98 (201), 616
- (110) Weston J.E., Steele B.C.H., *Solid State Ionics*, 7 (1982), 81
- (111) Kurian M., Galvin M.E., Trapa P.E., Sadoway D.R., Mayes A.M., *Electrochimica Acta*, 50 (2005), 2125
- (112) Fan L., Nan C.W., Li M., *Chemical Physics Letters*, 369 (2003), 698
- (113) Croce F., persi L. Scrosati B., Serraino-Fiory F., Plichta E., Hendrickson M.A., *Electrochimica Acta*, 46 (2001), 2457
- (114) Chung S.H., Wang Y., Persi L., Croce F., Greenbaum S.G., Scrosati B., Plichta E., *Journal of Power Sources*, 97-98 (2001), 644
- (115) Tokuda H., Watanabe M., *Electrochimica Acta*, 48 (2003), 2085
- (116) Capuano F., Croce F., Scrosati B., *Journal of The Electrochemical Society*, 138 (1991), 1918
- (117) Dissanayake M.A.K.L., Jayathilaka P.A.R.D., Bokalawala R.S.P., Albinsson I., Mellander B.E., *Journal of Power Sources*, 409 (2003), 119
- (118) Marcinek M., Bac A., Lipka P., Zalewska A., Zurowska G., Borkowska R., Wieczorek W., *Journal of Physical Chemistry B*, 104 (2000), 11088
- (119) Proisini P.P., Banow B., *Electrochimica Acta*, 48 (2003), 1899
- (120) Best A.S., Ferry A., MacFarlane D.R., Forsyth M., *Solid State Ionics*, 126 (1999), 269
- (121) Wen Z., Wu M., Itoh T. Kudo M., *Solid State Ionics*, 148 (2002) 185
- (122) Li J.H., Xu Y.Y., Zhu L.P., Wang J.H., Du C.H., *Journal of Membrane Science*, 326 (2009), 659
- (123) Kim K.M., Park N.G., Ryu K.S., Chang S.H., *Electrochimica Acta*, 51 (2006), 5636
- (124) Park J.H., Cho J.H., Woong P., Ryoo D., Yoon S.J., Kim J.H., Jeong Y.U., Lee S.Y., *Journal of Power Sources*, 195 (2010), 8306
- (125) Jeong H.S., Lee S.Y., *Journal of Power Sources*, 196 (2011), 6716
- (126) Jeong H.S., Kim D.W., Jeong Y.U., Lee S.Y., *Journal of Power Sources*, 195 (2010), 6116
- (127) Takemura D., Aihara S., Hamano K., Kise M., Nishimura T., Urushibata H., Yoshiyasu H., *Journal of Power Sources*, 146 (2005), 779
- (128) Augustin S., Hennige V., Horpel G., Hying C., *Desalination*, 146 (2002), 23
- (129) Kovacs T., Naish V., O'Connor B., Blaise C., Gagné F., Hall L., Trudeau V., Martel P., *Nanotoxicology*, 4 (2010), 255
- (130) Lora H.J., Glasser W.G., *Journal of Polymers and the Environment*, 10 (2002), 39
- (131) Li Y., Sarkanen S., *Macromolecules*, 38 (2005), 2296
- (132) Alexy P., Kosikova B., Podstranska G., *Polymer*, 41 (2000), 4901
- (133) Eichborn S.J. et al., *Journal of Materials Science*, 45 (2010), 1
- (134) Siró I., Plackett D., *Cellulose*, 17 (2010), 459
- (135) Azizi Samir M.A.S., Alloin F., Dufresne A., *BioMacromolecules*, 6 (2005), 612
- (136) D'aprea A., *Thèse INP*, Grenoble, 2009
- (137) Van den Berg O., Capadona J.R., Weder C., *Biomacromolecules*, 8 (2007), 1353
- (138) Viet D., Beck-Candanedo S., Gray D.G., *Cellulose*, 14 (2007), 109
- (139) Azizi Samir M.A.S., Alloin F., Sanchez J.Y., El Kissi N., Dufresne A., *Macromolecules*, 37 (2004), 1386
- (140) de Sousa Lima M.M., Borsali R., *Macromolecular Rapid Communications*, 25 (2004), 771
- (141) Dong X.M., Revol J.F., Gray D.G., *Cellulose*, 5 (1998), 19
- (142) Dong X.M., Kimura T., Revol J.F., Gray D.G., *Langmuir*, 12 (1996), 2076
- (143) Dong X.M., Gray D.G., *Langmuir*, 13 (1997), 2404
- (144) Beck S., Bouchard J., Berry R., *Biomacromolecules*, 13 (2012), 1486
- (145) Araki J., Wada M., Kuga S., *Langmuir*, 17 (2001), 21
- (146) Heux L., Chauve G., Bonini C., *Langmuir*, 16 (2000), 8210
- (147) Goussé C., Chanzy H., Exoffier G., Soubeyand L., Fleury E., *Polymer*, 43 (2002), 2645

- (148) Abdelmouleh M., Boufi S., Belgacem M.N., Dufresne A., Gandini A., *Journal of Applied Polymer Science*, 98 (2005), 974
- (149) Quiévy N., Jacquet N., Sclavons M., Deroanne C., Paquot M., Devaux J., *Polymer Degradation and Stability*, 95 (2010), 306
- (150) Favier V., Chanzy H., Cavallé J.Y., *Macromolecules*, 28 (1995), 6365
- (151) Favier V., Dendievel R., Canova G., Cavallé J.Y., Gilormini P., *Acta materialia*, 45 (1997), 1557
- (152) Hammersley J.M., *Mathematical Proceedings of Cambridge Philosophical Society*, 53 (1957), 642
- (153) Ouali N., Cavallé J.Y., Perez J., *Plastics, Rubber and Composite Processing and Applications*, 16 (1991), 55
- (154) Tashiro K., Kobayashi M., *Polymer Bulletin*, 14 (1985), 213
- (155) Sakurada I., Nukushima Y., Ito T., *Journal of Polymer Science*, 57 (1962), 651
- (156) Bras J., Viet D., Bruzzese C., Dufresne A., *Carbohydrate Polymers*, 84 (2011), 211
- (157) Dufresne A., Kellerhals M.B., Witholt B., *Macromolecules*, 32 (1999), 7396
- (158) Gopalan Nair K., Dufresne A., *Biomacromolecules*, 4 (2003), 666
- (159) Haiji P., Cavallé J.Y., Favier V., Gauthier C., Vigier G., *Polymer Composites*, 17 (1996), 612
- (160) Siqueira G., Bras J., Dufresne A., *Biomacromolecules*, 10 (2009), 425
- (161) Bendahou A., Kaddami H., Dufresne A., *European Polymer Journal*, 46 (2010), 609
- (162) Azizi Samir M.A.S., *Thèse INP*, Grenoble, 2004
- (163) Alloin F., D'aprea A., El Kissi N., Dufresne A., Bossard F., *Electrochimica Acta*, 55 (2010), 5186
- (164) Chiappone A., Nair J.R., Gerbaldi C., Jabbour L., Bongiovanni R., Zeno E., Beneventi D., Penazzi N., *Journal of Power Sources*, 196 (2011), 10280
- (165) Nair J.R., Chiappone A., Gerbaldi C., Ijeri V.S., Zeno E., Bongiovanni R., Bodoardo S., Penazzi N., *Electrochimica Acta*, 57 (2011), 104
- (166) Tang X.G., Hou M., Zou J., Truss R., *Key Engineering Materials*, 471-472 (2011), 355
- (167) Zhang X., Feng J., Liu X., Zhu J., *Carbohydrate Polymers*, 89 (2012), 67
- (168) Ganster J., Fink H.P., *Cellulose*, 13 (2006), 271
- (169) Henriksson M., Henriksson G., Berglund L.A., Lindström T., *European Polymers Journal*, 43 (2007), 3434
- (170) Xu K., *Chemical Reviews*, 104 (2004), 4303
- (171) Schaefer J.L., Lu Y., Moganty S.S., Agarwal P., Jayaprakash N., Archer L., *Applied Nanoscience*, 2 (2012), 91
- (172) Aurbach D., Talyosef Y., Markovsky B., Markevich E., Zinigrad E., Asraf L., Gnanaraj J.S., Kim H.J., *Electrochimica Acta*, 50 (2004), 247
- (172b) Tarascon J.M., Guyomard D., *Solid State Ionics*, 69 (1994), 293
- (172c) Aurbach D., Zaban A., Schechter A., Ein-Eli Y., Zinigrad E., Markovsky B., *Journal of The Electrochemical Society*, 142 (1995), 2873
- (172d) Ein-Eli Y., Thomas S.R., Koch V., Aurbach D., Markovsky B., Schechter A., *Journal of The Electrochemical Society*, 143 (1996), L273
- (172e) Aurbach D., Granot E., *Electrochimica Acta*, 42 (1997), 697
- (173) Marcus Y., *Journal of Solution Chemistry*, 13 (1984), 599
- (174) Gutmann V., *Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions*, Springer, 1968
- (175) Matsuda Y., Morita M., Kosaka K., *Journal of The Electrochemical Society*, 130 (1983), 101
- (176) Saunier J., Alloin F., Sanchez J.Y., Barrière B., *Journal of Polymer Science B*, 42 (2004), 532
- (177) Perricone E., *Thèse INP*, Grenoble, 2011
- (178) Pieczonka N.P.W., Liu Z., Lu P., Olson K.L., Moote J., Powell B.R., Kim J.H., *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013), 15947
- (179) Delacourt C., Kwong A., Liu X., Qiao R., Yang W.L., Lu P., Harris S.J., Srinivasan V., *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (2013), A1099
- (180) Nagahama M., Hasegawa N., Okada S., *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (2010), A748
- (181) Isken P., Dippel P., Schmitz R., Schmitz R.W., Kunze M., Passerini S., Winter M., A. Lex-Balducci, *Electrochimica Acta*, 56 (2011), 7530
- (182) Elise Nanini-Maury, Swiatowska J., Chagnes A., Tran-Van P., Zanna S., Marcus P., Cassir M., *Proceeding des Journées d'Électrochimie*, Paris, 2013
- (183) Abouimrane M., Belharouak I., Amine K., *Electrochemistry Communications*, 11 (2009), 1073
- (184) Lee S.Y., Ueno K., Angell C.A., *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012), 23915
- (185) Balducci A., et al., *Journal of Power Sources*, 196 (2011), 9719
- (186) Chiba K., Ueda T., Yamaguchi Y., Oki Y., Saiki F., Naoi K., *Journal of the electrochemical Society*, 158 (2011), A1320

- (187) Sasaki Y., *Physical and electrochemical properties and application to lithium batteries of fluorinated organic solvents, dans Fluorinated Materials for Energy Conversion*, Elsevier, 2005
- (188) von Cresce A., Xu K., *Journal of The Electrochemical Society*, 158 (2011), A337
- (185b) Alloin F., El Tall O., Leprêtre J.C., Cointeaux L., Boutafa L., Guindet J., Martin J.F., *Electrochimica Acta*, 112, 74-81 (2013)
- (189) Scheers J., Jonsson E., Jacobsson P., Johansson P., *Electrochemistry*, 80 (2012), 18
- (190) Yokoyama K., Sasano T., Hiwara A., *Brevet US 6010806*, 2000
- (191) Achiha T., Nakajima T., Ohzawa Y., Koh M., Yamauchi A., Kagawa M., Aoyama H., *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (2010), A707
- (192) Achiha T., Nakajima T., Ohzawa Y., Koh M., Yamauchi A., Kagawa M., Aoyama H., *Journal of The Electrochemical Society*, 156 (2009), A483
- (193) Arai J., *Journal of Power Sources*, 119-121 (2003), 388
- (194) Kawamura T., Okada S., Yamaki J.I., *Journal of Power Sources*, 156 (2006), 547
- (195) Ravdel B., Abraham K.M., Gitzendanner R., DiCarlo J., Lucht B., Campion C., *Journal of Power Sources*, 119-121 (2003), 805
- (196) Xu K., Zhang S., Jow T.R., Xu W., Angell C.A., *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5 (2002), A26
- (197) Wang S., Qiu W., Li T., Yu B., Zhao H., *International Journal of Electrochemical Science*, 1 (2006), 250
- (198) Myung S.T., Hitoshi Y., Sun Y.K., *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2001), 9891
- (199) Li Y., Fedkiw P.S., *Electrochimica Acta*, 52 (2007), 2471
- (200) Yang H., Kwon K., Devine T.M., Evans J.W., *Journal of The Electrochemical Society*, 147 (2000), 4399
- (201) Morita M., Shibata T., Yoshimoto N., Ishikawa M., *Electrochimica Acta*, 47 (2002), 2787
- (202) Wang X., Yasukawa E., Mori S., *Electrochimica Acta*, 45 (2000), 2677
- (203) Zhang X., Devine T.M., *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (2006), B344
- (204) Nakajima T., Mori M., Gupta V., Ohzawa Y., Iwata H., *Solid State Science*, 4 (2002), 1385
- (205) Kawamura T., Tanaka T., Egashira M., Watanabe I., Okada S., Yamaki J.I., *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8 (2005), A459
- (206) Matsumoto K., Inoue K., Nakahara K., Yuge R., Noguchi T., Utsugi K., *Journal of Power Sources*, 231 (2013), 234
- (207) Krause L.J., Lamanna W., Summerfield J., Engle M., Korba G., Loch R., Atanasoski R., *Journal of Power Sources*, 68 (1997), 320
- (208) Garcia B., Armand M., *Journal of Power Sources*, 132 (2004), 206
- (209) Kühnel R.S., Lübke M., Winter M., Passerini S., Balducci A., *Journal of Power Sources*, 214 (2012), 178
- (210) Naji A., Ghambaja J., Willmann P., Billaud D., *Electrochimica Acta*, 45 (2000), 1893
- (211) McMillan R., Slegel H., Shu Z.X., Wang W. *Journal of Power Sources*, 81-82 (1999), 20
- (212) Shu Z.X., McMillan R., Murray J.J., Davidson I.J., *Journal of The Electrochemical Society*, 143 (1996), 2230
- (213) Kobayashi M., Inoguchi T., Iida T., Tanioka T., Kumase H., Fukai Y., *Journal of Fluorine Chemistry*, 120 (2003), 105





# Chapitre 2: Formulation d'électrolytes fluorés innovants

## Partie 1 : Solvants fluorés

### 1. Introduction

La synthèse de solvants fluorés a connu un essor croissant dans les années '90, et de nos jours plusieurs voies de synthèse sont connues.<sup>(1-7)</sup>

Comme précisé dans l'introduction de cette thèse, l'intérêt principal des composés fluorés, au moins au début des études, reposait principalement sur leur très bon comportement en température.<sup>(5,6,8)</sup> Vers la fin des années '90, plusieurs groupes reportèrent l'avantage d'utiliser des additifs halogénés pour faciliter la formation d'une SEI (Solid Electrolyte Interphase) qui puisse empêcher l'intercalation du carbonate de propylène dans le graphite.<sup>(9-11a)</sup> Parmi ces additifs, ceux fluorés présentent les meilleures performances, notamment le carbonate d'éthylène monofluoré (F1-EC).

Plus récemment, Sasaki et al. ont montré que la présence d'atomes de fluor apporte souvent une augmentation de la stabilité anodique. Amine et al. ont récemment reporté de bonnes performances avec l'utilisation de solvants fluorés et d'une électrode positive de type  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ .<sup>(12)</sup> Enfin, le Méthyldifluoroacétate (MFA), a été reporté être un bon solvant pour la suppression de la dissolution anodique de l'aluminium en présence de sulfonimides de lithium.<sup>(13)</sup> Une des limites à l'utilisation de solvants fluorés est la viscosité importante de ceux-ci.

Avec ces perspectives, nous avons étudié trois familles de molécules fluorées, des carbonates, des carbamates, et des sulfonamides, dans le but de développer de nouveaux candidats pour l'application Li-ion, et en même temps tracer des lignes directrices qui puissent guider les travaux futurs. La première partie de l'étude est consacrée aux propriétés physico-chimiques et électrochimiques des solvants purs, tandis que la deuxième présente une étude de quelques mélanges de solvants et leurs propriétés.

### 2. Synthèse des molécules et propriétés physico-chimiques d'intérêt

#### 2.1. Solvants de la famille des carbonates

La synthèse des carbonates fluorés, par ouverture d'une sultone, a été brevetée dans les années '90.<sup>(6)</sup> La potentialité de ces molécules n'était, cependant, pas totalement mise en avant, et la fluoration était surtout considérée comme un moyen d'augmenter la stabilité thermique des solvants.

Ce fût McMillan en 1999, pour palier les problèmes en cyclabilité de l'éthylène carbonate monochloré (Cl1-EC), qui synthétisa le monofluoro éthylène carbonate (F1-EC). Les bonnes propriétés du film protecteur, nommé SEI formé lors de l'utilisation du F1-EC sont attribuées

principalement à l'insolubilité de LiF, composé essentiel de la SEI, pour les électrolytes organiques fluorés, tandis que LiCl ou LiBr sont légèrement solubles et engendrent un phénomène de navette redox.<sup>(11a)</sup>

Du fait de l'intérêt de ces nouveaux solvants, des méthodes de fluoration par réduction électrochimique de précurseurs fluorés, ont été mises au point. Bien qu'intéressantes, ces voies semblent difficilement applicables à l'échelle industrielle<sup>(3,4)</sup>

D'un point de vue industrielle, la meilleure méthode est la fluoration directe, réalisée sous atmosphère de F<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> gazeux et sous forte pression en autoclave, comme proposée par Kobayashi en 2003<sup>(1)</sup> et Sasaki en 2004.<sup>(2)</sup> Pour les carbonates linéaires, Yokohama a revendiqué dans un brevet deux voies de synthèse, soit en passant par une transestérification de carbonates non fluorés en utilisant une catalyse basique, soit en utilisant un chlorure de formiate. Enfin, en 2011 Solvay Fluor a déposé un brevet pour la synthèse de carbonates et carbamates linéaires par l'intermédiaire d'un fluoroalkyl fluoroformiate.<sup>(7)</sup>

Dans le cadre de nos études, la synthèse des carbonates fluorés de haute pureté a été menée par Solvay Fluor dans son centre de recherche de Hannover. Du fait, de la décomposition de certaines de ces molécules, toutes les manipulations ont été réalisées sous atmosphère inerte, dans des récipients autres que le verre.

Les étapes de synthèse sont détaillées dans la figure 22. Les dérivés cycliques ont été obtenus par fluoration directe. Les dérivés de l'EC présentant des propriétés plus adaptées que les dérivés du PC, seuls ces derniers ont été étudiés. La maîtrise de la cinétique de réaction, étudiée par Sasaki<sup>(2)</sup>, permet l'obtention des différents dérivés en modulant les paramètres de réaction. Le cis F2-EC du fait de sa température de fusion élevée, T<sub>f</sub>=60°C, et le 4,4-F2-EC du fait de son instabilité n'ont pas été étudiés

La synthèse des carbonates linéaires, quant à elle, a été réalisée selon le protocole B de la figure 22. La première réaction permet de former le fluoroéthylfluoroformiate, qui est transformé en carbonate par substitution nucléophile avec un alcool adapté. Comme les dérivés du carbonate de diméthyle ont déjà été partiellement étudiés, nous nous sommes plutôt intéressés à leurs homologues carbonate de diéthyle.

Le Tableau 7 reporte les principales propriétés physico-chimiques des carbonates fluorés et les compare aux molécules non-fluorées. Les mesures de constante diélectrique,  $\epsilon_r$ , ont été réalisées par spectroscopie d'impédance électrochimique, et sont en bon accord avec les valeurs connues de la littérature. La viscosité dynamique,  $\eta$ , a été mesurée à l'aide d'un rhéomètre DHR-3 de chez TA Instrument, avec un montage cône plan. Après vérification du comportement newtonien des solvants, la vitesse de cisaillement a été fixée à 10 s<sup>-1</sup>. Une boîte à gants portable a été utilisée, ce qui nous a permis de travailler en atmosphère sèche. La T<sub>f</sub> a été mesurée par DSC (Differential Scanning Calorimetry) et la température

d'ébullition,  $T_e$ , à l'aide d'un montage décrit en annexe. Pour les carbonates cycliques, les valeurs sont en bon accord avec quelques valeurs déjà reportées par Kobayashi.<sup>(1)</sup>

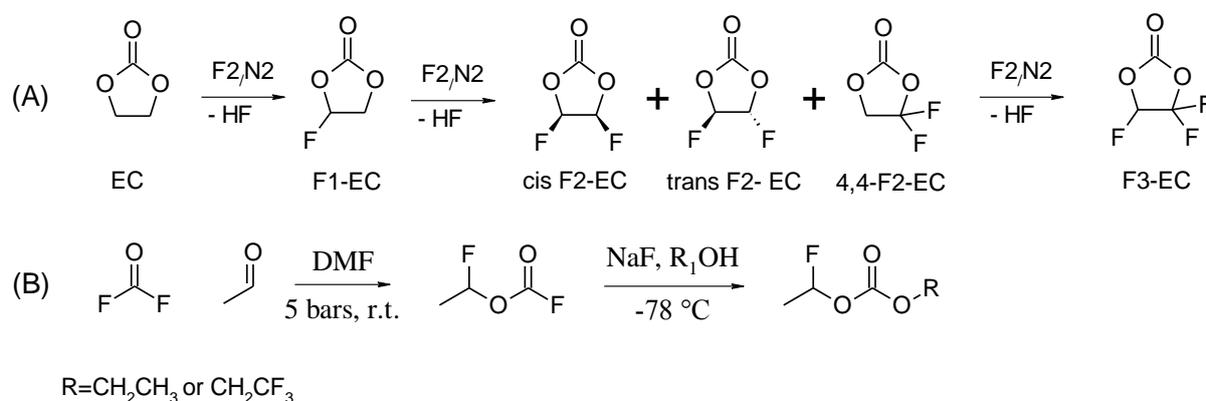


Figure 22: Synthèse des solvants de type carbonate

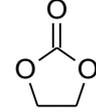
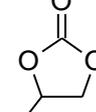
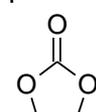
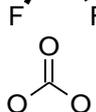
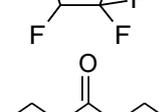
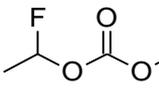
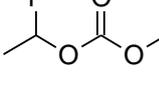
composé	structure	T <sub>f</sub> /T <sub>e</sub> (°C)	Densité $d$ (g/cm <sup>3</sup> ) à 25°C	Constante diélectrique $\epsilon_r$ à 20°C	Viscosité $\eta$ à 20°C (x 10 <sup>-3</sup> Pa s)
EC		37,5 / 238 <sup>a</sup>	1,321 <sup>a,b</sup>	90,54 ± 0,73 <sup>b</sup>	1,94 ± 0,09 <sup>b</sup>
F1-EC		20 / 210 <sup>a</sup>	1,48 ± 0,01	79,68 ± 0,55	4,43 ± 0,08
trans F2-EC		8,5 / 129	1,52 ± 0,02	35,38 ± 0,06	2,71 ± 0,11
F3-EC		-54,5 / 91	1,60 ± 0,03	17,99 ± 0,13	1,28 ± 0,02
DEC		-75 / 126	0,975 <sup>a</sup>	2,78 ± 0,09	0,82 ± 0,02
F1-DEC		n,t, / 135	1,07 ± 0,02	7,51 ± 0,05	1,21 ± 0,04
F4-DEC		-28,5 / 127,5	1,18 ± 0,02	8,35 ± 0,07	1,87 ± 0,03

Tableau 7: Propriétés physico-chimiques des solvants de type carbonate.  
a= valeur de la littérature (réf.39), b= à 40°C

La première observation est que, comme prévu, la densité des molécules augmente avec le taux de fluor. Si on analyse le comportement des carbonates linéaires, la permittivité et la viscosité augmentent avec l'ajout de fluor, ce qui est en accord avec les résultats de Sasaki<sup>(2)</sup> pour les DMC fluorés. Le caractère électro-attracteur du fluor induit une augmentation de la polarité du solvant, l'augmentation de viscosité, est-elle, associée au volume de l'atome de fluor. Les températures de fusion et d'ébullition augmentent légèrement, en accord avec l'augmentation de la permittivité des solvants.

Les carbonates cycliques, quant à eux, montrent une diminution de leur constante diélectrique avec l'incorporation de fluor. Des études théoriques ont postulé l'importance des forces intermoléculaires ou la présence d'un moment dipolaire permanent pour expliquer la permittivité très élevée de l'EC.<sup>(15a,15b)</sup> Le 4,4-F2-EC présente un  $\epsilon_r$  de 34, voisin de celui du trans F2-EC, malgré la position différente des fluors. Ces résultats semblent indiquer que les interactions intermoléculaires soient les interactions dominantes, et leur inhibition du fait de la substitution des hydrogènes par des fluors cause une baisse très importante de la permittivité. On note parallèlement à la diminution de  $\epsilon_r$ , une nette diminution des températures caractéristiques, en relation avec la diminution des interactions intermoléculaires. La viscosité des carbonates cycliques présente, quant à elle, une évolution non linéaire. En fait, le F1-EC est beaucoup plus visqueux que l'EC, mais, avec l'incorporation d'un deuxième fluor, les solvants deviennent beaucoup plus fluides. L'évolution de la viscosité pourrait s'expliquer par deux phénomènes antagonistes : une augmentation du volume de la molécule par incorporation de groupement fluor, induisant une augmentation de la viscosité, et une diminution des interactions intramoléculaires par la substitution hydrogène/fluor.

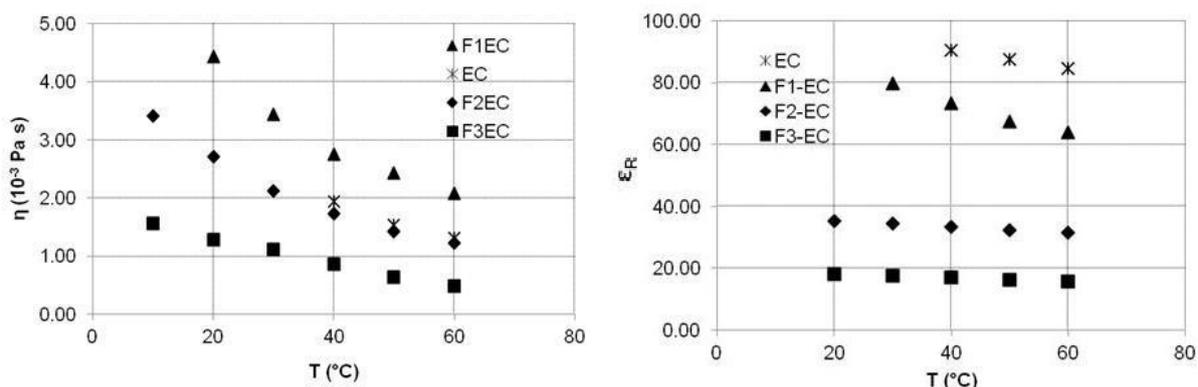


Figure 23: Evolution en fonction de la température de la viscosité (gauche) et de la permittivité diélectrique (droite) des carbonates cycliques étudiés.

Les constantes diélectriques du EC et 1F-EC diminuent légèrement avec la température alors que celles du F2-EC et F3-EC restent constantes, cette différence pourrait être associée à une évolution différente des interactions inter et intramoléculaires avec la

température. Pour la viscosité, comme attendu, on observe une diminution de celle-ci avec la température.

## 2.2. Solvants de la famille des carbamates

Les carbamates, ou uréthanes, sont des molécules beaucoup moins connues que les carbonates. L'utilisation de carbamates fluorés est revendiquée dans un brevet de 2000, mais peu de données sont consignées.<sup>(16)</sup> Par la suite, une étude par Le et al.<sup>(17)</sup> a abordé leur utilisation dans des systèmes électrochimiques à haut potentiel. Pour notre étude, nous avons repris les molécules fluorées proposées et en avons synthétisé d'autres. Du fait de l'absence de données sur cette famille de molécules, leurs homologues hydrogénés ont été synthétisés, pour comparaison.

Les deux protocoles de synthèse, décrits en figure 24, donnent de bons rendements. La mise au point des protocoles a été faite d'après la littérature : la réaction B entre un chlorure de carbamyle et un alcool a été décrite par Bennett en 1992<sup>(18)</sup> et reprise par Le en 2009<sup>(17)</sup> ; la réaction A est décrite par Stare et al. en 2009.<sup>(19)</sup>

Les synthèses ont été réalisées en stricte collaboration avec l'entreprise ERAS Labo.

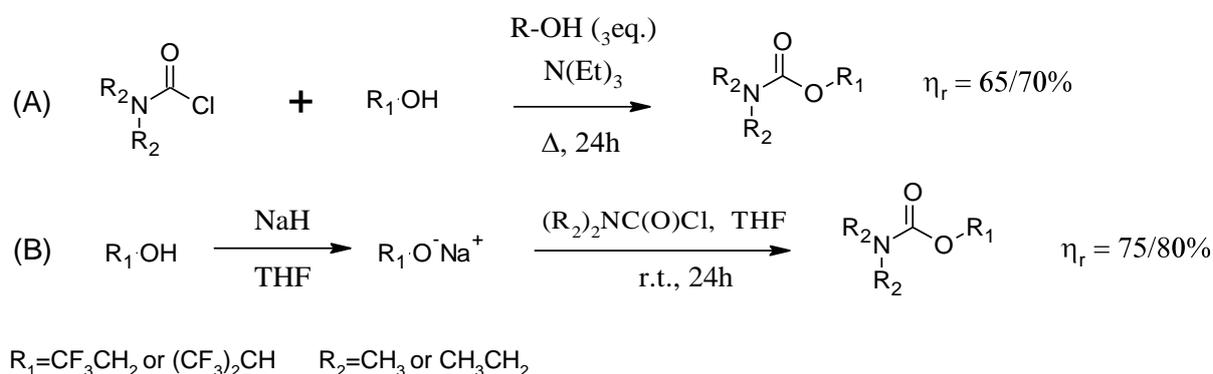


Figure 24: Protocole de synthèse des solvants carbamates

Les propriétés des carbamates synthétisés sont consignées dans le tableau 8. Seul le carbamate C1 est connu de la littérature, et l'unique valeur reportée par Stare, concernant la  $T_f$ , est en accord avec celle reportée ici. Jackson et al.<sup>(20)</sup> a reporté des données sur des carbamates non N-substitués, incluant le carbamate de méthyle (MCB) et le carbamate d'éthyle (ECB), qui sont solides à température ambiante. Par rapport à ces données, la double substitution sur l'azote induit un abaissement de la  $T_f$  et de la viscosité (les viscosités pour ECB et MCB sont proches de 3 mPa s à 55°C), mais aussi une diminution de la constante diélectrique ( $\epsilon_r$  pour ECB est proche de 14 à 55°C). La diminution de la viscosité est cohérente avec une diminution des interactions spécifiques, de type hydrogène, entre

molécules, du fait de la substitution hydrogène/alkyl. La constante diélectrique diminue du fait de l'incorporation de fonction alkyle apolaire.

L'introduction des atomes de fluor, réalisée seulement du côté de l'oxygène pour des raisons de simplicité, induit des évolutions cohérentes à celles observées pour les carbonates linéaires : la viscosité et la constante diélectrique augmentent, ainsi que la densité.

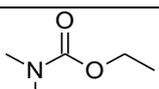
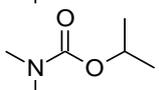
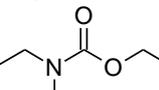
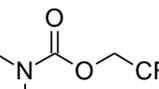
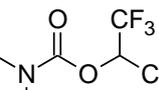
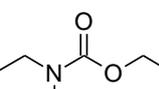
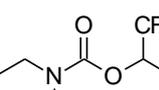
composé	structure	$T_f/T_e$ (°C)	Densité $d$ (g/cm <sup>3</sup> ) à 25°C	Constante diélectrique $\epsilon_r$ à 20°C	Viscosité $\eta$ à 20°C (x 10 <sup>-3</sup> Pa s)
C1		<-50 / 141	0,97 ± 0,01	10,45 ± 0,09	1,00 ± 0,03
C2		<-50 / 136	0,93 ± 0,02	8,12 ± 0,07	1,18 ± 0,08
C3		<-50 / 151	0,91 ± 0,02	8,65 ± 0,02	1,41 ± 0,03
F-C1		-26 / 135	1,24 ± 0,01	12,25 ± 0,04	1,26 ± 0,05
F-C2		4 / 131	1,38 ± 0,02	9,24 ± 0,17	2,02 ± 0,06
F-C3		<-50 / 145	1,14 ± 0,01	11,43 ± 0,14	1,78 ± 0,10
F-C4		n.d. / 142	1,29 ± 0,01	n,d,	2,27 ± 0,08

Tableau 8: Propriétés physico-chimiques des solvants de la famille des carbamates

### 2.3. Solvants de la famille des sulfonamides

Les sulfonamides sont une classe de molécules connues pour leur activité biologique comme agents antibactériens ou antiviraux. Leur utilisation comme électrolyte pour les accumulateurs n'a cependant pas été étudiée. Choquette et al.<sup>(21)</sup> ont étudié l'utilisation, pour une application Li-polymère, de composés voisins, les sulfamides de formule (R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>)NSO<sub>2</sub>N(R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>), avec comme R des alkyles à chaîne courte. Quel que soit R, leur constante diélectrique est relativement élevée (entre 30 et 50), mais la viscosité est nettement supérieure à celle des carbonates (de 4 à 10 mPa\*s), ce qui limite leur conductivité, à 25 °C, à environ 1 mS/cm pour une concentration de 0,37 M en LiTFSI.

L'oxydation des sulfamides sur une électrode de platine, débute vers 4,2 V vs Li/Li<sup>+</sup>. Nous avons cependant décidé d'entreprendre la synthèse et l'étude de deux sulfonamides fluorés. En effet, même si, de façon générale, la fluoration n'améliore pas les propriétés de transport d'un composé donné, elle pourrait probablement augmenter la stabilité anodique des sulfonamides jusqu'à un potentiel adapté pour l'application Li-ion.

De plus, leur stabilité thermique peut les rendre intéressants comme co-solvant pour augmenter la sécurité du système. Différentes méthodes de synthèse sont présentées dans la littérature pour la synthèse de ces composés<sup>(22,23)</sup> : celle de notre choix, décrite en figure 25, permet d'obtenir les produits désirés avec un bon rendement. Les synthèses ont été réalisées, en collaboration avec l'entreprise ERAS Labo.

La viscosité des deux solvants choisis est très élevée, d'un ordre de grandeur supérieure à la viscosité des carbonates cycliques et des carbamates. Du fait de la faible quantité synthétisée, la constante diélectrique n'a pas pu être mesurée pour le sulfonamide S2. La constante diélectrique du composé S1 est relativement élevée  $\epsilon_r=16$ , mais reste plus faible que celles obtenues pour les sulfamides. Les différentes caractéristiques de ces solvants n'en font pas de très bons candidats pour notre application, ils ne seront donc évalués qu'en mélanges.

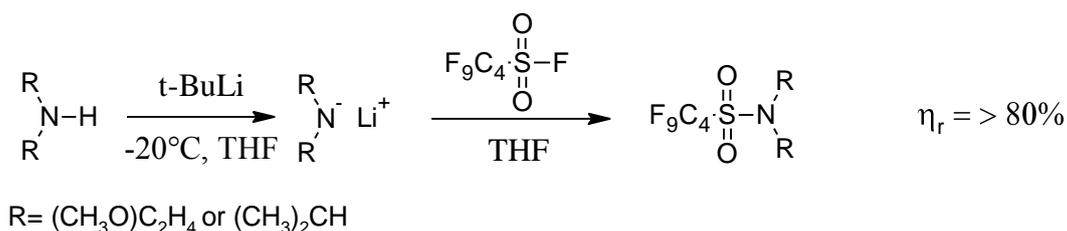


Figure 25: Synthèse des solvants de la famille des sulfonamides

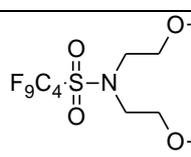
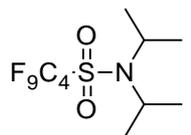
composé	structure	T <sub>f</sub> /T <sub>e</sub> (°C)	Densité <i>d</i> (g/cm <sup>3</sup> ) à 25°C	Constante dielectrique $\epsilon_r$ à 20°C	Viscosité $\eta$ à 20°C (x 10 <sup>-3</sup> Pa s)
S1		-18,5 / >200	1,45 ± 0,01	16,10 ± 0,04	12,12 ± 0,37
S2		4,5 / >200	1,41 ± 0,02	n,d,	13,85 ± 0,29

Tableau 9: Propriétés physico-chimiques des solvants de la famille des sulfonamides

## 2.4. Mesure du point éclair et considérations relatives à la sécurité

La sécurité des électrolytes pour les batteries Li-ion en condition normale d'utilisation est associée, d'une part, à leur volatilité et inflammabilité, et d'autre part à leur réactivité vis-à-vis des électrodes. Une étude complète du système électrode-électrolyte sort du cadre de notre étude et n'a pas été réalisée. Nous nous sommes, donc, plutôt concentrés sur la sécurité des solvants purs en termes d'inflammabilité.

La mesure de l'inflammabilité est estimée à travers la mesure :

- du **point d'éclair** ( $T_{\text{éclair}}$ ), qui est la température la plus basse à laquelle les vapeurs d'une substance, exposées à une source de chaleur conventionnelle, peuvent s'enflammer mais la flamme n'est pas maintenue si la source est retirée ;
- du **point d'inflammation**, qui est la température la plus basse à laquelle les mêmes vapeurs, une fois enflammées, peuvent s'autoalimenter. Il est généralement proche du point éclair ;
- du **point d'auto-inflammation**, qui est la température à partir de laquelle la substance s'enflamme spontanément en absence de flamme.

Le point d'auto-inflammation pour la plupart des solvants des batteries Li-ion est assez élevé (par. ex. 458°C pour le DMC), mais par contre les carbonates linéaires, les éthers et les esters possèdent un point éclair très bas, ce qui constitue un risque pour la sécurité en cas d'accident et d'inflammation de la batterie. Différents auteurs<sup>(24,25)</sup> ont montré que ce sont principalement les solvants les plus volatils qui imposent la stabilité thermique du mélange. Donc une avancée en termes de sécurité passe par le remplacement des solvants les plus volatils par des solvants plus sécuritaires ayant des propriétés électrochimiques similaires.

Nous avons donc mesuré les points d'éclair d'une partie des solvants synthétisés, à l'aide d'un appareil Petrotest PM4 selon la méthode en vase clos ; tous les solvants n'ont pas pu être testés à cause de la quantité importante requise pour l'analyse (50 ml). Les résultats sont consignés dans la figure 26. Les résultats pour le F1-EC et F2-EC ont été fournis par Solvay Fluor et seule la mesure pour le F2-EC a été réalisée et est en bon accord avec le résultat de Solvay.

La substitution d'un ou de deux hydrogènes par des fluors pour le carbonate cyclique induit une nette diminution du point éclair, du fait sans doute d'une diminution des interactions intramoléculaires, en accord avec l'augmentation de la volatilité de ces solvants. Le point éclair du F3-EC n'a pu être mesuré sans doute du fait d'une valeur inférieure à 10°C. Pour les carbonates linéaires, la substitution des hydrogènes par des fluors a l'effet inverse, avec une augmentation du point éclair de 30°C pour le F4-DEC.

Enfin, parmi les carbamates et les sulfonamides seul le F-C1 a pu être testé. Son point d'éclair, 63/64 °C, est supérieur à celui des carbonates linéaires.

Le  $T_{\text{éclair}}$  d'un mélange équimolaire EC / DEC est très proche du  $T_{\text{éclair}}$  du DEC, en accord avec les études de Eshetu.<sup>(25)</sup> Pour les mélanges de solvants fluorés, on peut noter une légère différence de comportement avec un gain notable en température, 20°C environ, par ajout d'une quantité équivalente de F1-EC dans le F1-DEC.

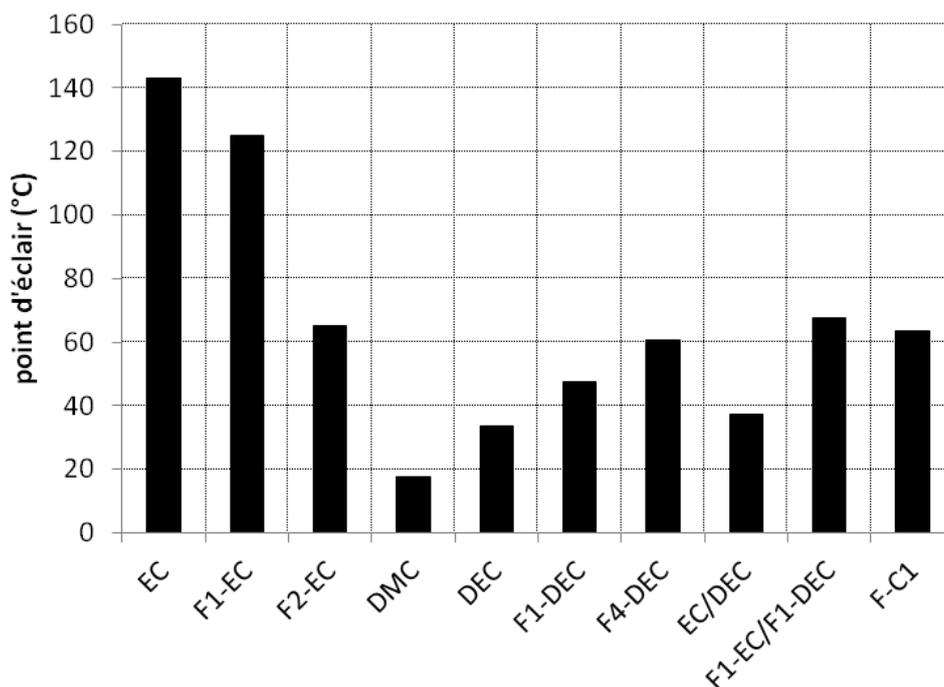
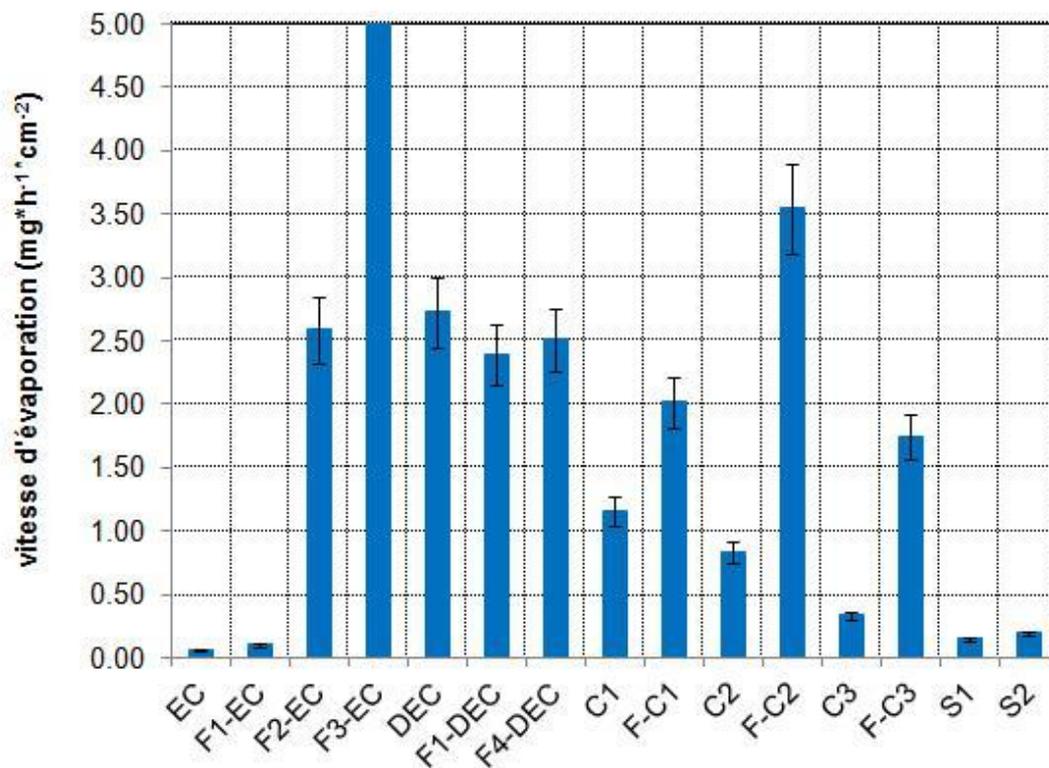


Figure 26: Température du point éclair pour les échantillons testés



**Figure 27: Vitesse d'évaporation des différents solvants à 40°C. L'échelle des ordonnées a été coupée à 5 mg\*h<sup>-1</sup>\*cm<sup>-2</sup> pour faciliter la visualisation (cf. texte)**

Pour avoir un outil de comparaison supplémentaire, nous avons effectué un test d'évaporation. Un gramme environ de solvant a été maintenu à 40°C dans un flacon fermé. Après 1 heure, le flacon a été ouvert en étant maintenu à 40°C et l'évaporation du solvant a été mesurée par pesée. Bien que le test soit qualitatif, des résultats reproductibles, consignés sur la figure 27, ont été obtenus. La présence de fluor affecte de façon spectaculaire la vitesse d'évaporation des carbonates cycliques. La valeur obtenue pour le F3-EC est proche de 30 mg/h\*cm<sup>2</sup>, donc bien supérieure à ce qui est obtenu avec les autres solvants, même les carbonates linéaires. Le F2-EC présente une vitesse d'évaporation similaire à celle du DEC, en accord avec des températures d'ébullition équivalentes. Les carbonates fluorés linéaires ont des vitesses d'évaporation très proches de celle du DEC, là encore, en accord avec les températures d'ébullition.

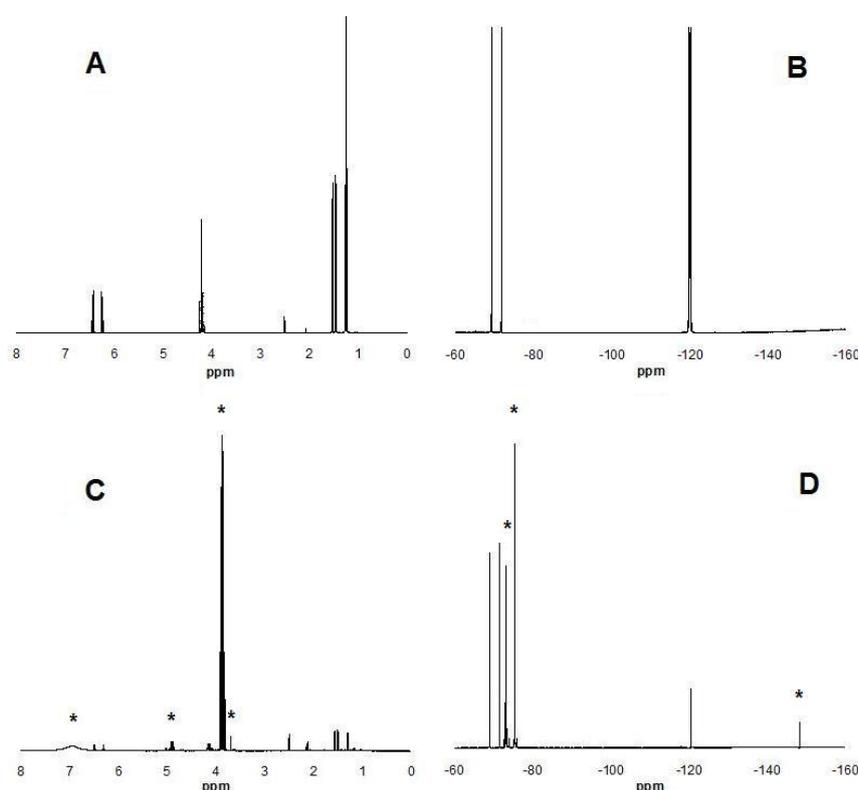
Les carbamates non fluorés sont relativement peu volatils: l'incorporation de fluor induit une nette augmentation de la volatilité des carbamates pour les trois carbamates étudiés, sans doute liée à une diminution des interactions dipolaires. Alors que les carbamates fluorés et leurs homologues non fluorés ont des températures d'ébullition voisines. Les sulfonamides sont très peu volatils, comme attendu du fait de leur température d'ébullition très élevée.

### **3. Interaction avec un sel de lithium**

Dans la formulation d'un électrolyte, la solubilisation et la dissociation du sel dans le solvant jouent un rôle important. Nous nous sommes intéressés, dans notre étude, à deux sels, le LiTFSI, sel que nous avons utilisé pour la majorité de nos mélanges du fait de ses bonnes propriétés thermiques et de transport, et le LiPF<sub>6</sub>, sel de référence dans la formulation des électrolytes liquides.

Cependant, une comparaison complète entre LiTFSI et LiPF<sub>6</sub> n'a pas été possible. En effet, les carbonates fluorés linéaires sont chimiquement instables en présence de LiPF<sub>6</sub>. La solubilisation du sel est lente, et au fur et à mesure que le sel se dissout la solution se colore jusqu'à devenir noire au bout de 24 heures. Cette coloration s'accompagne d'une forte augmentation de la pression à l'intérieur du récipient. L'utilisation de flacons en Téflon ou en aluminium ralentit légèrement le processus mais ne l'empêche pas. Un suivi par analyse RMN a été réalisé, et nous montrons ici, à titre d'exemple, l'étude menée sur le F1-DEC. De nombreux pics apparaissent dans les spectres du <sup>1</sup>H et du <sup>19</sup>F. Sur le spectre du fluor, le pic à -150 ppm est attribué au HF et ceux vers -75 au PO<sub>2</sub>F<sup>2-</sup>, sur le spectre du proton un nouveau quadruplet apparaît à 3,95 ppm.<sup>(26)</sup> Cette évolution semble indiquer une décomposition du solvant catalysée par le sel, ce qui a déjà été reporté, lors du

vieillessement thermique de carbonates non fluorés, par Ravdel.<sup>(26a)</sup> Sasaki et al., cependant, ne reportent pas cette réactivité chimique des dérivés fluorés du DMC, ce qui nous interpelle. Les carbamates et les sulfonamides fluorés solubilisent assez peu le  $\text{LiPF}_6$ , avec un maximum de solubilité atteint dans le F-C1 avec 0,5 mol/L. LiTFSI, comme attendu, est plus soluble dans les différents solvants, et ne pose pas de problème en termes de stabilité chimique ou thermique. Les concentrations en LiTFSI à saturation dans les différentes solutions ont été déterminées par pesée et RMN.



**Figure 28: Spectres RMN du  $^1\text{H}$  (gauche) et du  $^{19}\text{F}$  (droite) d'une solution de  $\text{LiPF}_6$  dans le F1-DEC (A,B) 15 minutes et (B,D) 48 heures après la préparation**

Pour toutes les familles de solvants étudiés, on observe une diminution de la solubilité du LiTFSI lors de l'ajout de fluor dans la structure chimique du solvant. Cette limitation de solubilité peut être associée à une diminution du nombre donneur des solvants (le pouvoir donneur traduit le pouvoir de solvation du solvant vis-à-vis de  $\text{Li}^+$ ), du fait de l'électronégativité du fluor, diminuant la densité électronique des doublets non liants des oxygènes. L'évolution de la constante diélectrique peut aussi impacter la solubilité, mais au vu des résultats, ce paramètre n'est pas prédominant, en effet malgré une augmentation de la constante diélectrique, le LiTFSI est moins soluble dans les carbonates linéaires fluorés que dans le DEC. L'incorporation de fluor dans la famille des carbamates diminue plus faiblement la solubilité de LiTFSI, avec des concentrations restant supérieures à 1,5 M.

Pour le F4-DEC, même si LiTFSI n'est pas soluble à hauteur de 1M à température ambiante, des solutions sursaturées peuvent être préparées en chauffant à 50°C, et leur stabilité à température ambiante est de l'ordre de plusieurs semaines, ce qui nous a permis d'utiliser cette concentration dans la suite de notre étude.

Les deux sulfonamides ont des comportements très différents, certainement lié à la présence de groupement méthoxy dans le solvant S1, présentant un fort pouvoir de solvation vis-à-vis de Li<sup>+</sup>.

composé	solubilité de LiTFSI à 30°C en M	composé	solubilité de LiTFSI à 30°C en M
EC	8,23	C2	> 6
F1-EC	7,04	C3	> 6
trans F2-EC	1,74	F-C1	4,20
F3-EC	≈ 0,1	F-C2	2,45
DEC	7,25	F-C3	3,40
F1-DEC	5,30	F-C4	> 1,5
F4-DEC	≈ 0,75	S1	> 1
C1	> 6	S2	< 0,1

**Tableau 10: Solubilité de LiTFSI dans les solvants étudiés**

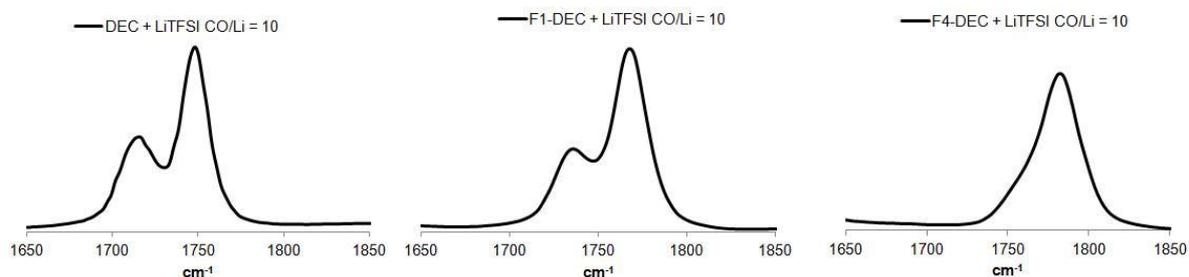
Un autre aspect important est l'état de dissociation du sel dans l'électrolyte. En effet, le sel solubilisé peut être sous la forme d'ions libres, de paires d'ions ou d'agrégats. Cette dissociation peut décroître fortement la concentration effective en cation lithium nécessaire à la conductivité. Un paramètre qui peut rendre compte de l'état de dissociation du sel est le nombre de solvation,  $N_s$ , c'est-à-dire le rapport entre les molécules de solvant engagées dans la solvation des ions du sel et le nombre total de cations lithium. Un faible  $N_s$  sera associé à une forte présence d'agrégats.

La mesure de ce nombre est classiquement effectuée par spectroscopie infrarouge (IR) : pour les carbonates, la bande associée aux fonctions carbonyles, située aux environs de 1750 cm<sup>-1</sup>, se dédouble avec l'addition de sel, avec l'apparition d'une bande à plus basse fréquence, dont l'intensité  $I_s$  croît avec le nombre de molécules de solvant impliqué dans la solvation du cation. Dans la littérature, le  $N_s$  pour l'EC est compris entre 5,2 et 4,2, selon les auteurs<sup>(27,28)</sup>, pour une solution de LiClO<sub>4</sub> 1M et autour de 3,3 pour une solution de LiPF<sub>6</sub>

1M<sup>(29)</sup>. Le nombre de solvation pour les carbonates linéaires est plus bas, oscillant entre 1,5 et 3 selon les auteurs<sup>(29,30)</sup>, ce qui est logique du fait de leur  $\epsilon_r$  inférieure. Bogle et al.<sup>(31)</sup> ont récemment proposé un système de mesure alternative, basée sur la RMN du  $^{17}\text{O}$ , qui d'après eux s'affranchit de tout problème lié à l'évaporation du solvant. Leur étude, sur une solution de  $\text{LiPF}_6$  1M dans des mélanges EC/DMC pour différentes proportions, assigne à l'EC un  $N_s$  de 8 et au DMC un  $N_s$  de 6. Ces valeurs élevées pourraient être associées aux sphères de solvation primaire et secondaire.

Dans notre cas nous avons choisi la méthode IR, et nous nous sommes limités à la comparaison du DEC avec ses homologues fluorés, en présence de LiTFSI, pour des rapports CO/Li compris entre 30 et 5. Sur la figure 29 sont représentés, à titre d'exemple, les bandes des carbonyles pour les trois électrolytes pour une concentration CO/Li = 10, ce qui correspond à une concentration voisine de 1 M. Nous pouvons observer deux choses :

- avec la fluoration, les bandes des carbonyles sont décalées vers les hautes fréquences ( $\approx 1750 \text{ cm}^{-1}$  pour le DEC,  $\approx 1766 \text{ cm}^{-1}$  pour le F1-DEC,  $\approx 1780 \text{ cm}^{-1}$  pour le F4-DEC), ce qui indique une augmentation progressive de la force de la liaison C=O ;
- avec la fluoration, la proportion de CO associé au solvant complexé devient plus faible, ce qui indique une tendance vers la formation d'agrégats.



**Figure 29: Bandes infrarouges des C=O pour les solvants étudiés pour un rapport CO/Li=10**

Après déconvolution des courbes à l'aide du logiciel Renishaw Wire 2.0, l'exploitation des données IR a été menée selon la méthode proposée par Morita et al.<sup>(32)</sup>, qui détermine le rapport entre les deux bandes concernées. Cette méthode donne des valeurs tout à fait en accord à celles obtenues par la méthode de Deng et Irish utilisant une bande de vibration de référence pour normaliser les intensités des bandes étudiées. Dans sa thèse, Johanna Saunier a utilisé, à ce propos, les bandes des alcanes à  $2950 \text{ cm}^{-1}$ , peu sensibles à la solvation du cation lithium.<sup>(29)</sup> Dans notre cas, les bandes étant de faible intensité, nous avons préféré déterminer directement le rapport des intensités des bandes.

Si nous faisons l'hypothèse que le rapport des bandes est proportionnel au rapport molaire entre le solvant libre et celui solvatant, la concentration molaire du solvant solvatant,  $M_s$ , est donnée par l'équation :

$$M_s = I_r \times c_m \quad (4.1)$$

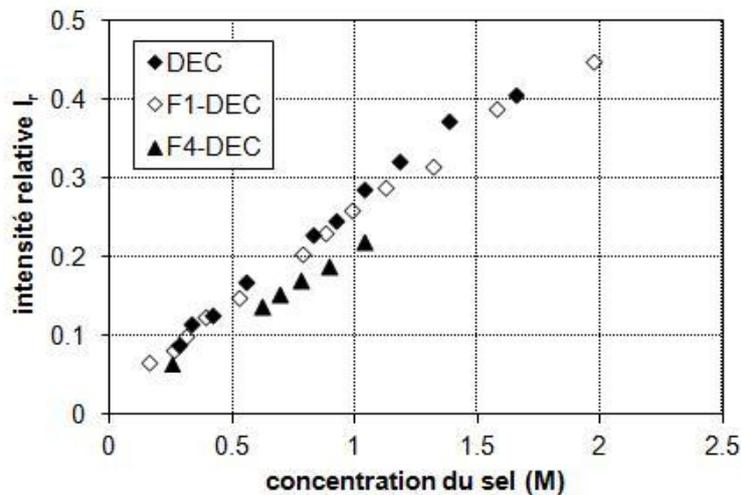
où  $c_m$  est la concentration molaire du solvant pur, et  $I_r$  est l'intensité relative, c'est-à-dire le rapport  $I_s/(I_s+I_n)$  entre la bande associée au CO en interaction avec le cation  $Li^+$  ( $I_s$ ) et la somme de celle-ci et de la bande associée aux CO libres ( $I_s+I_n$ ). Une fois  $M_s$  obtenue, nous pouvons obtenir  $N_s$  en utilisant l'équation :

$$N_s = M_s/c_s \quad (4.2)$$

où  $c_s$  est la concentration molaire en sel.

Enfin, le rapport  $M_s/c_m$  nous donne le pourcentage de fonction carbonyle associée  $CO_s$ .

Nous avons reporté, sur la figure 30,  $I_r$  en fonction de la concentration en sel : pour les trois solvants. Une évolution linéaire est observée, ce qui valide nos hypothèses de départ. Les données relatives à  $N_s$  et  $CO_s$  sont reportées sur la figure 31.



**Figure 30: Intensité relative  $I_r$  en fonction de la concentration en sel LiTFSI pour les solvants étudiés**

Les valeurs de  $N_s$  du DEC, comprises entre 2 et 2,8, sont cohérentes avec celles reportées par J. Saunier, bien que légèrement supérieures, en effet des valeurs de  $N_s$  comprises entre 1,2 et 2,2 avaient été obtenues. La substitution d'un hydrogène par un fluor induit une légère diminution de  $N_s$  traduisant une agrégation plus importante du sel, en accord avec la diminution de la limite de solubilité du sel en milieu solvants fluorés. En milieu F4-DEC, le  $N_s$  est très faible compris entre 1 et 1,5, traduisant une très forte agrégation du sel en relation avec une limite de solubilité à température ambiante de 0,75 M. Comme commenter au regard des limites de solubilité, la diminution de la dissociation du sel est à associer à une diminution du pouvoir donneur du solvant du fait de l'incorporation de fluor. Aucune variation significative des bandes C-F avec la concentration en sel n'a été observée, ce qui traduit qu'il n'y a pas de phénomène de solvatation du cation lithium par les fluors.

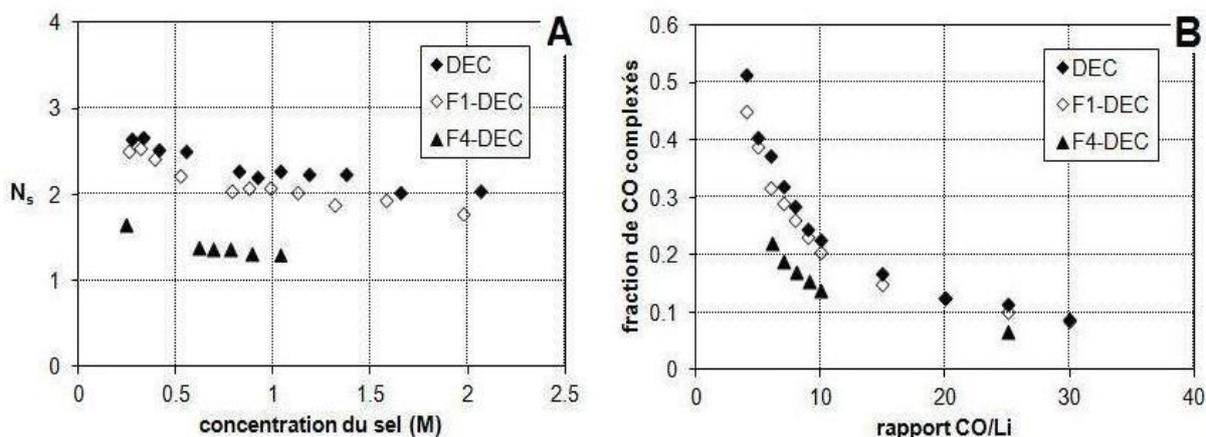


Figure 31: Nombre de solvation en fonction de la concentration en sel (A) et pourcentage des fonctions CO utilisées pour la complexation (B)

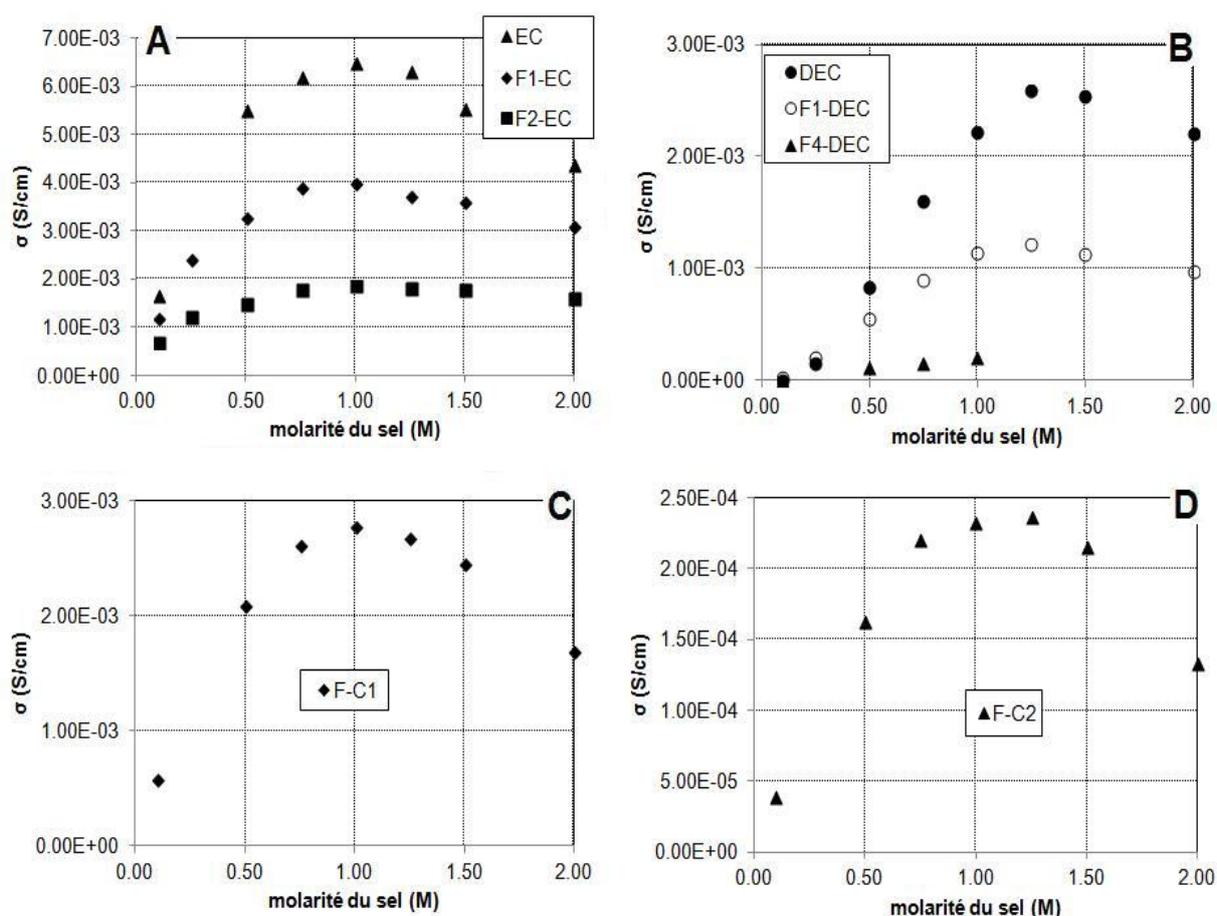
### 3.1. Propriétés de transport

Les deux propriétés d'intérêt pour un électrolyte, outre la stabilité électrochimique, sont certainement la conductivité et la viscosité, qui sont intrinsèquement liées, la conductivité ionique étant associée à la mobilité des ions. Pour l'application Li-ion, une conductivité ionique,  $\sigma$ , supérieure à  $10^{-4}$  S/cm est nécessaire dans la plage de température d'utilisation. L'incorporation d'un séparateur de type polyoléfine engendrant une diminution de la conductivité d'un facteur 10 environ, l'électrolyte liquide doit atteindre une conductivité de  $10^{-2}$  S/cm à  $20^\circ\text{C}$ .<sup>(33)</sup>

Toutes les mesures de conductivité ont été réalisées par spectroscopie d'impédance électrochimique avec un balayage entre 1 MHz et 5Hz, avec des cellules à deux électrodes en platine. Les constantes de cellule ont été déterminées via l'utilisation d'un standard de KCl 0,1M. Les mesures en température sont réalisées après une heure de stabilisation. Les mesures de viscosité ont été réalisées avec un montage cône plan avec une vitesse de cisaillement de  $10\text{ s}^{-1}$ , comme pour les solvants purs. LiTFSI a été utilisé comme sel de référence. Du fait de leur très faible pouvoir solubilisant, le F3-EC et le S2 n'ont pas été inclus dans cette étude.

Nous nous sommes d'abord intéressés à l'influence de la concentration du sel sur la conductivité des électrolytes à  $25^\circ\text{C}$ . Dahbi dans sa thèse<sup>(34)</sup> et Morita et al.<sup>(32)</sup> reportent que le maximum de conductivité à  $20^\circ\text{C}$  pour des électrolytes binaires de type EC/DMC ou EC/DEC se situe au environ de 1 M. A l'exception des mélanges binaires de carbonates linéaires, pour lesquels le maximum est décalé vers 1,25 M. Les conductivités des électrolytes EC + LiTFSI ont été mesurées lors de la descente en température après fusion de l'électrolyte, donc sur un électrolyte en surfusion à  $25^\circ\text{C}$ . Les électrolytes 4F-DEC + LiTFSI étant difficiles à préparer à fortes concentrations à cause de la faible solubilité du sel, notre étude s'est limitée à des concentrations inférieures à 1 M. Les conductivités des

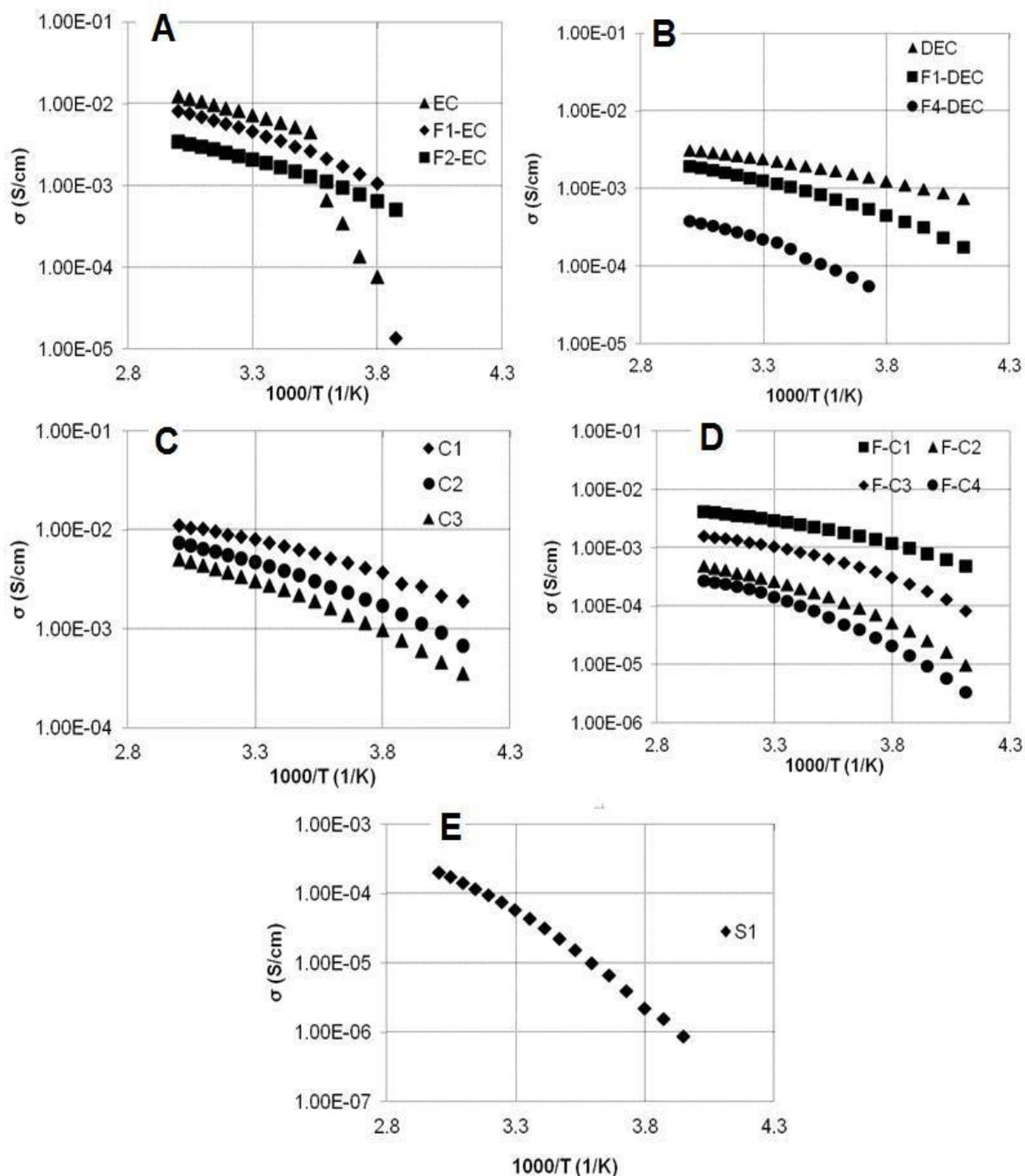
solvants fluorés (linéaires ou cycliques) + LiTFSI sont nettement inférieures à celles de leurs homologues alkyles. Cette diminution de conductivité peut être associée à une moins bonne dissociation du sel (cf partie IR et solubilité) et/ou une augmentation de la viscosité. Nous développerons ultérieurement ces différents phénomènes. Les deux carbamates étudiés présentent des conductivités très différentes, le F-C1 a une conductivité 10 fois supérieure au F-C2. Cette différence est cohérente avec le fait que le F-C2 est plus visqueux, a une constante diélectrique plus faible et présente un pouvoir de solubilisation du sel plus faible comparativement au F-C1.



**Figure 32: Conductivité en fonction de la concentration en LiTFSI pour (A) les carbonates cycliques, (B) les carbonates linéaires, (C) F-C1, (D) F-C2**

Un détail intrigant, déjà reporté par Sasaki<sup>(2)</sup> concernant le DMC et ses dérivés fluorés, observé pour le F1-DEC, est une conductivité, aux faibles concentrations en sel (0,25 M), légèrement supérieure à celle des carbonates non fluorés. Sasaki attribue ce phénomène à l'influence de la constante diélectrique à faible concentration. D'après notre étude IR et les autres données obtenues sur les solvants fluorés, nous pensons plutôt que cette différence pourrait être associée à la présence d'impuretés en solution, liée à la légère décomposition des solvants fluorés.

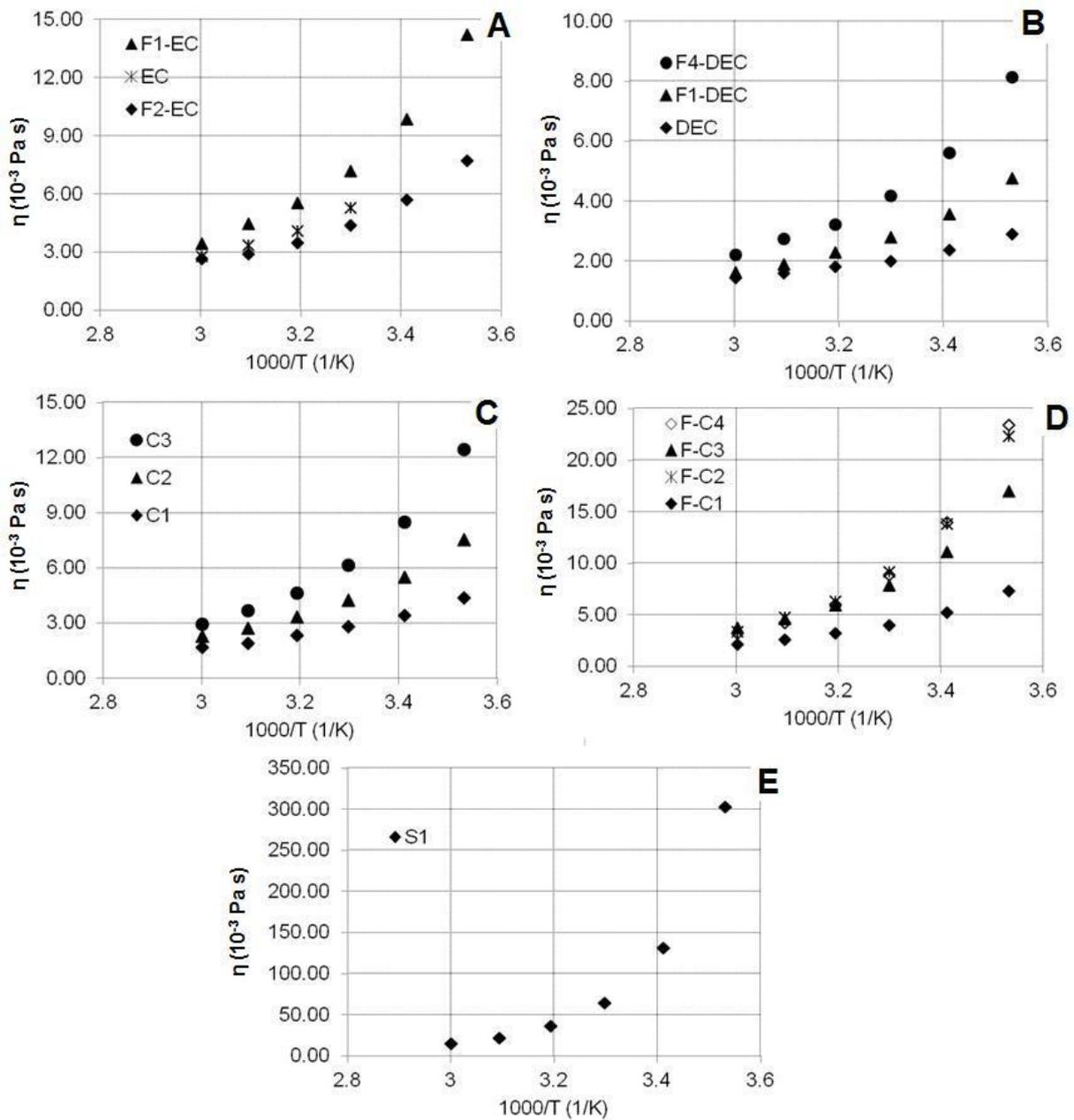
L'étude de l'évolution de la conductivité en fonction de la température a été réalisée entre -20°C et 60°C, ce qui est la plage de température classiquement considérée pour l'application Li-ion ; les résultats sont consignés sur la figure 33.



**Figure 33: Conductivité ionique en fonction de la température pour des électrolytes à base de (A) carbonates cycliques, (B) carbonates linéaires, (C) carbamates, (D) carbamates fluorés ou (E) S1, et LiTFSI 1M**

Pour les carbonates cycliques, la fluoration induit une diminution de la conductivité du fait d'une diminution de la constante diélectrique et du pouvoir solvatant et pour le F2-EC d'une augmentation de la viscosité. La plage de température pour laquelle l'électrolyte est liquide

augmente avec la fluoration. Ainsi l'électrolyte F2-EC + LiTFSI 1M est liquide jusqu'à -20°C. Pour la famille des carbonates linéaires, une diminution de la conductivité est également observée en présence de solvants fluorés, ici les facteurs prépondérants sont une augmentation de viscosité et une diminution des propriétés de solvation qui ne sont pas compensées par l'augmentation de la constante diélectrique. Dans le cas du F4-DEC, la précipitation du sel est observée à partir de 0°C, en accord avec la faible solubilité de LiTFSI dans ce solvant. Les carbamates non fluorés présentent des conductivités intéressantes, avec des valeurs atteignant  $10^{-2}$  S/cm à 60°C. On observe une diminution de la conductivité avec l'augmentation du nombre de carbone, associée essentiellement à une augmentation de la viscosité, les constantes diélectriques et le pouvoir de solubilisation variant peu. La fluoration des carbamates induit une diminution de la conductivité, les meilleures valeurs sont obtenues pour le F-C1, ne comprenant qu'un groupement  $CF_3$ . On peut là encore incriminer cette diminution à une augmentation de viscosité, et une moindre solvation du cation lithium, les constantes diélectriques des différents solvants carbamates étant voisines. Les conductivités du sulfonamide S1 sont très faibles, en accord avec sa forte viscosité. Les viscosités des électrolytes ont été mesurées entre 10°C-60°C, et les résultats sont consignés en figure 34.



**Figure 34: Viscosité en fonction de la température pour des électrolytes à base de (A) carbonates cycliques, (B) carbonates linéaires, (C) carbamates, (D) carbamates fluorés ou (E) S1, et LiTFSI 1M**

La viscosité diminue avec la température en suivant une loi de comportement de type volume libre. Nous n'allons pas commenter les valeurs de viscosité des différents solvants, cela a déjà été décrit précédemment en utilisant les données à 25°C.

Pour extraire des paramètres pertinents du comportement des différents électrolytes, nous avons utilisé les lois exprimant la variation de la conductivité et de la viscosité en fonction de la température, toutes deux basées sur la théorie du volume libre et proposées par Vogel Tamman et Fulcher (équations 4.3 et 4.4).

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_{act,\sigma}}{R(T - T_0)}\right) \quad (4.3)$$

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_{act,\eta}}{R(T - T_0)}\right) \quad (4.4)$$

où  $E_{act}$  est la pseudo-énergie d'activation,  $\sigma_0$  et  $\eta_0$  sont des facteurs pré-exponentiels liés, respectivement, à la quantité de charges et à la force des interactions solvant-soluté, et  $T_0$  est la température idéale de transition vitreuse.

Les paramètres obtenus sont reportés dans le tableau 11. Les énergies d'activation de la conductivité et de la viscosité sont très proches pour les différents solvants, montrant l'association forte de ces deux paramètres. Cette similitude indique que le nombre de porteurs de charge n'évolue que de manière négligeable dans la plage de température étudiée. Les énergies d'activation sont peu dépendantes de la présence ou non de fluor, avec des valeurs comprises entre 2 et 3 kJ/mol\*K. Seul le sulfonamide S1 présente une énergie d'activation très élevée, en relation avec sa forte viscosité. La fluoration augmente la valeur du  $T_0$  en accord avec l'augmentation de viscosité.

Afin de dissocier l'influence de la viscosité et du nombre de porteur de charge sur la conductivité, nous avons déterminé pour nos différents électrolytes le produit de Walden ( $\sigma^*\eta$ ). De manière qualitative, un produit de Walden faible indique une faible dissociation du sel en solution. Ce facteur permet de s'affranchir de la viscosité du milieu. Une augmentation ou une diminution du produit de Walden avec la température implique une évolution de la dissociation du sel avec la température. Nous avons utilisé la conductivité molaire pour cette étude en divisant la conductivité par la concentration en sel. Pour tous les solvants considérés, on observe une forte diminution du produit de Walden avec la fluoration. Si l'incorporation d'un seul fluor sur un carbonate cyclique, permet d'obtenir des valeurs du produit de Walden raisonnable, avec 0,03 pour le 1F-EC, en accord avec une constante diélectrique qui reste élevée, l'ajout d'un deuxième fluor induit une forte décroissance de cette valeur, avec 0,01. Pour les carbonates linéaires et les carbamates, on peut observer la même évolution, mais avec des valeurs plus faibles, les solvants non fluorés étant déjà moins dissociant que l'EC. Malgré une constante diélectrique des carbonates linéaires fluorés supérieure à celle du DEC, la dissociation du sel est inférieure dans ces solvants, ce qui montre bien l'importance de la solvatation du sel sur sa dissociation, et l'influence du nombre donneur des solvants d'électrolyte.

Solvant	$\sigma_0$ (mS/cm)	$E_{act,\sigma}$ (J/mol*K)	$T_0$ (K)
EC	138,16 ± 11,42	2200 ± 40	171 ± 4,35
F1-EC	86,87 ± 5,35	2400 ± 110	173 ± 2,60
trans F2-EC	26,63 ± 0,42	2600 ± 50	177 ± 0,72
DEC	8,80 ± 0,77	3040 ± 150	147 ± 7,14
F1-DEC	7,33 ± 0,53	3000 ± 83	170 ± 1,97
F4-DEC	5,46 ± 0,62	2900 ± 302	167 ± 7,98
C1	53,91 ± 5,37	2750 ± 40	164 ± 6,32
C2	56,66 ± 3,74	2400 ± 150	161 ± 3,24
C3	46,03 ± 1,99	2320 ± 100	169 ± 1,93
F-C1	15,09 ± 0,39	1990 ± 50	192 ± 1,42
F-C2	4,61 ± 0,12	2200 ± 150	193 ± 0,99
F-C3	8,46 ± 0,28	2400 ± 60	199 ± 1,69
F-C4	5,62 ± 0,40	2100 ± 260	184 ± 4,08
S1	139,02 ± 1,65	9660 ± 630	158 ± 6,67
Solvant	$\eta_0$ (mPa*s)	$E_{act,\eta}$ (J/mol*K)	$T_0$ (K)
EC	0,16 ± 0,02	2500 ± 60	174 ± 2,35
F1-EC	0,19 ± 0,02	2700 ± 70	177 ± 3,60
trans F2-EC	0,22 ± 0,03	3200 ± 50	177 ± 2,72
DEC	0,10 ± 0,07	3020 ± 110	155 ± 5,14
F1-DEC	0,12 ± 0,02	2900 ± 120	176 ± 2,01
F4-DEC	0,12 ± 0,03	3100 ± 350	171 ± 7,98
C1	0,06 ± 0,15	2750 ± 45	164 ± 6,32
C2	0,15 ± 0,19	2900 ± 55	170 ± 2,21
C3	0,14 ± 0,03	2700 ± 80	176 ± 8,15
F-C1	0,14 ± 0,22	2300 ± 70	190 ± 1,22
F-C2	0,03 ± 0,26	2300 ± 280	188 ± 1,65
F-C3	0,27 ± 0,04	2423 ± 120	178 ± 1,69
F-C4	0,04 ± 0,01	2250 ± 50	189 ± 3,08
S1	0,08 ± 0,01	8850 ± 300	160 ± 4,60

Tableau 11: Paramètres VTF pour les électrolytes étudiés

Les très faibles conductivités obtenues avec le sulfonamide sont également associées à une très faible dissociation du sel, le produit de Walden étant très faible.

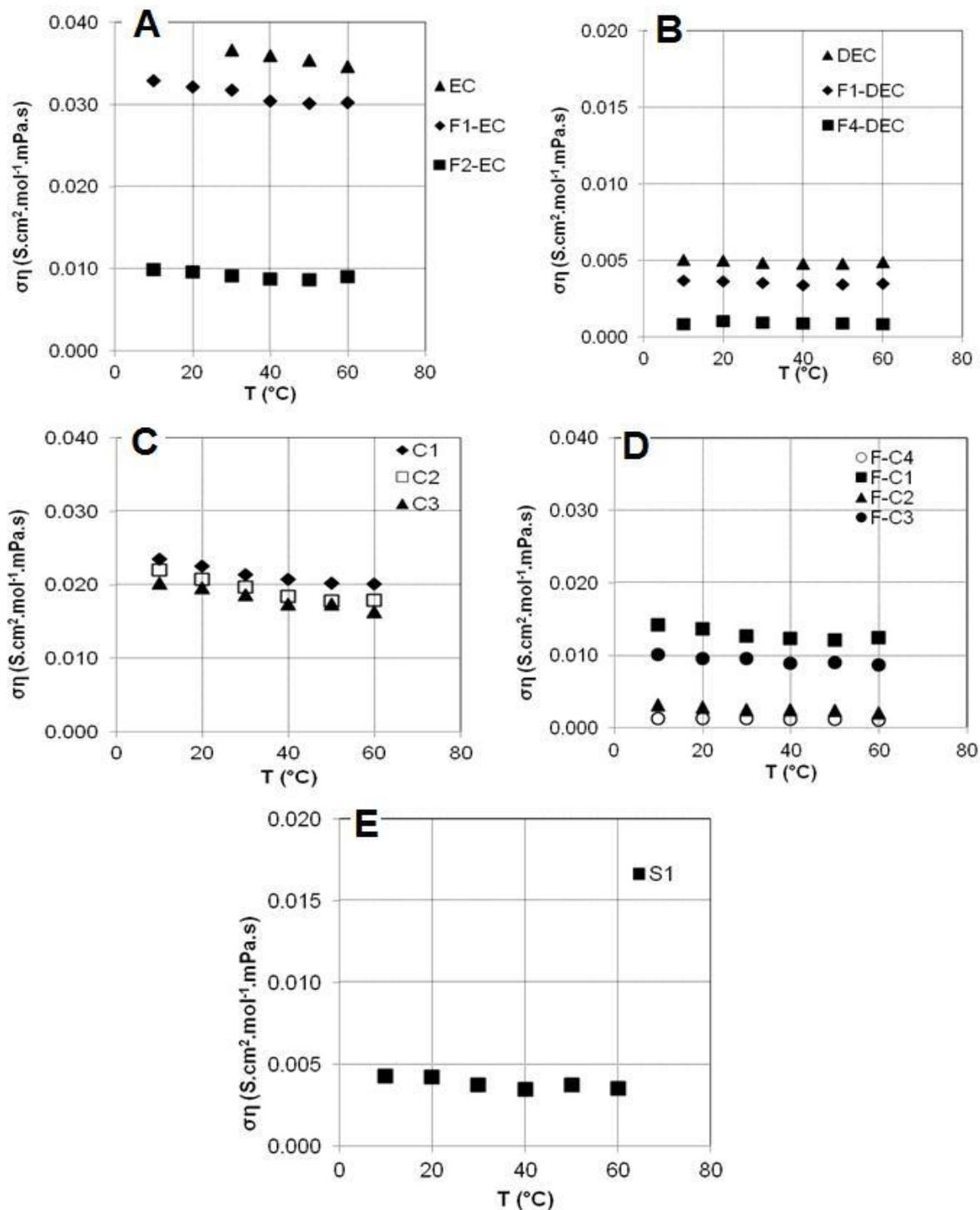


Figure 35: Produit de Walden en fonction de la température pour des électrolytes à base de (A) carbonates cycliques, (B) carbonates linéaires, (C) carbamates, (D) carbamates fluorés ou (E) S1, et LiTFSI 1M

Pour comparaison, d'après Dahbi et al., une solution de LiTFSI 1M dans un mélange équimolaire EC/DMC présente un rapport de Walden voisin de 0,02, ce qui est très cohérent avec nos mesures.<sup>(34)</sup> Pour la plupart des solvants étudiés, le produit de Walden est constant avec la température, indiquant que la dissociation du sel évolue peu dans la plage de température étudiée.

Nous avons aussi représenté les résultats concernant nos électrolytes dans le diagramme dit « de Walden », pour rendre compte de leur ionicité (figure 36). Plus les points sont proches de la droite associée au caractère « idéal » du KCl, plus le soluté est dissocié et le transport ionique directement relié à la viscosité. En dessus de la droite, se trouvent certains liquides super-ioniques, pour lesquels le transport de matière se fait via le mécanisme véhiculaire de type Grotthüs. En dessous de la ligne, se trouvent les liquides « sous-ioniques » (typiquement les polyélectrolytes), qui présentent une dissociation incomplète.<sup>(34a)</sup>

Nous voyons que dans notre cas, tous les liquides sont en dessous de la droite de comportement « idéal », donc non entièrement dissociés, ce qui est généralement obtenu pour les électrolytes des batteries. Nous voyons aussi une tendance à l'association avec la fluoration, du fait de l'éloignement par rapport à la droite du KCl des solvants fluorés. Cela est bien sûr cohérent avec les résultats obtenus avec le produit de Walden : en fait, un produit de Walden plus faible, dans le cas des liquides « sous-ioniques », est associé à des points plus éloignés de la droite KCl dans le diagramme de Walden.<sup>(34a)</sup>

Une autre donnée intéressante est la valeur de la pente de la droite  $\log(\sigma)$  vs  $\log(\eta^{-1})$ . Une pente proche de 1 indique que la viscosité et la conductivité sont fortement couplées. Une pente différente de 1 indique des variations importantes d'ionicité avec la température ou que les mécanismes de transport sont plus complexes<sup>(34a)</sup>. Dans notre cas, les valeurs des pentes, pour la plupart des solvants, se situent entre 0,9 et 1,1, ce qui est, encore une fois, cohérent avec le comportement des carbonates étudiés. Seuls les carbamates fluorés présentent une pente voisine de 0,7. Dans ce cas, il est probable que les phénomènes d'association influencent l'évolution en température du transport des ions.

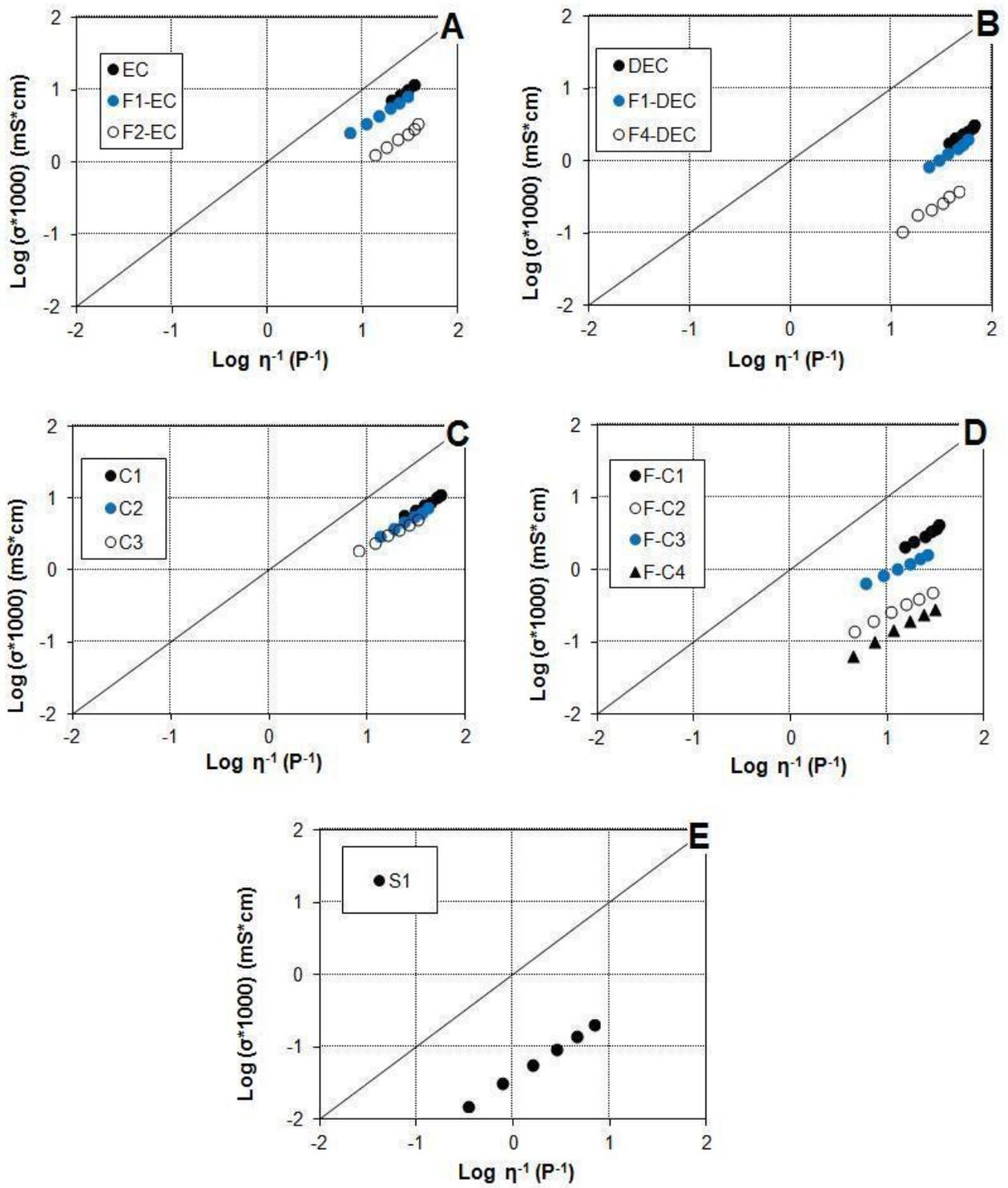


Figure 36: Diagramme de Walden pour les électrolytes à base de (A) carbonates cycliques, (B) carbonates linéaires, (C) carbamates, (D) carbamates fluorés ou (E) S1, et LiTFSI 1M

## 4. Propriétés électrochimiques

L'un des axes de recherche pour l'amélioration des performances de la technologie Li-ion est associé à l'utilisation de matériaux de positive à haut potentiel, permettant une augmentation de l'énergie stockée par la batterie. Le développement des électrodes positives à haut potentiel se heurte à l'inexistence d'électrolytes stables au-dessus de 4,2-4,4 V vs Li/Li<sup>+</sup>. Dans l'objectif de concevoir un électrolyte sécuritaire, nous avons choisi comme sel d'étude LiTFSI, bien qu'il possède une stabilité anodique moins élevée que LiPF<sub>6</sub>, du fait de la dissolution anodique des collecteurs en aluminium (Cf. Chapitre 1). Il nous faut donc concevoir un électrolyte permettant la passivation du collecteur en aluminium en présence de LiTFSI.

### 4.1. Fenêtre de stabilité

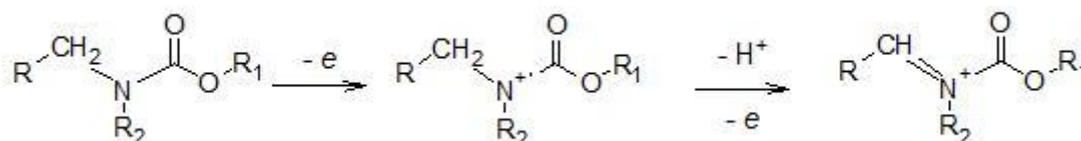
Les solvants contenant un élément électro-attracteur, comme le fluor, présentent une stabilité légèrement augmentée. Cette évolution a été montrée par Sasaki<sup>(2)</sup> pour les dérivés du DMC avec LiPF<sub>6</sub>, et par Achiha et al.<sup>(35)</sup> pour des dérivés fluorés d'acétates et de carbonates avec LiClO<sub>4</sub>. Il faut cependant souligner, que d'autres solvants, comme la  $\gamma$ -butyrolactone<sup>(2)</sup>, ne montrent pas de bénéfice de la fluoration sur leur stabilité en oxydation. Enfin, Xu et al.<sup>(36)</sup> dans un papier revue, montrent la difficulté d'obtenir une échelle unique permettant de classifier la stabilité des solvants et électrolytes, en effet les phénomènes d'oxydation mis en jeu étant irréversibles, la limite d'oxydation est fortement dépendante des conditions expérimentales. Pour notre étude, des solutions 1 M en LiTFSI ont été utilisées. Les mesures ont été réalisées par voltammétrie cyclique, à trois électrodes, avec une microélectrode de platine comme électrode de travail, un fil de platine comme contre-électrode, et une référence Ag/Ag<sup>+</sup> (solution de AgNO<sub>3</sub> 0,01M et perchlorate de tétraéthylammonium 0,1M dans l'acétonitrile) à un potentiel de +542 mV vs SHE. Certaines mesures ont également été validées avec l'utilisation d'une référence de lithium métal, plongeant directement dans le milieu. La vitesse de balayages a été fixée à 2 mV/s. Nous avons aussi analysé la stabilité d'un mélange EC/DEC, comme référence, dans les mêmes conditions expérimentales.

Les courbes de stabilité anodique sont données sur la figure 37. Le courant limite pour définir les fenêtres de stabilité a été pris à 0,2 mA/cm<sup>2</sup>.

Contrairement à l'attendu, les carbonates fluorés qu'ils soient cycliques ou linéaires sont moins stables que le mélange EC/DEC 1 M LiTFSI. Il est difficile d'expliquer ce résultat, il faut cependant noter que l'oxydation de l'anion TFSI<sup>-</sup> a lieu vers 5,7-5,8V vs Li/Li<sup>+</sup>, le courant d'oxydation pourrait ainsi être associé à l'oxydation de l'anion et non au solvant. La différence observée sur le potentiel d'oxydation pourrait alors être attribuée à des phénomènes adsorption ou de modulation des interactions ion/solvant dans les différents

électrolytes. Les stabilités restent toutefois suffisamment élevées pour envisager une application de ces électrolytes à haut potentiel, mais cette perceptivité doit être validée ou invalidée par des études de stabilité sur matériau actif.

Les carbamates présentent de moins bonne stabilité en oxydation que les carbonates, avec un potentiel d'oxydation de 4,8 V vs Li/Li<sup>+</sup> pour le C1. T. Shono et al.<sup>(36a)</sup> ont étudié la stabilité en oxydation de différents carbamates et ont montré que le siège de l'oxydation était les doublets non-liants de l'azote avec la formation d'un radical cation sur l'azote puis formation d'une double liaison entre l'azote et le carbone en  $\alpha$  avec départ d'un proton (figure 37). Les potentiels d'oxydation des carbamates étudiés sont voisins, l'effet donneur des éthyles en place des méthyles (comparaison de l'oxydation du C3 et du C1) n'a pas une influence notable sur la stabilité de la molécule. Les potentiels obtenus sont en bon accord avec l'étude de T. Shono et al. L'incorporation d'un groupement CF<sub>3</sub> et de manière plus notable de 2 CF<sub>3</sub> induit une stabilisation des carbamates en oxydation, le caractère électro-attracteur des fluors semble permettre de stabiliser l'amide. Ainsi, le F-C<sub>2</sub> présente un potentiel d'oxydation supérieur à 5 V vs Li/Li<sup>+</sup>, ce qui est intéressant pour les applications visées dans notre étude.



37: mécanisme d'oxydation des carbamates (réf.36a)

La sulfonamide S1, quant à elle, présente une stabilité plus faible que les carbamates, avec un potentiel d'oxydation voisin de 4,5 V vs Li/Li<sup>+</sup> qui peut soit être associée à l'oxydation des fonctions éthers présentes, soit à celle de la fonction sulfonamide. En effet, l'oxydation du diméthyl méthane sulfonamide a été reporté à un potentiel voisin de 4,8 V vs Li/Li<sup>+</sup>. Il faut également noter que la résistivité de l'électrolyte peut avoir un effet non négligeable sur la détermination de la stabilité électrochimique de ce composé, du fait d'une chute ohmique importante. La présence du fluor a également un effet notable sur la stabilité en réduction de l'électrolyte, nous avons ainsi évalué la stabilité de nos différents électrolytes en réduction. Le même protocole expérimental a été utilisé. Pour les différents solvants étudiés, aucun mur de réduction n'est observé avant le mur de réduction du lithium sur platine. Ainsi toutes les courbes ont la même allure, avec la réduction du lithium et la réoxydation des alliages intermétalliques LiPt<sub>x</sub>. La seule différence observée est liée à la résistivité plus ou moins importante de l'électrolyte. Pour ne pas alourdir le manuscrit, nous ne présentons que certaines des courbes obtenues. La courbe de voltamétrie du F1-EC peut paraître surprenante, car il est reporté, dans la littérature, un pic de réduction du F1- EC, quand celui-

ci est utilisé comme additif, à 1,16 V vs Li/Li<sup>+</sup> sur graphite <sup>(11)</sup>. Cependant, McMillan et al. <sup>(11a)</sup> montre également l'absence d'un pic de réduction du F1-EC, lorsque celui-ci est utilisé pur avec LiPF<sub>6</sub>. Cette différence de comportement, entre solvant pur et additif, pourrait être attribuée à une rapidité de réactivité et donc de passivation de l'électrode. Le F1-EC pur étant plus réactif, sa réduction induit une passivation instantanée de l'électrode, d'où l'absence de pic de réduction. Le film passif ainsi formé permettant le passage du cation lithium n'interdit pas la réduction de ce dernier.

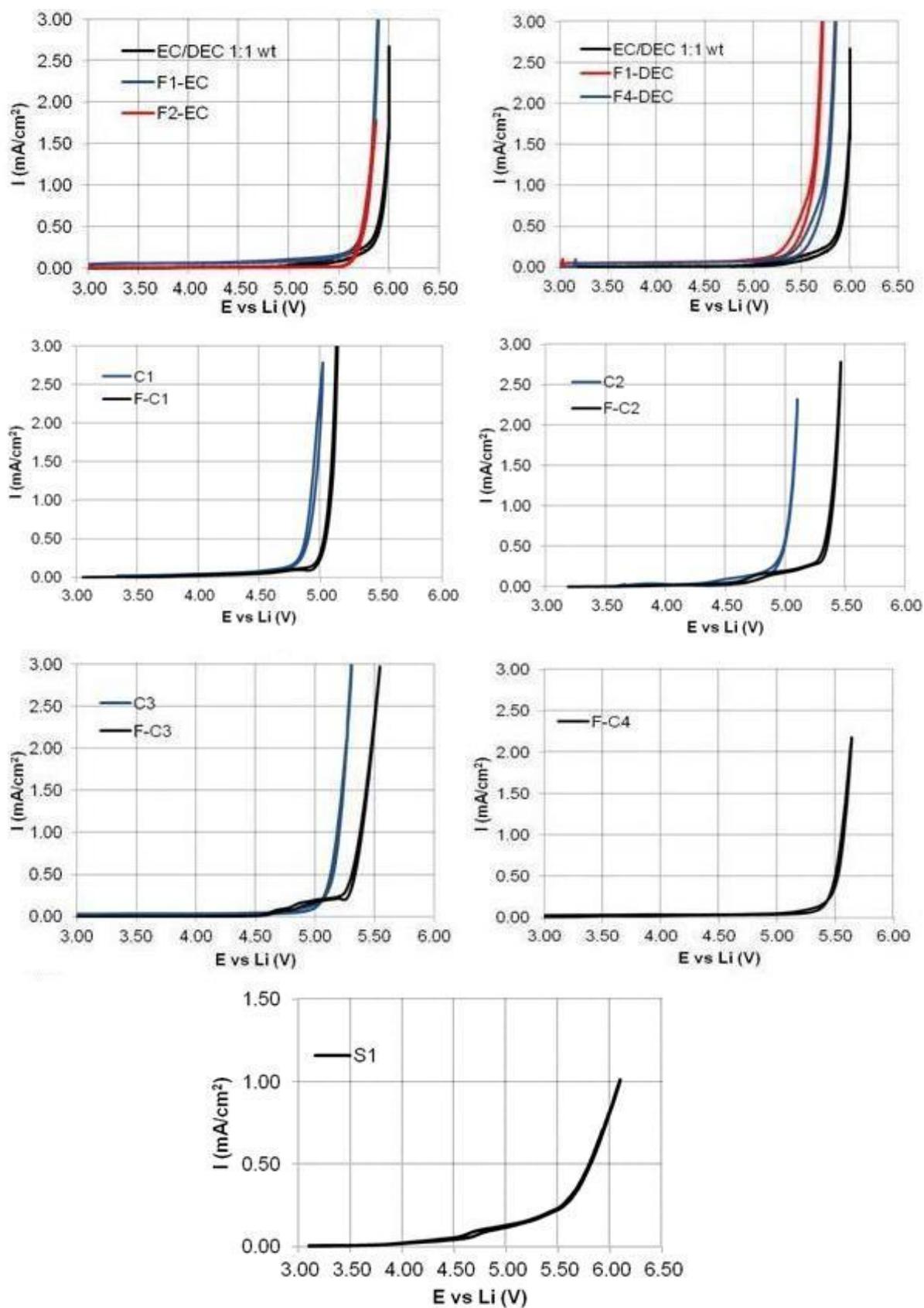


Figure 38: Stabilité anodique des solvants étudiés, avec LiTFSI 1M

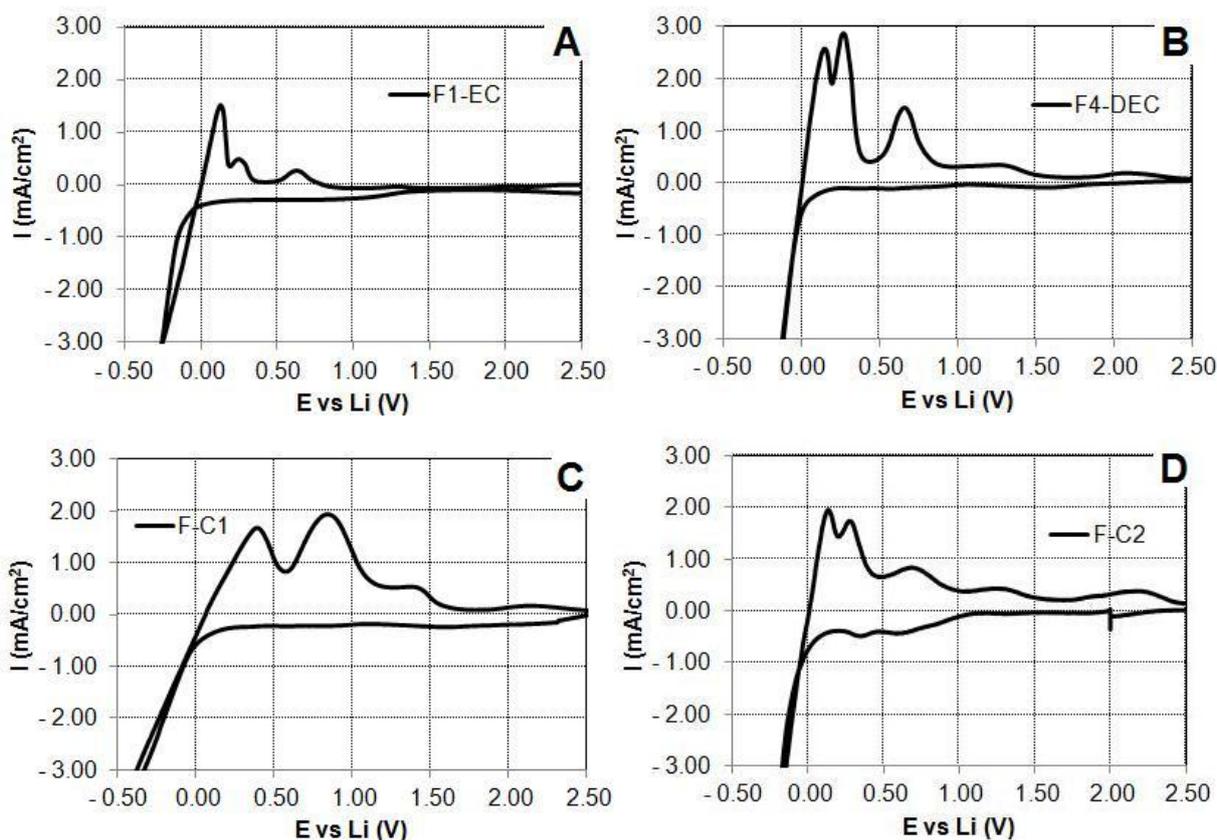


Figure 39: Stabilité cathodique de quelques solvants étudiés avec LiTFSI 1 M

Ainsi, le paramètre pertinent à prendre en compte est le rapport entre l'aire des pics anodiques et cathodiques, pour mesurer une efficacité coulombique et mesurer ainsi la réactivité d'un lithium fraîchement déposé vis-à-vis de l'électrolyte <sup>(17)</sup>. Les données obtenues sont récapitulées dans le tableau 7. Les solvants fluorés induisent un plus faible rendement coulombique par rapport à leur homologue non fluoré. Ce qui semble indiquer une diminution de la stabilité en réduction des solvants fluorés, comme attendu du fait du caractère électro-donneur du fluor. Néanmoins la persistance d'un rendement coulombique supérieure à 0,4, pour de faibles vitesses de balayage, semble montrer qu'une partie du courant associé à la réduction du solvant permet la formation d'un film passif évitant la réactivité totale du lithium fraîchement déposé. Les carbamates fluorés semblent être moins stables en réduction que les carbonates linéaires, avec des rendements coulombiques inférieurs, semblant indiquer une passivation moindre de l'électrode.

composé	Efficacité coulombique (%)	composé	Efficacité coulombique (%)
EC/DEC	70	C3	62
F1-EC	41	F-C1	44
trans F2-EC	48	F-C2	43
F1-DEC	63	F-C3	43
F4-DEC	53	F-C4	48
C1	59	S1	57
C2	63		

**Tableau 12: Efficacités coulombiques pour les solvants étudiés**

#### 4.2. Comportement face à une surface d'aluminium

En présence de différents anions de type sulfonimide, les collecteurs d'aluminium se corrodent à haut potentiel et les produits de corrosion sont solubles dans l'électrolyte, ce qui se traduit par la formation de trous dans l'aluminium. Comme mentionné dans l'introduction, la raison pour laquelle l'aluminium n'est pas corrodé en présence de  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ , ou certains solvants, tels que le méthyl difluoroacétate est que les produits de corrosion de l'aluminium forment un film protecteur très riche en fluor, insoluble dans l'électrolyte. Ainsi, l'une des solutions est de développer des électrolytes ne permettant pas la dissolution du film passif, ce qui a déjà été étudié via l'utilisation de liquides ioniques et de mélanges de solvants très peu dissociants.<sup>(36)</sup>

De nos études précédentes, nous pouvons affirmer que les solvants fluorés sont moins solvatants que leurs homologues hydrogénés, et légèrement moins stables électrochimiques, ce qui pourrait permettre de former un film passif protecteur pour le collecteur de courant en utilisant LiTFSI 1 M comme sel.

La méthode électrochimique que nous avons privilégiée pour étudier la corrosion est la voltammétrie cyclique, surtout pour la facilité de visualisation du potentiel de début de corrosion, ce qui permet des comparaisons aisées.<sup>(37)</sup> L'électrode de travail est un disque d'aluminium pur à 99,99%, rincé à l'éthanol, séché à 50°C sous pression réduite. Après 20 minutes en circuit ouvert, un balayage en potentiel compris entre 3 et 5 V vs  $\text{Li/Li}^+$  a été réalisé, à une vitesse de 2 mV/s. Après X cycles, le disque d'aluminium, si encore intègre, a été rincé au DMC, séché sous atmosphère inerte, et sa surface a été analysée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) LEO S440. Comme références, nous avons considéré une surface d'aluminium vierge et une surface d'aluminium ayant subi 10 cycles 3 – 5V vs  $\text{Li/Li}^+$  dans une solution équimolaire EC/DEC (figure 39).

Pour faciliter la comparaison des différentes manipulations, les voltammogrammes montrés reporteront les cycles 1, 2, 5, 10, et le dernier, avec une flèche qui indiquera l'évolution du courant ; les images MEB associées aux voltammogrammes seront à un grossissement de 200x et une tension d'accélération de 20 kV, dans le cas contraire les conditions seront spécifiées.

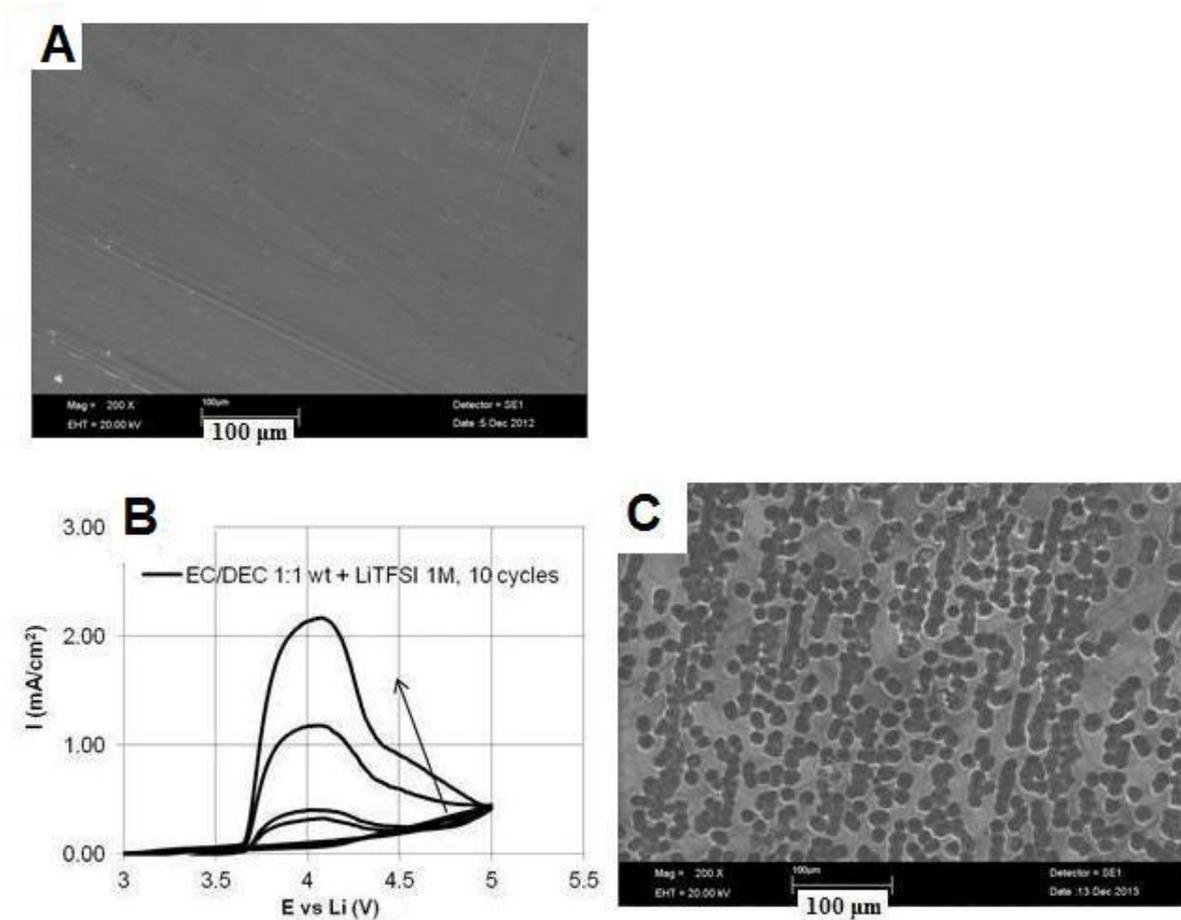


Figure 40: Image MEB de l'aluminium avant traitement (A) et voltammogramme (B), image MEB (C) d'une électrode d'aluminium anodisée dans EC/DEC en vol LiTFSI 1M

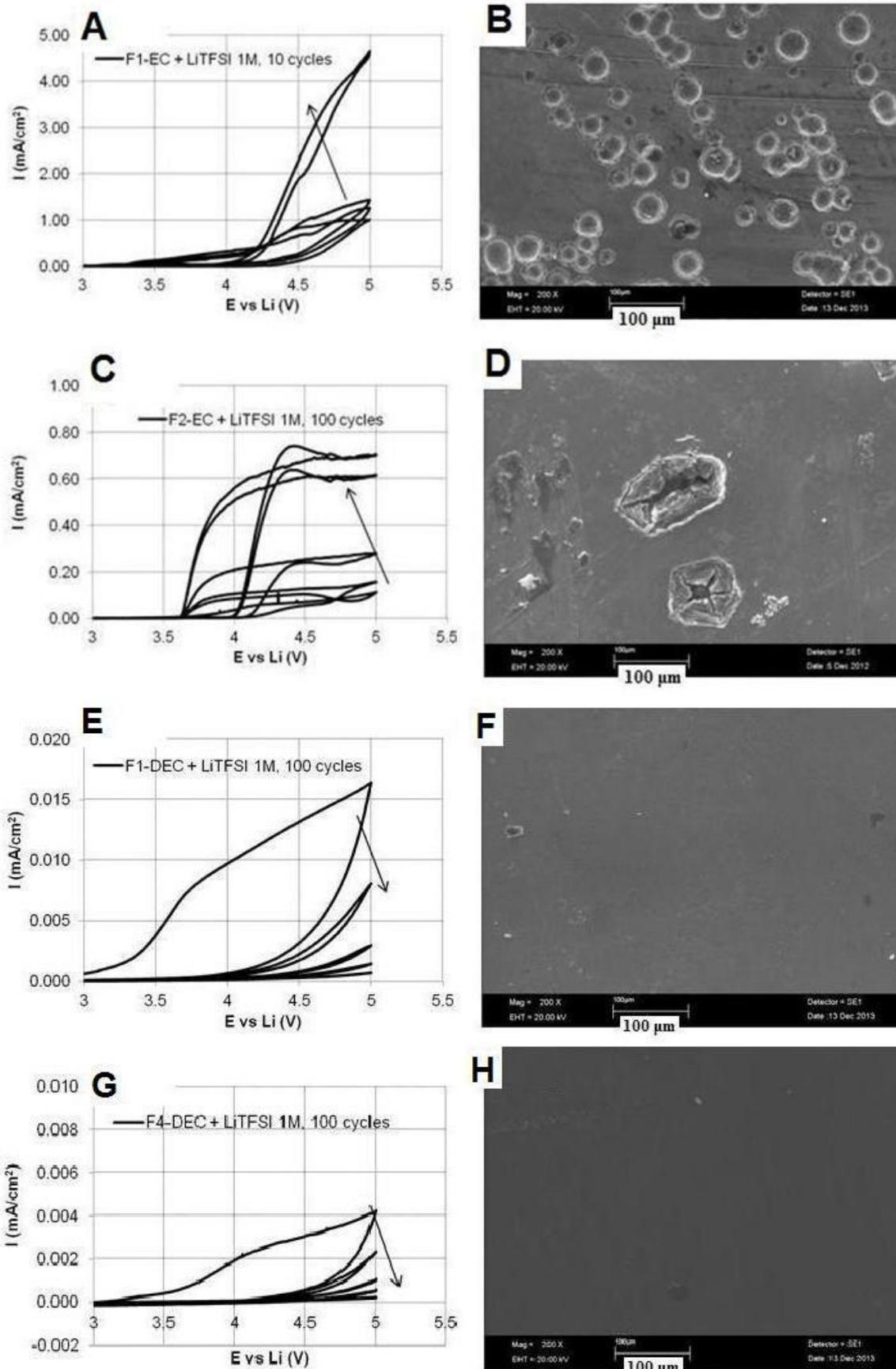


Figure 41: Voltammogrammes (gauche) et images MEB (droite) d'électrodes d'aluminium anodisées dans des électrolytes LiTFSI 1M + (A,B) F1-EC, (C,D) F2-EC, (E,F) F1-DEC, (G,H) F4-DEC

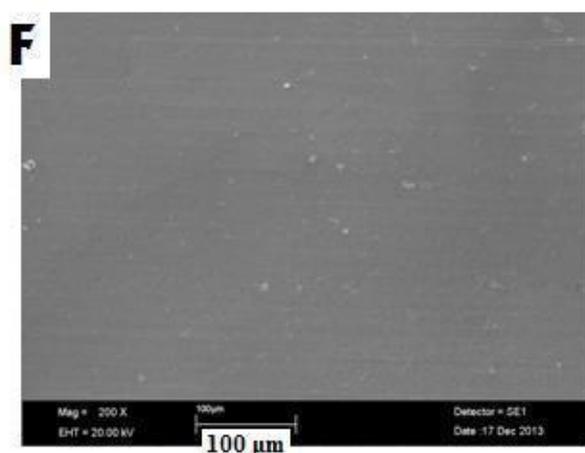
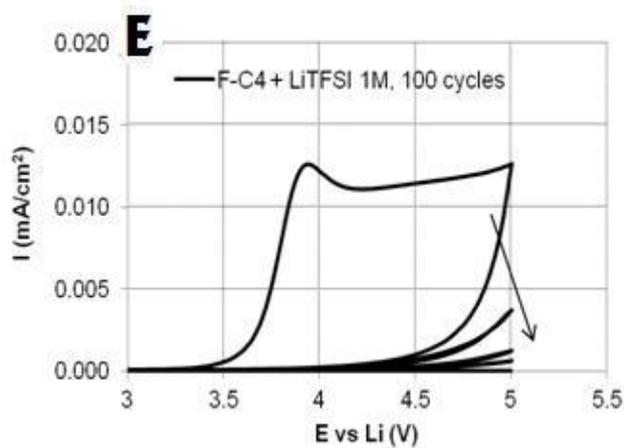
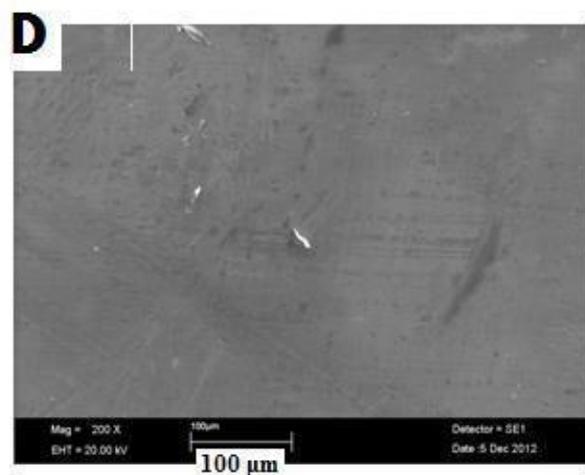
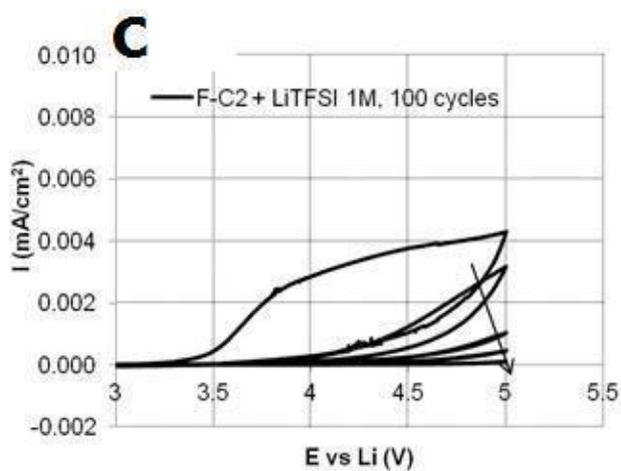
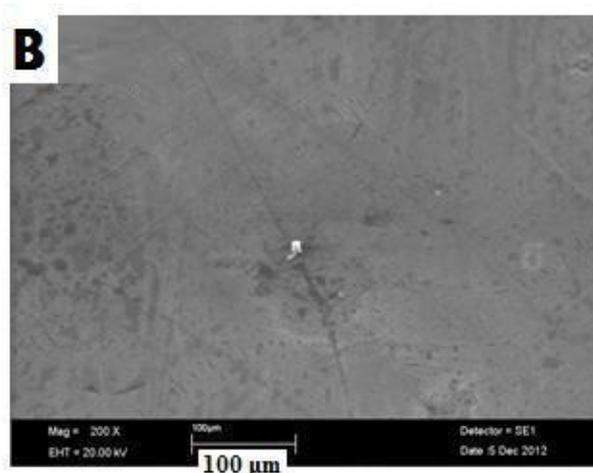
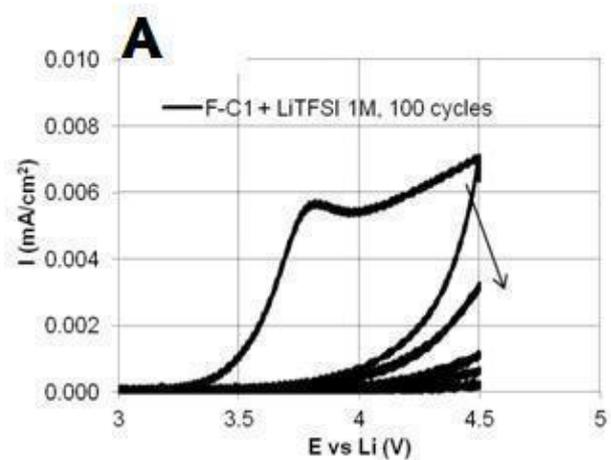
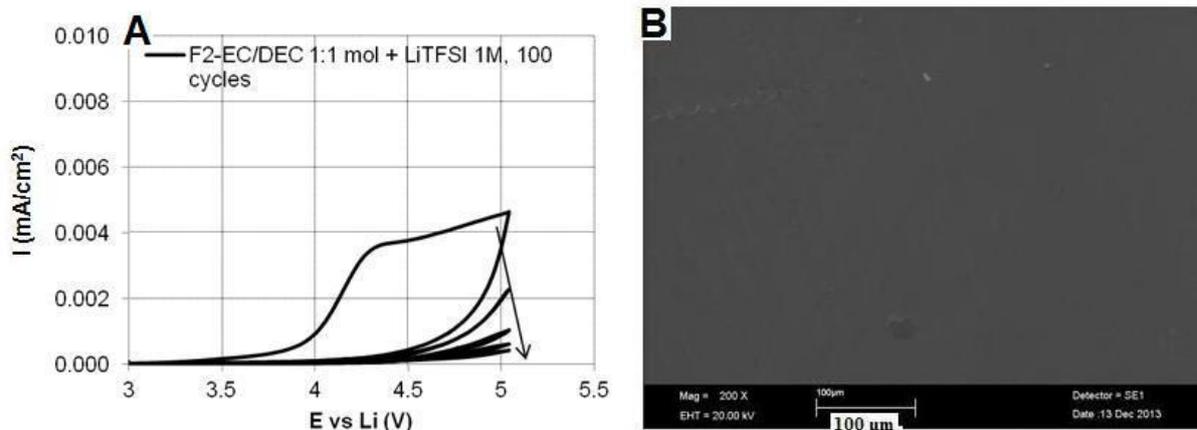


Figure 42: Voltammogrammes (gauche) et images MEB (droite) d'électrodes d'aluminium anodisées dans des électrolytes LiTFSI 1M + (A,B) F-C1, (C,D) F-C2, (E,F) F-C4



**Figure 43: Voltammogrammes (gauche) et images MEB (droite) d'électrodes d'aluminium anodisées dans des électrolytes S1+LiTFSI 1M**

Les résultats obtenus sont très intéressants d'un point de vue applicatif. Comme nous le supposions, les solvants les moins solvatants sont capables de supprimer la corrosion des collecteurs de courant en aluminium jusqu'à 5 V vs Li/Li<sup>+</sup>. Les carbonates cycliques fluorés ne permettent pas d'obtenir une passivation de l'aluminium. Malgré le caractère moins dissociant de ces solvants, leur constante diélectrique élevée doit permettre la dissolution des produits d'oxydation de l'électrolyte, évitant la formation du film passif. Nous devons également considérer que les carbonates cycliques sont stables thermiquement et chimiquement, ce qui limite la formation d'une couche de passivation liée à la dégradation du solvant.

Le carbamate fluoré permet une passivation efficace de l'aluminium. Il faut cependant noter, que la stabilité de l'aluminium dans l'électrolyte carbamate F-C1 + 1 M LiTFSI n'a été évaluée que jusqu'à 4,5 V vs Li/Li<sup>+</sup>, car nous observons un mur d'oxydation entre 4,8 et 5 V vs Li/Li<sup>+</sup> que nous avons attribué à l'oxydation du solvant. Malheureusement, par manque de produit, nous n'avons pas pu tester les carbamates non fluorés.

Malgré une oxydation du sulfonamide S1 pour des potentiels inférieurs à 5 V vs Li/Li<sup>+</sup>, 100 cycles de balayage jusqu'à 5 V vs Li/Li<sup>+</sup> ont pu être réalisés sur l'aluminium du fait sans doute de la formation d'un film de passivation à la surface de l'aluminium. Les observations MEB, sont en parfaite adéquation avec les interprétations données à partir des voltammétries cycliques, et la corrosion de l'aluminium est ainsi nettement visible lorsque le F1-EC et F2-EC sont utilisés comme solvant.

## 5. Formulations d'électrolytes utilisant un mélange de deux ou trois solvants

Notre étude a eu pour objet les propriétés des solvants seuls. Cela nous a permis de définir des tendances, mais il est clair que l'utilisation d'un solvant unique ne peut répondre à toutes les exigences d'un électrolyte.

Nous avons ainsi préparé des mélanges binaires ou ternaires. Nous avons évalué deux aspects, i) l'élaboration de mélanges binaires entièrement fluorés, en combinant des carbonates cyclique et linéaire pour développer un électrolyte entièrement fluoré performant, et ii) des mélanges ternaires pour lesquels un solvant fluoré a été ajouté à un mélange équimolaire EC/DMC, pour diminuer voire supprimer la corrosion de l'aluminium et augmenter la sécurité de l'électrolyte en limitant la proportion de solvant volatil. Nous nous sommes concentrés pour cette étude sur les propriétés les plus importantes en vue de l'application, à savoir les propriétés de transport et le comportement vis-à-vis de l'aluminium.

### **5.1 Formulations de solvants fluorés**

Pour les mélanges binaires, nous avons retenu le F1-EC en tant que carbonate cyclique, car ses propriétés sont supérieures à celles des carbonates cycliques ; les deux carbonates linéaires ont été testés, le F1-DEC pour ses propriétés de transport, très proches du DEC, le F4-DEC pour son efficacité dans la suppression de la corrosion de l'aluminium.

Nous avons mesuré les conductivités de nos mélanges entre -20°C et 60°C. Les proportions des solvants sont données en rapport molaire pour faciliter les comparaisons. L'ajout de carbonates linéaires fluorés induit une diminution des conductivités quel que soit la composition du mélange. Ce comportement est différent de ce qui est obtenu pour des mélanges EC/DEC ou EC/DMC, où un optimum de conductivité est obtenu pour des proportions quasi équimolaires. Cet optimum est attribué à l'obtention, par mélange de solvants, d'un optimum nombre de porteur/mobilité. Pour les solvants fluorés, l'ajout d'un carbonate linéaire, moins visqueux permet certes d'augmenter la mobilité des ions, mais celle-ci n'arrive pas à compenser la diminution du nombre de porteurs de charge, par diminution du pouvoir dissociant du milieu. L'ajout d'un carbonate linéaire a un effet bénéfique sur les valeurs de conductivité à basse température, en évitant la cristallisation du F1- EC, ainsi aucune cristallisation de l'électrolyte n'est observée jusqu'à -20°C.

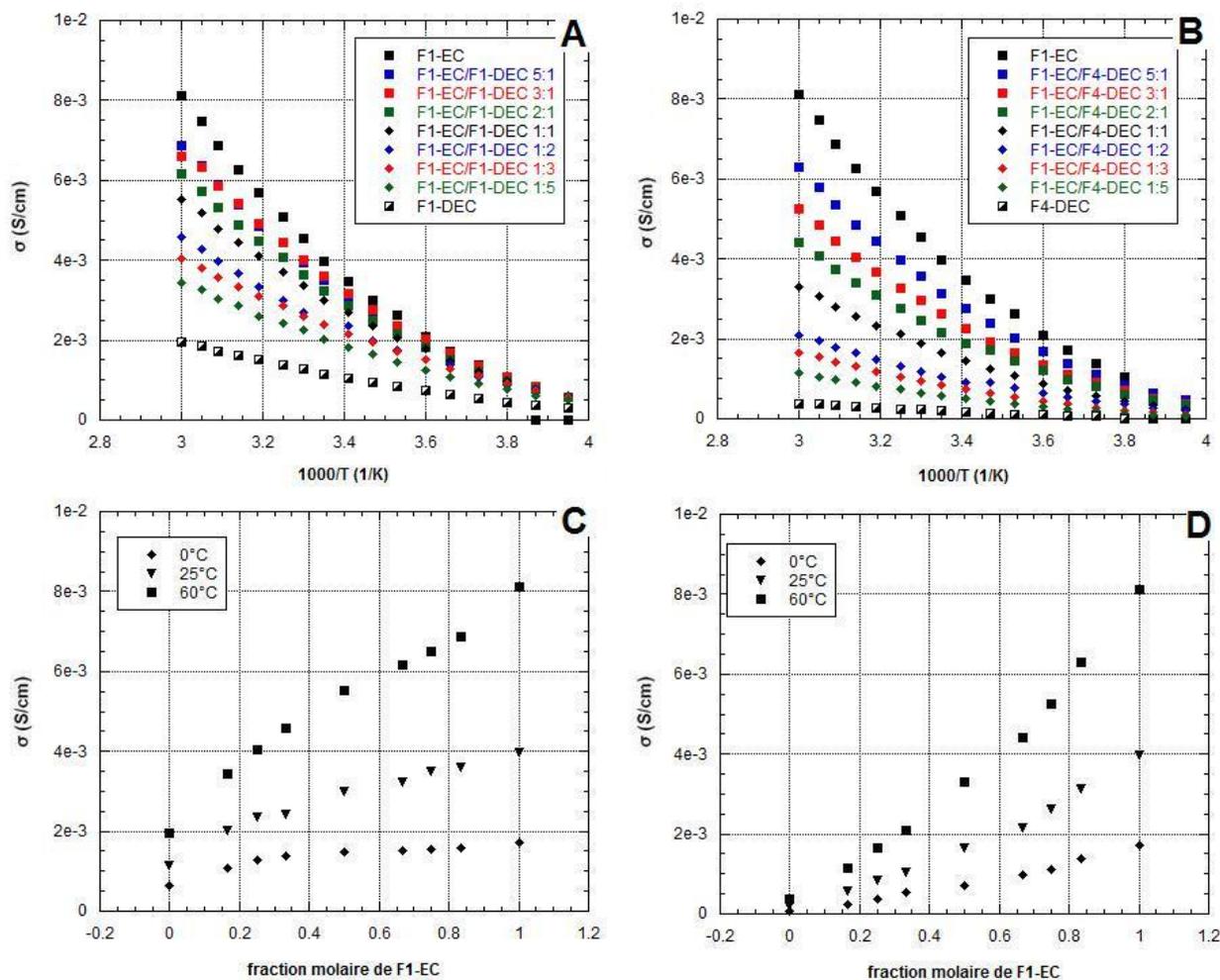


Figure 44: Conductivités des mélanges F1-EC/F1-DEC (A) et F1-EC/F4-DEC (B) en fonction de la température et de la fraction molaire de F1-EC (C,D)

Pour les mélanges F1-EC/F1-DEC, l'évolution de la conductivité en fonction de la fraction molaire en F1-EC est quasi linéaire à 60°C. Par contre à 0°C, les conductivités évoluent peu avec la fraction de F1-EC, pour des fractions supérieures à 0,5, ceci peut être attribué à l'importance du facteur viscosité à basse température. Pour les mélanges F1-EC/F4-DEC, l'augmentation de conductivité avec la fraction de F1-EC est plus importante du fait du très mauvais pouvoir de solvation du F4-DEC et de sa viscosité élevée.

La viscosité des électrolytes a été étudiée (figure 44). Comme attendu, une diminution de la viscosité est observée par ajout de carbonates linéaires au F1-EC. La diminution de viscosité est plus importante par addition du F1-DEC, du fait de sa moindre viscosité 1,21 à 20°C contre 1,87 pour le F4-DEC.

Si on estime que les solvants se comportent d'une façon idéale, c'est-à-dire ils ne présentent pas d'interactions intermoléculaires, les viscosités peuvent être prévues sur la base de simples formules additives.

Cela dit, les mélanges réels ne se comportent pas toujours idéalement, et il est intéressant de quantifier l'écart à l'idéalité, pour mettre en évidence des interactions spécifiques entre molécules de solvant. Saunier et Geoffroy ont étudié dans leurs thèses<sup>(29,38)</sup> différents mélanges binaires de carbonates, qui montrent de faibles viscosités d'excès négatives (viscosité du mélange plus faible que la viscosité calculée par une loi de mélange (4.7)) pour les mélanges carbonate cyclique / carbonate linéaire indiquant des interactions spécifiques entre molécules de solvant. Pour les mélanges DEC/DMC, Saunier a montré que les interactions étaient négligeables, du moins équivalentes aux interactions DMC/DMC et DEC/DEC. Perricone dans sa thèse<sup>(39)</sup> a montré que pour des systèmes EC/méthoxypropionitrile la présence de sel d'ammonium augmente la force des interactions. La viscosité d'un mélange idéal est calculée selon la formule 4.7:

$$\eta_{th} = \eta_1\chi_1 + \eta_2\chi_2 \quad (4.7)$$

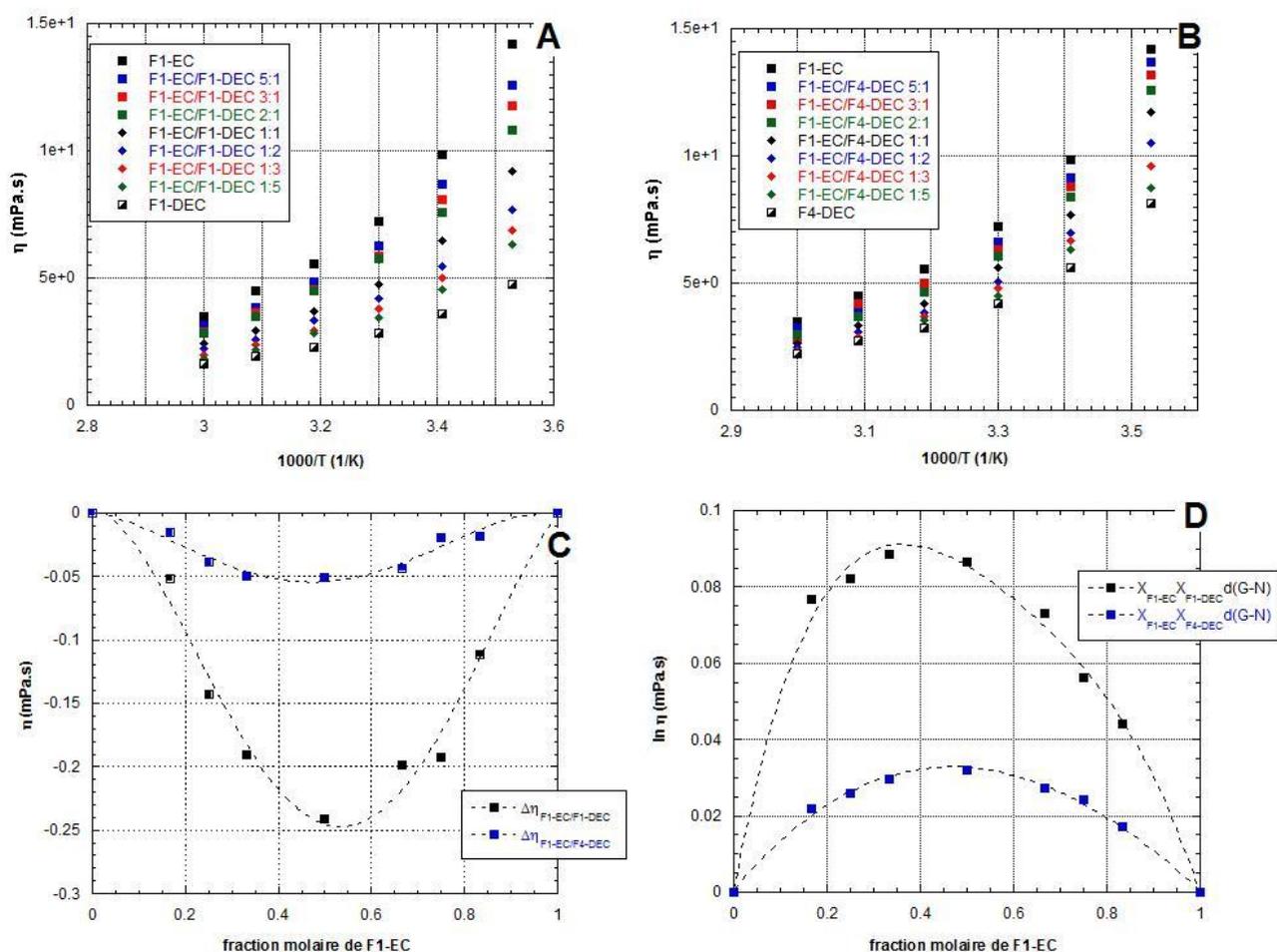
L'écart a été estimé en utilisant deux paramètres, l'un est la viscosité d'excès  $\Delta\eta$ , définie comme la différence entre la viscosité idéale et la viscosité expérimentale :

$$\Delta\eta = \eta_{exp} - \eta_1\chi_1 - \eta_2\chi_2 \quad (4.8)$$

Le deuxième est le paramètre  $d(G-N)$ , extrait de la relation semi-empirique proposée par Grundberg et Nissan<sup>(39a)</sup> :

$$\chi_1\chi_2 d(G-N) = \ln \eta - \chi_1 \ln \eta_1 - \chi_2 \ln \eta_2 \quad (4.9)$$

Les valeurs obtenues pour le mélange F1-EC/F1-DEC sont très comparables à celles trouvées par Saunier pour le système EC/DEC (sans sel), avec une viscosité d'excès légèrement supérieure (-0,22 mPa\*s vs -0,17 mPa\*s), qui peut être associée à la présence du sel de lithium. Le F1-EC et le F4-DEC interagissent très faiblement avec une viscosité d'excès de -0,05 mPa\*s, sans doute associée à la diminution du caractère donneur des oxygènes en présence de fluor.

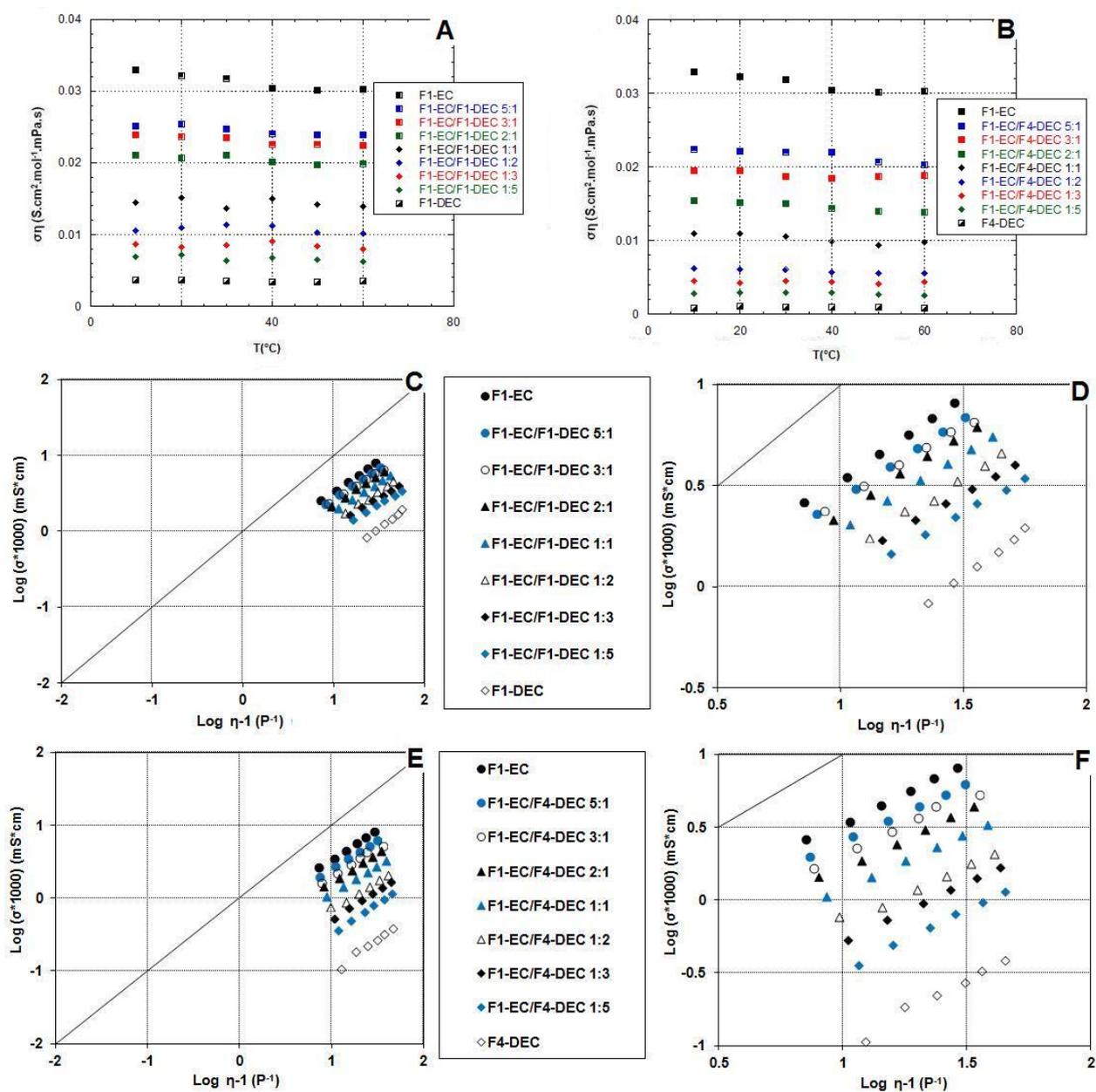


**Figure 45: Viscosités des mélanges en fonction de la température (A,B) et écart à l'idéalité (C,D) pour les systèmes F1-EC/F1-DEC et F1-EC/F4-DEC**

Une étude VTF pour les données de viscosité et conductivité a été effectuée, comme pour le cas des solvants purs. L'étude montre que pour les mélanges binaires la pseudo-énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel prennent des valeurs intermédiaires entre ceux des deux solvants. Nous n'avons pas reporté dans ce document les valeurs obtenues, qui ne permettent d'extraire des informations complémentaires exploitables.

Le produit de Walden a également été calculé pour les deux mélanges. Une augmentation de la ionicité est observée avec l'augmentation de la fraction molaire de F1-EC, en accord avec les résultats obtenus pour les électrolytes n'utilisant qu'un seul solvant. La diminution est notable dès l'ajout d'une faible proportion de F1-DEC, la diminution d'ionicité est plus notable par addition du F4-DEC, en accord avec les propriétés des différents solvants.

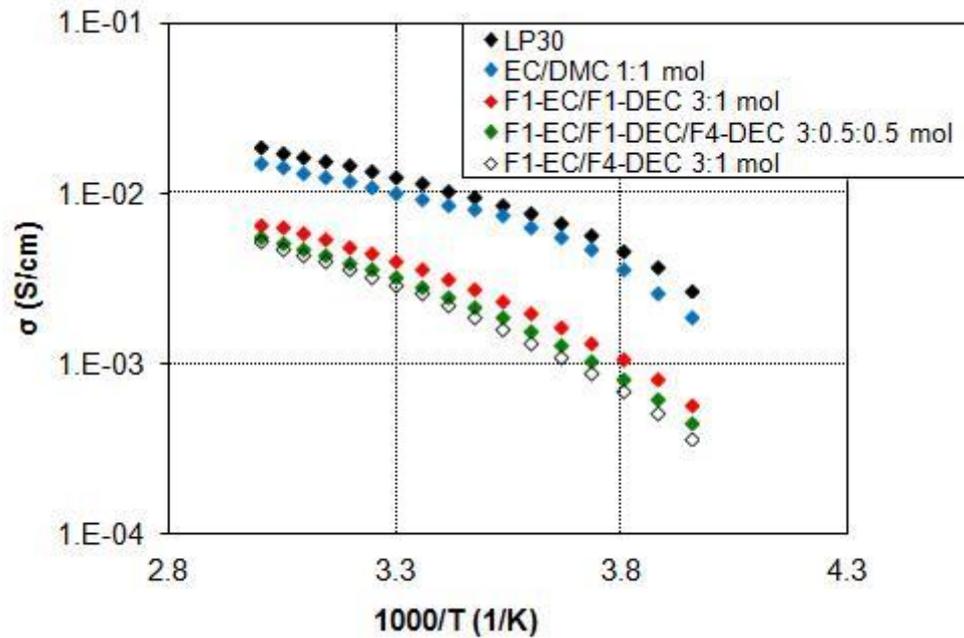
Cela est bien visualisé avec la représentation de Walden, où une diminution progressive d'ionicité avec l'augmentation de la fraction molaire des carbonates linéaires est observée



**Figure 46: Produit de Walden pour les mélanges F1-EC/F1-DEC (A) et F1-EC/F4-DEC (B), et diagrammes de Walden pour les mélanges F1-EC/F1-DEC (C,D) et F1-EC/F4-DEC (E,F)**

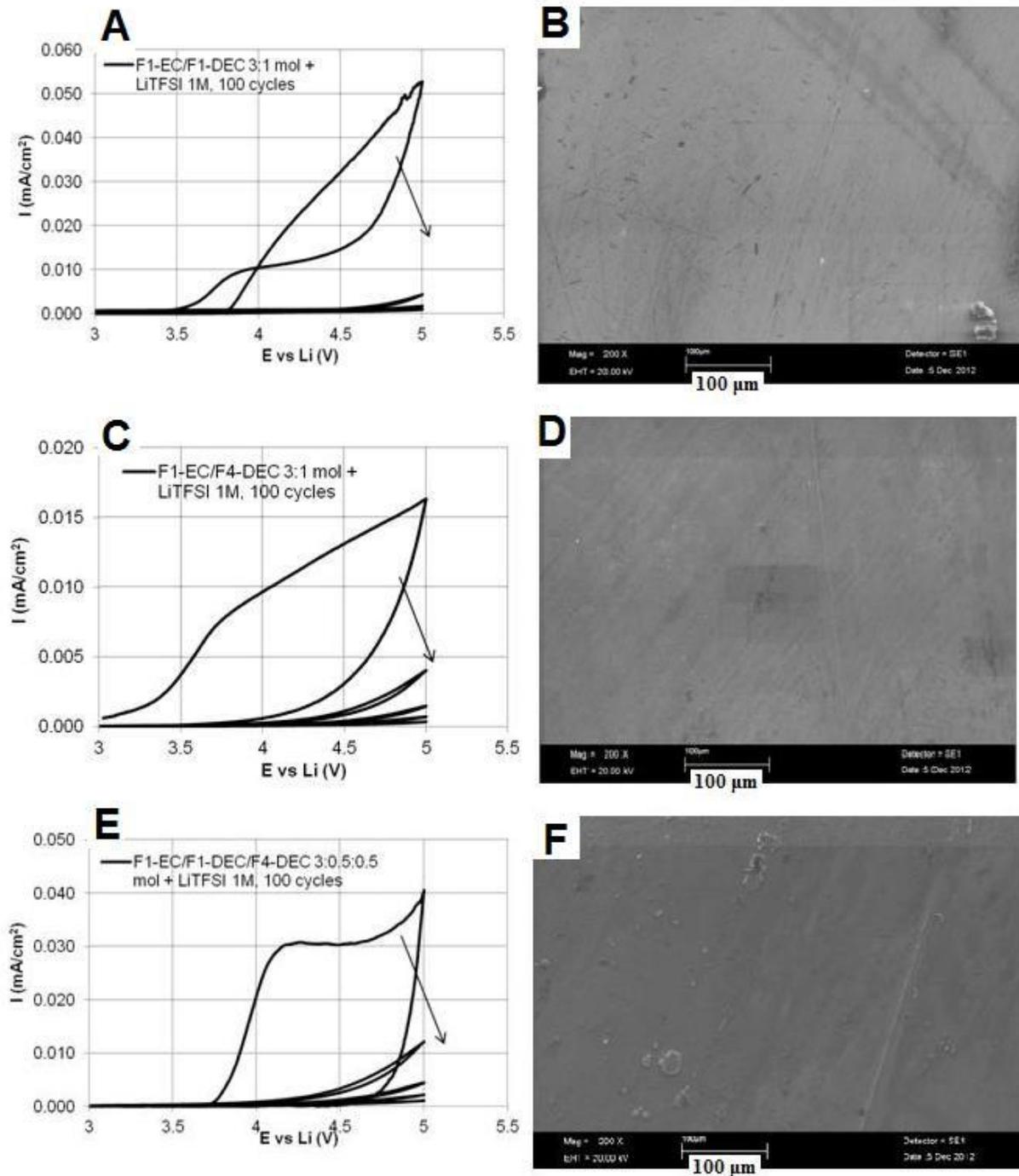
Finalement, pour comparer au mieux nos résultats, nous avons comparé les conductivités obtenues pour nos mélanges fluorés à celles de mélanges classiques avec LiTFSI et LiPF<sub>6</sub>. Le F4-DEC ne semblant pas induire une diminution notable de la conductivité, nous avons également préparé une formulation ternaire F1-EC/F1-DEC/F4-DEC 3 :0.5 :0.5 mol.

Les conductivités obtenues sont inférieures d'un facteur 2,5 environ aux valeurs des électrolytes de référence. Cette diminution, bien que non négligeable, permet d'obtenir des conductivités à température ambiante qui restent acceptables pour l'application visée. Comme attendu, l'addition du F4-DEC ne diminue que de manière négligeable la conductivité par rapport à l'électrolyte F1-EC-F1-DEC, sans doute du fait de la faible proportion de F4-DEC ajoutée.



**Figure 47: Evolution de la conductivité pour les meilleurs mélanges de carbonates fluorés ou non en fonction de la température**

Enfin, le comportement en corrosion de ces différents solvants a été évalué. Nous n'avons pas évalué la stabilité anodique des mélanges, car cette étude n'aurait pas apporté d'informations complémentaires à celles obtenues pour les solvants seuls. Nous n'avons testé que des mélanges à haute teneur en F1-EC, parce qu'elles présentent les meilleures propriétés de transport, paramètre clé pour l'application.



**Figure 48:** Voltammogrammes (gauche) et images MEB (droite) d'électrodes en aluminium anodisées dans des électrolytes LiTFSI 1M + (A,B) F1-EC/F1-DEC 3:1 mol , (C,D) F1-EC/F4-DEC 3:1 mol , (E,F) F1-EC/F1-DEC/F4-DEC 3:0.5:0.5 mol

Les résultats obtenus sont très prometteurs, en effet pour des formulations à haute teneur en F1-EC aucune corrosion de l'aluminium n'est obtenue jusqu'à 5 V vs Li/Li<sup>+</sup>. Les formulations évaluées ont un pouvoir de dissociation, d'après l'analyse du produit de Walden, proche de celui d'un mélange EC/DMC, 0,025 pour le mélange 1F-EC/1F-DEC (3 :1) LiTFSI contre 0,02 pour un mélange EC/DMC LiTFSI 1M. Malgré cette caractéristique voisine, l'aluminium

se passive dans l'électrolyte 1F-EC/1F-DEC (3 /1) LiTFSI, alors qu'il se corrode de manière notable dans l'électrolyte classique non fluoré. Cette différence de comportement pourrait être associée à une modification de la composition du film passif, formé à la surface de l'aluminium.

## **5.2 Formulation de solvants partiellement fluorés**

Du fait de la grande variété de formulations possibles, une étude complète n'est pas envisageable. Ainsi seulement quelques formulations ont été évaluées, nous avons pris les solvants fluorés les plus prometteurs en termes de stabilité anodique et de courant résiduel de corrosion pour chaque famille, c'est-à-dire le F1-DEC, F4-DEC, F-C2 et S1, et les avons ajoutés en proportion équimolaire dans une solution équimolaire EC/DMC. Nous avons préféré étudier des mélanges riches en solvants fluorés, pour assurer la protection du collecteur en aluminium, principale limitation à l'utilisation de LiTFSI. En cas de bons résultats vis-à-vis de la corrosion, une diminution de la fraction de solvant fluoré pourrait être envisagée afin d'augmenter la conduction ionique.

Les carbonates linéaires et la sulfonamide S1 suppriment la corrosion de l'aluminium de façon très efficace. Par contre, l'addition du F-C2 n'a pas d'effet bénéfique sur la protection de l'aluminium.

La conductivité ionique des formulations permettant la passivation de l'aluminium a été évaluée (Figure 49). L'ajout du F1-DEC dans le mélange binaire EC/DMC, même pour une proportion élevée, n'induit qu'une très faible diminution de la conductivité avec une conductivité de 6,3 mS/cm à 20°C vs 8,5 mS/cm pour l'électrolyte binaire EC/DMC. Comme attendu, l'ajout du F4-DEC ou de la sulfonamide diminue de manière significative la conductivité du mélange EC/DMC. Des études d'optimisation de la formulation sont actuellement en cours, des résultats prometteurs ont été obtenus avec des compositions moins riches en solvant fluoré mais permettant cependant une passivation de l'aluminium.

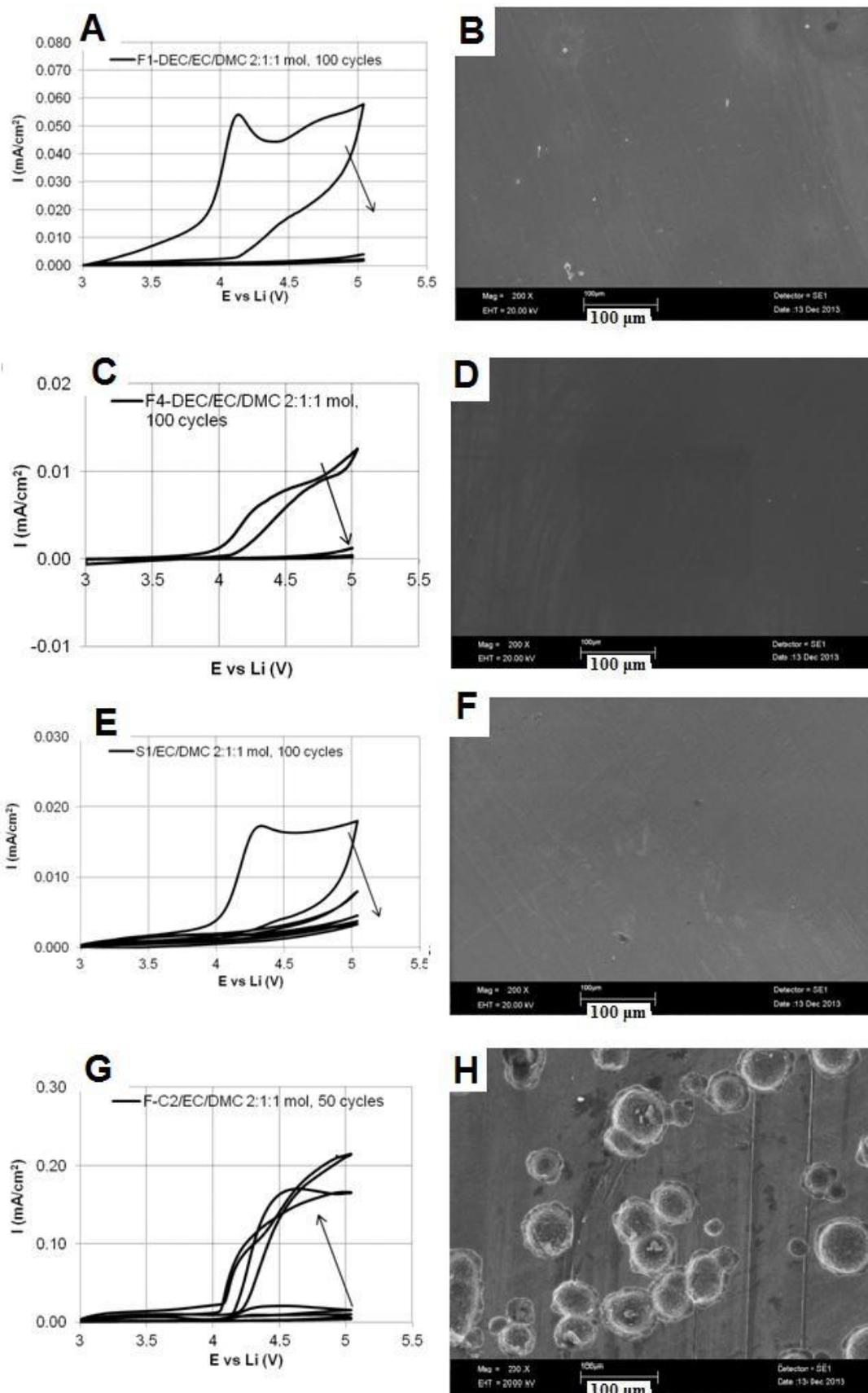


Figure 49: Voltammogrammes (gauche) et images MEB (droite) d'électrodes d'aluminium anodisées dans des électrolytes LiTFSI 1M + (A,B) F1-DEC/EC/DMC 2:1:1, (C,D) F4-DEC/EC/DMC 2:1:1, (E,F) F-C2/EC/DMC 2:1:1, (G,H) S1/EC/DMC 2:1:1

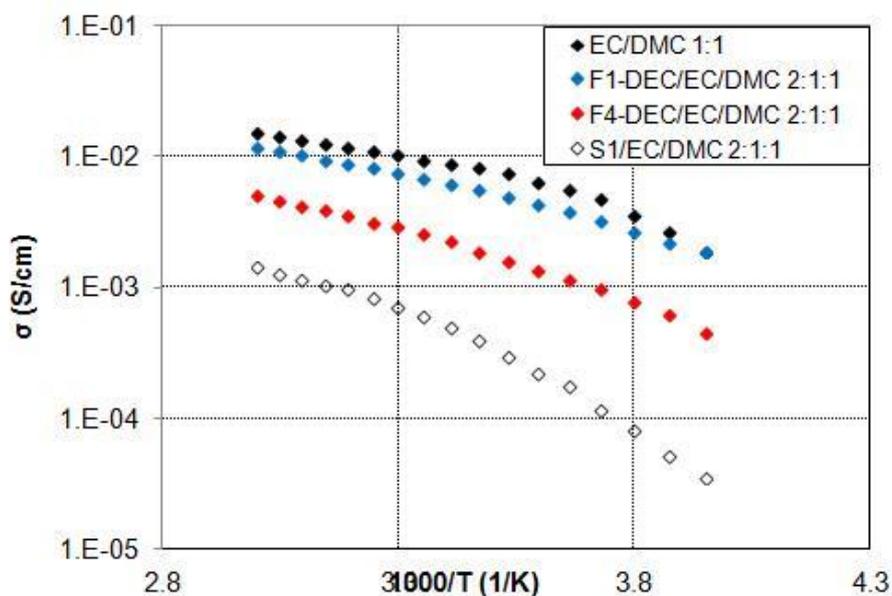


Figure 50: Influence de la température pour des mélanges ternaires avec LiTFSI 1M

## 6. Test en demi-cellules

Des électrodes positives, utilisant  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (capacité théorique 160 mAh/g) comme matériau actif, ont été fournies par l'un des partenaires du projet AMELIE. Nous nous sommes concentrés sur le comportement électrochimique d'électrolyte à base du carbamate F-C2, qui outre les carbonates fluorés évalués par l'équipe du professeur Passerini de l'université de Munster, semble présenter un bon compromis, conductivité et passivation de l'aluminium. Nous avons assemblé des demi-cellules Li//NMC, en utilisant le Celgard® 2400 comme séparateur et un électrolyte F-C2 + LiTFSI 1M. Nous avons utilisé comme référence, l'électrolyte EC/DMC (1/1 massique) + 1M  $\text{LiPF}_6$ .

Le protocole de test, qui vise à évaluer la capacité du système en charge, est composé de 10 cycles à C/10, 5 cycles à C/5, 5 cycles à C/2, et enfin 10 cycles ou plus à C/10, chacun des cycles étant suivi d'une décharge à régime C/10. Avant le cyclage, le système a été laissé à l'abandon pendant 12 heures, aucune étape permettant au système de relaxer n'a été introduite entre les étapes de cyclage. Les tests ont été réalisés dans une enceinte climatique à 30°C, et les potentiels d'arrêt ont été respectivement de 4,3 V et 3 vs Li/Li<sup>+</sup> pour la charge et la décharge.

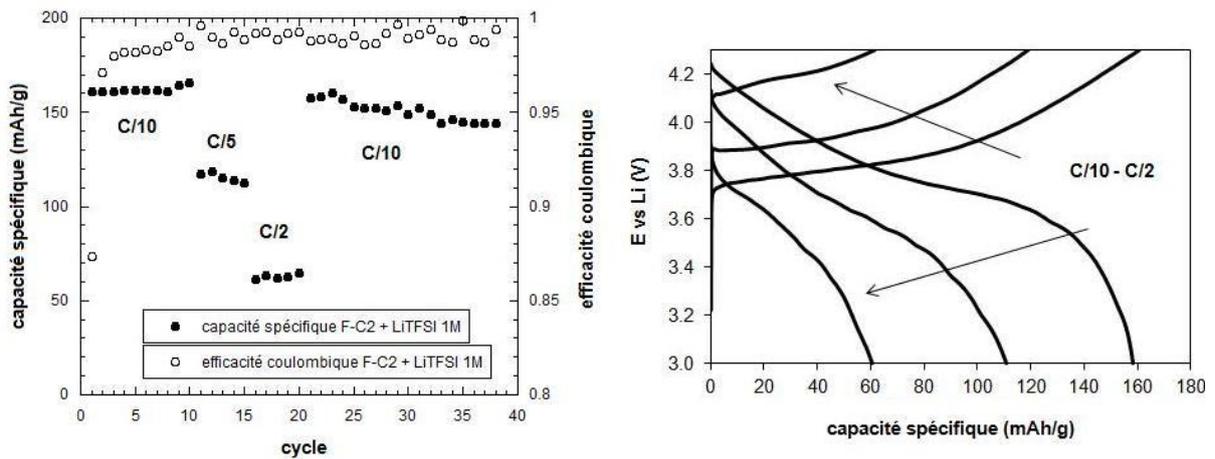


Figure 51: Cyclage galvanostatique (A) d'une demi-pile Li/NMC avec F-C2 + LiTFSI 1M en tant qu'électrolyte, et (B) évolution de la polarisation en fonction du régime de charge

Après un premier cycle de formation où une couche protectrice se forme à la surface du lithium, la capacité réversible, pour un régime de C/10, du F-C2/LiTFSI est comparable à celle du LP30, même si l'efficacité coulombique est légèrement inférieure et cela sur plus de 40 cycles. Par contre, aux forts régimes, une forte polarisation est obtenue avec l'électrolyte F-C2/LiTFSI. Pour ces régimes, la cinétique d'insertion/désinsertion du cation lithium est certainement limitée par le transport des ions lithium, d'où une forte décroissance de la capacité. Ces tests préliminaires montrent que les carbamates fluorés présentent des stabilités électrochimiques suffisantes pour être utilisés comme solvant d'électrolyte pour batterie lithium-ion, leur conductivité est cependant insuffisante pour être utilisé comme solvant pur, l'évaluation du comportement de mélanges devrait être menée.

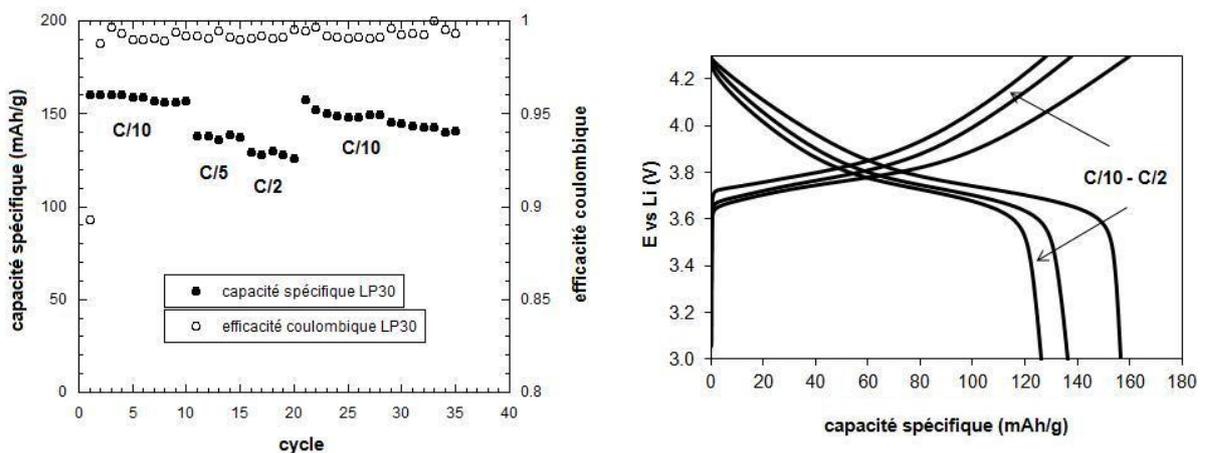


Figure 52: (A) Cyclage galvanostatique d'une demi-pile Li/NMC avec le LP30 en tant qu'électrolyte, et (B) évolution de la polarisation en fonction du régime de charge

Des tests sur les carbonates fluorés ont été également réalisés, mais des problèmes de contamination des produits ne nous ont pas permis d'obtenir des résultats exhaustifs. Nous présentons donc, à titre indicatif, des premiers résultats obtenus pas nos partenaires du projet AMELIE dans le cas du F1-DEC. Des résultats très prometteurs ont été obtenus, avec

une capacité élevée même à un régime 1C, et ce malgré une faible conductivité de l'électrolyte.

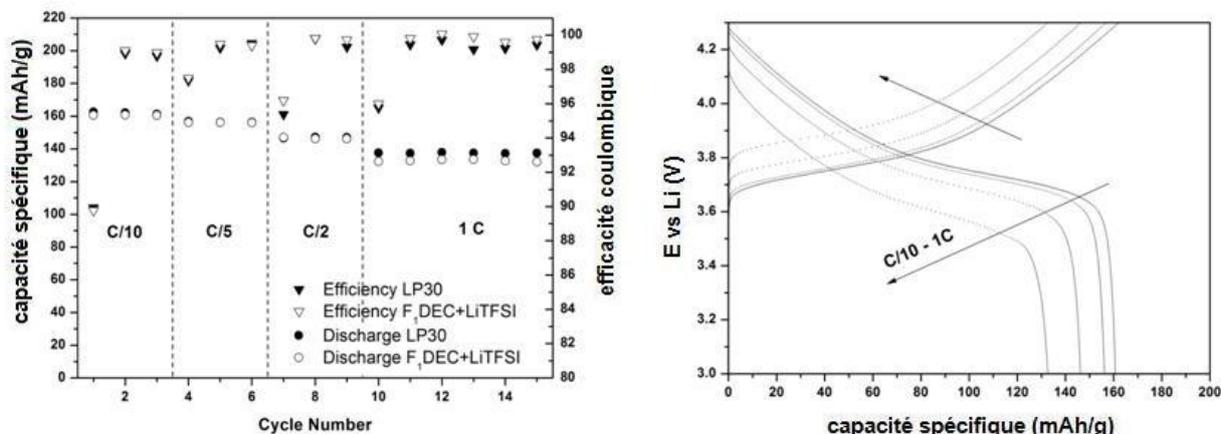


Figure 53: Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycle et du régime de charge (A) d'une demi-cellule Li/NMC avec F1-DEC + LiTFSI 1M en tant qu'électrolyte, et (B) évolution du phénomène de polarisation en fonction du régime de charge.

## Partie 2 : sels de type sulfonimidure

### 1. Introduction

En 1984, Foropoulos et DesMarteau synthétisèrent l'acide du bis(trifluorométhanesulfonyl) imide, HTFSI, dont le sel de lithium, couramment appelé LiTFSI, s'est révélé parmi les sels les plus intéressants pour les applications liées au stockage de l'énergie.<sup>(40)</sup>

Suite à ce succès, d'autres molécules de la même famille ont été synthétisées, en gardant l'un des groupements trifluorométhyles pour former des molécules dissymétriques, soit en utilisant d'autres groupements fluorés, tels que  $(C_2F_5SO_2)_2N(Li)$  (LiBETI) ou  $(FSO_2)_2N(Li)$  (LiFSI).<sup>(41,42)</sup>

Les atouts des sels de sulfonimidures sont leur très bonne stabilité chimique et thermique, comparativement à  $LiPF_6$ . Par contre, le problème qui en a limité l'utilisation est la dissolution anodique de l'aluminium des collecteurs de courant de la positive<sup>(42)</sup>, qui se produit pour des électrolytes à base de LiTFSI après 3,5 V vs  $Li/Li^+$ . Krause et al. ont reporté que des sulfonimidures à chaînes plus longues tel que  $CF_3SO_2N(Li)SO_2C_4F_9$  ou cycliques, permettent de décaler le potentiel du début de la corrosion vers 4,5 V vs  $Li/Li^+$ , avec des courants de corrosion résiduels équivalents à ceux obtenus avec  $LiPF_6$ . L'explication de ce décalage en potentiel est selon Krause et al. associée à la moindre réactivité à l'électrode des anions encombrés, mais cette explication fait actuellement débat (cf Chapitre 1).<sup>(42,43)</sup>

Dans cette partie de notre chapitre, nous allons présenter quelques nouveaux sels de type sulfonimidure avec des structures qui, à notre connaissance, n'ont pas encore été évaluées

dans les accumulateurs, et les principaux tests physico-chimiques et électrochimiques réalisés sur des électrolytes à base de ces sels.

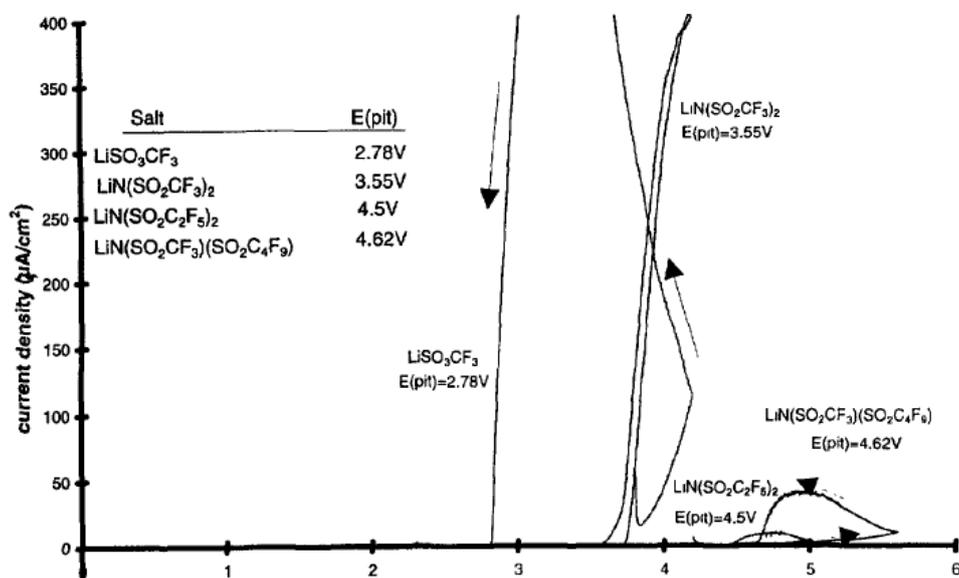


Figure 54: Influence de la structure de l'anion sur le potentiel et le courant de corrosion de différents sulfonimidures dans un mélange EC/DMC (réf. 42)

## 2. Synthèse des molécules et propriétés physico-chimiques

Pour la synthèse des molécules, effectuée en collaboration avec l'entreprise ERAS Labo, nous avons choisi d'utiliser la méthode développée par Fabien Toulgoat au cours de sa thèse<sup>(44)</sup>, et non pas celle de DesMarteau, plus difficile à reproduire à l'échelle laboratoire. En partant d'un perfluoroalkylfluorosulfonate RSO<sub>2</sub>F, la première étape consiste en la réaction de ce composé avec la benzylamine (BnNH<sub>2</sub>) ; l'addition du groupement CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> se fait en utilisant l'anhydride triflique(TfO<sub>2</sub>) à froid et présence d'une base très faiblement nucléophile, la diisopropyléthylamine (iPr)<sub>2</sub>EtN, en tant que piège à proton. Le groupement benzyle est ensuite facilement enlevé par addition d'éthanol. Le sel est obtenu par neutralisation de l'acide correspondant par ajout d'une solution de LiOH.

Les molécules finales seront des sulfonimidures asymétriques, avec un groupement R fixé par le composé de départ choisi. Le rendement des différentes synthèses réalisées est proche de 50%.

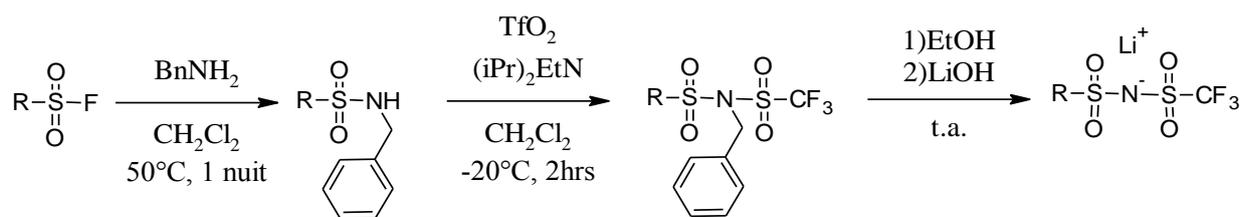


Figure 55: Synthèse des sulfonimides étudiés

composé	structure	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>degr</sub> (°C)	solubilité à 30°C dans un mélange EC/DMC (M)
LiTFSI		232	370	> 2
A		197	350	> 2
B		147	200	> 2
C		153	233	> 2
D		/	175	1 < s < 2

Tableau 13: Propriétés physico-chimiques des sels étudiés

Les propriétés physico-chimiques, en fonction de la nature de l'anion sont consignées dans le tableau 13. Pour la T<sub>degr</sub>, nous avons considéré comme limite une perte de masse de 5% pour des mesures réalisées sous atmosphère inerte.

D'une étude précédente, nous avons à disposition des valeurs concernant les propriétés thermiques du sel CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>N(Li)SO<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>. Ce sel présente des températures de fusion et de dégradation respectivement de 227°C et 360°C, valeurs très proches des températures caractéristiques de LiTFSI, indiquant que l'augmentation de la chaîne fluorée a peu d'effet sur les propriétés thermiques. Le sel A présente, quant à lui, des températures caractéristiques légèrement inférieures, on peut surtout noter une diminution de la T<sub>f</sub> de 30°C, sans doute associée à l'augmentation de la flexibilité de l'anion du fait de la présence de la fonction éther. La présence de cet oxygène a, cependant, un effet négligeable sur la stabilité thermique du sel, 350°C contre 360°C pour CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>N(Li)SO<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>.

L'évolution des propriétés thermiques des sels C et D, dérivés du sel B, est cohérente avec l'attendu : l'oxydation du soufre de la chaîne alkyle augmente la stabilité thermique, tandis que l'incorporation d'un groupement méthoxy l'affaiblit notablement.

Les tests de solubilité ont été réalisés de façon plutôt qualitative, avec l'unique objectif de vérifier la bonne solubilisation des sels dans un mélange classique de solvants. La majorité des sels présente une forte solubilité supérieure à 2 M, seul le sel D présente une solubilité légèrement inférieure, mais qui reste supérieure à 1M.

### 3. Propriétés de transport

La conductivité ionique et la viscosité des électrolytes ont été mesurées selon le protocole défini lors de nos études précédentes. Du fait de la faible quantité de certains sels, nous n'avons pas effectué une étude de l'effet de la concentration. Nous avons comparé les différents sels pour une concentration de 1 M, concentration permettant généralement un bon compromis entre conduction ionique et coût.

Les électrolytes composés de sels de sulfonimide asymétriques présentent des conductivités inférieures aux électrolytes LiTFSI et LiPF<sub>6</sub>. En ce qui concerne les viscosités des différents électrolytes à base de sel de sulfonimides, une légère augmentation de la viscosité de l'électrolyte est observée avec l'augmentation de la taille de l'anion. Le terme de viscosité n'est cependant pas le seul facteur affectant la conductivité, en effet l'électrolyte utilisant LiPF<sub>6</sub> présente une viscosité élevée, mais la très bonne dissociation du sel permet d'obtenir les meilleures conductivités parmi les électrolytes évalués.

Les évolutions de la conductivité et de la viscosité en fonction de la température suivent la loi VTF (Tableau 14). Des résultats très cohérents avec ceux obtenus dans la littérature ont été obtenus (Thèse de Mouad Dahbi de l'Université de Tours). L'électrolyte à base de LiPF<sub>6</sub> présente un facteur pré-exponentiel, qui est lié, entre autres, au nombre d'ions libres en solution, supérieur à celui des autres électrolytes. LiTFSI, en revanche, présente une pseudo-énergie d'activation faible, liée à la plus faible viscosité de l'électrolyte. Enfin, les autres sulfonimides semblent donner lieu à des électrolytes moins intéressants, avec un facteur pré-exponentiel similaire à celui de l'électrolyte à base de LiTFSI mais avec une pseudo-énergie d'activation élevée, liée à une viscosité élevée.

La dissociation, analysée à travers le produit de Walden, des sels de sulfonimides est nettement inférieure à celle de LiPF<sub>6</sub>. La dissociation des 4 sels étudiés est équivalente et légèrement inférieure à la dissociation de LiTFSI. Les moindres conductivités obtenues avec les sels de sulfonimides dissymétriques sont donc associées à deux facteurs i.e. une moindre mobilité et une faible concentration en porteurs de charge.

Certaines données de la littérature<sup>(25)</sup> indiquent que LiTFSI est, pour le moins, aussi bien dissocié que LiPF<sub>6</sub>. Cependant, outre les travaux de Mouad Dahbi, d'autres travaux reportent

des mesures de conductivité et/ou de viscosité<sup>(45)</sup> dans des mélanges EC/DMC similaires (pour LiTFSI et LiPF<sub>6</sub>) aux données reportées dans notre étude. La confrontation de nos données avec celles de la réf.34, que nous avons reprises et traitées pour pouvoir les comparer, fait l'objet de la figure 57, les deux études sont en parfait accord et vont dans le sens d'un accroissement de l'ionicté en passant de LiTFSI à LiPF<sub>6</sub>.

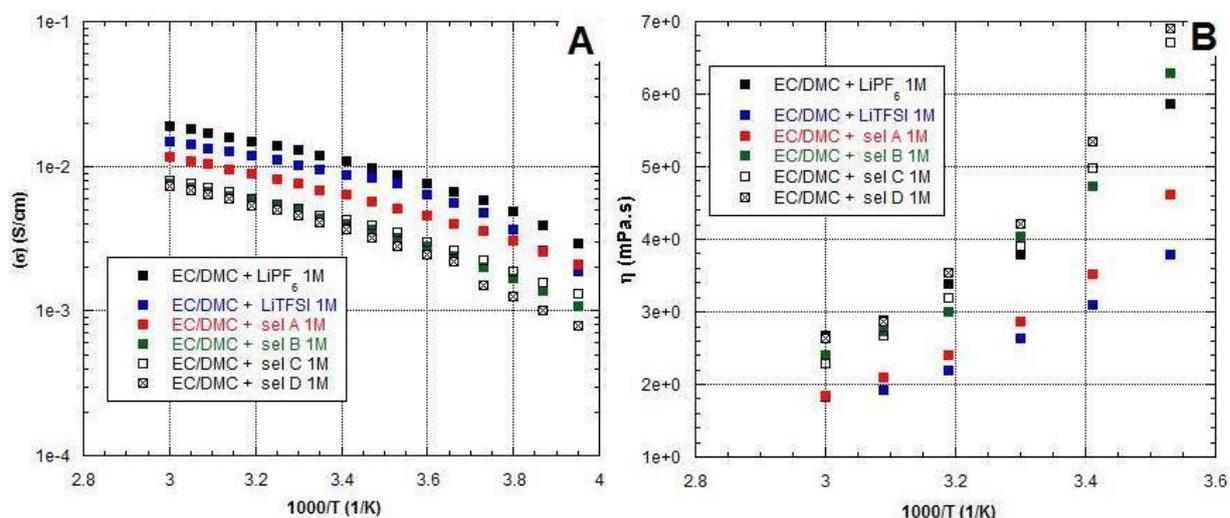


Figure 56: Conductivité (A) et viscosité (B) des électrolytes à base des sels de sulfonimidures étudiés

electrolyte	$\sigma_0$ (mS/cm)	$E_{act,\sigma}$ (J/mol*K)	$T_0$ (K)	$R^2$
EC/DMC 1:1 + LiTFSI 1M	42,59 ± 1,08	1050 ± 80	219,08 ± 3,04	0,997
EC/DMC 1:1 + LiPF <sub>6</sub> 1M	90,96 ± 1,07	1800 ± 120	193,36 ± 2,68	0,998
EC/DMC 1:1 + sel A 1M	52,98 ± 2,10	2050 ± 180	180,68 ± 3,75	0,998
EC/DMC 1:1 + sel B 1M	48,90 ± 2,12	2430 ± 100	176,25 ± 2,26	0,998
EC/DMC 1:1 + sel C 1M	57,39 ± 1,10	2760 ± 230	165,51 ± 4,76	0,998
EC/DMC 1:1 + sel D 1M	47,46 ± 1,20	2370 ± 280	186,87 ± 6,04	0,996
electrolyte	$\eta_0$ (mPa*s)	$E_{act,\eta}$ (J/mol*K)	$T_0$ (K)	$R^2$
EC/DMC 1:1 + LiTFSI 1M	0,57 ± 0,11	1250 ± 100	210,12 ± 2,50	0,978
EC/DMC 1:1 + LiPF <sub>6</sub> 1M	0,80 ± 0,12	1930 ± 120	180,20 ± 5,21	0,985
EC/DMC 1:1 + sel A 1M	0,34 ± 0,09	2200 ± 80	190,98 ± 17,72	0,998
EC/DMC 1:1 + sel B 1M	0,31 ± 0,09	2610 ± 300	178,69 ± 8,81	0,981
EC/DMC 1:1 + sel C 1M	0,29 ± 0,01	2530 ± 100	186,06 ± 2,41	0,999
EC/DMC 1:1 + sel D 1M	0,38 ± 0,06	2400 ± 140	185,24 ± 12,97	0,997

Tableau 14: Paramètres VTF pour les électrolytes à base des sulfonimidures étudiés

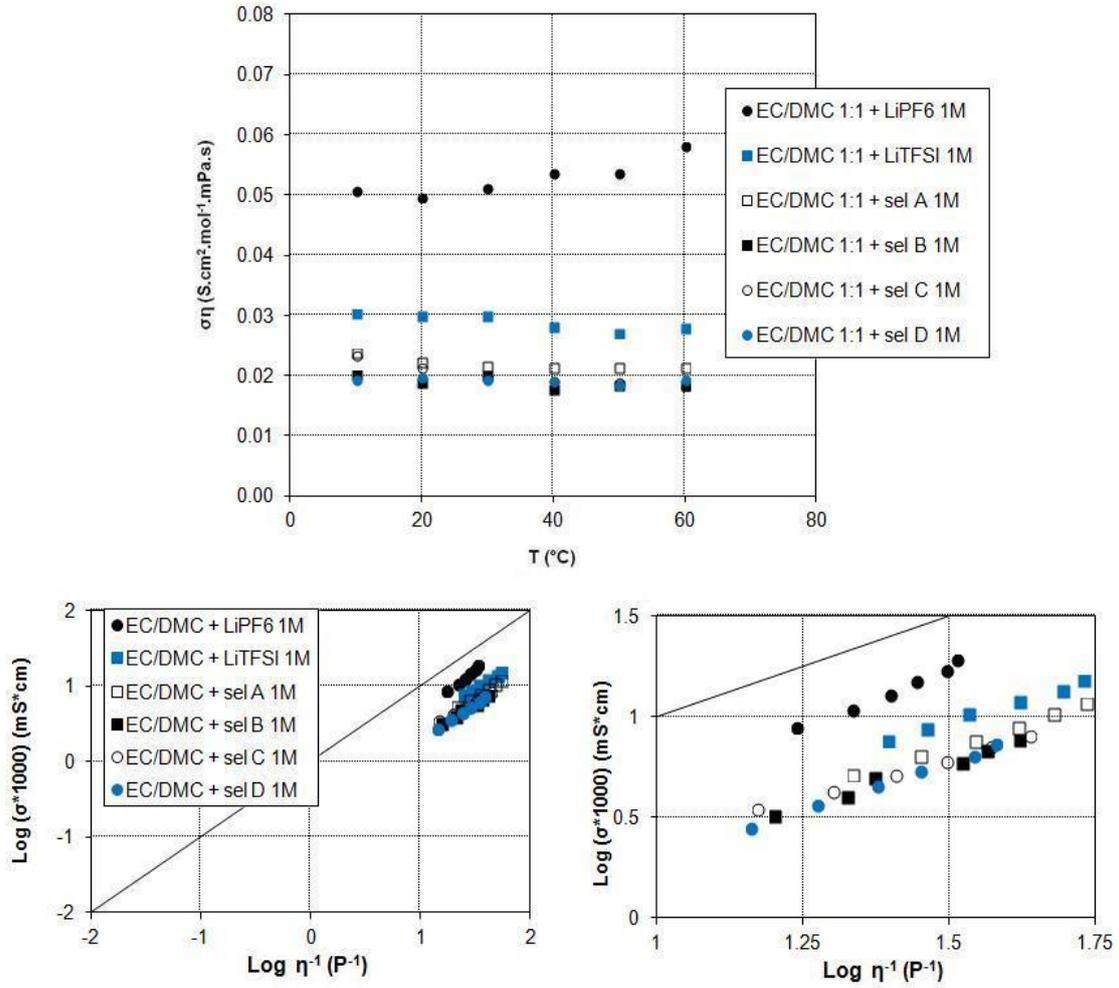


Figure 57:Produit de Walden (haut) et diagramme de Walden (bas) pour les électrolytes à base des sels de sulfonimides étudiés. La figure en bas à droite est un grossissement de celle de droite

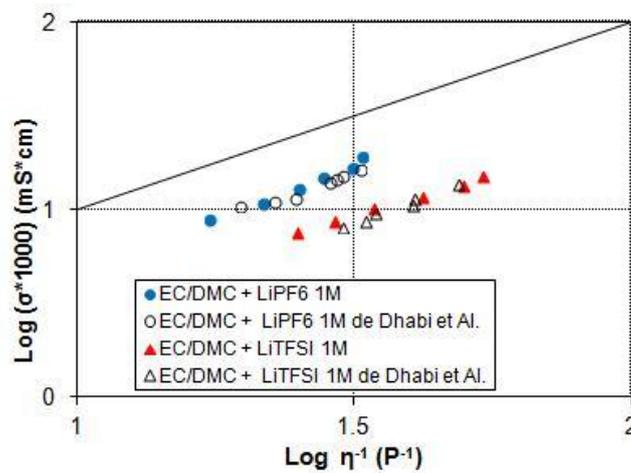


Figure 58: Diagramme de Walden comparant les résultats de cette thèse avec ceux de Mouad Dahbi et al. (réf.34)

#### 4. Propriétés électrochimiques

Les propriétés électrochimiques requises pour les sels, compte-tenu de l'application, sont une stabilité anodique élevée et une passivation de l'aluminium dans une large plage de potentiel.

Nous nous sommes trouvés confrontés au problème de la pureté des sels, surtout pour le sel A. Malgré le fait que l'étude RMN indiquée une pureté supérieure à 99%, la courbe de voltamétrie cyclique (figure 58) indique la présence d'impuretés s'oxydant vers 4 V vs Li/Li<sup>+</sup>. La purification du sel a été réalisée par recristallisation dans l'anisole sous atmosphère inerte. Le sel purifié présente une bonne stabilité électrochimique avec un début d'oxydation de l'électrolyte vers 5V vs Li/Li<sup>+</sup>, stabilité identique à celle obtenue avec l'électrolyte EC/DMC LiTFSI (Figure 59).

Les réponses électrochimiques des autres sels semblent également indiquer la présence d'impuretés, mais la faible quantité de ces sels ne nous a pas permis de les purifier. Les sels B et D présentent une moins bonne stabilité en oxydation, avec un début d'oxydation vers 5 V et 4,5 V vs Li/Li<sup>+</sup> respectivement, sans doute associée à l'oxydation de la fonction sulfanyl. De plus le sel D présente une fonction méthoxy peu stable en oxydation (Figure 59).

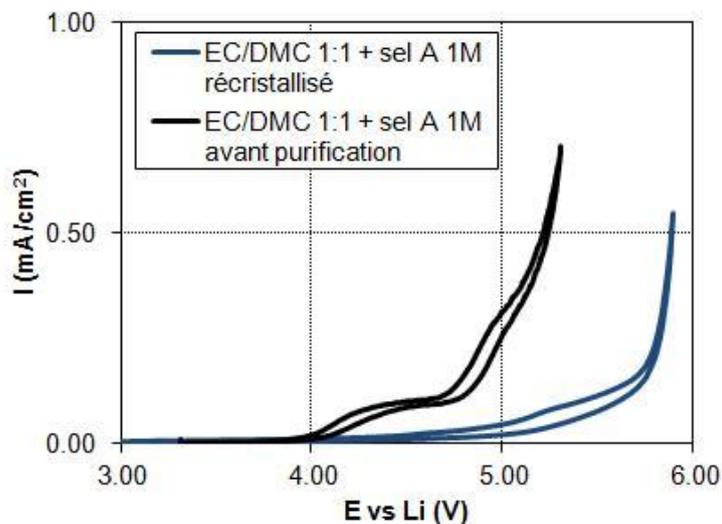


Figure 59: Effet de la recristallisation du sel A dans l'anisole sur la fenêtre de stabilité du sel

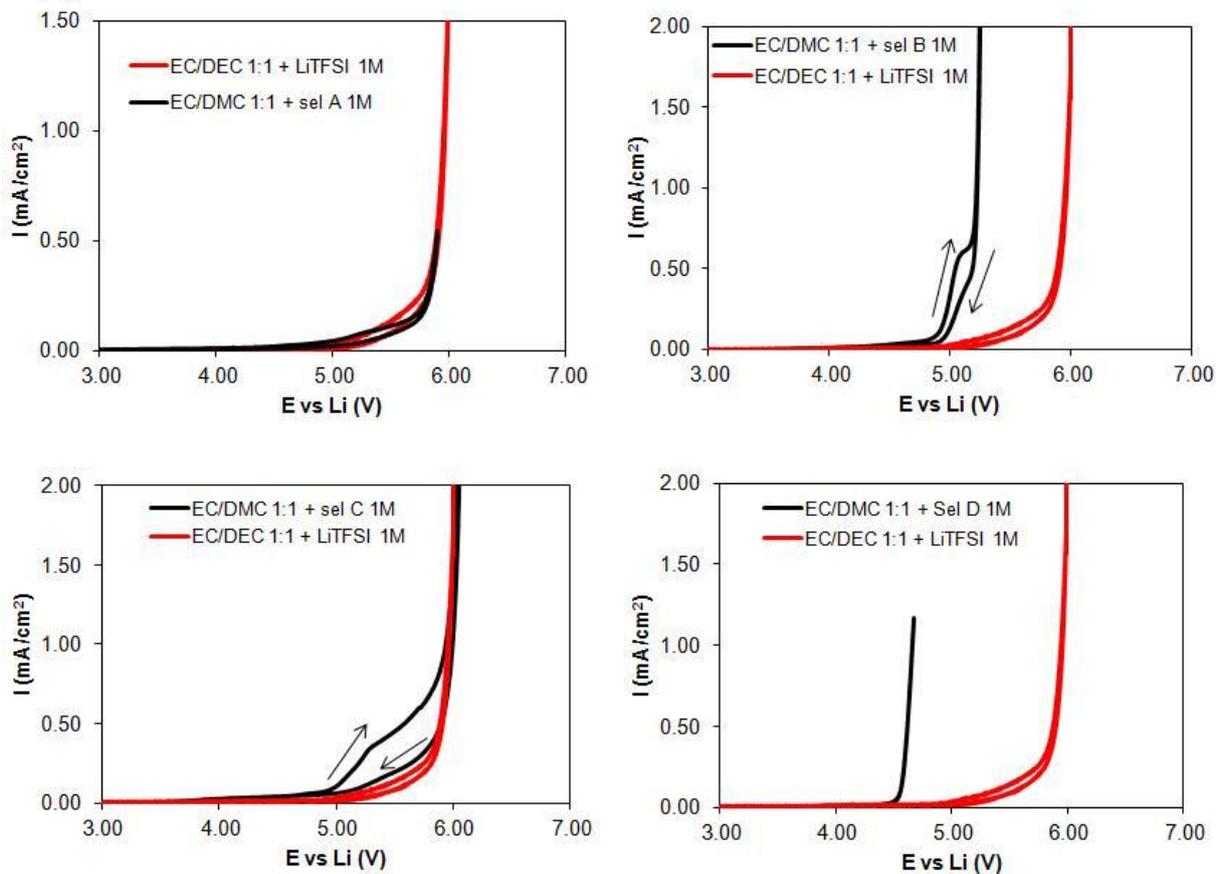


Figure 60: Stabilité anodique pour les électrolytes à base de sels de sulfonimidures étudiés

Nous avons enfin étudié le comportement des électrolytes à base des différents sels vis-à-vis de l'oxydation de l'aluminium, avec le protocole utilisé pour l'étude des mélanges de solvants. La plage de potentiel choisie pour l'étude a été modulée en fonction de la stabilité du sel, car nous voulions éviter une trop forte oxydation de l'électrolyte pouvant induire une modification notable du comportement des collecteurs (figures 60 et 61). L'électrolyte en présence du sel A induit une forte corrosion de l'aluminium, corrosion plus importante que celle obtenue en présence de LiTFSI et de  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{Li})\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9$  d'après Krause<sup>(42)</sup>. Les électrolytes contenant le sel B induisent une corrosion du collecteur en aluminium même si celle-ci est moins rapide, qu'en présence du sel A. Les électrolytes contenant les sels C et D, permettent une passivation de l'aluminium, toutefois non instantanée en présence du sel C. La faible corrosion de l'aluminium dans l'électrolyte EC/DMC 1 M sel D est à moduler, car le potentiel a été limité à 4,35V vs Li/Li<sup>+</sup>, du fait de la faible stabilité du sel.

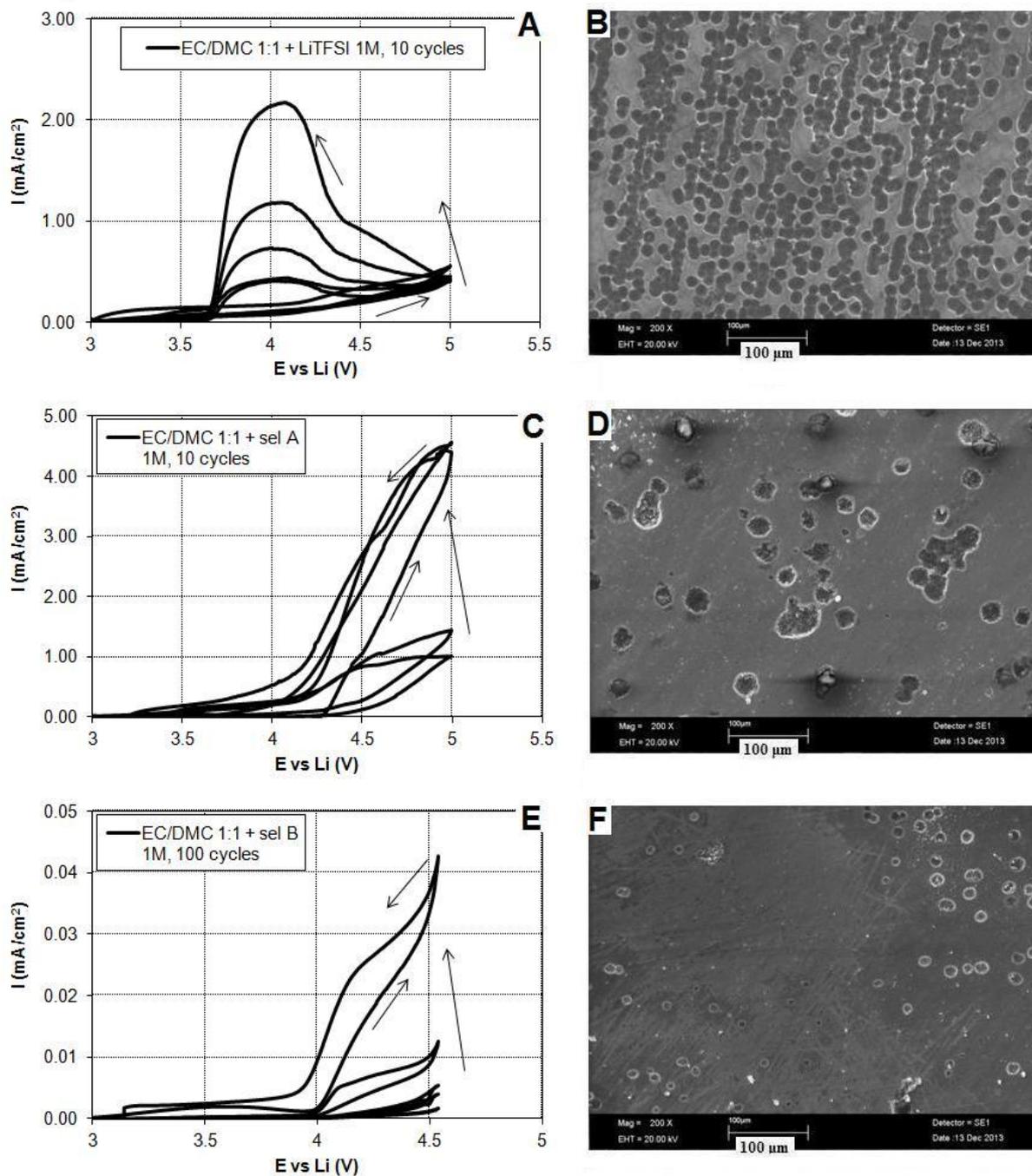


Figure 61: Voltammogrammes (gauche) et images MEB (droite) d'électrodes d'aluminium anodisées dans des électrolytes de type EC/DMC 1:1 + LiTFSI 1M (A,B) sel A 1M (C,D) sel B 1M (E,F)

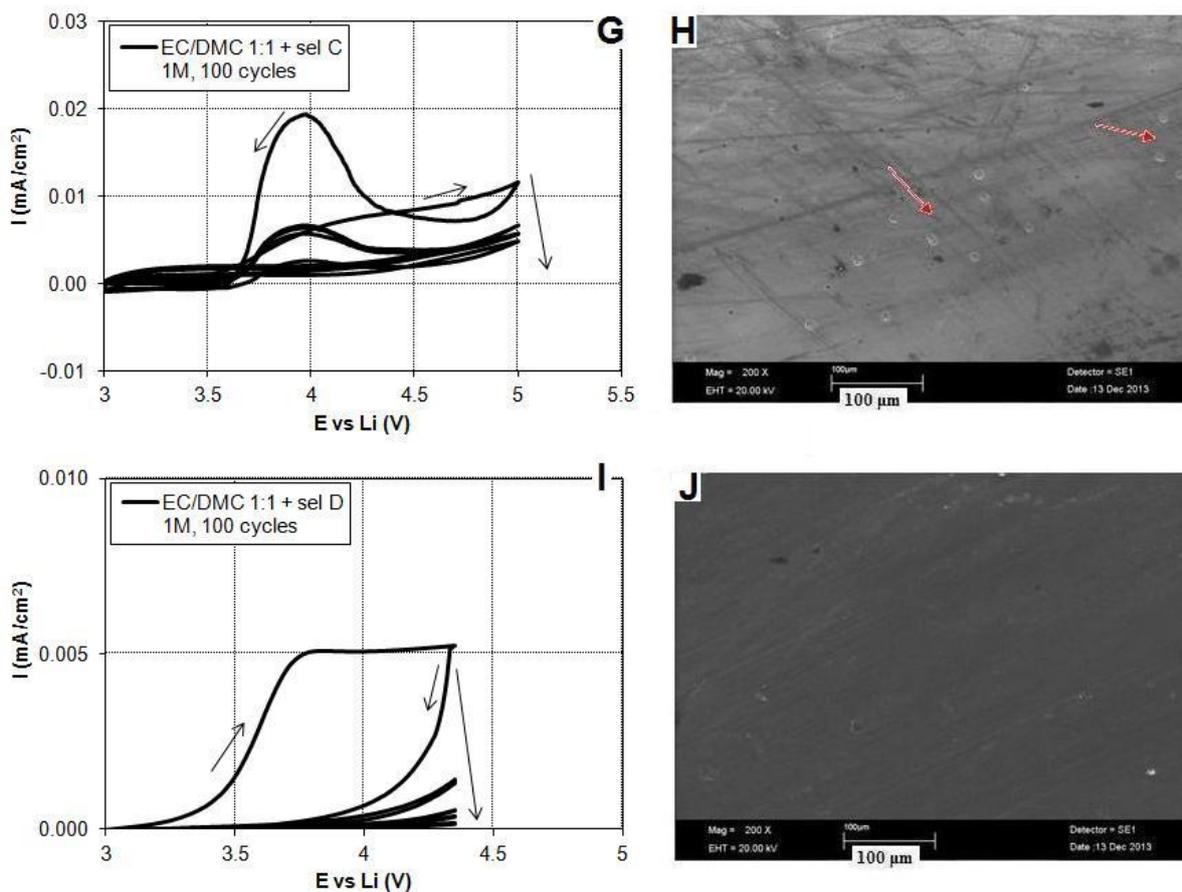
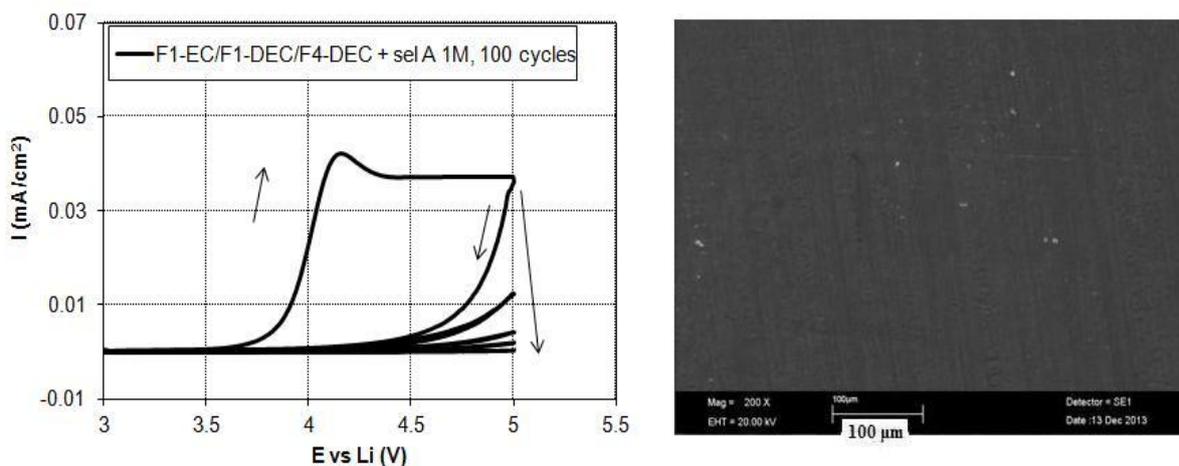


Figure 62: Voltammogrammes (gauche) et images MEB (droite) d'électrodes d'aluminium anodisées dans des électrolytes de type EC/DMC 1:1 + sel C 1M (G,H), sel D 1M (I,J)

## 5. Utilisation des nouveaux sels avec des solvants fluorés

Un des atouts pour les formulations fluorées que nous avons développées dans la partie 1 de ce chapitre serait la possibilité de supprimer la dissolution anodique des collecteurs avec d'autres types d'anions. Cela pourrait être important en vue d'une application aux technologies telles que Na-ion, où l'anion  $\text{PF}_6^-$  induit une mineure solubilité du sel et pose des problèmes de réactivité.<sup>(46)</sup> Par manque de temps, nous n'avons testé qu'une formulation avec un mélange de solvants fluorés et le sel A, celui-ci étant plus corrosif que LiTFSI. Le résultat (figure 62) est très prometteur, en effet l'utilisation de solvants fluorés permet de supprimer la corrosion de l'aluminium en présence d'un autre sel de sulfonimide que LiTFSI. Des études complémentaires sont bien sûr nécessaires pour pouvoir généraliser cette étude, sur l'efficacité des solvants fluorés à limiter la corrosion de l'aluminium.



**Figure 63: Voltammogrammes (gauche) et image MEB (droite) d'une électrode d'aluminium anodisée dans un électrolyte F1-EC/F1-DEC/F4-DEC 3:0,5:0,5 mol + sel A 1M**

## 6. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la caractérisation physico-chimique et électrochimique de différents électrolytes fluorés. Les solvants synthétisés présentent des pouvoirs de solvation moindre vis-à-vis du cation lithium du fait de la diminution du caractère donneur des oxygènes solvantant  $\text{Li}^+$ ; de plus, l'incorporation d'un groupement fluor augmente sensiblement la viscosité. Ces deux paramètres expliquent la diminution des propriétés de conduction obtenues. Les carbamates, encore très peu envisagés comme solvant d'électrolyte présentent des propriétés intéressantes, en termes de stabilité électrochimique, et de sécurité avec un point éclair supérieur à 60°C pour le F-C1. Cependant les conductivités des électrolytes à base de carbamates purs restent insuffisantes mais elles pourraient notablement être augmentées par addition d'EC par exemple.

Une des propriétés importantes des solvants fluorés est qu'ils permettent la passivation du collecteur de courant en aluminium, et ce même en mélange avec des solvants non fluorés. Une optimisation doit être menée afin d'associer conductivité maximale et protection du collecteur de courant dans des électrolytes exempts de  $\text{LiPF}_6$ .

Parmi les sels testés, aucun candidat ne semble être capable de remplacer  $\text{LiTFSI}$ , mais cette étude nous a permis d'obtenir des données intéressantes, qui mettent en évidence le rôle important de la présence de solvants fluorés dans la formulation des électrolytes pour permettre l'utilisation de l'aluminium comme collecteur de courant.

## Référence bibliographiques:

- (1) Kobayashi M., Inoguchi T., Iida T., Tanioka T., Kumase H., Fukai Y., *Journal of Fluorine Chemistry*, 120 (2003), 105
- (2) Sasaki Y., Takehara M., Watanabe S., Nanbu N., Ue M., *Journal of Fluorine Chemistry*, 125 (2004), 1205
- (3) Ishii H., Yamada N., Guchigami T., *Tetrahedron*, 57 (2001), 9067
- (4) Hasegawa M., Ishii H., Cao Y., Fuchigami T., *Journal of The electrochemical Society*, 153 (2006), D162
- (5) Yokoyama K., Hiwara A., Fujita S., Omaru A., *brevet EP 0599534A1*, 1994
- (6) Yokoyama K., Sasano T. Hiwara A., *brevet US 6010806*, 2000
- (7) Bomkamp M., Olschimke J., *brevet WO 2011/006822 A1*, 2011
- (8) Arai J., *Journal of Power Sources*, 119-121 (2003), 388
- (9) Naji A., Ghambaja J., Willmann P., Billaud D., *Electrochimica Acta*, 45 (2000), 1893
- (10) Möller K.C., Hodal T., Happel W.K., Winter M. J.O. Besenhard, *Journal of Power Sources*, 97-98 (2001), 595
- (11) Jeong S.K., Inaba M., Mogi R., Iriyama Y., Abe T., Ogumi Z., *Langmuir*, 17 (2001), 8281
- (11a) McMillan R., Slegel H., Shu Z.X., Wang W. *Journal of Power Sources*, 81-82 (1999), 20
- (12) Hu L., Zhang Z., Amine K., *Electrochemistry Communications*, 35 (2013), 76
- (13) Kawamura T., Tanaka T., Egashira M., Watanabe I., Okada S., Yamaki J.I., *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8 (2005), A459
- (14) Payne R., Theodorou I.E., *Journal of Physical chemistry*, 76 (1972), 2892
- (15) Rivas M.A., Pereira S.M., Iglesias T.P., *Journal of Chemical thermodynamics*, 34 (2002), 1897
- (15a) Payne R., Theodorou I.E., *Journal of Physical Chemistry*, 76 (1972), 2892
- (15b) Xing L., Li W., Wang C., Gu F., Xu M., Tan C., Yi J., *Journal of Physical Chemistry B*, 113 (2009), 16596
- (16) Appel W., Pasenok S., *brevet US 6159640 A*, 2000
- (17) MLP Le, Thèse INP, Grenoble 2010
- (18) Bennett A.J., Percy J.M., Rock M.H., *Synlett*, 6 (1992), 483
- (19) Stare M., Laniewski K., Westermark A., Sjögren M., Tian W., *Organic process Research & Development*, 13 (2009), 857
- (20) Jackson M.D., Sears P.G., *Journal of Chemical and Engineering Data*, 24 (1979), 85
- (21) Choquette Y., Brisard G., Parent M., Brouillette D., Perron G., Desnoyers J., Armand M., Gravel D., Slougui N., *Journal of The Electrochemical Society*, 145 (1998), 3500
- (22) Zhu M., Fujita K.I., Yamaguchi R., *Organic Letters*, 12 (2010), 1336
- (23) Raju B., Kogan T., *Tetrahedron Letters*, 38 (1997), 3373
- (24) Eshetu G.G., Grugeon S., Laruelle S., Boyanov S., Lecocq A., Bertrand J.P., Marlair G., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (2013), 9145
- (25) Xu K., *Chemical Reviews*, 104 (2004), 4303
- (26) Dupré N., Cuisinier M., Guyomard D., Ravdel B., Abraham K.M., Gitzendanner R., DiCarlo J., Lucht B., Campion C., *Journal of Power Sources*, 119-121 (2003), 805
- (27) Wang Z., Huang B., Xue R., Chen L., Huang X., *Journal of the Electrochemical Society*, 145 (1998), 3346
- (28) Hyodo S., Okabayashi K., *Electrochimica Acta*, 34 (1989), 1551
- (29) Saunier J., *Thèse INP*, Grenoble, 2001
- (30) Doucey L., Revault M., Lautié A., Chaussé A., Messina R., *Electrochimica Acta*, 44 (1999), 2371
- (31) Bogle X., Vazquez R., Greenbaum S., von Wald Cresce A., Xu K., *Journal of Physical Chemistry-Letters*, 4 (2013), 1664
- (32) Morita M., Asai Y., Yoshimoto N., Ishikawa M., *Journal of The Chemical Society-Faraday Transactions*, 94 (1998), 3451
- (33) Djian D., Alloin F., Martinet S., Lignier H., Sanchez J.Y., *Journal of Power Sources*, 172 (2007), 416
- (34) Dahbi M., Ghamouss F., Tran-Van F., Lemordant D., Anouti M., *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 9743-9750.
- (34a) Lee S.Y., Ueno K., Angell C.A., *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012), 23915
- (35) Achiha T., Nakajima T., Ohzawa Y., Koh M., Yamauchi A., Kagawa M., Aoyama H., *Journal of The Electrochemical Society*, 156 (2009), A483
- (36) Garcia B., Armand M., *Journal of Power Sources*, 132 (2004), 206
- (36a) Shono T., et al., *Journal of The American Chemical Society*, 97 (1975), 4264
- (37) Krause L.J., Lamanna W., Summerfield J., Engle M., Korba G., Loch R., Atanasoski R., *Journal of Power Sources*, 68 (1997), 320
- (38) Geoffroy I., *Thèse Université François Rabelais*, Tours, 1999
- (39) Perricone E., *Thèse INP*, Grenoble, 2011
- (39a) Grundberg L., Nissan A.H., *Nature*, 164 (1949), 799
- (40) Foropoulos J.J., Desmarteau D.D., *Inorganic Chemistry*, 23 (1984), 3720
- (41) Zhang J., DesMarteau D.D., *Journal of Fluorine Chemistry*, 111 (2001), 253

- (42) Krause L.J., Lamanna W., Summerfield J., Engle M., Korba G., Loch R., Atanasoski R., *Journal of Power Sources*, 68 (1997), 320
- (43) Myung S.T., Hitoshi Y., Sun Y.K., *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011), 9891
- (44) Toulgoat F., Langlois B.R., Mèdebielle M., Sanchez J.Y., *Journal of Organic Chemistry*, 73 (2008), 5613
- (45) Dougassa Y.R., Jacquemin J., El ouatani L., Tessier C., Anouti M., *Journal of Physical Chemistry B*, manuscrit accepté
- (46) Ponrouch A., Marchante E., Courty M., Tarascon J.M., Palacín M.R., *Energy & Environmental Science*, 5 (2012), 8572

## **Chapitre 3 : Elaboration de membranes denses ou poreuses de PVDF et leurs modifications chimiques**

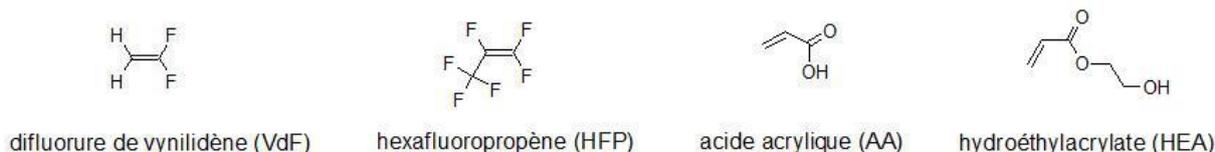
### **1. Introduction**

Les polymères à squelette partiellement ou entièrement fluoré présentent un fort intérêt pour de nombreuses applications du fait de leurs stabilités thermique, chimique et électrochimique. Particulièrement, les membranes poreuses de poly(fluorure de vinylidène), ou PVDF, sont couramment utilisées pour la filtration, et leur potentiel pour des applications électrochimiques a été évalué.<sup>(1-7)</sup> Dans le cadre de différents projets de recherche, plusieurs études physico-chimiques sur la mise en forme de membranes macroporeuses et leurs performances dans des accumulateurs au lithium ou des supercondensateurs ont été menés dans de nombreux laboratoires de recherche et en particulier au LEPMI.<sup>(5-7)</sup>

Dans le cadre du projet AMELIE, différents grades de polymères et copolymères fluorés ont été mis à notre disposition par Solvay Solexis, dans le but d'en étudier leur mise en forme et leurs propriétés. Certains des copolymères, à notre disposition, présentant des fonctions latérales réactives, la réticulation de ces membranes, au travers d'une étape intermédiaire de modification chimique, a également été considérée.

### **2. Présentation des grades de polymère utilisés**

Le principal co-monomère du fluorure de vinylidène, VdF, est l'hexafluoropropylène, HFP, qui permet d'abaisser considérablement la cristallinité des polymères obtenus et donc augmenter leur gonflement dans les solvants et électrolytes. Pour une amélioration de l'adhésion, deux autres co-monomères ont été incorporés, l'acide acrylique et l'hydroxyéthylacrylate (HEA). Leur insertion dans la chaîne polymère, au cours de la synthèse par voie radicalaire, permet d'obtenir des chaînes latérales polaires permettant de modifier les propriétés de surface des dits polymères. L'utilisation de ces quatre monomères a permis d'élaborer différentes compositions de copolymère. Certains de ces polymères ont été conçus pour être utilisés comme liants d'électrode afin d'améliorer les propriétés d'adhésion des électrodes comparativement aux électrodes à liant P(VDF-co-HFP). Nous avons, dans notre travail, évalué leurs performances en tant que membrane d'électrolyte ; et les avons comparé aux membranes obtenues avec des polymères commerciaux, notamment le Solef ® 6020, homopolymère de PVDF, et deux grades de copolymères P(VDF-co-HFP).



**Figure 64: Structure des monomères utilisés pour la production des (co)polymères étudiés**

grade de polymères	% mol VdF	% mol HFP	% mol AA	% mol HEA	M <sub>w</sub> (g/mol)
Solef ® 6020	100	/	/		650 000
11A821TA001 (AC1)	99,3	/	0,7	/	1 000 000
11A821TA002 (AC2)	97	2,5	0,5	/	≈ 100 000
11A821TA003 (AC3)	98,5	0,5	1	/	≈ 100 000
11A821TA004 (AC4)	96,5	2,5	1	/	≈ 100 000
11A21TA002 (ALC2)	99	/	/	1	≈ 100 000
11A21TA003 (ALC3)	96,5	2,5	/	1	≈ 100 000
Solef ® 21216	88	12	/	/	450 000
Solef ® 21508	85	15	/	/	450 000

**Tableau 15: Composition et masse molaire en poids des (co)polymères utilisés**

### 3. Étude des polymères et mise en forme des membranes

L'objectif principal de notre étude était d'obtenir des membranes poreuses avec un compromis optimal entre les propriétés mécaniques, classiquement le point faible de ces membranes, et les propriétés électrochimiques, qui en constituent le point fort.

Les polymères ont d'abord été étudiés sous forme de membranes denses, pour pouvoir en étudier les propriétés physico-chimiques et définir les grades les plus intéressants.

Puis, une étude préliminaire sur trois procédés a été réalisée, en fabriquant des membranes poreuses de forte épaisseur, ce qui nous a amené à l'une étude de membranes poreuses d'épaisseur optimisée, réalisées à partir des grades retenus.

#### 3.1. Membranes polymères denses

##### 3.1.1. Mise en forme et propriétés thermo-mécaniques

Les membranes denses des grades AC2, AC3, AC4, ALC2, ALC3 et Solef® 21508 ont été réalisées par extrusion à 170°C, avec une mini extrudeuse bi-vis, sur un volume de 15 cm<sup>3</sup> de produit. Les membranes de Solef® 6020, AC1 et Solef® 21216, quant à elles, ont dû être mises en forme par coulée-évaporation ou pressage à chaud (pour les tests de prise de solvant), du fait de masses molaires trop élevées, induisant une viscosité incompatible avec le processus d'extrusion.

Avant la mise en forme, nous avons caractérisé la stabilité thermique des différentes membranes par analyse thermogravimétrique (ATG), sur la plage 20-500 °C, à une vitesse de 20 °C/min, sous atmosphère inerte. Les limites de stabilité, consignées dans le tableau 16, correspondent à 5% de perte de masse. La décomposition, qui débute vers 380°C mais s'intensifie après 400°C, est associée dans la littérature<sup>(34)</sup> à la déhydrofluoration de la chaîne principale avec dégagement d'HF gazeux. La température de dégradation des copolymères est en fait légèrement inférieure à celle de l'homopolymère, mais on peut globalement conclure que l'addition d'AA et HEA n'a pas d'effet significatif sur la température de dégradation du copolymère, la diminution de la stabilité thermique étant plutôt liée à la présence de co-monomère et peu à sa nature chimique.

Nous avons aussi vérifié, à travers des tests de redissolution dans le DMF, qu'aucune réticulation n'a lieu durant le procédé d'extrusion.

Grade de polymère	T <sub>degr</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	χ <sub>c</sub> (%)
Solef ® 6020	463	169	46	44
AC1	449	165	40	38
AC2	446	153	30	29
AC3	445	163	42	41
AC4	449	154	31	29
ALC2	459	168	41	40
ALC3	456	154	31	30
Solef® 21216	441	140	24	23

**Tableau 16 : Température de dégradation des poudres des grades de PVDF utilisés, et température de fusion et cristallinité des membranes denses obtenues**

Comme pour la température de dégradation, la présence des co-monomères AA et HEA n'affecte que très légèrement la cristallinité et la température de fusion des membranes, en accord avec la faible proportion de ces motifs. L'effet le plus notable est l'incorporation du motif HFP présent, pour certaines membranes en proportion notable. En résumé, la proportion de co-monomère, peu importe sa nature, fixe la température de fusion et le taux de cristallinité des membranes.

Les propriétés mécaniques des membranes denses ont été évaluées, aux petites déformations, par analyse mécanique dynamique (DMA), entre -100°C et 200°C, à une vitesse de 2°C/min et une fréquence de 1 Hz. Des tests aux grandes déformations (essai de traction), à 25°C et avec une vitesse d'étirage de 0,01 mm/s ont également été réalisés.

Les modules de conservation, E', et d'Young, E, sont consignés dans le tableau 17. Le module de conservation E' évolue de manière cohérente avec la proportion de co-

monomères, et, comme pour les températures caractéristiques, peu importe la nature du comonomère. L'évolution du module d'Young avec la nature du copolymère est en adéquation avec l'évolution du module de conservation (mesures associées toutes les deux aux propriétés élastiques du polymère). Un récapitulatif des valeurs obtenues, moyennées sur 3 essais et 2 membranes, est consigné dans le tableau 3.

grade de polymère	T <sub>g</sub> (°C)	E à 25°C (MPa)	E' à 25°C (MPa)
Solef ® 6020	-36	830	910
AC1	-33	n.d.	780
AC2	-32	n.d.	700
AC3	-34	n.d.	760
AC4	-32	n.d.	720
ALC2	-35	n.d.	830
ALC3	-33	600	680
Solef® 21216	-29	420	640

**Tableau 17: Module d'Young (E) déterminé lors des mesures aux grandes déformations et module de conservation (E') pour les différentes membranes denses**

### 3.1.2. Interaction polymère/solvant et conductivité ionique

La conductivité des membranes denses étant directement associée à la quantité d'électrolyte gonflant la membrane, nous avons évalué l'interaction des différents grades de PVDF vis-à-vis des solvants carbonates. Ces interactions doivent être relativement élevées pour permettre un gonflement suffisant de la membrane, pour assurer la conduction ionique, sans pourtant mener à un gonflement excessif induisant une perte des propriétés mécaniques de la membrane voire une dissolution de celle-ci. Cela est très important pour l'utilisation de membranes poreuses, dont la tenue mécanique est plus faible et peut être notablement affectée par le gonflement.

Dans son étude<sup>(5,26)</sup> sur les interactions PVDF-carbonates non fluorés, Johanna Saunier a montré des différences nettes de comportement, vis-à-vis d'un homopolymère de PVDF, du DMC et du DEC. Le DMC interagit fortement avec le PVDF au point de le solubiliser à 80°C, alors que le DEC présente une faible capacité à gonfler le PVDF.

L'étude des interactions polymère/solvant se base sur la thermodynamique des mélanges, que nous allons reporter ici, et qui sera également importante pour les procédés d'élaboration des membranes poreuses.

Lors de la dissolution d'un polymère dans un solvant, l'énergie libre de mélange est égale à  $\Delta H_M - T\Delta S_M$ . L'enthalpie et l'entropie de mélange sont données, selon la théorie de Flory-Huggins<sup>(13,14)</sup>, par les équations 3.1 et 3.2 :

$$\Delta S_M = -R(n_s \ln \varphi_s + n_p \ln \varphi_p) \quad (3.1)$$

$$\Delta H_M = RTn_s\varphi_p\chi_{sp} \quad (3.2)$$

où  $n$  est le nombre de moles,  $\varphi$  est la fraction volumique, les indices  $s$  et  $p$  indiquent le polymère et le solvant, et  $\chi_{sp}$  est appelé le paramètre d'interaction.

En combinant 3.1 et 3.2, nous obtenons l'équation suivante :

$$\frac{\Delta G_M}{RT} = n_s \ln \varphi_s + n_p \ln \varphi_p + n_s\varphi_p\chi_{sp} \quad (3.3)$$

Si on dérive l'équation 3.3 par rapport à  $n_s$ , on peut visualiser la dépendance du potentiel chimique du solvant en fonction de la fraction de polymère à un  $\chi_{sp}$  donné. Pour des  $\chi_{sp}$  faibles, le potentiel sera toujours décroissant, favorisant ainsi le mélange. Pour un paramètre d'interaction critique  $\chi_{cr}$ , le phénomène de démixtion se produira. Un  $\chi_{cr}$  de 0,525 a été estimé pour le grade Solef® 6020 par Damien Djian dans sa thèse.<sup>(6)</sup>

Le paramètre d'interaction est donc essentiel dans la compréhension des interactions solvant /polymère. Hildebrand et Scott, proposèrent une équation<sup>(15)</sup> basée sur des observations empiriques :

$$\Delta H_M = V_M\varphi_s\varphi_p(\delta_s - \delta_p)^2 \quad (3.4)$$

où  $V_M$  est donné par la combinaison  $n_sV_{M,s} + n_pV_{M,p}$  des volumes molaires partiels du solvant et du polymère, et  $\delta_s$  et  $\delta_p$  étant les paramètres de solubilité, qui, contrairement à  $\chi_{sp}$ , peuvent être définis de façon expérimentale.

Il s'agit, d'après Hildebrand, de la racine carré de la densité d'énergie de cohésion :

$$\delta_i = \left( \frac{\Delta E_{vap,i}}{V_{M,i}} \right)^{1/2} \quad (3.5)$$

où  $\Delta E_{vap,i}$  est l'énergie de vaporisation qui caractérise l'interaction entre molécules de la même espèce. À l'aide des équations 3.2, 3.3 et 3.4, le paramètre d'interaction peut être calculé selon l'équation 3.6 :

$$\chi_{sp} = \frac{V_{M,s}}{RT}(\delta_s - \delta_p)^2 \quad (3.6)$$

Cela implique qu'un bon solvant pour un polymère ( $\chi_{sp}$  petit) présentera un paramètre de solubilité proche de celui du solvant, induisant une dissolution presque athermique.

Hansen<sup>(16)</sup> proposa, suite aux études d'Hildebrand et de Scott, de considérer le paramètre de solubilité comme composé de trois éléments pour tenir compte des différentes forces d'interaction entre les molécules :

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (3.7)$$

où les trois paramètres rendent compte respectivement des forces de dispersion de London  $\delta_d$ , des interactions dipôle-dipôle,  $\delta_p$ , et des liaisons hydrogène,  $\delta_h$ .

Hansen s'aperçut ainsi, dans ses études sur la solubilité, qu'une visualisation tridimensionnelle permettait d'obtenir les meilleures corrélations. Il proposa donc de considérer, autour des valeurs de  $\bar{\delta}$  pour le polymère, une sphère de rayon :

$$R_{sp} = \left[ a(\bar{\delta}_{d,s} - \bar{\delta}_{d,p})^2 + b(\bar{\delta}_{p,s} - \bar{\delta}_{p,p})^2 + c(\bar{\delta}_{h,s} - \bar{\delta}_{h,p})^2 \right]^{1/2} \quad (3.8)$$

En utilisant la suggestion de Prausnitz<sup>(17)</sup>, couramment acceptée, de séparer de l'expression de  $\chi_{sp}$  la partie entropique, égale pour le PVdF, à 0,34 l'équation 3.8 devient :

$$\chi_{sp} = 0,34 + \frac{V_{M,s}}{RT} \left[ a(\bar{\delta}_{d,s} - \bar{\delta}_{d,p})^2 + b(\bar{\delta}_{p,s} - \bar{\delta}_{p,p})^2 + c(\bar{\delta}_{h,s} - \bar{\delta}_{h,p})^2 \right]^{1/2} \quad (3.9)$$

D'après les investigations de Zellers<sup>(18)</sup> sur des solvants de type cétone ou carbonate, et les bonnes corrélations obtenues par Saunier dans sa thèse par utilisation de ces coefficients, les coefficients a,b,c, seront pris égaux à 1, 0,15 et 0,15.

Les paramètres de solubilité les plus couramment acceptés pour le PVDF, que nous utiliserons ici, sont ceux de Bottino et al., obtenus par des mesures de gonflement.<sup>(19)</sup>

Peu de valeurs expérimentales de  $\bar{\delta}_i$  sont disponibles dans la littérature pour les solvants, donc différentes méthodes de prévision semi-quantitative ont été proposées. Celle de Van Krevelen<sup>(20)</sup>, qui se base sur des valeurs tabulées pour la contribution de chaque groupement fonctionnel présent dans la molécule (cf. Annexe) est certainement la plus utilisée.

Dans notre cas, l'équation 3.9 n'a pas été utilisée pour prédire théoriquement ces valeurs, du fait que les paramètres de solubilité des copolymères du PVDF ne sont pas connus.<sup>(18,19)</sup>

Nous avons néanmoins pu déterminer le paramètre d'interaction solvant/polymère expérimental,  $\chi_{sp}$ , en utilisant la théorie de Flory-Huggins sans contribution élastique :<sup>(6,13,14)</sup>

$$\ln a_s = \ln \varphi_s + \varphi_p + \chi_{sp} \varphi_p^2 \quad (3.10)$$

où  $\varphi_s$  est la fraction volumique de solvant,  $\varphi_p$  celle du polymère, et  $a_s$  l'activité du solvant, qui est égale à 1 pour un solvant pur.

Concrètement, les mesures de gonflement ont été effectuées sur des échantillons épais (150-200 $\mu$ m), avec un temps d'équilibrage de 3 jours. Par pesée, nous obtenons le gonflement massique GM, qui est égal au rapport  $m_{gel}/m_p$ , rapport entre la masse du polymère gonflé et du polymère sec, nous avons alors calculé la fraction massique de solvant,  $\varphi_M = (1-1/GM)$ , dans le polymère gélifié.  $\varphi_M$  permet d'accéder à la fraction volumique du solvant,  $\varphi$ , et à sa fraction molaire  $x_s$ , en utilisant les équations suivantes :

$$\varphi = (1 + (d_s/d_p)(1/\varphi_M - 1))^{-1} \quad (3.11)$$

$$x_s = (1 + (M_s/M_p)(1/\varphi_M - 1))^{-1} \quad (3.12)$$

où  $d_s$ ,  $d_p$  et  $M_s$ ,  $M_p$  sont respectivement les densités et les masses molaires du solvant et du polymère. Les masses molaires des unités structurales des polymères utilisés ont été calculées grâce à la connaissance de la composition molaire, tandis que la densité a été prise égale à 1,78 g/cm<sup>3</sup>.

À titre d'exemple, la figure 64 reporte la fraction molaire du DMC,  $X_{DMC}$ , dans les différents grades de polymère en fonction de la température. Les valeurs des  $x_s$  calculées à 30°C (40°C pour l'EC) sont reportées dans le tableau 18. Les résultats obtenus pour l'homopolymère Solef® 6020, sont très proches de ceux reportés par Johanna Saunier.<sup>(5)</sup>

Les copolymères gonflent nettement plus que l'homopolymère, la présence de motifs HFP induit un gonflement important, le Solef® 21216 prend 35% en poids de DMC à 20°C. Le Solef® 21580, contenant 15% en mole d'HFP, contre 12% pour le Solef® 21216, se dissout dans le DMC à température ambiante et prend plus de 70% en poids d'EC à 40°C, ce qui rend les membranes extrêmement difficiles à manipuler. Nous l'avons donc écarté de notre étude.

Si l'on compare le gonflement des grades AC4 et ALC3, qui présentent le même pourcentage d'HFP, 2,5% et de AA ou HEA, 1%, le motif AA permet une meilleure prise de DMC. La tendance est la même si on compare le gonflement des membranes AC1 et ALC2, mais dans ce cas l'absence de motif HFP rend la prise de solvant plus faible.

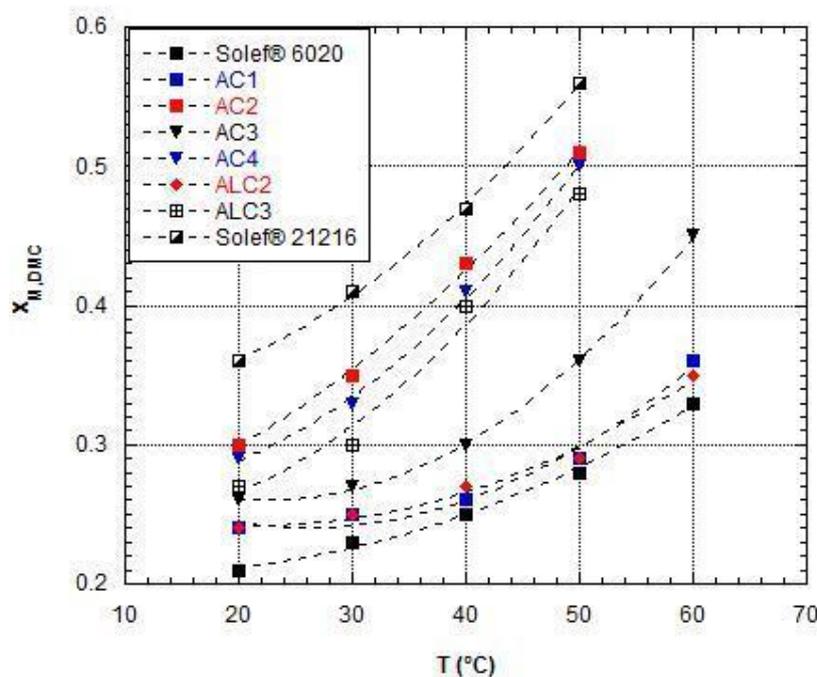


Figure 65: Fraction molaire de DMC incorporé à 30°C dans les membranes denses produites (par extrusion ou pressage à chaud)

grade du polymère	M <sub>w</sub> du motif (g/mol)	x <sub>M,EC</sub> 40°C	x <sub>M,DMC</sub> 30°C	x <sub>M,DEC</sub> 30°C
Solef® 6020	64,03	0,11	0,12	0,06
AC1	64,09	0,12	0,13	0,07
AC2	66,22	0,14	0,20	0,11
AC3	64,54	0,14	0,14	0,08
AC4	66,26	0,16	0,18	0,10
ALC2	64,55	0,12	0,13	0,06
ALC3	66,70	0,15	0,16	0,10
Solef® 21216	74,35	0,22	0,26	0,15

Tableau 18: Fraction molaire de solvant incorporé à 30°C (40°C pour l'EC) pour les différentes membranes denses

Le taux de cristallinité de la membrane a une influence notable sur le taux de gonflement, en effet il est généralement admis que seule la phase amorphe participe à la prise de solvant. Nous avons donc pour cela calculé la fraction massique de solvant,  $\varphi_M$ .

$$\varphi_M = (1 + m_{p \text{ amorphe}}/m_s)^{-1} = (1 + (\%_{\text{phase amorphe}}/(GM - 1)))^{-1} \quad (3.13)$$

où  $m_{p \text{ amorphe}}$  est la masse de la phase amorphe du polymère dans le gel,  $m_s$  est la masse de solvant incorporé, et  $\%_{\text{phase amorphe}}$  correspond au rapport  $m_{p \text{ amorphe}}/m_p$  en utilisant le taux de cristallinité déterminé par l'analyse DSC. Par exemple, dans le cas du Solef® 6020,  $\%_{\text{phase amorphe}}$  est égale à 0,56.

Les paramètres ainsi calculés sont consignés dans le tableau 19. Le DEC reste le plus mauvais des solvants pour les différents grades de PVDF et le DMC, le meilleur. Les gonflements plus importants obtenus en présence de motif HFP, n'est pas seulement à attribuer à un taux de cristallinité plus faible, mais également à soit une affinité plus importante des différents solvants carbonates pour le motif HFP, soit à une structuration différente de la membrane, les paramètres d'interaction étant plus faibles pour tous les copolymères contenant des motifs HFP. L'incorporation des motifs AA et HEA, n'a aucun effet sur les paramètres d'interaction polymère/solvant, les paramètres obtenus avec l'AC1 et ALC2 étant très proches de ceux obtenus avec Solef® 6020, pour les trois solvants étudiés. Ceci peut être associé à la faible quantité de ces fonctions.

grade de polymère	$\chi_{EC,p}$ 40°C	$\chi_{DMC,p}$ 30°C	$\chi_{DEC,p}$ 30°C
Solef® 6020	1,07	0,96	1,20
AC1	1,05	0,95	1,19
AC2	1,04	0,85	1,05
AC3	0,98	0,90	1,13
AC4	0,99	0,88	1,09
ALC2	1,05	0,95	1,24
ALC3	1,02	0,92	1,09
Solef® 21216	0,93	0,81	0,99

**Tableau 19: Paramètres d'interaction expérimentaux à 30°C (40°C pour l'EC) pour les différentes membranes denses**

Nous avons également étudié le gonflement des membranes denses dans un mélange EC/DMC 1 :1 en masse en présence ou non de LiPF<sub>6</sub> 1M, les résultats sont consignés dans le tableau 20, seule la fraction massique est reportée. À titre d'exemple, la fraction massique du mélange EC/DMC, de l'électrolyte correspondant et des solvants purs est reportée en fonction de la température pour le grade Solef® 6020 sur la figure 65. Comme déjà reporté par Johanna Saunier, le mélange EC/DMC bénéficie d'une synergie positive qui permet une prise de solvant nettement supérieure à celle des solvants purs. L'incorporation de sel induit une diminution du gonflement pour toutes les membranes.

Nous avons aussi observé un autre phénomène mis en évidence dans la thèse de Johanna Saunier, c'est-à-dire la modification irréversible des membranes de PVDF : une fois qu'elles ont été gonflées à une certaine température, si la température est abaissée, les membranes maintiennent, à peu près, la fraction de solvant présente à haute température. De plus, si les membranes sont séchées elles présentent un « effet mémoire » et prennent plus de solvant qu'une membrane non précédemment gonflée.<sup>(5,28)</sup>

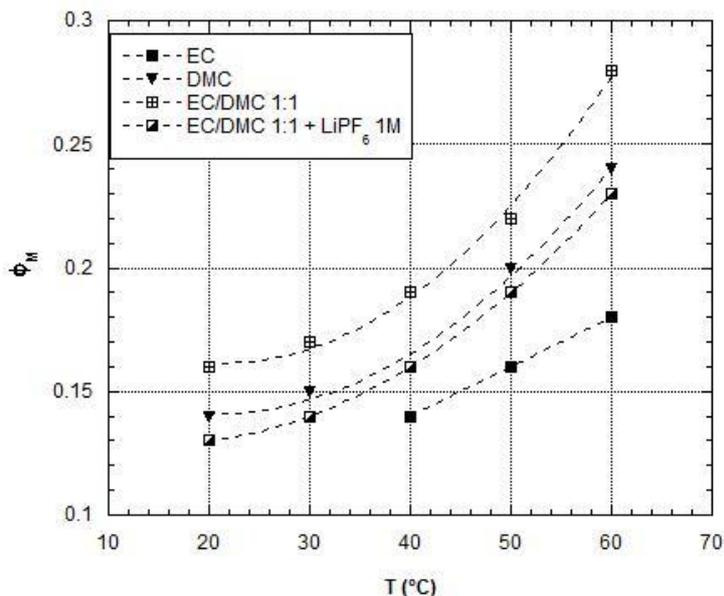


Figure 66: Fraction massique incorporée à 30°C dans une membrane dense Solef® 6020 pour différentes solutions

grade de polymère	$\phi_{M,EC}$ 40°C	$\phi_{M,DMC}$ 30°C	$\phi_{M,EC/DMC}$ 30°C	$\phi_{M,LP30}$ 30°C
Solef® 6020	0,14	0,15	0,17	0,14
AC1	0,16	0,17	0,19	0,17
AC2	0,18	0,24	0,28	0,23
AC3	0,18	0,18	0,21	0,20
AC4	0,20	0,23	0,26	0,23
ALC2	0,16	0,17	0,18	0,17
ALC3	0,19	0,20	0,24	0,21
Solef® 21216	0,25	0,29	0,35	0,29

Tableau 20: Fraction massique du mélange EC/DMC et de l'électrolyte LP30 pour les différentes membranes denses

Après les mesures de gonflement, la conductivité des membranes imprégnées par un électrolyte standard (LP30) a été testée par spectroscopie d'impédance électrochimique. Une fois gonflées dans l'électrolyte pendant 48 heures, les membranes ont été assemblées dans des piles boutons ou des cellules Swagelok symétriques, entre deux électrodes bloquantes d'acier inox, sans aucun ajout d'électrolyte. La plage de fréquence explorée est 5Hz-1MHz, et la différence de potentiel appliquée a été de 30 mV.

Nous avons remarqué un phénomène d'hystérésis (figure 66) pour les valeurs de conductivité lors des différents balayages en température. Cela pourrait être attribué à plusieurs facteurs :

- la modification irréversible de la membrane gélifiée

- la diminution de la résistance à la compression, induisant une diminution de l'épaisseur des membranes
- une évaporation partielle du solvant lors de la mesure.

Différentes modifications du protocole expérimental ont été réalisées afin d'éviter cette évolution erratique de la conductivité, en vain. De ce fait, seule la mesure de la conductivité à 30°C pour des membranes gonflées dans le LP30 à 30°C a été réalisée (Tableau 21).

Les conductivités des membranes sont relativement faibles : seuls les grades à forte proportion en HFP présentent des conductivités acceptables pour envisager une étude en système complet. Les conductivités restent cependant très inférieures à celle qui peuvent être obtenues avec un électrolyte liquide mouillant un séparateur poreux.

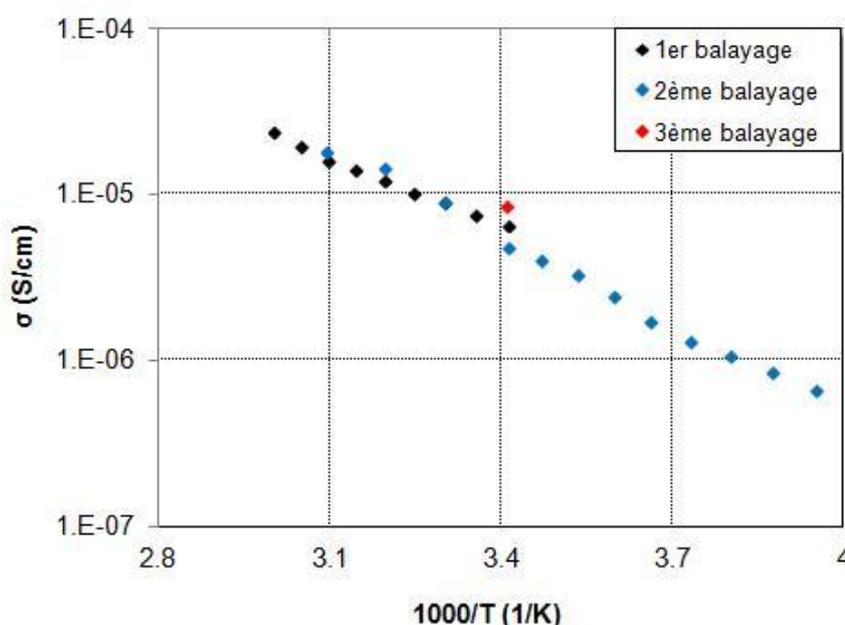


Figure 67: Exemple de conductivité en fonction de la température pour une membrane dense de 11A821TA001 (AC1) + LP30 gonflée à 30°C

grade de polymère	$\sigma_{\text{eff}}$ (mS/cm) à 30°C
Solef® 6020	0,008
AC1	0,010
AC2	0,140
AC3	0,055
AC4	0,127
ALC2	0,011
ALC3	0,101
Solef® 21216	0,252
Celgard® 2400	0,813

Tableau 21: Conductivité à 30°C pour une membrane dense de Solef® 21216 + LP30 gonflée à 30°C

### 3.1.3. Interaction avec les solvants fluorés

Du fait qu'une partie importante de ce travail de thèse a été consacrée aux électrolytes fluorés, nous avons commencé une étude sur les systèmes PVDF/solvants fluorés, pour évaluer la faisabilité d'une combinaison entièrement fluorée, polymère et solvants fluorés.

Nous avons étudié la prise de solvant pour les grades commerciaux en présence de solvants purs.

Tout d'abord, pour prévoir le comportement du système PVDF (Solef® 6020)/solvants fluorés, nous avons utilisé la méthode de Van Krevelen<sup>(20)</sup>, pour le calcul des paramètres de solubilité,  $\delta$ , et les  $\chi_{\text{PVdF-S}}$  calculés à l'aide de l'équation 3.9, les résultats sont consignés dans le tableau 22. Pour le PVdF, nous avons retenu les valeurs proposées par Bottino et al.<sup>(18)</sup>, et pour l'EC et le DEC les valeurs de Hansen<sup>(27)</sup>, couramment utilisées dans les calculs de la littérature. Les facteurs de pondération a, b, c de l'équation 3.9, comme expliqué précédemment, ont été pris respectivement égaux à 1 ; 0,15 ; 0,15 d'après les études de Zellers.

composé	$V_{M,s}$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$\delta_d$ (J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$\delta_p$ (J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$\delta_h$ (J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$\delta_t$ (J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$\chi_{\text{PVdF-S}}$ 30°C
PVdF	n,d,	17,20	12,50	9,20	23,17	/
EC	66,66	19,40	21,70	5,10	29,55	0,85 (à 40°C)
F1-EC	71,56	14,81	6,68	10,57	19,38	0,65
trans F2-EC	81,39	13,39	5,87	9,91	17,66	1,02
F3-EC	88,94	13,19	5,37	9,48	17,11	1,18
DEC	121,16	16,60	3,10	5,10	17,64	1,12
F1-DEC	127,81	14,87	3,74	7,91	17,25	1,21
F4-DEC	160,68	12,88	2,97	7,06	14,99	2,44
C1	121,27	15,99	4,87	9,08	19,02	0,83
F-C1	138,11	15,28	4,27	8,51	18,00	1,10
F-C2	173,02	14,50	3,41	7,60	16,72	1,72
F-C3	174,10	15,22	3,39	7,57	17,33	1,50
F-C4	207,11	14,72	2,85	6,95	16,53	2,06
S1	285,80	15,68	3,96	7,71	17,92	1,88

**Tableau 22 : Paramètres de solubilité et d'interaction calculés pour les solvants étudiés. En gris : les valeurs de Bottino et Hansen (réf. 18,27). En blanc : les valeurs calculées avec la méthode de Van Krevelen. Avec  $\delta_t = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2}$**

Le paramètre d'interaction  $\chi_{\text{PVdF-S}}$  calculé augmente fortement avec la fluoration du solvant pour toutes les familles de solvant, sauf pour le F1-EC, indiquant une moins bonne interaction entre le PVDF et les solvants fluorés comparativement à leurs homologues non fluorés.

Les gonflements effectivement mesurés (figure 67) suivent bien les paramètres d'interaction calculés : pour une famille de solvants donnée, le taux de gonflement diminue de manière continue avec la fluoration. Nous pouvons, dans une première approche, attribuer cette diminution à une augmentation du volume pris par une molécule de solvant, en se référant aux explications avancées pour la différence de comportement entre le DEC et le DMC, les solvants fluorés sont plus encombrés et moins aptes à se « faufiler » entre les chaînes de polymère.

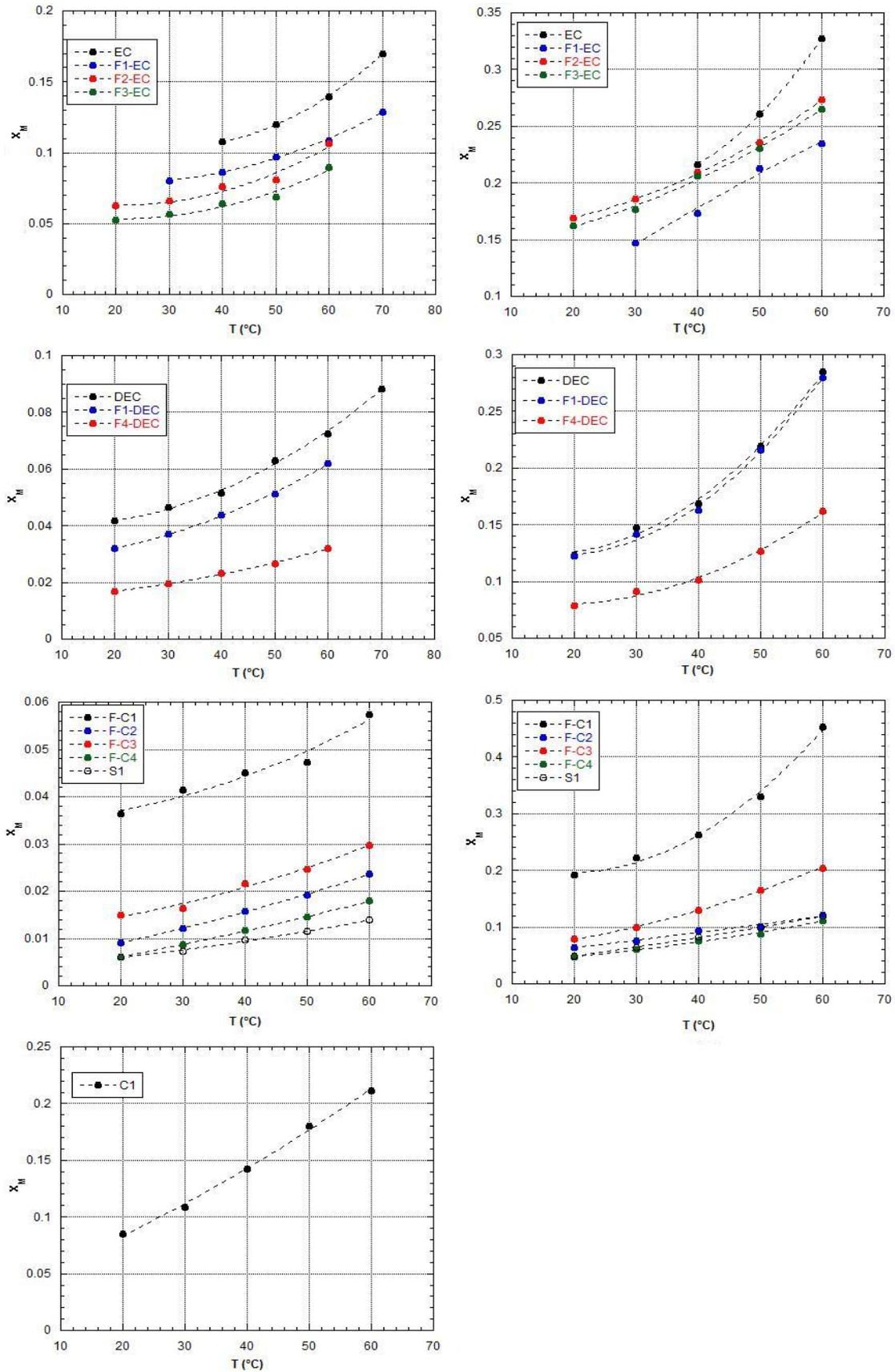


Figure 68: Fraction molaire de solvants pris dans une matrice de Solef 6020® (gauche) ou Solef 21216® (droite)

Le PVDF gonfle de façon importante dans le carbamate C1, plus que dans le DMC<sup>(5)</sup>, on observe ainsi une dissolution du PVDF à chaud dans ce solvant. Les carbamates fluorés permettent un moindre gonflement du PVDF, avec des gonflements qui deviennent équivalents à ceux obtenus pour les carbonates fluorés. Comme pour les carbonates, on observe une diminution du taux de gonflement avec le nombre de fluor présent dans la molécule de solvant.

À l'aide des expressions 3.12 et 3.13, nous avons pu calculer les  $\chi_{sp}$  en tenant compte de la proportion de phase amorphe. Les résultats sont consignés dans le tableau 23. Pour le Solef® 21216, la %<sub>phase amorphe</sub> est égale à 0,77.

composé	$\chi_{PVdF-S}$ calculé à 30°C	$\chi_{PVdF-S}$ mesuré 30°C	$\chi_{PVdF/HFP-S}$ mesuré 30°C
EC	0,85 (à 40°C)	1,07 (à 40°C)	0,93 (à 40°C)
F1-EC	0,65	1,18	1,11
trans F2-EC	1,02	1,22	1,00
F3-EC	1,18	1,23	1,02
DEC	1,12	1,20	1,11
F1-DEC	1,21	1,30	1,13
F4-DEC	2,44	1,53	1,37
C1	0,83	0,86	/
F-C1	1,10	1,20	0,92
F-C2	1,72	1,79	1,49
F-C3	1,50	1,59	1,32
F-C4	2,06	1,90	1,62
S1	1,88	1,79	1,59

**Tableau 23: Paramètres d'interaction expérimentaux et théoriques avec les solvants fluorés pour les polymères commerciaux étudiés**

Les paramètres déterminés avec les données expérimentales sont sensiblement plus élevés que les paramètres calculés à partir des paramètres de solubilité, ce qui a également été observé par J. Saunier<sup>(5)</sup> sur des carbonates linéaires et cycliques non fluorés et le méthylbutyrate. Nous obtenons, cependant, un très bon accord, entre valeurs expérimentales et valeurs calculées, sur l'évolution du paramètre d'interaction avec la fluoration du solvant, avec une nette augmentation du paramètre  $\chi_{sp}$  indiquant clairement le caractère « moins bon solvant » des solvants fluorés pour le PVDF. On note une différence

sur l'évolution du paramètre  $\chi_{sp}$  lors de l'incorporation d'un atome de fluor dans la série des carbonates cycliques, avec une diminution du  $\chi_{PVdF-S}$  calculé alors que le gonflement du PVDF est plus faible dans le F1-EC que dans l'EC. Pour un taux de fluoration plus important, l'évolution du paramètre calculé et du paramètre déterminé devient cohérent, avec une augmentation de celui-ci avec la fluoration. Le comportement du PVDF dans les solvants fluorés, peut donc être décrit en utilisant les paramètres de solubilité, la diminution du gonflement pourrait essentiellement être associée à la diminution de la polarité des solvants (diminution de  $\delta_{p,s}$ ) : en effet le PVdF est un polymère à caractère polaire même si l'évolution des autres interactions, interactions hydrogène et interactions dispersives sont à prendre en compte. En particulier, une diminution importante des interactions dispersives lors de la fluoration des solvants est obtenue.

Le moindre gonflement de la matrice PVDF dans les solvants fluorés peut être vue comme un avantage, en effet les solvants fluorés affecteraient moins que leurs homologues non fluorés la tenue mécanique des séparateurs poreux et denses de PVDF. Il faudrait cependant s'assurer que la prise d'électrolyte serait suffisante pour obtenir des propriétés de transport élevées. Il faut, de plus noter, que ce moindre gonflement pourrait permettre d'utiliser des grades comme le Solef® 21508, qui se dissout dans les électrolytes classiques, mais présente l'avantage d'une grande facilité de mise en forme grâce à ses faibles masses molaires et son faible taux de cristallinité.

## 3.2. Évaluation des procédés d'élaboration des membranes poreuses

### 3.2.1. Mise en forme et morphologie

Une étude préliminaire a été menée pour identifier le protocole d'élaboration le plus adapté pour obtenir une morphologie permettant d'obtenir une tenue mécanique suffisante. Les méthodes vers lesquelles nous nous sommes orientés sont l'inversion de phase et l'électrospinning, que nous allons décrire ci-dessous.

L'inversion de phase, utilisée dans les procédés industriels pour la fabrication des membranes de filtration (membranes Millipore®), est la méthode de choix dans la majorité des articles scientifiques.<sup>(8)</sup>

Cette méthode exploite les variations de solubilité d'un polymère donné dans un solvant ou mélange de solvants suite à des modifications externes, par exemple ajout d'un mauvais solvant, modification de la température, évaporation sélectif du bon solvant. Cela est illustré avec le diagramme ternaire de la figure 68.<sup>(6)</sup> Le polymère est d'abord dissous dans son solvant, représenté par le point A dans la figure 68. Dans la région homogène toute

composition de la solution est stable (figure 69A), parce que l'énergie libre de mélange  $\Delta G_M$  d'une composition  $p$  sera toujours inférieure à celle des deux phases, de compositions  $p'$  et  $p''$ , qui pourraient hypothétiquement dériver de la démixtion de la phase  $p$ . Avec l'introduction du non-solvant, dans le diagramme ternaire une lacune de miscibilité sera forcément présente à une température donnée. Si l'on force le système à tendre vers la lacune (quantité importante de non solvant, refroidissement, etc.), la courbe binodale apparaît (point B), qui sépare la zone stable de celle métastable. Pour toutes les compositions à partir de celle de ce point, la démixtion en deux phases,  $p_a'$  et  $p_a''$ , respectivement appauvrie et enrichie en polymère, est thermodynamiquement favorable. Le système est toutefois encore dans un état métastable et la séparation se produit immédiatement avec précipitation du polymère.

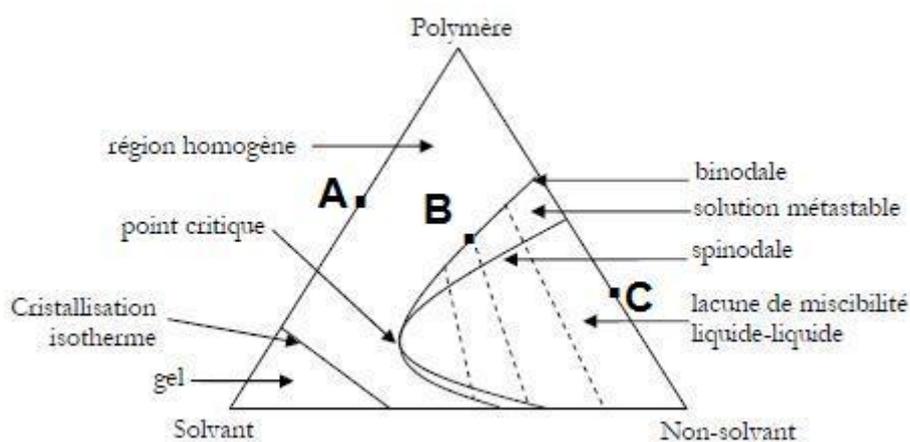


Figure 69: Schéma d'un diagramme de phase isotherme ternaire pour un système polymère/solvant/non-solvant (réf.6)

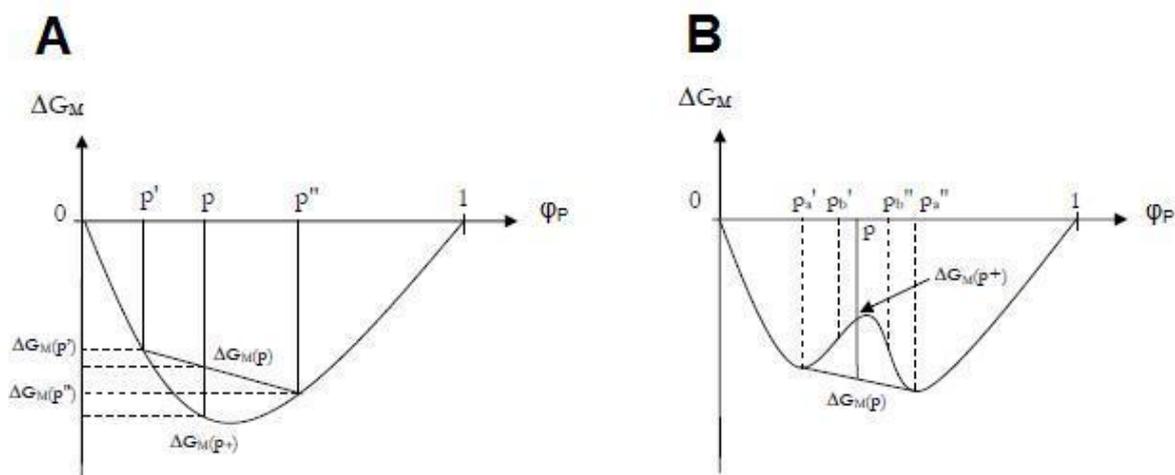


Figure 70: Variation de l'énergie libre de mélange en fonction de la composition (A) dans la région homogène et (B) en présence d'une lacune de miscibilité (réf.6)

Dans notre cas, l'inversion de phase a été réalisée par ajout d'un non-solvant. Après avoir coulé la solution sur un support (en verre ou polypropylène), nous avons soit immergé le tout dans un bain de non-solvant <sup>(9,10)</sup> miscible avec le solvant (Non-solvent Induced Phase Separation, NIPS) soit exposée la solution à des vapeurs d'un non solvant (l'eau), puis rincée <sup>(11)</sup> (Vapour Induced Phase Separation, VIPS). Une troisième option avait été considérée, l'inversion de phase par évaporation sélective : dans ce cas, le polymère est dissous dans une mélange de solvant et non-solvant puis l'évaporation du solvant induit la précipitation du polymère. Karabelli et al. <sup>(12)</sup> ont récemment obtenu des résultats intéressants avec des grades de PVdF KynarFlex®. Dans notre cas, les grades étudiés avaient des masses molaires trop élevées pour obtenir des viscosités compatibles avec ce procédé. Le choix d'un bon solvant pour l'élaboration des membranes est fait selon les mêmes paramètres (de solubilité et d'interaction) décrits précédemment. Nous avons donc repris le calcul de  $\delta_i$  pour les solvants d'intérêt à l'aide de l'équation 3.9, méthodologie déjà utilisée par le passé. <sup>(5,6,7)</sup> Les valeurs obtenues sont consignées dans le tableau 24.

composé	$V_{M,s}$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$\delta_d$ (J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$\delta_p$ (J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$\delta_h$ (J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$\delta_t$ (J/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$\chi_{PVdF-S}$ à 20°C
PVdF	n,d,	17,20	12,50	9,20	23,17	
DMF	77,43	17,40	13,70	11,30	24,86	0,37
NMP	96,43	18,00	12,30	7,20	22,96	0,39
acétone	73,43	15,50	10,40	7,00	19,94	0,47
éthanol	58,39	15,80	8,80	19,40	26,52	0,81
eau	18,05	15,50	16,00	42,40	47,90	1,60

**Tableau 24: Paramètres de solubilité et d'interaction pour des solvants et des non-solvants du PVDF. Les valeurs en gris sont issus des travaux de Bottino et al. (réf.18)**

Le N-méthylpyrrolidone, NMP, et l'acétone sont parmi les solvants les plus courants pour dissoudre le PVDF (l'acétone est utilisée pour la fabrication des membranes Millipore®) et induisent un  $\chi_{sp}$  faible. Par contre, l'éthanol et encore plus l'eau sont des mauvais solvants. Une forte différence entre les  $\chi_{sp}$  du solvant et du non-solvant semblerait amener à une démixtion liquide-liquide très rapide et inhomogène, avec formation de macrocavités dans la structure de la membrane, et à des membranes asymétriques, c'est-à-dire avec l'une des deux surfaces de la membrane pas ou très peu poreuse. Les alcools sont des « faiblement mauvais » solvants et, d'après les études de Damien Djian, l'éthanol permet d'obtenir une structure particulièrement régulière, avec une porosité bien interconnectée : nous l'avons donc choisi pour fabriquer des membranes selon la méthode NIPS. Les solutions de polymère (13% en masse) ont été préparées à 50°C, et le temps d'immersion dans le

mauvais solvant a été fixé à 10 minutes, temps suffisant à l'inversion de phase d'après la littérature<sup>(6)</sup>, et le séchage a été effectué à 60°C pendant plusieurs jours, et terminé sous pression réduite. Les manipulations ayant été réalisées à l'air, la présence d'un peu d'eau dans le bain de non-solvant ne peut être écartée, même si nous l'avons changé régulièrement.

Pour la méthode VIPS, l'activité du non solvant étant inférieure à 1 et pouvant être modulée, l'inversion de phase en présence d'eau devient moins violente et permet ainsi d'obtenir des morphologies pertinentes. Le polymère a été dissous à 50°C dans un bon solvant, et après induction sur un support, a été mis dans une enceinte climatique à 25°C, en utilisant deux taux d'humidité relative, 70% et 98%. D'après une étude de Li et al.<sup>(11)</sup>, le temps d'équilibrage a été fixé à 20 minutes, la membrane formée a alors été immergée dans un bain d'eau pour éliminer le bon solvant, et séchée comme décrit précédemment.

Dans les travaux de Damien Djian, le solvant utilisé était le NMP, mais pour rendre le protocole de mise en forme compatible avec celui des membranes composites, (cf. Chapitre 4) nous avons retenu le diméthylformamide, DMF.

Même si les paramètres d'interaction de la NMP et du DMF sont très proches, la morphologie de la membrane dépend également d'un facteur cinétique. En effet, les études fondamentales, réalisées par Bottino et al.<sup>(9)</sup>, sur la morphologie des membranes obtenues par inversion de phase, montrent l'importance du coefficient d'interdiffusion, qui peut être calculé à l'aide de l'équation de Wilke-Chang pour deux solvants a et b :

$$D_{ab} = 7,4 \times 10^{-11} \frac{(\varphi_b M_b)^{1/2} T}{\eta_b V_{M,a}^{0,6}} \quad (3.14)$$

où  $M_b$  est la masse molaire du solvant b,  $\eta_b$  est la viscosité absolue du solvant b (en Pa/s),  $V_{M,a}$  est le volume molaire du solvant a, et  $\varphi_b$  est un facteur d'association. Ce facteur d'association est égal à 2,26 pour le calcul de  $D_{S, eau}$  (S étant un solvant quelconque) et de 1,10 pour  $D_{eau, S}$ . Nous pouvons ainsi définir un coefficient moyen  $D_m$  comme  $2 * D_{S, eau} D_{eau, S} / (D_{S, eau} + D_{eau, S})$ , qui présente des valeurs de l'ordre de  $1 * 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  pour tous les systèmes étudiés par Bottino. Le coefficient de diffusion des chaînes polymères est inférieur d'au moins un ordre de grandeur, ce qui implique que dans les premiers instants du processus d'inversion de phase, le système est pratiquement binaire et non ternaire, avec le polymère qui ne diffuse pas. Une plus forte interdiffusion des solvants, d'après Bottino, induirait l'entrée de la solution dans la région d'instabilité plus rapidement, sans permettre au polymère de diffuser, créant ainsi des structures moins poreuses. Le  $D_m$  du couple DMF/eau est plus grand que celui du couple NMP/eau ( $1,28 * 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  vs  $0,91 * 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ), ce qui

explique les structures moins poreuses obtenues en utilisant le DMF. Les données de la littérature ne permettent pas de faire le même calcul avec l'éthanol comme non-solvant.

Enfin, nous avons aussi préparé des membranes poreuses par électrospinning. L'électrospinning<sup>(21)</sup> est une technique qui se base sur une forte différence de potentiel entre une aiguille à travers laquelle la solution de polymère est injectée et une cible métallique jouant le rôle de collecteur. Sous l'action du champ électrique, la solution se polarise et le polymère s'étire, en formant une fibre continue accélérée dans l'air qui va être neutralisée à la surface du collecteur. Cette technique permet d'obtenir des membranes non-tissées très poreuses, et, au travers de la définition de paramètres opératoires adaptés (tension, concentration en polymère, etc.), des fibres très minces peuvent être obtenues. Des articles récents reportent de bonnes propriétés électrochimiques pour des membranes de PVDF non-tissées, avec des propriétés mécaniques comparables à celles des membranes obtenues par inversion de phase.<sup>(22,23)</sup>

Nous avons donc mis en forme des membranes grâce à l'aide du prof. Frédéric Bossard et ses collaborateurs, du Laboratoire de Rhéologie et Procédés de Grenoble. Le protocole suivi est celui décrit récemment par le même groupe<sup>(24)</sup> : une solution de Solef® 6020 à 17,7% en masse dans un mélange DMF/acétone 40:60 en volume a été préparée. La tension d'accélération a été maintenue à 12 kV et le débit à la sortie de la seringue à 0,02 ml/min. En principe, les fibres formées sur le collecteur se disposent de manière aléatoire, ce qui donne une membrane aux propriétés anisotropes. Des membranes composées de fibres alignées peuvent également être obtenues en utilisant d'une cible tournante. L'intérêt de ces fibres coaxiales est lié à la possibilité d'obtenir un module mécanique de la membrane anisotrope, comme ce qui est obtenu pour le Celgard®. L'humidité relative lors du procédé n'a pas pu être contrôlée.

Les morphologies des membranes obtenues sont montrées dans la figure 70. Les membranes obtenues par immersion dans l'éthanol ressemblent beaucoup à celles obtenues par Damien Djan<sup>(6)</sup> avec le couple NMP/eau, avec une structure bien interconnectée et des pores de taille de 2-5  $\mu\text{m}$ . Le fait que la surface de la membrane en contact avec le support et celle en contact direct avec le bain d'immersion ne soit pas identique, est généralement ce qui est obtenu.<sup>(6)</sup>

Dans le cas des membranes obtenues par VIPS, la structure est similaire, mais beaucoup plus « globulaire ». La présence de cristallites beaucoup plus nettes est classiquement associée<sup>(31)</sup> au fait que la cristallisation du polymère domine le processus de précipitation par rapport à la démixtion liquide-liquide. Il faut cependant noter que la structure des membranes dans leur épaisseur (figure 71) reste très similaire et aucune macrocavité n'est observée.

La structure des membranes réalisées par électrospinning est également montrée en figure 70. Du fait du procédé d'élaboration, aucune différence de morphologie n'existe entre les deux faces. La porosité entre les fibres est plus importante que celle des membranes obtenues par inversion de phase, de l'ordre de plusieurs dizaines de micromètres.

Pour faciliter leur manipulation, les membranes ont été fabriquées avec une épaisseur comprise entre 70 et 80  $\mu\text{m}$ .

Nous appellerons E1 les membranes obtenues par électrospinning avec une orientation aléatoire des fibres, et E2 celle avec en majorité des fibres alignées.

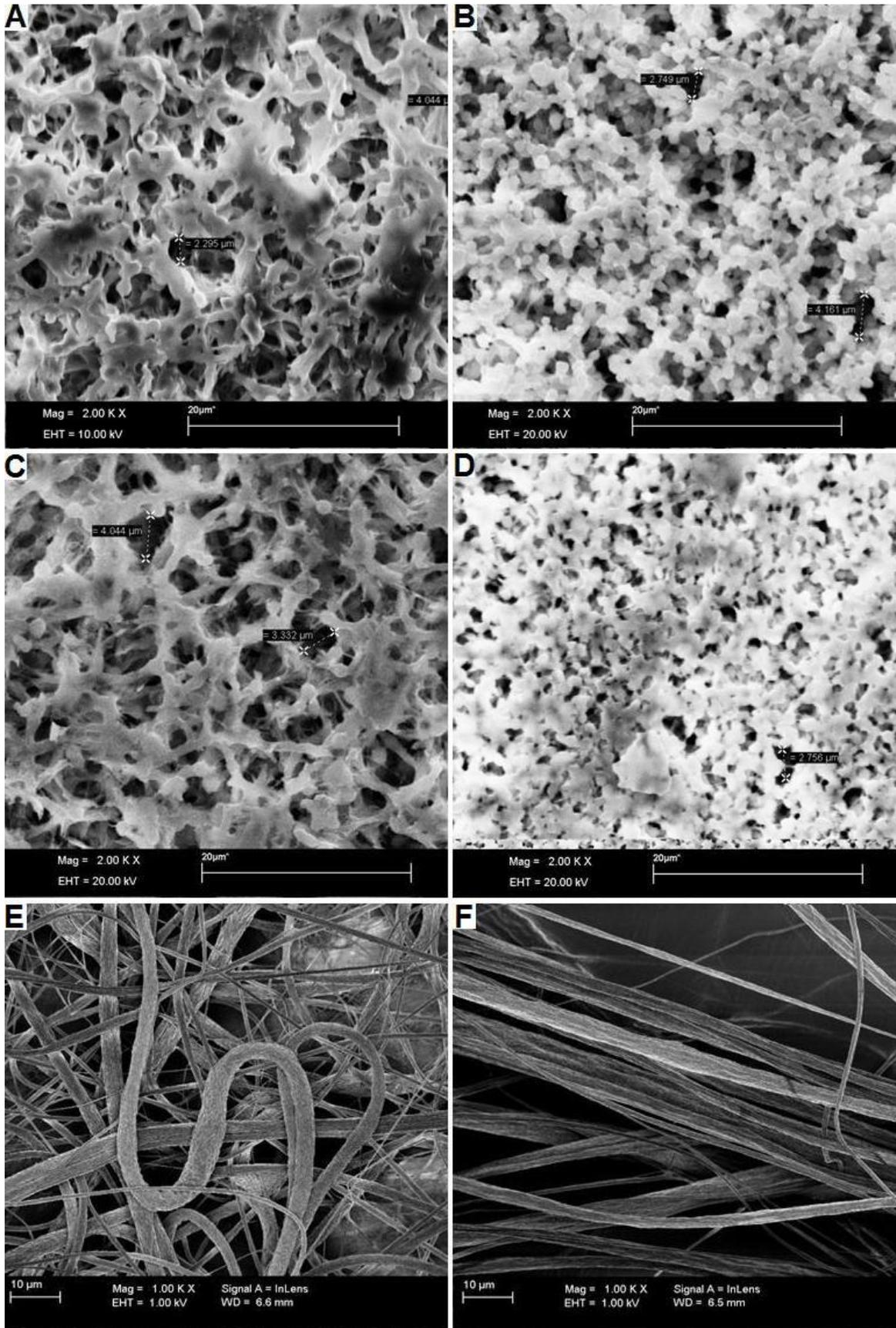


Figure 71: Images MEB d'une membrane poreuse par NIPS (A : coté bain ; C : coté support) ou par VIPS (B : coté bain ; D : coté support), d'une membrane E1 (E) et d'une membrane E2(F). Grossissement : 2000x pour A, B, C et D , 1000x pour E et F

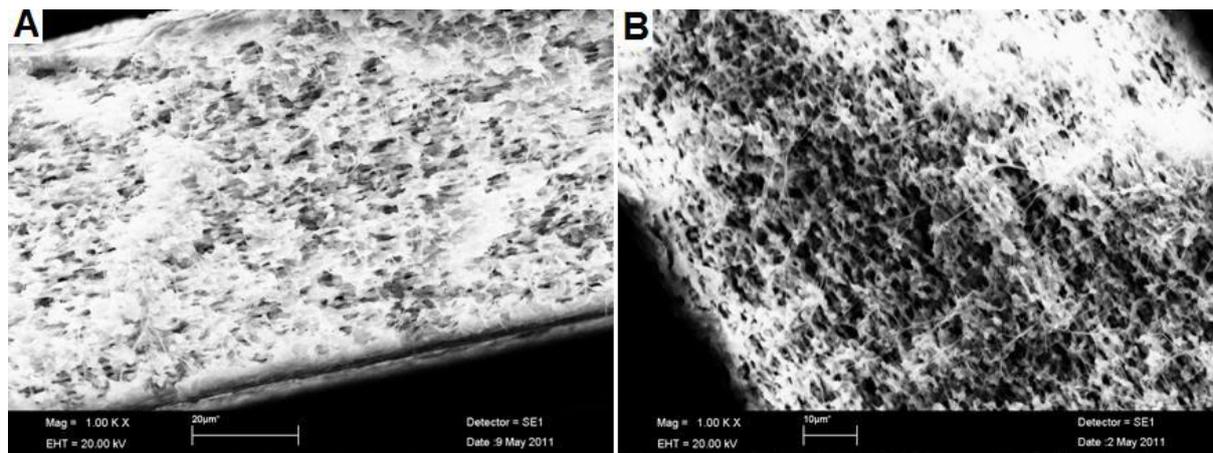


Figure 72: Section transversale d'une membrane poreuse par NIPS (A) ou par VIPS (B). Grossissement 1000x

### 3.2.2. Propriétés physico-chimiques

#### 3.2.2.1 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des membranes ont d'abord été évaluées par des tests de traction, car une bonne tenue mécanique et un domaine élastique suffisant, pour permettre les opérations de bobinage et d'assemblage, sont essentiels pour éviter les fissurations du séparateur lors de la réalisation de l'accumulateur. Les propriétés du Celgard® 2400, dans le sens de l'étirement de la membrane, ont aussi été évaluées comme référence.

L'évolution de la contrainte en fonction de la déformation est reportée sur la figure 72 pour les différentes membranes, et un récapitulatif des valeurs obtenues, moyennées sur 3 essais et 2 membranes, est consigné dans le tableau 25.

La tenue mécanique des membranes macroporeuses, quelle que soit la méthode de mise en forme, est très faible comparativement à celle de la référence commerciale, en accord avec les valeurs de la littérature. Les membranes par VIPS ont des modules élastiques plus faibles, ce qui pourrait être associé à la présence de nodules, qui forment un réseau moins interconnecté que celui des membranes par NIPS. La différence obtenue pour les deux membranes obtenues par VIPS est cohérente avec la différence de porosité des membranes. Les membranes obtenues par électrospinning présentent des propriétés mécaniques nettement supérieures, un facteur 3 existant entre la contrainte maximale des membranes obtenues par électrospinning à celles obtenues par inversion de phase. L'alignement des fibres permet d'augmenter légèrement la contrainte associée à la fissuration de la membrane et limite la déformation plastique de celle-ci.

La forme des courbes est assez différente selon la méthode de mise en forme. Les membranes Celgard® présentent un domaine élastique très large et la rupture est immédiate

après la fissuration de la membrane. Cela est classique des polymères semi-cristallins fortement orientés. Dans le cas des membranes de PVDF obtenues par inversion de phase, comme observé par Damien Djian, les membranes présentent un domaine élastique restreint à de faibles déformations, suivi par un large domaine plastique.

Les membranes par électrospinning ont un comportement similaire à celui des membranes obtenues par inversion de phase, avec un domaine élastique très court. Nous pouvons aussi remarquer que la dispersion des mesures de la contrainte et de la déformation à la rupture pour les membranes de PVDF est supérieure à celles des membranes Celgard®. Cela était attendu, car le protocole d'élaboration des membranes de PVDF n'est pas aussi reproductible qu'un procédé industriel.

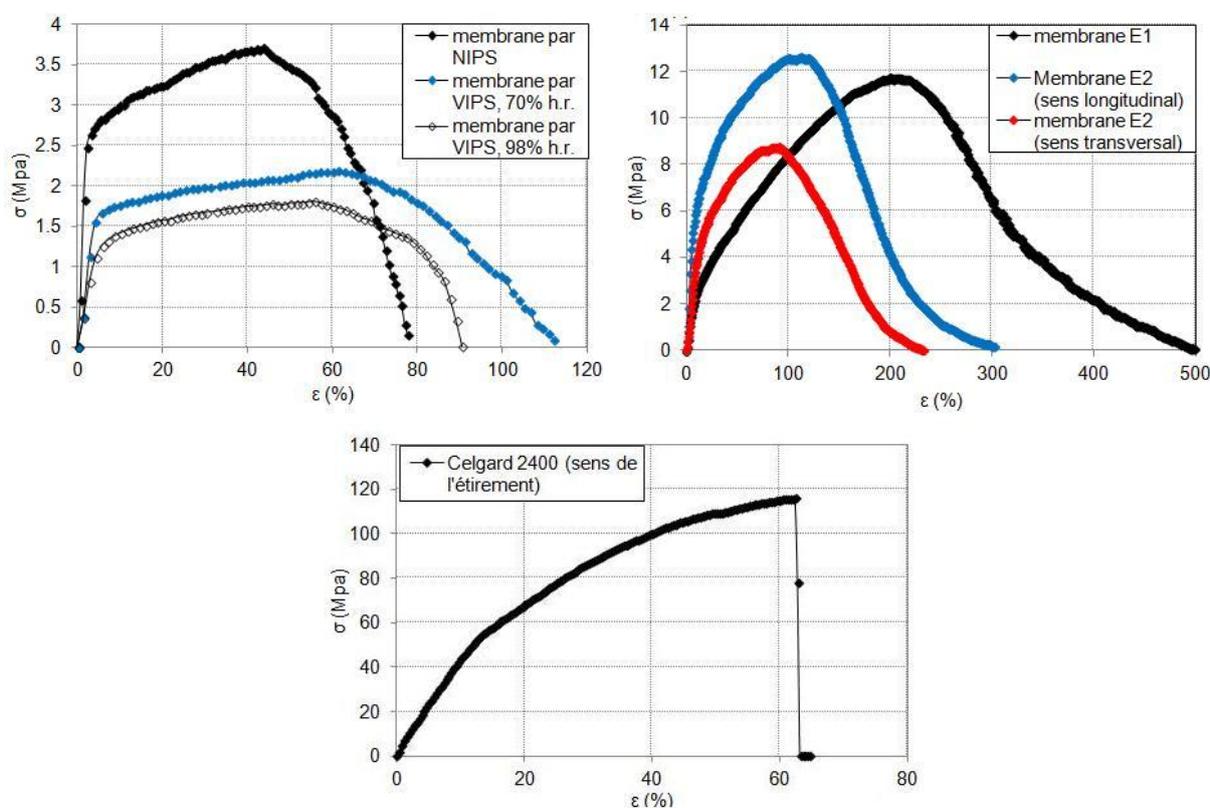


Figure 73: Essais de tractions pour les membranes produites et le Celgard® 2400

Membrane	porosité (%)	Déformation à la rupture (%)	Contrainte maximale (MPa)	E (MPa)
membrane par NIPS	70-72	41 ± 4	3,7 ± 0,3	75 ± 5
membrane par VIPS, 70% RH	66-68	59 ± 5	2,2 ± 0,2	40 ± 5
membrane par VIPS, 98% RH	76-78	54 ± 5	1,7 ± 0,1	25 ± 4

membrane E1	80-82	208 ± 15	11,7 ± 0,4	40 ± 4
membrane E2 (sens longitudinal)	80-82	113 ± 6	12,5 ± 0,5	85 ± 10
membrane E2 (sens transversal)	80-82	92 ± 10	8,6 ± 0,4	35 ± 5
Celgard® 2400 (sens de l'étirement)	32	60 ± 3	116 ± 6	650 ± 30

**Tableau 25: Résultats des essais de tractions pour les membranes produites et le Celgard® 2400**

### 3.2.2.2 Propriétés thermiques

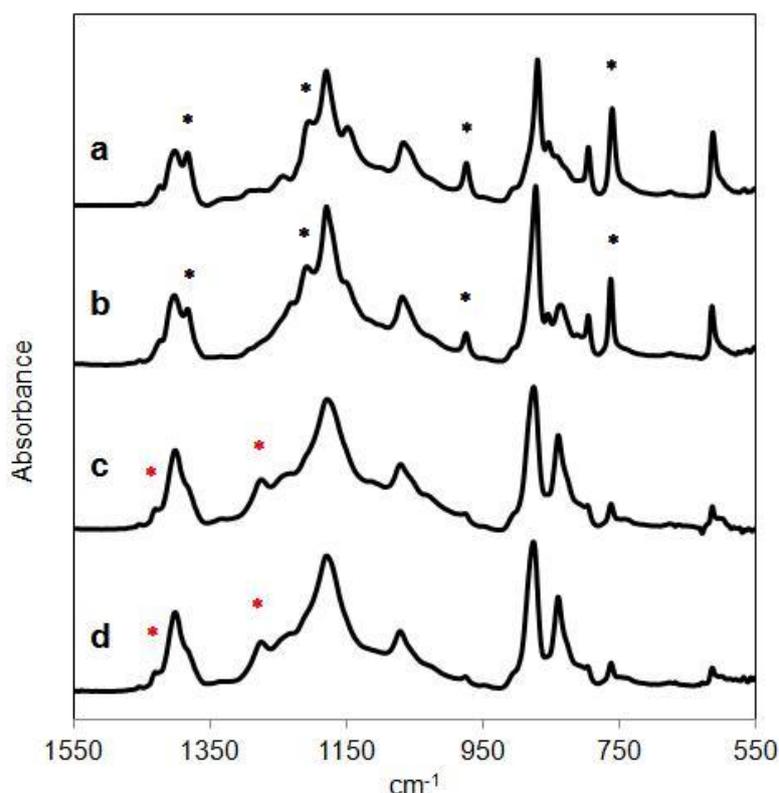
Les propriétés thermiques des membranes, entre 0°C et 200°C, ont été évaluées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). La vitesse de balayage a été de 2 °C/min. Pour calculer la cristallinité de nos membranes, nous avons utilisé les valeurs des enthalpies de fusion du polypropylène (PP) et du PVDF 100% cristallins consignés dans la littérature, c'est-à-dire 210 J/g pour le PP et 104,5 J/g pour le PVDF. <sup>(5a,5b)</sup>

La cristallinité est plus élevée pour les membranes poreuses que pour une membrane obtenue pas pressage à chaud, ce qui est en bon accord avec les résultats de Saunier<sup>(5)</sup> et de Karabelli.<sup>(7)</sup> Les membranes obtenues par électrospinning présentent une température de fusion et un taux de cristallinité légèrement inférieurs que les membranes obtenues par inversion de phase.

Membrane	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	χ <sub>c</sub> (%)
membrane dense par pressage à chaud	169	46	44
membrane par NIPS	171	60	57
membrane par VIPS, 70% RH	171	57	55
membrane par VIPS, 98% RH	170	57	54
membrane E1	170	54	51
membrane E2	169	54	52
Celgard® 2400	165	100	48

**Tableau 26: Température de fusion et taux cristallinité des membranes de type PVdF et le Celgard® 2400**

Une étude comparative par spectroscopie infrarouge a été effectuée sur les membranes obtenues par électrospinning et par inversion de phase. En effet, le PVDF peut cristalliser sous différentes phases cristallines, phases dépendant du protocole d'élaboration. <sup>(32,33)</sup> La phase  $\alpha$  est la phase prédominante du PVDF en poudre et dans les membranes obtenues par inversion de phase. Par contre, la phase  $\beta$ , piézoélectrique, est majoritaire dans les membranes obtenues par électrospinning, ce qui expliquerait le rétrécissement de la membrane lors de la mise en forme, sous l'action du champ électrostatique. Cet effet a récemment été reporté par Sundaray et al. <sup>(24)</sup>, et constitue une limite potentielle à la production de ces membranes.



**Figure 74: Analyses FT-IR du PVdF en poudre (a), d'une membrane PVDF obtenue par NIPS (b), de la membrane E1 (c) et de la membrane E2 (d). Les étoiles noires indiquent les pics caractéristiques de la phase  $\alpha$  et celles en rouge les pics de la phase  $\beta$**

La fraction de phase alpha dans le polymère peut être estimée grâce au rapport des aires des pics caractéristiques. D'après Gregorio et al. <sup>(25)</sup>, la fraction de la phase alpha peut être calculée en utilisant la formule  $(1 - [A_{840} / (A_{840} + 1,3A_{767})])$  (avec  $A_{840}$  et  $A_{767}$  les aires respectives des bandes de longueur d'onde 840 et 767 cm<sup>-1</sup>). Pour les poudres de PVDF, la fraction de phase alpha est ainsi de 40-50%, pour les membranes obtenues par inversion de phase, elle est de 50-60%, et pour les membranes élaborées par électrospinning elle est de 15-20%. La présence d'une quantité importante de phase bêta, n'induit pas de modification

de la température de fusion de la membrane, les deux phases, alpha et bêta ayant des températures de fusion très proche.

### 3.2.2.3. Propriétés électrochimiques

Les conductivités des membranes imprégnées par un électrolyte standard (LP30) a été mesurées par spectroscopie d'impédance électrochimique, selon le protocole décrit pour les membranes denses.

La conductivité ionique, le nombre de McMullin,  $N_M$  (rapport entre la conductivité de l'électrolyte liquide et la membrane imprégnée de ce même électrolyte liquide), et la tortuosité  $\tau$  ont été calculés en utilisant les formules 1.13, 1.14, 1.16 (Cf. Chapitre 1), et les valeurs de ces paramètres à 25°C sont consignés dans le tableau 27. Les épaisseurs des membranes ont été mesurées avant et après manipulation, et ne présentent pas de variations significatives, hormis le cas des membranes élaborées par électrospinning.

Les membranes de PVDF, du fait de leur porosité importante et de leurs tailles de pores, présentent de meilleures propriétés de transport ionique que le Celgard® 2400. En effet, les nombres de McMullin, pour les membranes de PVDF, sont compris entre 2,5 et 4,5, valeurs bien inférieures à celle obtenue avec le Celgard® 2400, i .e. 16. La membrane obtenue par inversion de phase en utilisant de la vapeur d'eau à 98% RH, présente les meilleures performances en accord avec la porosité élevée de celle-ci.

Les mesures de conductivité des membranes E1 et E2 présentent des incertitudes importantes, du fait que les membranes ne présentent qu'une très faible résistance à la compression : l'épaisseur se réduit d'environ 35% au cours de la mesure, ce qui entraîne une réduction probable de la porosité.

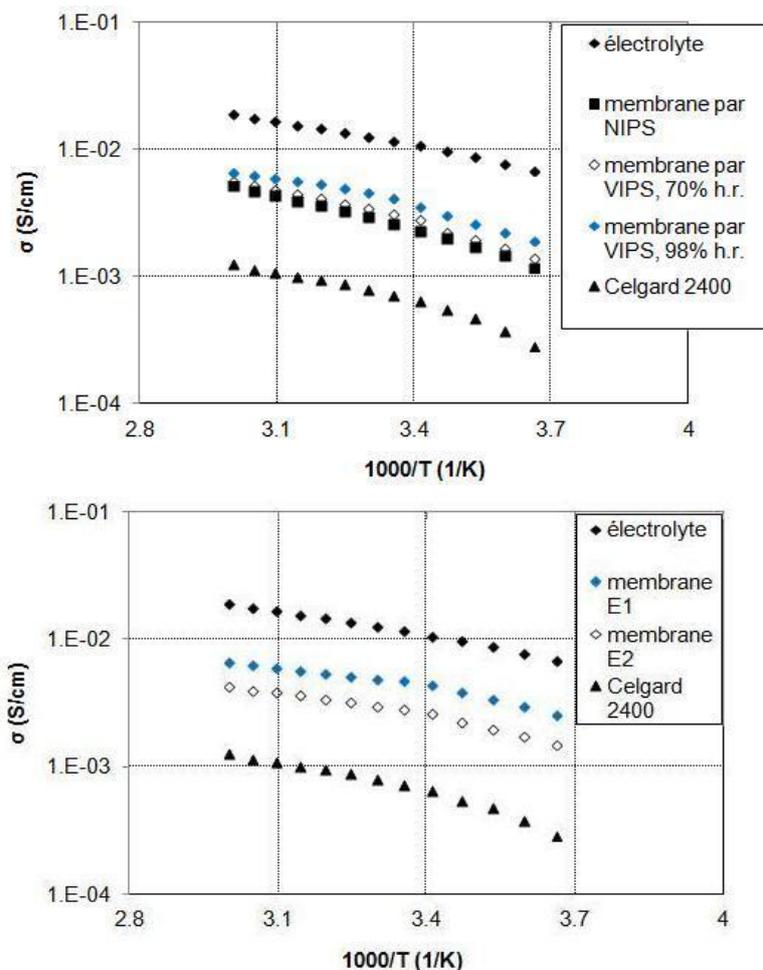


Figure 75: Conductivité ionique des différentes membranes de type PVDF et du Celgard® 2400 imprégnés de LP30

Membrane	porosité (%)	$\sigma_{\text{eff}}$ (mS/cm) à 25°C	$N_M$ à 25°C	$\tau$ à 25°C
membrane par NIPS	70-72	$2,6 \pm 0,3$	4,5	1,78
membrane par VIPS, 70% RH	66-68	$3,1 \pm 0,3$	3,8	1,58
membrane par VIPS, 98% RH	76-78	$4,2 \pm 0,4$	2,8	1,47
membrane E1	80-82	$4,8 \pm 0,5$	2,5	1,41
membrane E2	80-82	$2,9 \pm 0,3$	4,1	1,83
Celgard® 2400	32	$0,73 \pm 0,10$	16,1	2,26

Tableau 27: Paramètres associés à la conduction ionique au travers des membranes PVDF et du Celgard® 2400

### 3.3. Conclusions

L'étude concernant les différents grades de polymères nous a amenés à choisir pour l'étude de membranes poreuses fines les grades qui présentent les meilleures tenues mécaniques

et qui sont moins affectées par le gonflement en présence d'un électrolyte standard. Cela a été obtenu pour les grades sans HFP, nous avons donc retenu le Solef® 6020, le AC1 et le ALC2.

En ce qui concerne la méthode d'élaboration, nous avons choisi l'inversion de phase par immersion, NIPS. Bien que ce procédé soit plus difficile d'un point de vue industriel, il nous paraît permettre le meilleur compromis entre tenue mécanique et propriétés électrochimiques des membranes. La méthode VIPS est, quant à elle, prometteuse mais nécessite une étude détaillée des paramètres qui influencent la morphologie de la membrane. Enfin, l'électrospinning, bien que permettant l'élaboration de séparateurs ayant de bonnes propriétés de transport, amène à des membranes déformables et peu élastiques, ce qui est un inconvénient majeur pour l'application.

#### **4. Étude des membranes poreuses fines**

Trois membranes poreuses ont été préparées avec les grades Solef® 6020, AC1 et ALC 2. Une étude détaillée sur l'influence de la masse molaire et de la composition du copolymère sur la morphologie n'étant pas l'objectif de ce travail, nous avons essayé de garder la viscosité des solutions d'élaboration constante, viscosité permettant une mise en œuvre aisée par épandage. Pour ce faire, après une étude rhéométrique, la concentration du Solef® 6020 a été fixée à 11,5% en masse et celles de l'AC1 et de l'ALC2 ont été fixées, respectivement, à 8,6% et 25,4%, ce qui nous a donné une viscosité d'environ 1,15 mPa\*s. Ces différences notables de concentration sont expliquées par des masses molaires des polymères très différentes, avec respectivement 650 000 g/mol, 1 000 000 g/mol et 100 000 g/mol pour le Solef® 6020, l'AC1 et l'ALC2.

L'épaisseur des membranes obtenues a été de 20-25  $\mu\text{m}$  pour le Solef® 6020 et l'AC1, et autour de 30  $\mu\text{m}$  pour l'ALC2. Les résultats obtenus sur les membranes poreuses épaisses de Solef® 6020 (70-80  $\mu\text{m}$ ) ont été gardés comme référence.

Les figures 75 et 76 montrent les propriétés mécaniques et de transport, et les tableaux 28 et 29 récapitulent les propriétés principales de ces membranes poreuses.

La concentration en polymère utilisée en solution pour l'ALC2 étant beaucoup plus forte, la porosité des membranes obtenues est sensiblement plus faible, avec une porosité de 64-66% contre des porosités voisines de 80% pour les deux autres familles de membranes. Cette différence de porosité influence notablement les propriétés mécaniques de la membrane, avec un module d'Young nettement supérieur pour la membrane ALC2.

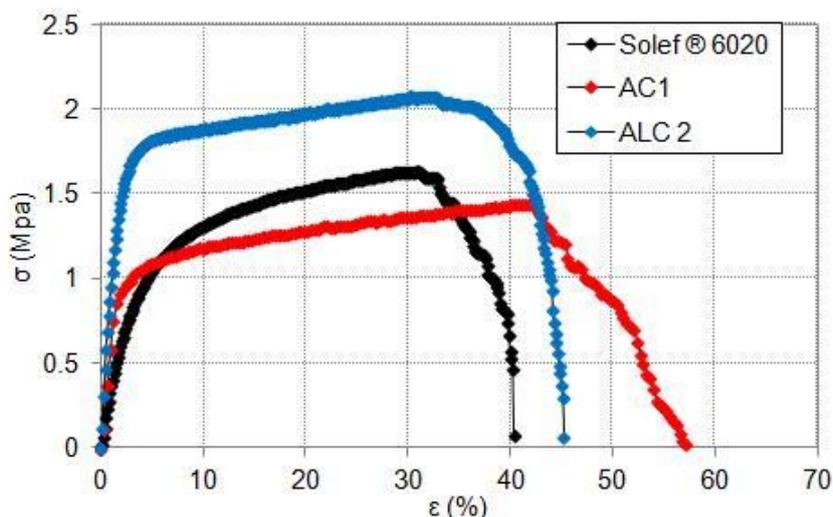


Figure 76: Evolution de la contrainte en fonction de la déformation pour les membranes fines obtenues

Membrane	porosité (%)	Déformation à la rupture (%)	Contrainte maximale (MPa)	E (MPa)
membrane épaisse, Solef® 6020	70-72	41 ± 4	3,7 ± 0,3	75 ± 5
membrane fine Solef® 6020	76-78	29 ± 4	1,5 ± 0,1	35 ± 4
membrane AC1	80-82	44 ± 5	1,6 ± 0,1	38 ± 6
membrane ALC 2	64-66	31 ± 4	2,1 ± 0,1	57 ± 7
Celgard® 2400 (sens de l'étirement)	32	60 ± 3	116 ± 6	650 ± 30

Tableau 28: Résultats des essais de tractions pour les membranes minces produites

Une diminution de l'épaisseur de la membrane à environ 25  $\mu\text{m}$  entraîne une augmentation du taux de porosité et une diminution de la tenue mécanique (avec une contrainte au début de la rupture 4 fois inférieure et un module d'Young 2 fois inférieur à ceux d'une membrane épaisse). Cet effet a déjà été observé par Duygu Karabelli<sup>(7,12)</sup>, qui reporte une valeur de 30 MPa pour le Module de Young d'une membrane de PVDF de 30  $\mu\text{m}$  et 75% de porosité contre 130 MPa pour des membranes de 120  $\mu\text{m}$  et 72% de porosité. Cet effet pourrait être associé, pour partie, à la porosité plus importante de la membrane mais également à l'effet plus important des défauts sur une membrane d'épaisseur réduite.

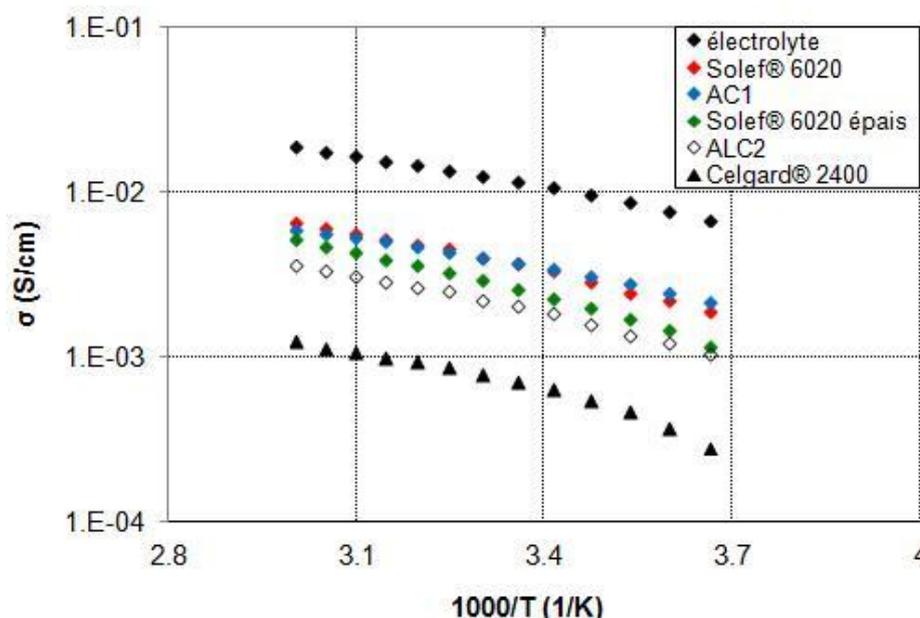


Figure 77 : Conductivité ioniques en présence de LP30 pour les membranes fines et le Celgard® 2400

Les différentes membranes poreuses présentent des conductivités supérieures à celles obtenues avec le Celgard® 2400. La plus faible porosité de la membrane ALC2 induit une diminution de la conductivité, associée à l'augmentation de la tortuosité (chemin à parcourir par les ions). Les membranes Solef®6020 et l'AC1 présentent des conductivités similaires dans toute la plage de température, en accord avec des porosités proches, la fonctionnalisation du PVDF semble avoir un effet négligeable sur les propriétés de transport. On peut cependant noter que toutes les courbes ne sont pas parallèles, en particulier les conductivités obtenues avec les membranes contenant les fonctions AA et HEA, qui sont moins activées en température que l'électrolyte liquide et les séparateurs PVDF et Celgard® imprégnés d'électrolytes. Ce qui semblerait indiquer des interactions spécifiques entre le solvant d'électrolyte et la membrane poreuse, mais cela reste bien sûr à approfondir.

La membrane Solef®6020 de 80 µm présente une conductivité plus faible, associée à la moindre porosité de la membrane, induisant une tortuosité plus élevée.

Même si l'épaisseur de la membrane, n'a pas un effet direct sur la conductivité (la mesure de conductivité intégrant le facteur géométrique), elle a un effet sur la résistance de l'électrolyte et donc sur la résistance de l'accumulateur. Damien Djian<sup>(3,6)</sup> a suggéré que les performances à fort régime de décharge sont non seulement impactées par la conductivité de la membrane mais aussi par l'épaisseur de celle-ci : dans son étude, toutes les membranes, commerciales ou non, avec un facteur  $N_M \cdot e$  (e étant l'épaisseur de la membrane) supérieur à 300 µm montraient des limitations de performances pour des régimes supérieurs à 5D (décharge en 1/5 d'heure) pour un système  $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Dans notre cas, nous voyons que la réduction de l'épaisseur est capitale, car une membrane

épaisse, même si son  $N_M$  est inférieur à celui d'un séparateur commercial, présente un facteur  $N_M^*e$  proche de cette limite (Tableau 29).

membrane	porosité (%)	$\sigma_{\text{eff}}$ (mS/cm) à 25°C	$N_M$ à 25°C	$N_M^*e$ ( $\mu\text{m}$ )	$\tau$ à 25°C
membrane épaisse, Solef® 6020	70-72	2,64 ± 0,30	4,47	315	1,78
membrane fine Solef® 6020	76-78	3,73 ± 0,40	3,16	80	1,57
membrane AC1	80-82	3,79 ± 0,20	3,11	80	1,58
membrane ALC2	64-66	1,82 ± 0,20	6,48	195	1,98
Celgard® 2400	32	0,73 ± 0,10	16,1	403	2,26

**Tableau 29: Paramètres de transport pour les membranes étudiées**

## 5. Modification chimique des membranes et réticulation

Comme les membranes poreuses obtenues ne présentent pas des propriétés mécaniques suffisantes pour l'application, nous avons évalué l'effet de la réticulation des membranes de PVDF sur leurs propriétés. La réticulation du PVDF est connue de la littérature et permet d'augmenter la rigidité de membranes poreuses.<sup>(29,30)</sup> Karabelli<sup>(7)</sup> a reporté l'utilisation de rayonnement gamma, en présence ou en absence d'amorceurs radicalaires, pour la réticulation du PVDF. Une augmentation du module d'Young était obtenu, jusqu'à un maximum de 90-100 MPa avec 10% molaire de tryallylisocyanurate, vs 30 MPa pour la membrane non réticulée, cependant les membranes étaient fragilisées, et se cassaient pour une déformation comprise entre 10% et 15% : d'après cet étude, la fragilisation relève de l'augmentation de la cristallinité et de l'augmentation du nombre de doubles liaisons (donc de défauts) lors de l'irradiation.

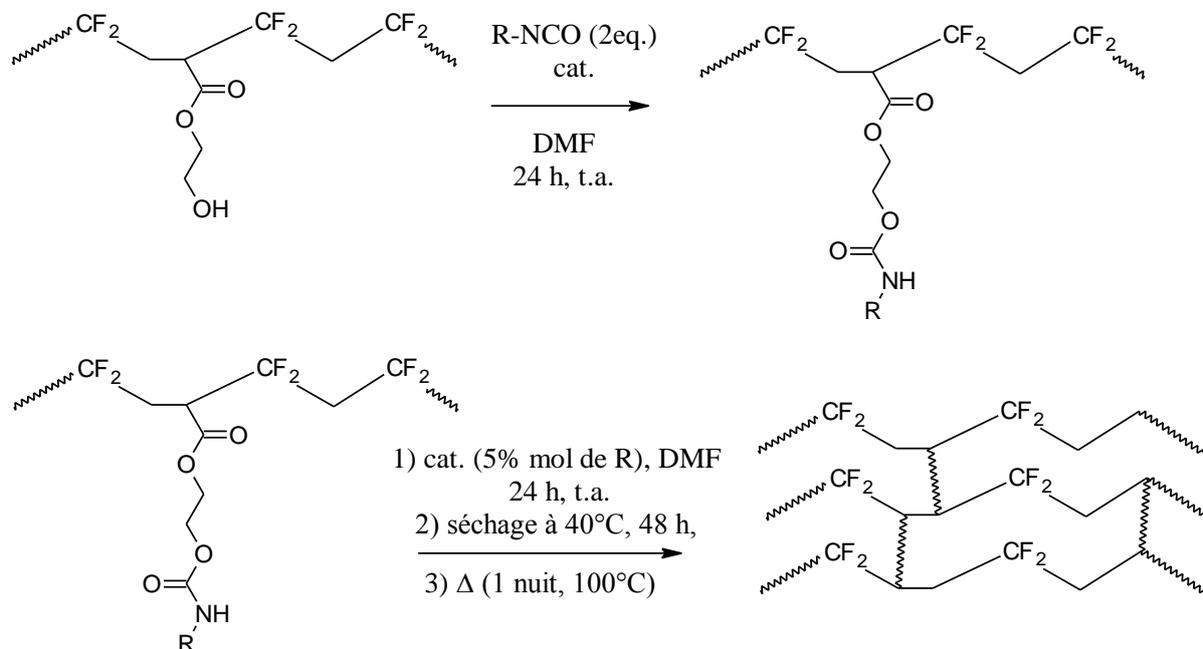
Dans notre cas, nous nous sommes intéressés à la réticulation chimique de copolymères de PVDF en exploitant les groupements AA ou HEA présents sur les chaînes polymères, ce qui présente un moindre risque d'endommager les chaînes polymères.

### 5.1. Membranes denses

Différents tests ont été conduits, mais la voie de synthèse la plus prometteuse a été la modification des grades de PVDF contenant des fonctions HEA en utilisant la chimie des uréthanes ; dans un premier temps, nous avons utilisé l'hexaméthylène diisocyanate en légère sous-stœchiométrie, avec la présence d'une quantité catalytique de dibutyle dilaurate d'étain. À température ambiante, un gel insoluble se forme très rapidement. Nous avons donc coulé nos solutions avant que la viscosité ne devienne trop forte, puis chauffé pour obtenir la réticulation du système. Bien que cela soit possible, la nécessité de le faire sous

atmosphère inerte et la faible reproductibilité du système nous a amené à définir une nouvelle stratégie, qui est représentée sur la figure 77. Nous avons utilisé des réactifs avec deux fonctionnalités, notamment l'isocyanate d'éthylméthacrylate ou d'allyle, pour séparer l'étape de greffage de celle de réticulation. Après la fonctionnalisation, le polymère est lavé plusieurs fois à l'eau pour éliminer le réactif en excès et séché à 40°C. Les membranes sont réalisées par coulée-évaporation (Cf. Annexes), avec le simple ajout de peroxyde de benzoyle, un amorceur de polymérisation radicalaire, à hauteur de 10% par rapport au nombre des doubles liaisons présentes. Ensuite, une réticulation thermique sous atmosphère inerte nous a permis de réticuler les membranes.

Des essais de dissolution des membranes dans le DMF montrent que 95% de la membrane est devenu insoluble.



**Figure 78: Schéma de la stratégie de réticulation adoptée pour les grades PVDF-HEA**

Du fait de la faible proportion molaire de motif HEA, le contrôle du rendement de la réaction de greffage s'avère assez difficile. Par RMN (Cf. Annexe), le rapport des aires indique une concentration molaire en fonction isocyanate comprise entre 1 et 1,5%, signe d'un greffage quantitatif.

Les résultats étant très similaires quel que soit le groupement isocyanate utilisé, nous ne reportons ici que les résultats concernant des membranes fonctionnalisées avec l'isocyanate d'éthylméthacrylate.

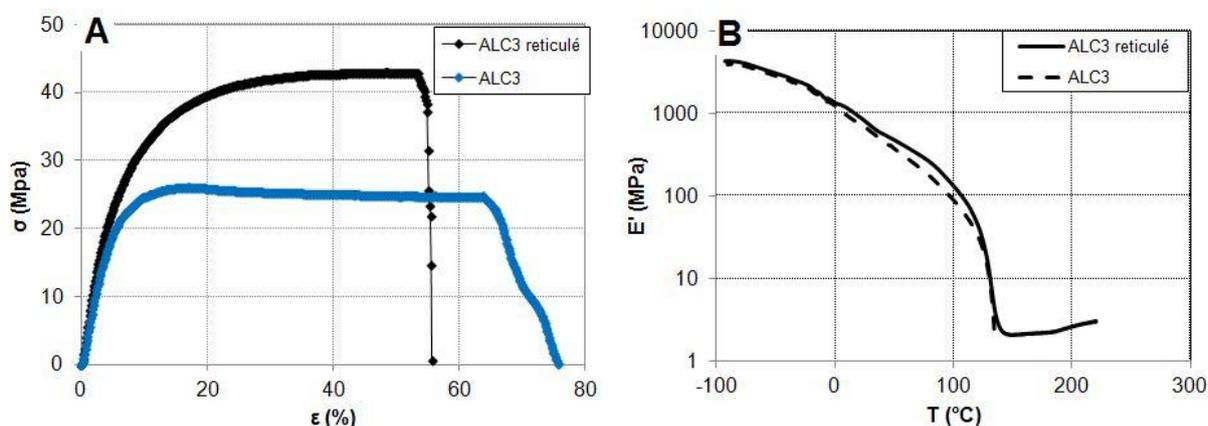
membrane	$T_f$ (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	$\chi_c$ (%)	$\Phi_{M,EC/DMC}$ à 30°C	$\Phi_{M,LP30}$ à 30°C
ALC3	154	31	30	0,24	0,21
ALC3 réticulé	148	27	26	0,27	0,24

**Tableau 30: Propriétés thermiques et prise d'électrolytes pour les membranes dense d'ALC3 extrudée et réticulée**

La cristallinité et la température de fusion des membranes denses diminuent avec la réticulation de celle-ci, évolution classique, la réticulation induisant du désordre.

Une comparaison des propriétés mécaniques aux petites et aux grandes déformations a été effectuée. Les deux essais nous montrent que les modules d'Young et de conservation sont légèrement augmentés grâce à la réticulation. Les modules sont cependant du même ordre de grandeur, du fait du faible pourcentage molaire des fonctions réticulables.

L'analyse DMA (figure 78B) montre, qu'au-dessus de la température de fusion du polymère, la membrane réticulée présente un module quasi constant entre 2 et 3 MPa (la légère augmentation du module avec la température pouvant être associée à la réactivité des fonctions méthacrylates résiduelles à haute température), associé à la formation d'un réseau tridimensionnel, contrairement à une membrane extrudée, qui flue après la fusion de la phase cristalline. Les essais de traction (figure 78A) aux grandes déformations montrent une rupture plus nette de la membrane réticulée, pour des déformations qui restent élevées, supérieures à 50%, même si légèrement diminuées par rapport à la membrane obtenue par extrusion.



**Figure 79: Essais de traction (A) et de DMA (B) pour des membranes d'ALC3 non réticulées et réticulées**

Membrane	Déformation à la rupture (%)	Contrainte maximale (MPa)	E (MPa)	E' (MPa)
ALC 3 extrudé	70 ± 6	24 ± 2	596 ± 30	680 ± 40
ALC 3 réticulé	58 ± 5	42 ± 5	714 ± 40	790 ± 50

Tableau 31: Résultats des essais mécaniques des membranes

### 5.2. Membranes poreuses

Nous avons ensuite étendu notre étude aux membranes poreuses : pour cela nous avons choisi l'ALC2. En effet, ce polymère présente des performances mécaniques supérieures au ALC3. Le renfort mécanique observé (figure 79 A et B) par la réticulation de la membrane est très faible, en cohérence avec la porosité très importante des membranes, et la faible densité de réticulation de la membrane (peu de fonctions réactives).

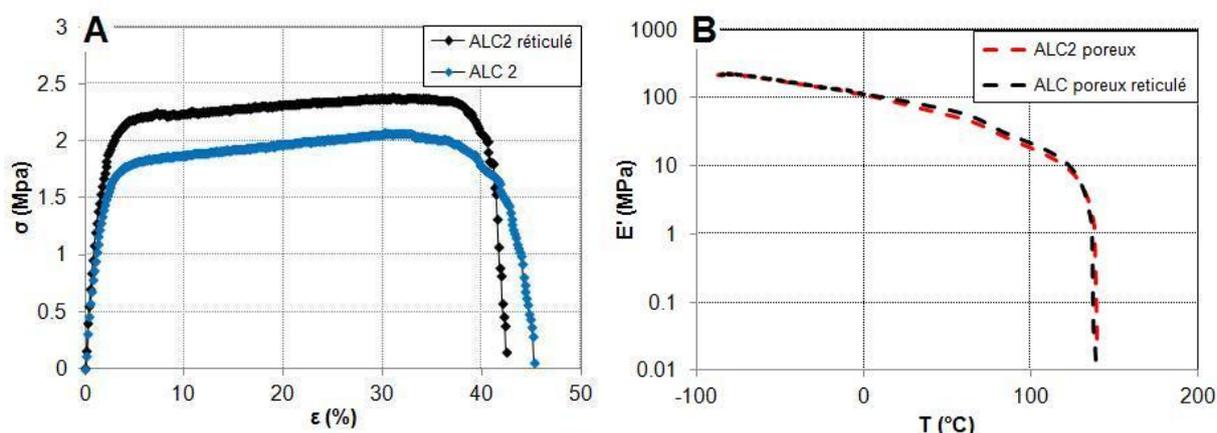


Figure 80: Essais de traction (A) et de DMA (B) pour des membranes poreuses d'ALC2 non réticulées et réticulées

Membrane	porosité (%)	Déformation à la rupture (%)	Contrainte maximale (MPa)	E (MPa)	E' à 25°C (MPa)
ALC 2 poreux	64-66	31 ± 4	2,1 ± 0,1	57 ± 7	80 ± 4
ALC 2 poreux réticulé	62-64	34 ± 5	2.4 ± 0,2	71 ± 4	90 ± 5

Tableau 32: Résultats des essais mécaniques des membranes

La réticulation, même si effective, ne permet pas d'obtenir une vraie amélioration des performances mécaniques des membranes poreuses. De ce fait, nous n'avons pas poursuivi les investigations sur ces membranes réticulées.

## 6. Stabilité électrochimique et premiers résultats dans un système complet

La stabilité électrochimique des différents grades de copolymère du PVDF a été évaluée pour mettre en évidence un impact éventuel des fonctionnalités ajoutées au motif fluorure de vinylidène, fonction alcool ou acide.

Nous avons évalué la stabilité des membranes poreuses, du fait de leur plus forte conductivité ionique, par voltammétrie linéaire à balayage à une vitesse de balayage de 5 mV/s. Nous avons utilisé un système à 3 électrodes comme décrit dans le chapitre 2, avec le LP30 comme électrolyte liquide. La stabilité électrochimique des membranes a été comparée à la stabilité électrochimie de l'électrolyte Celgard®2400 + LP30. Comme montré en figure 80, la stabilité de l'homopolymère de PVDF imprégné d'électrolyte est légèrement inférieure à l'électrolyte Celgard® + LP30, avec un début d'oxydation observé à plus bas potentiel. L'oxydation du grade AC1 + LP30 débute à un potentiel identique au Solef®6020, alors que le ALC2 + LP30 présente une stabilité comparable au Celgard® + LP30. En réduction, seul l'électrolyte AC1 + LP30 présente un courant de réduction débutant à plus haut potentiel, vers 150mV vs Li/Li<sup>+</sup>, pour les autres électrolytes, seul le mur associé à la réduction du lithium est obtenu.

En conclusion, la fonctionnalisation du PVDF n'induit pas de forte modification de la stabilité électrochimique de l'électrolyte.

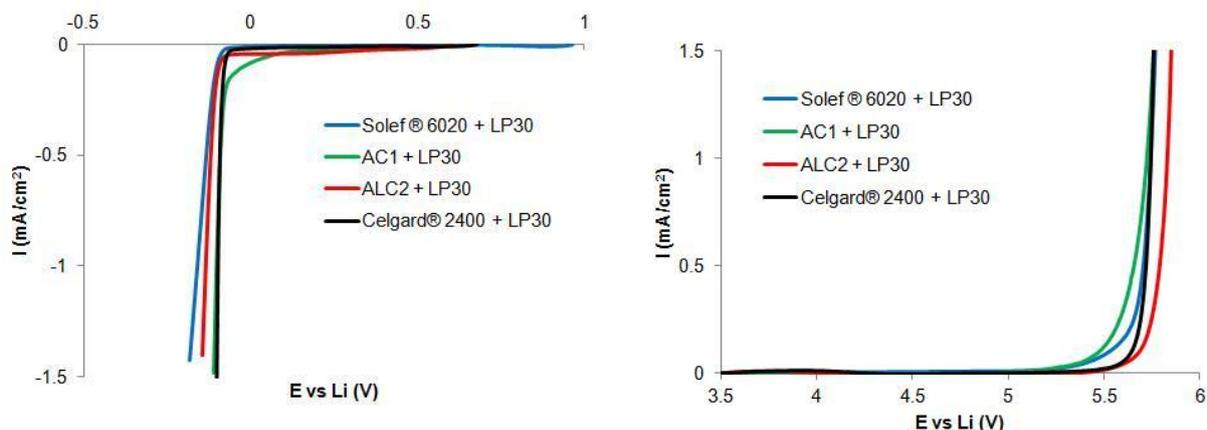


Figure 81: Courbes de voltammétrie cyclique cathodique (A) et anodique (B) pour les membranes poreuses + le LP30

Dans le cadre du projet AMELIE, des études en système électrochimique complet ont été réalisées sur les membranes prometteuses. Un test préliminaire a été conduit sur une membrane épaisse (60-80  $\mu\text{m}$ ) de Solef® 6020 mise en forme par inversion de phase, qui a été testée dans un système complet graphite-LNMO à 30°C par l'équipe du professeur

Mastragostino à l'université de Bologne. L'électrolyte, optimisé suite à des travaux non reportés ici, a été EC/DMC 1:1 wt +  $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$  (LiFAP) 1M (LF30) + 1,6% wt F1-EC.

Au cours des tests, les cellules ont été soumises à des régimes de recharge différents, tandis que toutes les charges ont été effectuées à un régime lent (C/10).

Les résultats obtenus ont été comparés à ceux d'une cellule identique utilisant un électrolyte Celgard® 2400 + LF30 (figure 81) : de manière surprenante, les performances obtenues avec la membrane poreuse de PVDF sont moins bonnes qu'avec le Celgard®, la différence est plus importante pour les faibles régimes de décharge ce qui est surprenant car généralement l'électrolyte n'a pas d'influence à faible régime.<sup>(3,6)</sup> Par contre à fort régime de charge, 2C, les performances sont identiques pour les deux membranes indiquant qu'il n'y a pas de problème de transport ionique au sein de la membrane de PVDF poreuse en accord avec les études menées par D. Djian<sup>(3,6)</sup>, qui montraient de bien meilleures performances pour des membranes de PVDF poreuses comparativement au Celgard®, à fort régime. L'étude électrochimique en cellule complète devrait être poursuivie pour compléter ces travaux préliminaires, la réduction de l'épaisseur de la membrane est une piste intéressante à évaluer, il faudra cependant faire attention de conserver des propriétés mécaniques suffisantes.

Nous avons également évalué les performances des membranes denses réalisées à partir des grades extrudables, qui présentent les meilleurs atouts en termes de mise en forme et de propriétés mécaniques.

Une membrane dense, d'épaisseur 15-20  $\mu\text{m}$ , réalisée à partir du grade 11A21TA003 (ALC3), a été évaluée en suivant le protocole établi pour les membranes macroporeuses.

Les performances de cette membrane (figure 82) sont sensiblement inférieures à celles du séparateur microporeux, Celgard®2400, probablement à cause d'une prise d'électrolyte insuffisante induisant une conductivité trop faible (0,101 vs 0,813 mS/cm à 30°C).

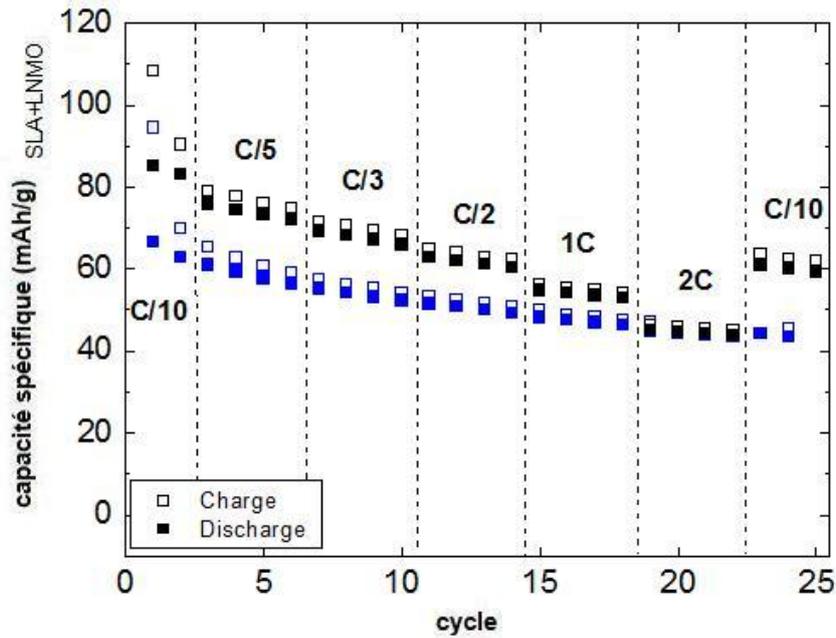


Figure 82: Cyclage galvanostatique d'un système complet avec un séparateur Celgard® 2400 (noir) et une membrane macroporeuse de Solef® 6020 (bleu)

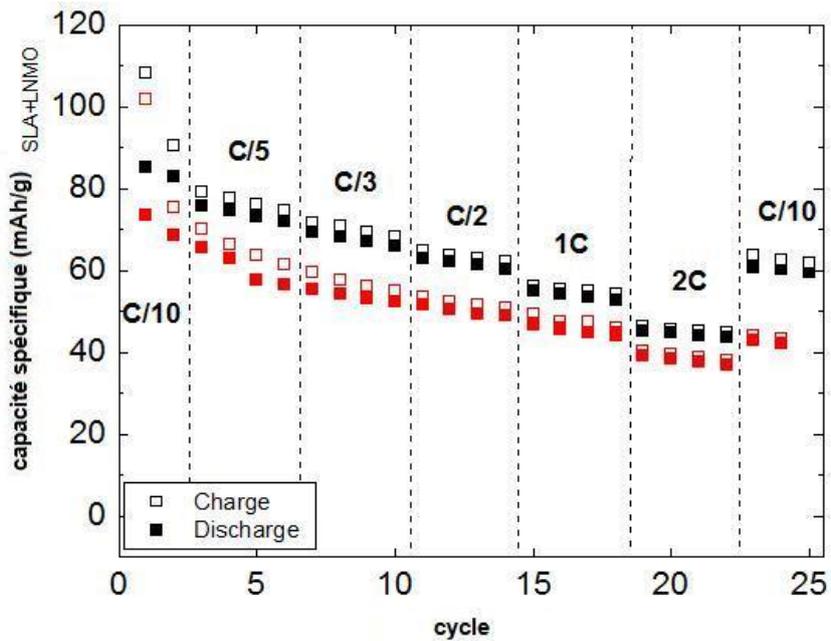


Figure 83: Cyclage galvanostatique d'un système complet avec un séparateur Celgard® 2400 (noir) et une membrane dense d'ALC3 (rouge)

## 7. Conclusion

Dans ce chapitre, les résultats concernant des séparateurs poreux et denses réalisés à partir des différents grades d'homopolymère et de copolymère de PVDF ont été présentés. L'impact de deux comonomères sur les propriétés physico-chimiques a été évalué : les différences trouvées en termes de tenue mécanique, d'affinité pour les électrolytes, et de stabilité thermique et électrochimique sont négligeables, tandis que les aspects mise en

forme et adhésion sont améliorés : cela rend ces grades intéressants pour de futurs développements.

Nous avons évalués différentes méthodes de mise en forme des membranes poreuses, l'électrospinning ne permet pas d'obtenir des membranes adaptées à l'application, du fait d'une compressibilité trop importante liée à des tailles de pores très élevées.

Une voie potentiellement intéressante est la modification chimique des membranes PVDF-HEA : parmi les points forts, il y a certainement la possibilité de réticuler la membrane sans la fragiliser. Une amélioration de la densité de réticulation et donc des propriétés mécaniques pourraient être obtenues par l'utilisation de grades plus riches en groupement réticulables.

### Référence bibliographiques :

- (1) GrandLine J.D., *demande de brevet français n.78 15594*, 1978
- (2) Bae T.H., Bak T.M. *Journal of Membrane Science*, 249 (2005), 1
- (3) Djian D., Alloin F., Martinet S., Lignier H., Sanchez J.Y., *Journal of Power Sources*, 172 (2007), 416
- (4) Reale P., Panero S., Scrosati B., Garche J., Wohlfahrt-Merhens M., Wachtler M., *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (2004), A2138
- (5) Saunier J., *Thèse INP*, Grenoble, 2001
- (5a) Love C.T., *Journal of Power Sources*, 196 (2010), 2905
- (5b) Rosemberg Y., Siegmann A., Narkis M., Shkolnik S., *Journal of Applied Polymer Science*, 43 (1991), 535
- (6) Djian D., *Thèse INP*, Grenoble, 2005
- (7) Karabelli D., *Thèse INP*, Grenoble, 2011
- (8) Liu F., Hashim N.A., Liu Y., Moghareh Abed M.R., Li K., *Journal of Membrane Science*, 375 (2011), 1
- (9) Bottino A., Camera-Roda G., Capannelli G., Munari S., *Journal of Membrane Science*, 57 (1991), 1
- (10) Young T.H.Cheng L.P., Lin D.J., Fane L., Chuang W.Y., *Polymer*, 40 (1999), 5315
- (11) Li C.L., Wang D.M., Deratani A., Quémener D., Bouyer D., Lai J.Y., *Journal of Membrane Science*, 361 (2010), 154
- (12) Karabelli D., Lepretre J.C., Cointeaux L., Sanchez J.Y., *Electrochimica Acta*, 109 (2013), 741
- (13) Flory P.J., *Journal of Physical Chemistry*, 51 (1942), 10
- (14) Huggins M.L., *Annals of the New-York Academy of science*, 43 (1942), 1
- (15) Hildebrand J.H., *Journal of the American Chemical Society*, 38 (1916) , 1452
- (16) Hansen C.M., *Journal of Painting Technology*, 39 (1967), 105
- (17) Blanks R.F., Prausnitz J.M., *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 3 (1964), 1
- (18) Zellers E.T., *Journal of Applied Polymer Science*, 50 (1993), 513
- (19) Bottino A., Capanelli G., Munari S., Turturro A., *Journal of Polymer Science (B)*, 26 (1988), 785
- (20) Van Krevelen D.W., *Properties of polymers*, 3ème ed., Elsevier (1997)
- (21) Dong Z., Kennedy S.J., Wu Y., *Journal of Power Sources*, 196 (2011), 4886
- (22) Yang C., Jia Z., Guan Z., Wang L., *Journal of Power Sources*, 189 (2009), 716
- (23) Kim J.R., Choi S.W., Jo S.M., Lee W.S., Kim B.C., *Electrochimica Acta*, 50 (2004), 69
- (24) Sundaray B., Bossard F., Latil P., Orgéas L., Sanchez J.Y., Lepretre J.C., *Polymer*, 54 (2013), 4588
- (25) Gregorio R., Cestari M., *Journal of Polymer Science (B)*, 32 (1994), 859
- (26) Saunier J., Alloin F., Sanchez J.Y., Barrière B., *Journal of Polymer Science (B)*, 42 (2004), 532
- (27) Hansen C.M., *Journal of Painting Technology*, 42 (1970), 660
- (28) Saunier J., Alloin F., Sanchez J.Y., Maniguet L., *Journal of Polymer Science (B)*, 42 (2004), 2308
- (29) Taguet A., *Thèse de l'Université de Montpellier II*, 2005
- (30) Zhudi Z., Wenzue Y., Xinfang C., *Radiation Physics and Chemistry*, 65 (2002), 173
- (31) Boudin F., *Thèse Université de Paris VI*, 1998
- (32) Chen L.T., Frank C.W., *Ferroelectrics*, 57 (1984), 51
- (33) Hatori T., Hikosaka M., Ohigashi H., *Polymer*, 37 (1996), 85
- (34) Wood W.D., Lacina J.C., de Prater B.L., Mc Cullough J.P., *Journal of Physical Chemistry*, 68 (1964), 579

## Chapitre 4 : Élaboration de membranes composites à base de PVdF ou P(VdF-co-HFP) et de cellulose nanocristalline

### 1. Introduction

Comme nous l'avons explicité dans le chapitre 1, une des propriétés fondamentales pour les membranes séparatrices est la tenue mécanique.<sup>(1,2)</sup> Une bonne résistance aux sollicitations mécaniques, tout en gardant une épaisseur faible (20-30  $\mu\text{m}$ ), est une propriété nécessaire pour leur manipulation et leur assemblage dans les accumulateurs. De nombreux séparateurs présentent des conductivités suffisantes ( $10^{-3}$  S/cm), la propriété mécanique devient, de ce fait, la propriété la plus importante et constitue le critère de choix d'un séparateur commercialisable. Les séparateurs Celgard® en sont un exemple, car leur position dominante sur le marché, relève de leurs propriétés thermomécaniques supérieures et non pas de leurs propriétés de conduction.<sup>(1,2)</sup> Les membranes de PVDF ou P(VDF-co-HFP) poreuses présentent généralement des propriétés de conduction très bonnes, mais leur tenue mécanique trop faible empêche leur développement industriel. Les membranes denses gélifiées, en revanche, présentent des conductivités généralement faibles, et seule une diminution très importante de leur épaisseur et l'obtention d'un gonflement optimal (gonflement suffisant pour le transport, mais pas excessif pour conserver des propriétés mécaniques à la membrane) pourraient permettre d'obtenir des performances suffisantes.

Il est connu de longue date, que l'élaboration de matériaux composites permet d'obtenir des propriétés antagonistes, propriétés mécanique et de conduction. Le renfort du polyoxyéthylène par des nanocharges inorganiques ou organiques, montre que l'élaboration de membranes composites permet un gain de conductivité et/ou de tenue mécanique, selon le choix de la formulation.<sup>(3-5,8)</sup> L'ajout de particules de  $\text{SiO}_2$  dans une matrice de P(VDF-co-HFP) permet d'augmenter le taux et la vitesse de gonflement.<sup>(4)</sup>

L'objectif de notre étude étant de renforcer les propriétés mécaniques des membranes de PVDF en utilisant des solutions peu onéreuses et non toxiques, nous avons choisi d'utiliser un matériau bio-sourcé, la cellulose nanocristalline (CNC), un matériau pour lequel les laboratoires du bassin grenoblois ont été pionniers.<sup>(5-8)</sup> L'incorporation de cellulose dans une matrice de PVDF a été reportée récemment<sup>(9,10)</sup>, un renfort mécanique a été obtenu mais les études sont loin d'être complètes : la formation ou non d'un réseau percolant de cellulose n'a pas été évaluée (Cf. Chapitre 1) et l'évaluation des propriétés électrochimiques de ces membranes n'a pas été faite.

Nous avons ainsi préparé des membranes composites denses de PVDF et P(VDF-co-HFP), et évalué leurs propriétés mécaniques et électrochimiques. L'élaboration de membranes

composites poreuses a également été menée, système plus intéressant pour l'application séparateur, leur conductivité étant nettement plus élevée (cf chapitre 3).

## 2. Préparation et caractérisation des dispersions de CNC

Les échantillons de cellulose lyophilisée nous ont été fournis par la compagnie FP Innovation : la source est le bois dur (« hardwood »), et les groupements de surface sont des  $\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ . Cette fonctionnalisation a l'avantage de permettre une redispersion aisée des CNC dans eau<sup>(11)</sup>, mais cela est moins évident dans le cas de solvants organiques. M. A. S. Azizi Samir et al. <sup>(12)</sup> ont pu obtenir des dispersions homogènes de whiskers (autre nom de la CNC) de tunicine, avec des fonctions de surface  $\text{SO}_3^- \text{H}^+$ , à hauteur de 2,12% en masse dans le DMF. En 2007, Van den Berg et al. <sup>(13)</sup> ont reporté que la N-méthyl-2-pyrrolidone, NMP, serait un meilleur dispersant pour les mêmes whiskers que le DMF, avec un test de dispersion à hauteur de 0,1% en masse. Comme ces deux solvants permettent de dissoudre le PVDF, nous les avons retenus pour préparer des dispersions de CNC à hauteur de 2% en masse.

Dans notre cas, la sonication, même prolongée, du système CNC/NMP n'a pas conduit à une dispersion homogène, contrairement au système CNC/DMF. Nous avons donc sélectionné le DMF pour notre étude. L'obtention d'une dispersion homogène de CNC impose de ne pas dépasser une concentration de 2% de CNC en masse dans le DMF. À la fin de notre étude, nous avons également utilisé d'autres grades de CNC, de fonctionnalisations confidentielles, qui permettent d'atteindre des concentrations de 6% en masse dans le DMF sans affecter les propriétés des dispersions ni celles des membranes composites obtenues.

Nous avons analysé par Microscopie Electronique à Transmission, MET, les dispersions de CNC dans le DMF, et avons préparé des dispersions dans l'eau pour comparaison. À l'aide du logiciel ImageJ, nous avons estimé la longueur L et le diamètre d des CNC, en faisant la moyenne d'une centaine de mesures prises sur 3 images. L'interaction entre les agents de contraste utilisés (acétate d'uranyle, acide phosphotungstique, etc.) et les solvants organiques étant mauvaise, la qualité des images des NCC dans le DMF est inférieure à celle qui peut être obtenue dans l'eau, ce qui induit une précision inférieure de la mesure.

Dans le DMF, les dimensions des CNC obtenues sont  $L=109,34 \pm 39,18$  nm et  $d = 6,61 \pm 1,63$  nm, comparables aux valeurs trouvées dans l'eau ( $L=113,60 \pm 22,14$  nm et  $d = 6,40 \pm 1,07$  nm). Le rapport L/d est donc égal à 16,55, ce qui nous amène, en utilisant l'équation 1.17, à définir un seuil critique de percolation,  $v_{RC}$ , de 4,23% en volume de CNC, soit 3,57% en masse, compte tenu de la différence de densité entre la cellulose ( $1,5 \text{ g/cm}^3$ ) et le PVDF ( $1,78 \text{ g/cm}^3$ ). Ce seuil définit la concentration minimale de CNC à incorporer dans la matrice polymère pour obtenir un renfort mécanique, par formation d'un réseau continu de CNC.

Pour déterminer le module mécanique attendu d'une matrice composite, en utilisant le modèle de percolation (équations 1.18 et 1.21, Chapitre 1), il faut dans un premier temps déterminer le module du réseau de CNC. Pour cela, nous avons préparé des membranes de CNC par coulée-évaporation. Pour déterminer le module mécanique d'un réseau de CNC, différentes méthodes sont utilisées dans la littérature, dont les plus importantes sont les essais de traction et la modélisation numérique. Des essais de traction ont été réalisés sur des membranes de CNC d'épaisseur entre 60 et 80  $\mu\text{m}$ , obtenues par coulée-évaporation : un module compris entre 500 et 600 MPa est obtenu, mais, du fait de la grande fragilité des membranes et de la structure non homogène du réseau, les mesures sont relativement peu précises. Nous avons donc également mesuré le module de conservation  $E'$  aux petites déformations (DMA) : un module de 4,35 GPa a pu être mesuré avec une bonne reproductibilité. La différence étant significative, les deux valeurs seront donc utilisées pour comparer les propriétés mécaniques obtenues et celles calculées en utilisant le modèle de percolation.

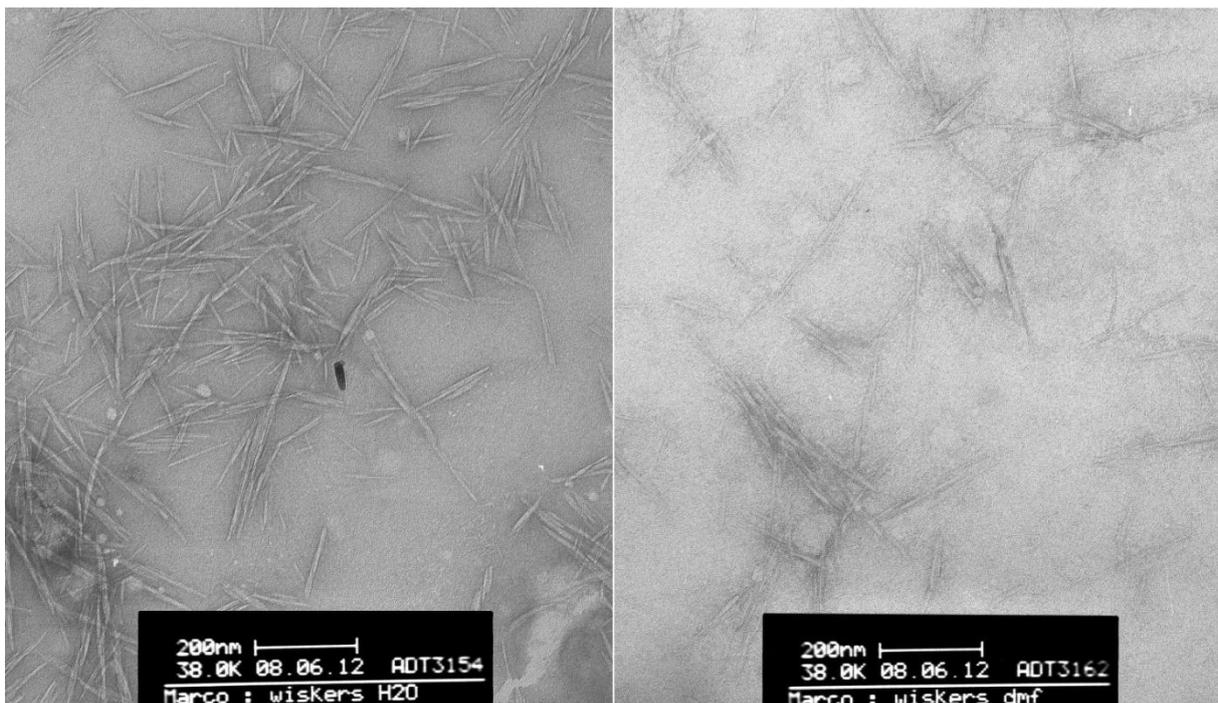


Figure 84: Images MET d'une dispersion de CNC à 2% en masse dans l'eau (gauche) et le DMF (droite)

La figure 85 reprend une étude de Dufresne et al.<sup>(14)</sup>, qui proposent différentes courbes de corrélation entre le module d'Young et le facteur de forme pour différents grades de cellulose. Le module d'Young déterminé pour les CNC de bois est en bon accord avec la valeur reportée dans la littérature, par contre la valeur obtenue par DMA est largement supérieure, est correspond plus à des valeurs obtenues pour des CNC ayant un facteur de forme de 40, nettement supérieur au facteur de forme des CNC utilisés.

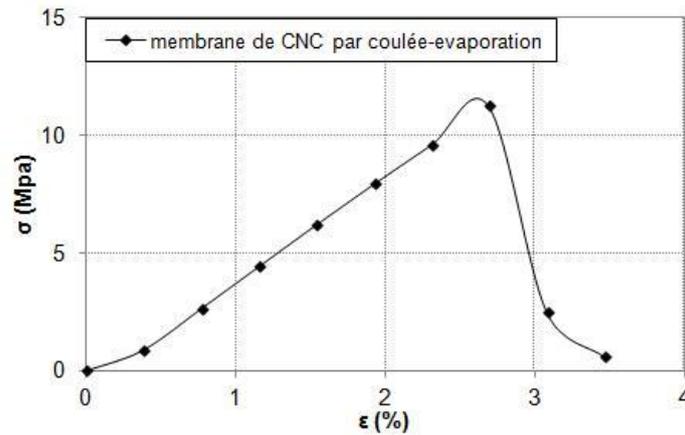


Figure 85: Essai de traction sur une membrane de CNC pure obtenue par coulée-évaporation

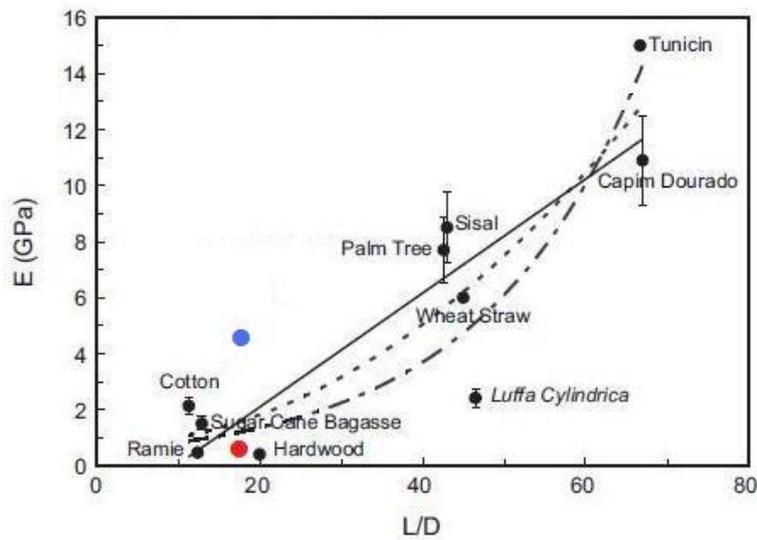


Figure 86: Corrélation entre le module d'Young et le facteur de forme pour des CNC et MFC issus de différents végétaux et animaux (réf.14). Les valeurs expérimentales obtenues (point rouge) par traction et (point bleu) par DMA ont été reportées

### 3. Mise en forme et caractérisation des membranes denses

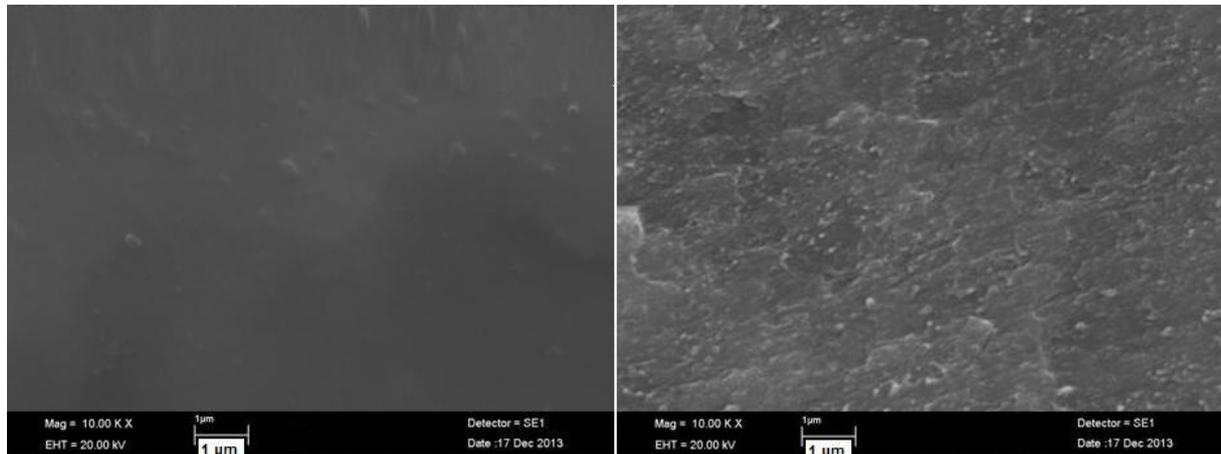
#### 3.1 Préparation des échantillons

Les membranes ont été préparées par coulée-évaporation, deux épaisseurs de membranes ont été réalisées. Les taux de renfort choisis ont été de 6%, 12%, 20% en masse, supérieurs au seuil de percolation pour obtenir un réseau de CNC dans la matrice polymère.

La dispersion des CNC au sein de la membrane a été vérifiée par imagerie MEB (figure 4). Les CNC apparaissent comme des points blancs, donc la concentration est directement

reliée à la concentration de CNC incorporée. La taille des spots, d'un diamètre d'environ 100-300 nm, est nettement supérieure au diamètre des CNC. Cette différence est attribuée à un effet de charge du fait de la présence de CNC en surface.<sup>(5)</sup>

On peut noter une bonne répartition des CNC au sein de la matrice polymère, avec la présence d'une partie des CNC non individualisés avec la formation de petits agrégats.

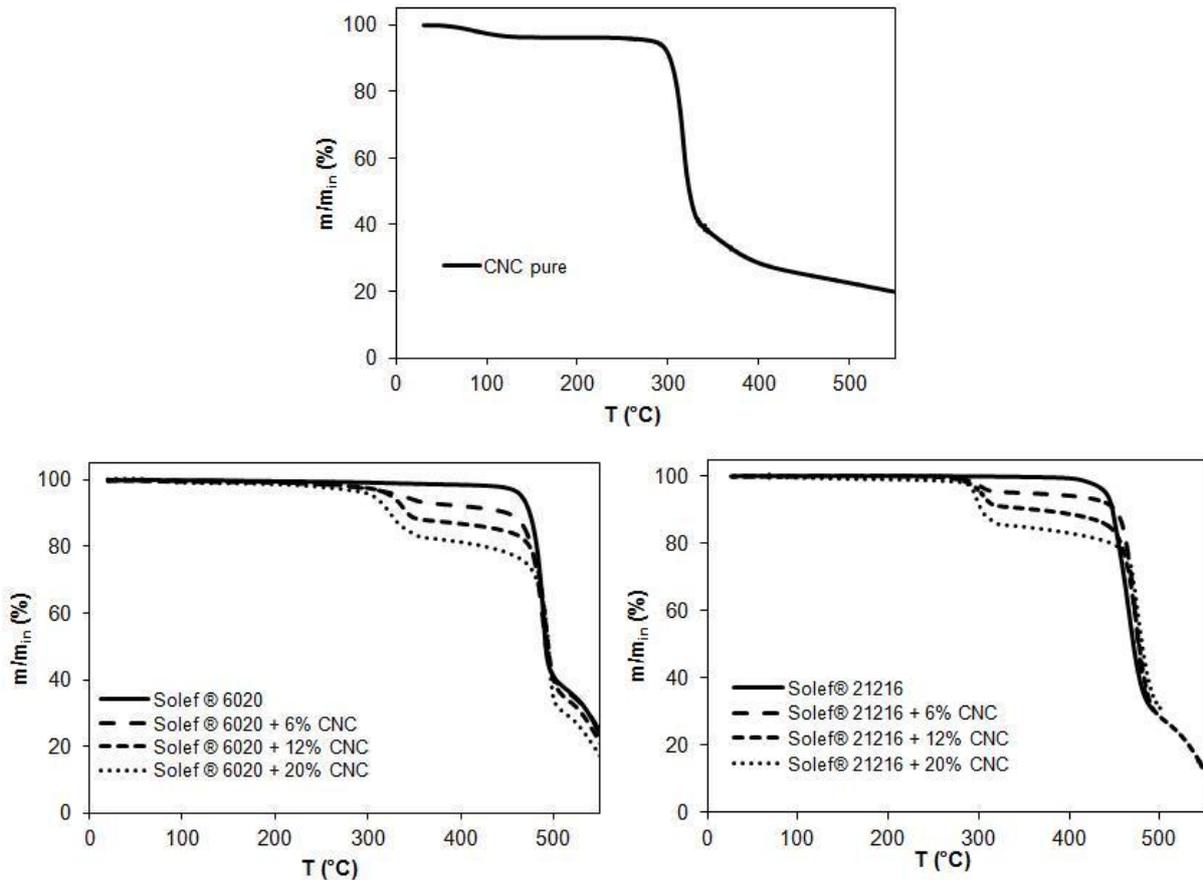


**Figure 87: Images MEB 10000x de la section transversale d'une membrane de Solef® 21216 pur (gauche) et avec 20% de CNC (droite)**

La stabilité thermique des différentes membranes a été évaluée par ATG. L'analyse a été conduite à une vitesse de 20 °C/min sous atmosphère inerte, et les résultats donnés sont la moyenne de 2 analyses.

La dégradation de la CNC débute vers 280°C, et correspond à une perte de poids de 70% en masse entre 280 et 380 °C. Cela correspond à une dégradation thermo-oxydative avec formation de liaisons C=O et C=C, comme décrit par Broido et al.<sup>(15)</sup> et Camino et al.<sup>(16)</sup> La température de dégradation est proche des valeurs reportées dans la littérature, i.e. 270°C pour des whiskers de Ramie.

On peut également observer une perte de 3,5% du poids de la membrane entre la température ambiante et 100°C associée à une perte d'eau. Cette quantité non négligeable d'eau vient du fait que les membranes de CNC n'ont pas été séchées de manière intensive avant la mesure.



**Figure 88: Thermogrammes ATG de la CNC pure (haut) et des membranes composites de Solef® 6020 + CNC (bas, gauche) et de Solef® 21216 et CNC (bas, droite) sous atmosphère inerte**

La dégradation des membranes a lieu en deux étapes, une première perte de masse vers 300°C, associée à la dégradation des CNC, puis une perte de masse plus conséquente à partir de 450°C, qui correspond à la dégradation du PVDF pour le Solef® 6020 et 420°C pour le P(VdF-co-HFP), comme décrit dans le chapitre précédent. Aucun effet de la dégradation des CNC sur la dégradation du PVDF n'est observé, la température de perte de masse associée au PVDF est identique à celle du PVDF seul. Contrairement à l'analyse de la membrane de CNC, aucune perte de masse associée à une perte d'eau n'est observée. Si l'on quantifie la perte de poids associée à la dégradation des CNC, on peut déterminer la quantité de CNC incorporée dans la membrane. Pour ce calcul, nous avons considéré que la perte de masse associée à la dégradation des CNC correspond à 70% du poids de CNC incorporé, en nous basant sur les résultats obtenus pour le film de CNC seul. Nous obtenons un très bon accord, entre CNC présent au sein de la membrane et CNC attendu montrant une bonne homogénéité de nos membranes (du moins à la taille de l'échantillon analysé, 30mg).

Echantillon	% massique de CNC au sein de la membrane déterminée par ATG
Solef ® 6020 + 6% CNC	6,2
Solef ® 6020 + 12% CNC	13,0
Solef ® 6020 + 20% CNC	20,9
Solef ® 21216 + 6% CNC	6,4
Solef ® 21216 + 12% CNC	12,1
Solef ® 21216 + 20% CNC	20,1

**Tableau 33: Pourcentage de CNC incorporé dans la membrane à partir de la perte de masse à 280°C des membranes composites**

### 3.2 Propriétés thermo-mécaniques

Différentes analyses thermo-mécaniques ont été effectuées sur les membranes denses.

La température de fusion,  $T_f$ , et l'enthalpie de fusion,  $\Delta H_f$ , ont été mesurées par analyse DSC, avec une vitesse de balayage de 2 °C/min. La  $T_g$  a été mesurée par analyse DMA, à une fréquence d'analyse de 1Hz avec une vitesse de balayage de 1°C/min, cette technique étant beaucoup plus sensible que la DSC. La cristallinité  $\chi_c$  a été obtenue en divisant la valeur  $\Delta H_f$  par la valeur d'enthalpie d'un PVDF 100% cristallin, soit 104,5 J/g. Comme observé par Azizi Samir et D'Aprèa et al., dans le cas des matrices composites PEO/CNC, le taux de cristallinité et la température de fusion décroissent légèrement avec le taux de renforts.

Dans le cadre des études sur le PVDF renforcé par des microfibrilles de cellulose, la cristallinité de la matrice PVDF (48%) décroît progressivement avec l'incorporation de charges jusqu'à atteindre 32% pour 60% en masse de cellulose, et ensuite remonte<sup>9</sup>.

Les valeurs de  $T_g$  diminuent avec le taux de charges, cette évolution n'avait pas été observée sur une matrice de PEO, en effet en milieu POE, la valeur de  $T_g$  était invariable. Cette faible évolution de  $T_g$  pourrait être associée à la diminution de la cristallinité de la membrane, du fait de la présence des CNC. En effet, les zones cristallines d'un polymère semi-cristallin contraignent les phases amorphes, ce qui a pour conséquence d'augmenter le  $T_g$  de la phase amorphe, celle-ci étant moins mobile du fait de la présence des zones cristallines immobiles. Une diminution de la phase cristalline a pour effet une diminution du  $T_g$ .

échantillon	$T_g$ (°C)	$T_f$ (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	$\chi_p$ (%)
Solef ® 6020	-36	169	46	44
Solef ® 6020 + 6% CNC	-37	169	41	42
Solef ® 6020 + 12% CNC	-38	168	38	41
Solef ® 6020 + 20% CNC	-37	167	34	41
Solef ® 21216	-29	139	25	23
Solef ® 21216 + 6% CNC	-34	143	18	23
Solef ® 21216 + 12% CNC	-36	141	17	23
Solef ® 21216 + 20% CNC	-37	139	15	23
Solef ® 21216 + 30% CNC	n.d.	138	16	22

**Tableau 34: Propriétés thermiques des membranes composites denses étudiées. Pour déterminer le taux de cristallinité  $\chi_p$  du PVDF nous avons tenu compte de la fraction massique de PVDF au sein du composite. Aucune valeur de  $T_g$  n'a été obtenue pour la membrane Solef ® 21216 + 30% CNC du fait du caractère cassant de la membrane.**

L'analyse DMA, nous a permis d'évaluer les propriétés mécaniques des membranes composites et en particulier, mettre en évidence l'effet de renfort du réseau de CNC. Les résultats sont montrés en figure 88. Les propriétés mécaniques des membranes avec 1 et 3% en masse de CNC (non reportées sur la figure) ne présentent pas de plateau, après la fusion du polymère. Le plateau est visible seulement à partir des membranes dont le taux de CNC est de 6% ou supérieur à ce taux. L'existence d'un plateau pour le module est communément associée à la présence du réseau percolant de CNC, l'absence de ce plateau à 3% et sa présence à 6% est tout à fait cohérent avec la fraction massique déterminée pour le seuil de percolation i.e. 3,57% en masse. Les modules de conservation  $E'$  expérimentaux à 200°C sont consignés dans le tableau 3 et comparés aux valeurs théoriques, déterminées en utilisant le modèle de percolation. Pour le calcul des valeurs théoriques, nous avons utilisé les modules du réseau de CNC mesurés par DMA et par traction, les deux valeurs étant très différentes (Cf. la partie 2 de ce chapitre). Les données expérimentales sont en très bon accord avec les valeurs issues du modèle de percolation en utilisant 4,35 GPa comme module de conservation pour le réseau de CNC, validant nos mesures de celui-ci par DMA. La mesure du module par traction, sur de plus grands déformations, était sans doute plus sensible à des défauts possibles de la membrane, induisant une diminution des propriétés. Les modules de conservation obtenus au-dessus de la fusion de la matrice polymère sont identiques pour l'homopolymère et le copolymère renforcés, en accord avec des propriétés mécaniques contrôlées par le réseau de CNC.

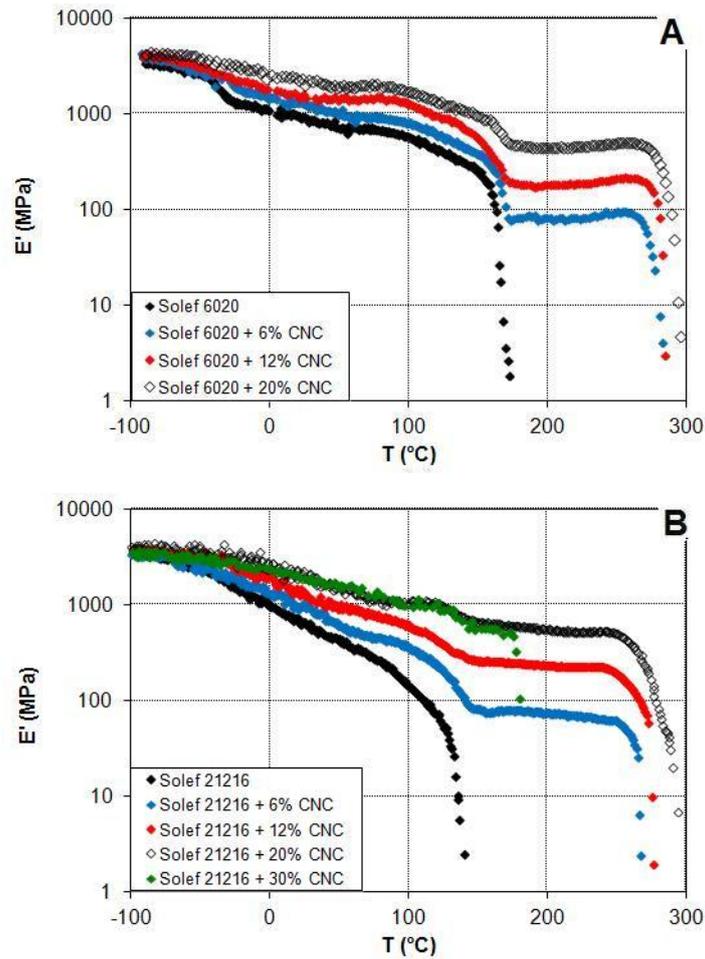


Figure 89 : Courbes de DMA pour les membranes composites denses de Solef® 6020 + CNC (bas, gauche) et de Solef® 21216 + CNC (bas, droite)

échantillon	E' à 25°C (MPa)	E' à 200°C (MPa)	E' <sub>th</sub> à 200°C calculé à travers E' (MPa)	E' <sub>th</sub> à 200°C calculé à travers E de Young (MPa)
Solef ® 6020	910 ± 30	/	/	/
Solef ® 6020 + 6% CNC	1284 ± 40	83 ± 5	76	10
Solef ® 6020 + 12% CNC	1510 ± 40	185 ± 10	251	32
Solef ® 6020 + 20% CNC	2010 ± 50	448 ± 10	546	69
Solef ® 21216	640 ± 30	/	/	/
Solef ® 21216 + 6% CNC	960 ± 40	76 ± 7	76	10
Solef ® 21216 + 12% CNC	1220 ± 50	233 ± 15	251	32
Solef ® 21216 + 20% CNC	1900 ± 50	563 ± 30	546	69
Solef ® 21216 + 30% CNC	1840 ± 40	572 ± 30 (150°C)	990	125

Tableau 35: Modules E' expérimentaux et calculés pour les membranes composites denses

On peut également noter un net renforcement des propriétés mécaniques des membranes pour des températures supérieures au  $T_g$ . A température ambiante, le module  $E'$  est plus que doublé suite à l'incorporation de 20 % de CNC dans le Solef ® 6020.

On ne peut pas augmenter de manière infinie le taux de CNC, en effet à partir de 30%, on observe une fragilisation de la membrane. De plus on obtient, par coulée-évaporation des membranes peu homogènes, qui se déforment lors de l'évaporation du solvant. Cette différence de comportement peut être liée à la présence de CNC mais également aux conditions d'élaboration. En effet, l'addition d'une forte quantité de CNC induit une dilution de la solution de PVDF, la suspension de CNC n'étant qu'à 2%, la moindre viscosité de la solution pourrait également avoir un effet sur la morphologie de la membrane.

Pour 30% de CNC, le module  $E'$  devient nettement plus faible qu'attendu (par le modèle), ceci pourrait être lié à une moins bonne dispersion des CNC dans la matrice. Une solution possible serait de fonctionnaliser la surface de la cellulose pour améliorer l'affinité PVDF/CNC sans diminuer les interactions CNC/CNC responsable de la formation du réseau.

Des essais de traction ont été conduits sur les membranes, à 25°C et avec une vitesse de déformation de 0,01 mm/s. Nous nous sommes intéressés plutôt à la détermination du module d'Young,  $E$ , et n'avons pas évalué le comportement à la rupture. Les résultats sont donnés en figure 89 et récapitulés dans le tableau 4. L'augmentation de  $E$  avec le taux de renfort est cohérente avec les résultats obtenus par DMA, même si les valeurs restent inférieures. L'incorporation des CNC rend les membranes moins plastiques, ce qui a été également reporté par Tang et al.<sup>(10)</sup> dans le cas de système PVDF/MFC avec une diminution de l'allongement à la rupture. Cet effet est surtout notable pour l'homopolymère de PVDF, sans doute du fait de sa cristallinité plus importante. Les valeurs de contrainte dans la zone de déformation plastique, obtenues pour le copolymère P(VDF-co-HFP) sont nettement inférieures à celles de l'homopolymère de PVDF, associées à un taux de cristallinité plus faible. L'addition de CNC permet d'augmenter la contrainte associée à déformation plastique d'un facteur 1,5 environ pour les deux familles de membrane.

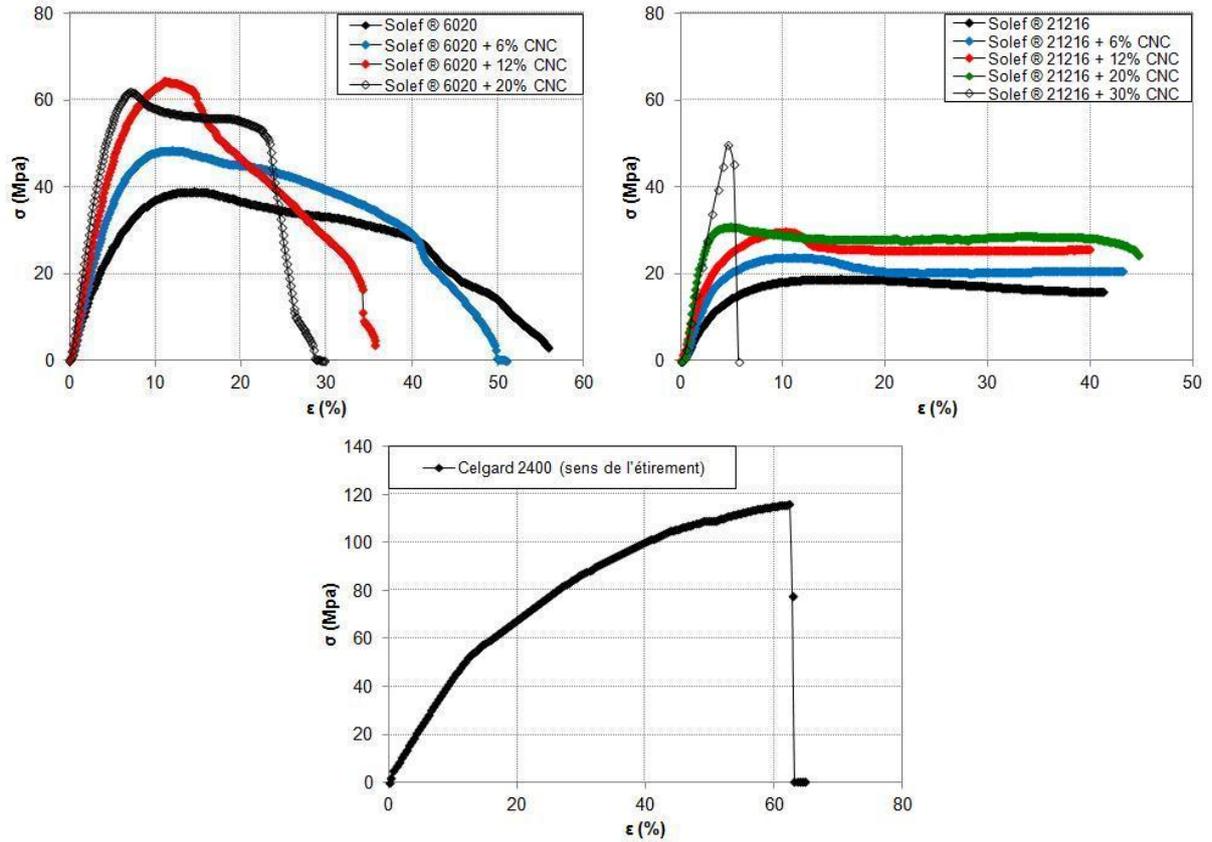


Figure 90: Courbes de traction pour les membranes composites denses de Solef® 6020 + CNC (haut, gauche) et de Solef® 21216 + CNC (haut, droite) et pour le Celgard® 2400

membrane	E à 25°C (MPa)	membrane	E à 25°C (MPa)
Celgard® 2400	650 ± 30	Solef ® 21216	420 ± 20
Solef ® 6020	730 ± 30	Solef ® 21216 + 6% CNC	680 ± 30
Solef ® 6020 + 6% CNC	850 ± 40	Solef ® 21216 + 12% CNC	820 ± 40
Solef ® 6020 + 12% CNC	950 ± 30	Solef ® 21216 + 20% CNC	1450 ± 30
Solef ® 6020 + 20% CNC	1150 ± 30	Solef ® 21216 + 30% CNC	1230 ± 30

Tableau 36: Module d'Young E pour les membranes composites denses de PVDF ou P(VDF-co-HFP) et le Celgard ®2400

### 3.3 Propriétés de gonflement et électrochimiques

Le comportement en gonflement des membranes composites, vis-à-vis d'un mélange binaire de solvants et de l'électrolyte correspondant, a été étudié selon le protocole utilisé dans le chapitre 3. Les mesures de conductivité ont également été réalisées en fonction du taux de CNC. Les valeurs de gonflement massique  $\phi_M$ , ainsi que la conductivité des membranes avec LP30 à 30°C, sont consignées dans le tableau 5. D'une façon surprenante, la prise de solvant et donc la conductivité augmente avec l'incorporation de CNC. Une partie de

l'augmentation du taux de gonflement peut être attribuée à une augmentation de la proportion de phase amorphe, par addition de CNC mais cet effet est loin d'être suffisant pour expliquer les différences observées. Les membranes obtenues avec les CNC sont denses et ne présentent pas de porosité, l'absence de porosité a été vérifiée par MEB. Ce gonflement plus important pourrait alors être associé, à la formation de microcavités, aux interfaces CNC/matrice du fait d'une faible interaction entre les cristaux de CNC et la matrice polymère. Ces microcavités pourraient se gorger de solvant et améliorer les propriétés de conduction. Comme pour les polymères purs, l'addition de sel dans le mélange de solvant diminue le gonflement de la membrane.

grade de polymère	$\Phi_{M,EC/DMC}$ à 30°C	$\Phi_{M,LP30}$ à 30°C	$\sigma_{eff}$ (mS/cm) à 30°C
Solef ® 6020	0,17	0,14	0,011
Solef ® 6020 + 6% CNC	0,20	0,18	0,016
Solef ® 6020 + 12% CNC	0,22	0,19	0,023
Solef ® 6020 + 20% CNC	0,23	0,19	0,025
Solef ® 21216	0,35	0,29	0,252
Solef ® 21216 + 6% CNC	0,39	0,31	0,285
Solef ® 21216 + 12% CNC	0,41	0,32	0,370
Solef ® 21216 + 20% CNC	0,39	0,32	0,352
Celgard® 2400	n.d.	n.d.	0,813

**Tableau 37: Prise de solvants et d'électrolyte et conductivité ionique pour les membranes composites denses et le Celgard ®2400**

L'incorporation de CNC permet d'augmenter sensiblement la conductivité, d'un facteur 2 pour le PVDF et 1,4 pour le P(VDF-co-HFP). Les conductivités pour les grades de PVDF étudiés restent, cependant inférieures aux valeurs obtenues avec le Celgard® 2400.

En ce qui concerne les propriétés mécaniques, nous avons conduit des analyses DMA sur des membranes de Solef® 21216 gonflées avec le mélange EC/DMC (figure 90). Cette mesure est délicate à interpréter car lors de l'analyse, une évaporation du solvant a lieu, du moins l'évaporation du DMC, ce qui peut expliquer la remonter du module pour des températures supérieures à 50°C. Nous notons cependant un module de conservation qui augmente avec l'augmentation du taux de CNC, et la présence d'un plateau après la fusion du PVDF. Le module de conservation reste inférieur à ce qui est obtenu en absence de solvant, valeur cohérente avec la dilution du taux de CNC par incorporation de solvant, même s'il est difficile de déterminer une valeur théorique (par le calcul) à cause de l'évaporation du solvant, qui modifie la proportion massique de CNC.

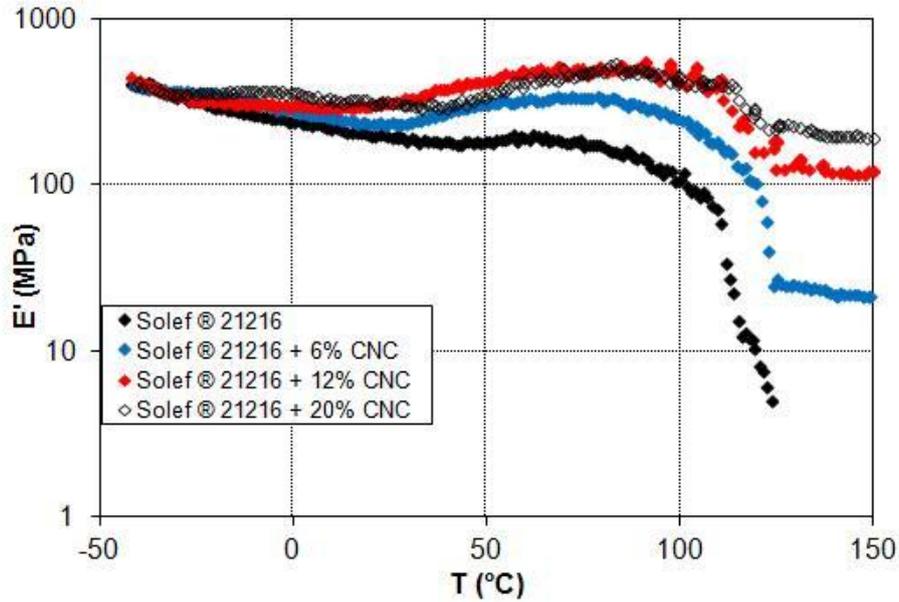


Figure 91: Courbes de DMA pour les membranes composites denses de Solef® 21216 + CNC, gonflées avec un mélange EC/DMC 1 :1 wt

## 4. Mise en forme et caractérisation des membranes poreuses

### 4.1 Préparation des échantillons

L'affinité PVDF/cellulose étant suffisante pour permettre la formation d'un réseau percolant de CNC dans la membrane composite, gage de bonnes propriétés mécaniques, nous avons voulu utiliser ces renforts pour obtenir des membranes poreuses composites. Cela n'a été réalisé que pour l'homopolymère de PVDF, polymère le plus adapté pour l'obtention de membranes poreuses performantes, pour des taux 6%, 12% et 20% de CNC. Nous avons utilisé le procédé d'inversion de phase par NIPS présenté dans le chapitre 3. Du fait de l'augmentation de viscosité que les CNC de cellulose confèrent à la dispersion dans le DMF par rapport au solvant pur, la concentration en polymère dans les solutions à couler sur le support a été fixée à 11,5% en masse pour la solution sans cellulose, et ce rapport massique a été maintenu lors de l'ajout des charges. Cette concentration faible nous a également permis d'atteindre une forte proportion de CNC incorporée dans les membranes, i.e. 20%.

Les membranes obtenues ont une épaisseur comprise entre 20 et 30  $\mu\text{m}$ . Des images MEB (figure 91) nous permettent de vérifier que la structure reste poreuse et interconnectée, comme pour les membranes pures. La porosité des membranes composites est cependant visiblement plus faible du moins en surface. La porosité, mesurée par mesure de la masse volumique, décroît de manière continue de 76-78% pour la membrane pure à 62-63% pour la membrane avec 20% de CNC (Tableau 39). Cela est sûrement lié à l'augmentation de viscosité, qui passe, de 1,20 à 2,60 mPa\*s à 50°C. La présence de la CNC, plus polaire que

le PVDF, joue sans doute aussi un rôle dans la modification de la morphologie de la membrane.

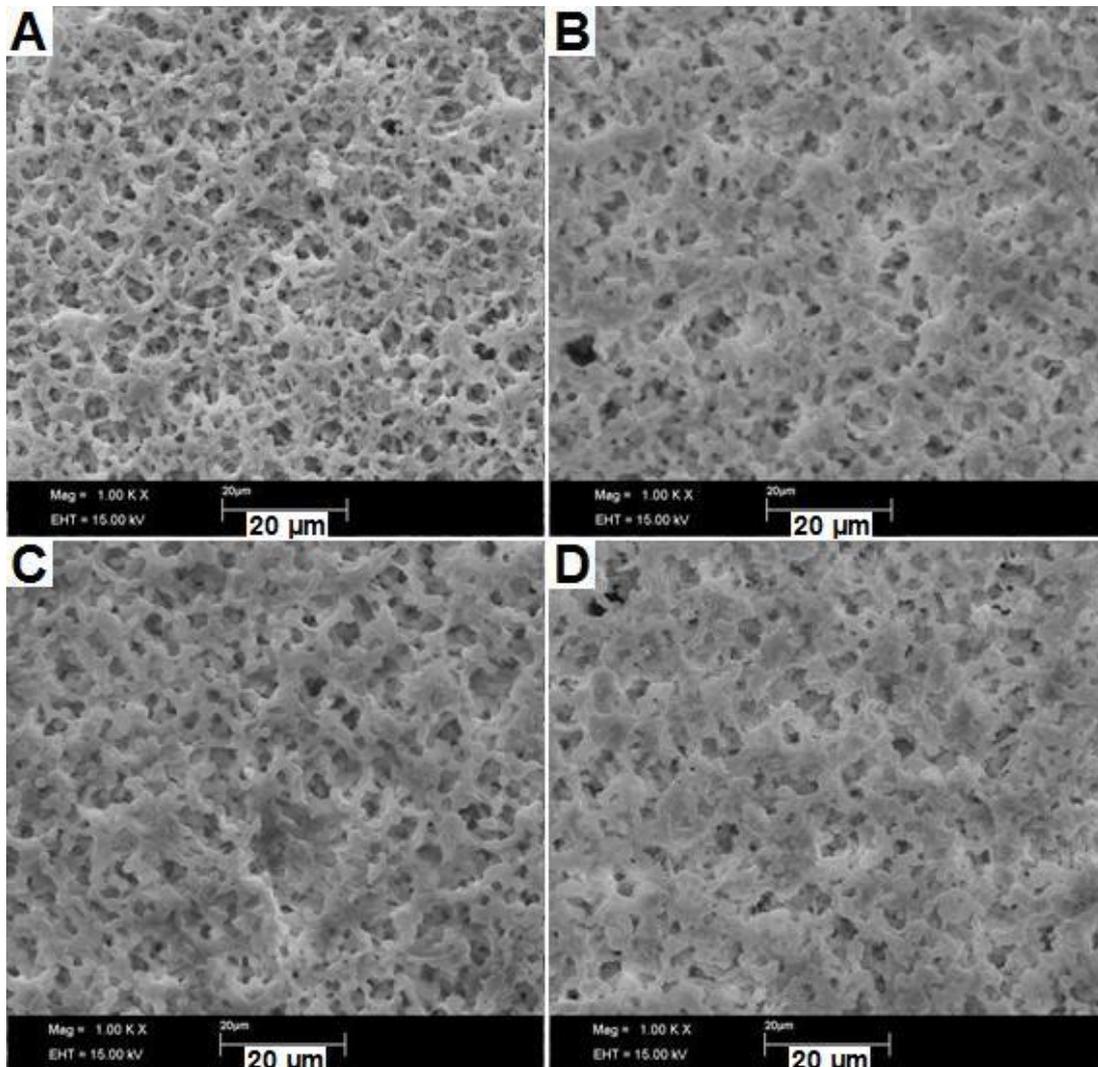


Figure 92: Images MEB 1000x de la face coté support d'une membrane poreuse de Solef® 6020 pur (A) ou avec 6% (B), 12% (C) ou 20% (D) de CNC

Les analyses ATG (figure 92) des membranes poreuses ont des allures similaires à celles des membranes denses de Solef® 6020. A partir de la perte de masse associée à la dégradation des CNC, nous pouvons déterminer, en reprenant les hypothèses utilisées pour les membranes denses, la quantité de CNC incorporée.

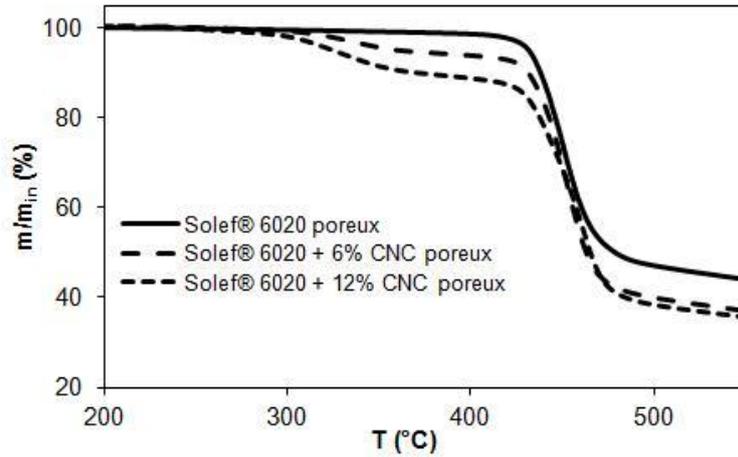


Figure 93 : Thermogrammes ATG des membranes composites poreuses de Solef® 6020 et CNC

échantillon	% massique de CNC au sein de la membrane déterminée par ATG
Solef ® 6020 + 6% CNC	7,4
Solef ® 6020 + 12% CNC	14,6

Tableau 38: Pourcentage de CNC incorporé dans la membrane à partir de la perte de masse à 280°C des membranes composites

Le pourcentage de CNC est légèrement supérieur à l'attendu, cet écart pourrait être associé à une dégradation plus complète des CNC (pour nos calculs nous avons utilisé une dégradation de 70%), ou à une incorporation plus importante des CNC en pourcentage, par solubilisation partielle du PVDF lors de l'inversion de phase. Nous ne perdons pas de CNC lors de l'inversion de phase, les interactions CNC et/ou CNC/PVDF sont suffisantes pour ne pas éliminer une partie des CNC lors de l'inversion, du fait de la création d'une porosité importante.

#### 4.2 Propriétés thermo-mécaniques

Les propriétés thermo-mécaniques des membranes sont consignées dans le tableau 7. Par rapport au cas des membranes denses, la présence des charges n'influence pas ni la  $T_g$ , ni la  $\chi_p$ .

Nous pouvons remarquer que les  $T_g$  sont sensiblement plus bas que ceux des membranes denses, ce qui est assez contre-intuitif parce qu'une augmentation de la cristallinité devrait plutôt augmenter la température de transition vitreuse, du fait des phénomènes de contrainte de la phase cristalline sur la phase amorphe. Le  $T_g$  plus faible obtenu pour la membrane poreuse pourrait être associé à une nano-porosité (non-observée avec les études

microscopiques réalisées) qui augmenterait le volume libre des chaînes polymères, donc leur mobilité et diminuerait le T<sub>g</sub>.

Echantillon	porosité (%)	T <sub>g</sub>	T <sub>f</sub>	ΔH <sub>f</sub>	X <sub>p</sub> (%)
Solef ® 6020	76-78	-46	169	61 ± 0,5	59
Solef ® 6020 + 6% CNC	71-72	-46	170	59 ± 1,5	61
Solef ® 6020 + 12% CNC	67-68	-46	169	54 ± 1,2	59
Solef ® 6020 + 20% CNC	62-63	n.d.	170	50 ± 1,5	60

**Tableau 39: Températures caractéristique et taux de cristallinité des membranes composites poreuses**

L'addition des CNC induit une augmentation des propriétés mécaniques des membranes (figure 93, tableau 40), avant la fusion du PVDF, par contre aucun plateau traduisant la formation d'un réseau percolant de CNC n'est observé. Du fait de la porosité importante de la membrane, le réseau de CNC ne peut sans doute par se faire, les CNC étant essentiellement présents, lors de l'inversion de phase, dans la matrice et pas dans les pores. L'ajout de CNC augmente de manière notable le module d'Young, avec un maximum du module obtenu avec 12% de CNC ; pour une concentration plus importante, la membrane devient cassante. Cette augmentation des propriétés mécaniques s'accompagne d'une diminution de la plasticité de la membrane, avec une déformation à la rupture qui devient faible pour 12% de CNC.

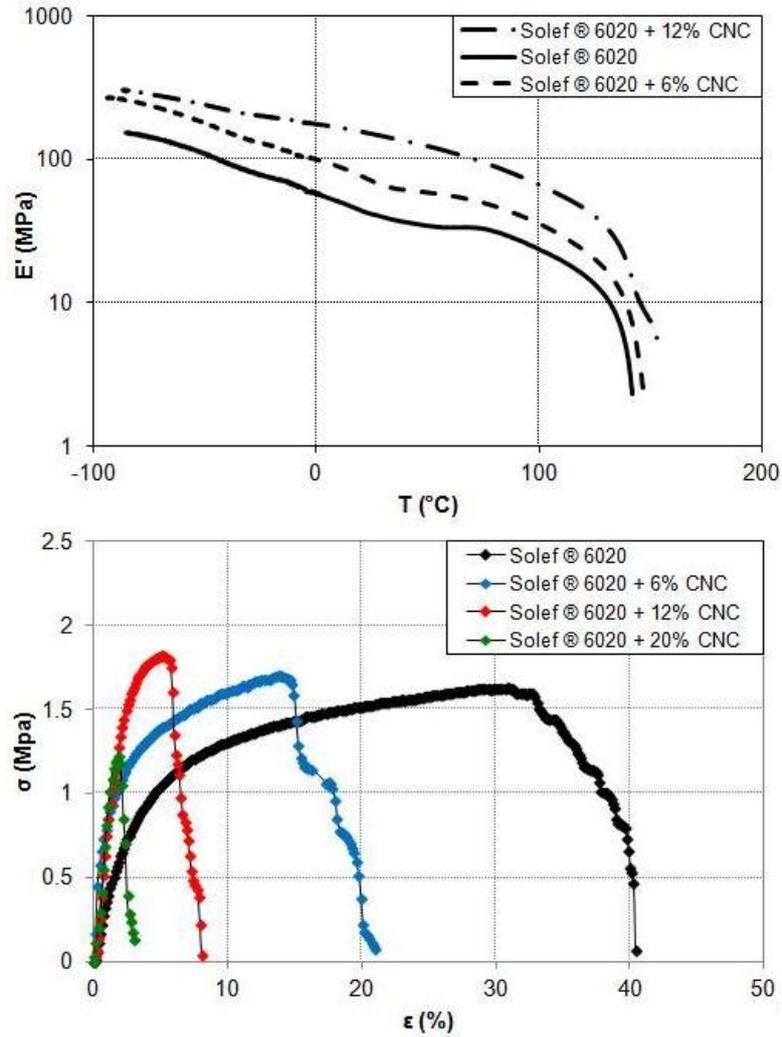


Figure 94 : Courbes de DMA (haut) et de traction (bas) des membranes poreuses

membrane	porosité (%)	Déformation à la rupture (%)	Contrainte maximale (MPa)	E (MPa)	E' à 25°C (MPa)
Solef® 6020	76-78	29 ± 4	1,63 ± 0,07	35 ± 4	42 ± 4
Solef® 6020 + 6% CNC	71-72	14 ± 1	1,69 ± 0,10	48 ± 6	68 ± 5
Solef® 6020 + 12% CNC	67-68	6 ± 1	1,81 ± 0,09	145 ± 10	153 ± 7
Solef® 6020 + 20% CNC	62-63	2 ± 0,3	1,20 ± 0,10	99 ± 9	n.d.

Tableau 40: Résultats des essais mécaniques pour les membranes composites poreuses

### 4.3 Propriétés électrochimiques

L'évaluation des conductivités des différentes membranes composites est reportée dans la figure 94 et dans le tableau 41. Une diminution de la conductivité est obtenue avec l'ajout des charges. Cet effet n'est sans doute pas à attribuer directement à la présence des CNC, mais à la diminution de la porosité des membranes. Les conductivités de celles-ci restent cependant nettement supérieures aux conductivités du Celgard®.

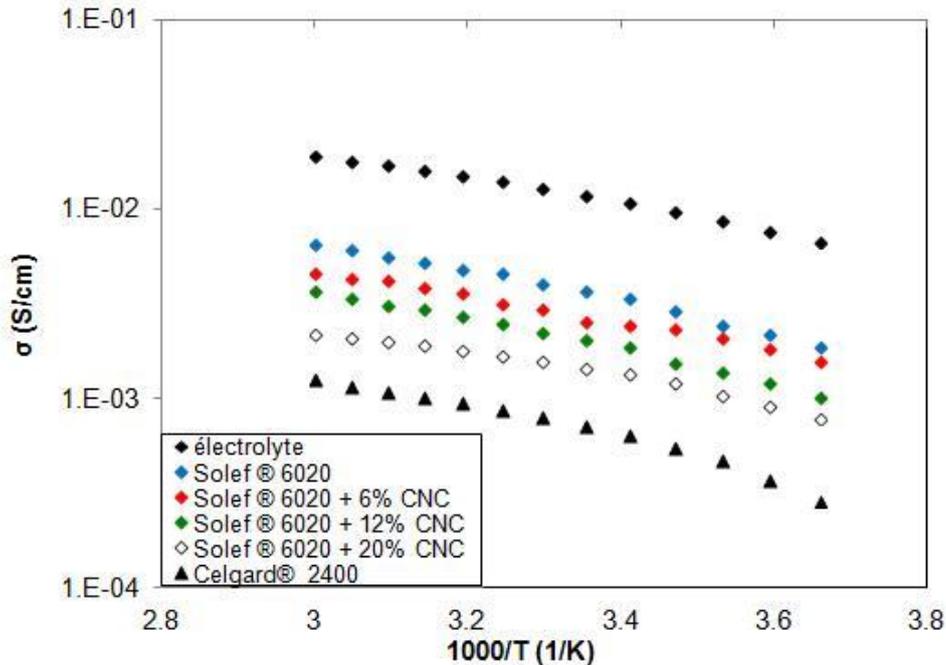


Figure 95: Conductivité ionique en fonction de la température pour les membranes poreuses et le Celgard® 2400

membrane	porosité (%)	$\sigma_{\text{eff}}$ (mS/cm) à 25°C	$N_M$ à 25°C	$N_M \cdot e$ ( $\mu\text{m}$ )	$\tau$ à 25°C
Solef® 6020	76-78	$3,73 \pm 0,40$	3,16	80	1,57
Solef® 6020 + 6% CNC	69-70	$2,53 \pm 0,30$	4,66	117	1,79
Solef® 6020 + 12% CNC	65-66	$2,08 \pm 0,15$	5,66	142	1,92
Solef® 6020 + 20% CNC	58-60	$1,45 \pm 0,10$	8,13	204	2,19
Celgard® 2400	32	$0,73 \pm 0,10$	16,1	403	2,26

Tableau 41: Paramètres de transport pour les membranes composites poreuses

### 5. Stabilité électrochimique

La stabilité d'un film de CNC de tunicier a été vérifiée par Azizi Samir<sup>(5)</sup>, et Chiappone et al.<sup>(18)</sup> ont montré qu'une membrane composite de type acrylate contenant des MFC présentait une bonne cyclabilité en demi-cellule  $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ .

La stabilité électrochimique des différentes membranes composites poreuses a été évaluée par voltammétrie à balayage linéaire. Le protocole est celui suivi pour les membranes du chapitre 3, et l'électrolyte reste le LP30. Les résultats, en figure 95, sont encourageants. Une membrane avec 12% de CNC garde une stabilité comparable à celle du PVDF, les CNC ne semblent donc pas introduire d'instabilité dans la plage de stabilité en potentiel de l'électrolyte PVDF/CNC. Les manipulations ont été réalisées deux fois avec une bonne reproductibilité.

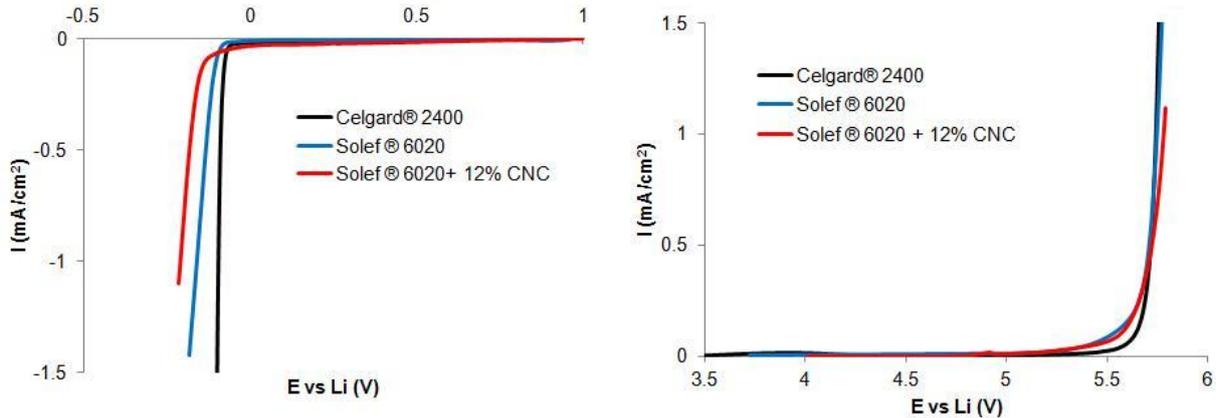


Figure 96: Courbes de polarisation cathodique (A) et anodique (B) pour les membranes composites poreuses et le Celgard® 2400

## 6. Test de systèmes complets

Nous avons eu la possibilité de tester les membranes les plus performantes vis-à-vis de l'application batterie dans un système graphite/LNMO, en collaboration avec l'équipe du prof. Mastragostino à l'université de Bologne. La membrane de Solef® 21216 + 12% de CNC présentant le meilleur compromis entre prise d'électrolyte, propriétés mécaniques et facilité de manipulation, son étude en système complet a été réalisée. L'épaisseur de la membrane est comprise entre 5 et 10  $\mu\text{m}$ . L'électrolyte, optimisé, suite à des investigations non reportées ici, est le EC/DMC 1:1 wt + LiPF<sub>6</sub> 1M (LP30) + 1,6% wt F1-EC. Comme pour les tests présentés dans le Chapitre 3, les cellules ont été soumises à des régimes de recharge différents, tandis que toutes les charges ont été effectuées à un régime lent (C/10).

La référence a été encore une fois le Celgard® 2400, et la cellule a été thermostatée à 30°C. Les résultats, en figure 96, montrent que les performances obtenues avec la membrane dense de PVDF sont inférieures à celles obtenues avec le celgard®. Avec la membrane dense de PVDF, une décroissance sensible de la capacité est obtenue lorsque le régime passe de C/2 à C, indiquant une limitation des performances associée au transport de matière. Cette limitation est sans doute à associer à la moindre conductivité de la membrane dense.

Une forte perte de capacité est observée au cours du cyclage. Cette chute de capacité est observée avec les deux familles de séparateur et peut être associée à une réactivité de l'électrolyte aux interfaces.

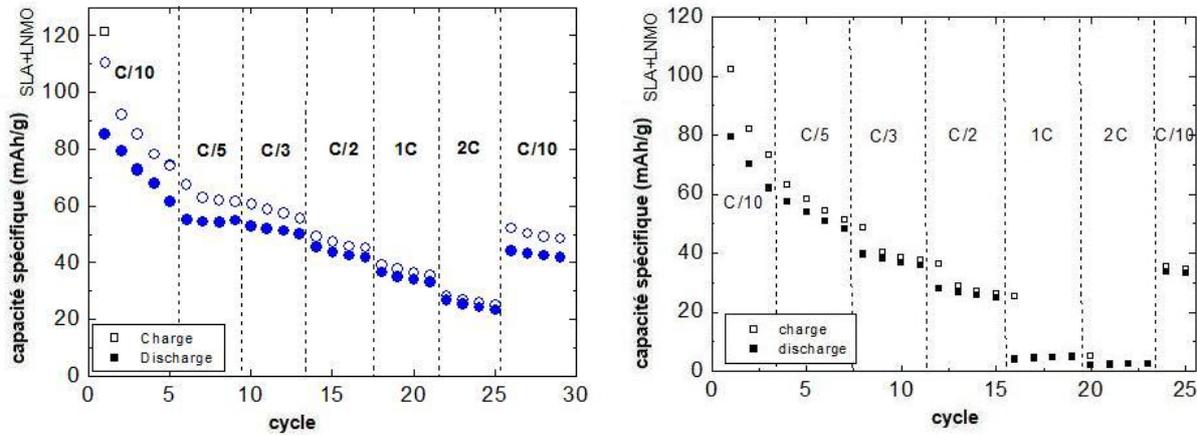


Figure 97 : Cyclage galvanostatique d'un système complet avec un séparateur Celgard® 2400 (en bleu à gauche) et une membrane composite dense de Solef® 21216 + 12% CNC (en noir à droite)

Une membrane macroporeuse de Solef® 6020 + 12% de CNC a été testée, en demi-cellule et en système complet, cette fois ci avec un électrolyte composé de EC/DMC 1:1 wt + LiFAP 1M (LF30) + 1,6% wt F1-EC + 2% wt anhydride succinique. Les résultats obtenus (figure 97) sont très intéressants. La membrane macroporeuse permet d'obtenir des performances améliorées par rapport au Celgard® 2400 à tous régimes.<sup>(19)</sup> Les différences deviennent plus notables à forts régimes, ce qui est cohérent avec les recherches de Damien Djian sur les membranes de PVDF pour la charge rapide.<sup>(2,20)</sup> En effet, c'est à fort régime que les phénomènes de limitation associée aux transport de matière peuvent apparaître. Les meilleurs résultats obtenus avec la membrane poreuse renforcée s'explique par leur faible épaisseur et leur forte conductivité.

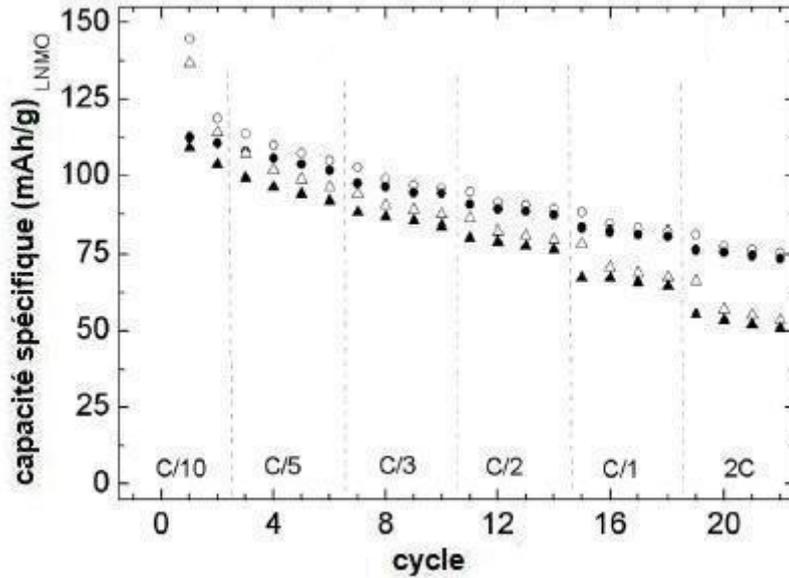


Figure 98: Comparaison de la capacité en décharge pour un séparateur Celgard® 2400 (triangles) et une membrane macroporeuse de Solef® 6020 (cercles) d'un système LNMO/graphite. La charge est indiquée par les symboles vides et la décharge par les symboles pleins. Figure extraite de la réf.19

Un aspect important, au-delà des très bonnes performances, est que les tests en système complet prouvent que l'incorporation de CNC n'a pas d'effet négatif sur la stabilité électrochimique de l'électrolyte vis-à-vis d'un matériau actif à haut potentiel et du lithium métal.

## 7. Conclusion

Ce chapitre a présenté l'élaboration et la caractérisation de membranes composites renforcées avec de la cellulose nanocristalline. Dans le cas des membranes denses, nous avons mis en évidence la formation d'un réseau percolant de CNC, qui augmente de manière importante la tenue mécanique des membranes avant et après la fusion de la matrice. Dans ces membranes, la présence de CNC n'a pas d'effet négatif sur la conduction ionique, grâce à un gonflement accru.

Le transfert de ces propriétés à des membranes macroporeuses a été plus compliqué, et, malgré un renfort mécanique visible, un réseau percolant n'est pas obtenu. De plus, la viscosité de la dispersion de CNC dans le DMF, induit une modification des paramètres d'élaboration. Les membranes ainsi obtenues sont moins poreuses, et présentent de ce fait des conductivités plus faibles.

Les tests électrochimiques montrent que les membranes poreuses renforcées, dans un système complet graphite/LNMO, permettent des performances supérieures à celles obtenues avec le Celgard®2400.

### Références bibliographiques :

- (1) Arora P., Zhang Z., *Chemical Reviews*, 104 (2004), 4419
- (2) Djian D., *Thèse INP*, Grenoble, 2005
- (3) Croce F., Persi L. Scrosati B., Serraino-Fiory F., Plichta E., Hendrickson M.A., *Electrochimica Acta*, 46 (2001), 2457
- (4) Lemordant D. et al., *Physicochemical properties of fluorine-containing electrolytes for lithium batteries, dans Fluorinated Materials for Energy Conversion*, Elsevier, 2005
- (5) Azizi Samir M.A.S., *Thèse INP*, Grenoble, 2004
- (6) Favier V., Chanzy H., Cavaillé J.Y., *Macromolecules*, 28 (1995), 6365
- (7) Favier V., Dendievel R., Canova G.Cavaillé J.Y., Gilormini P., *Acta materialia*, 45 (1997), 1557
- (8) Alloin F., D'aprea A., El Kissi N., Dufresne A., Bossard F., *Electrochimica Acta*, 55 (2010), 5186
- (9) Zhang X., Feng J., Liu X., Zhu J., *Carbohydrate Polymers*, 89 (2012), 67
- (10) tang X.G., Hou M., Zou J., Truss R., *Key Engineering Materials*, 471-472 (2011), 355
- (11) Beck S., Bouchard J., Berry R., *Biomacromolecules*, 13 (2012), 1486
- (12) Azizi Samir M.A.S., Alloin F., Sanchez J.Y., El Kissi N., Dufresne A., *Macromolecules*, 37 (2004), 1386
- (13) Van den Berg O., Capadona J.R., Weder C., *Biomacromolecules*, 8 (2007), 1353
- (14) Bras J., Viet D., Bruzzese C., Dufresne A., *Carbohydrate Polymers*, 84 (2011), 211
- (15) Broido A., *Journal of Polymers Science (A-2)*, 7 (1969), 1761
- (16) Soares S., Camino G., Levchik, S., *Polymers Degradation and Stability*, 49 (1995), 275
- (17) D'aprea A., *Thèse INP*, Grenoble, 2009
- (18) Nair J.R., Chiappone A., Gerbaldi C., Ijeri V.S., Zeno E., Bongiovanni R., Bodoardo S., Penazzi N., *Electrochimica Acta*, 57 (2011), 104
- (19) Arbizzani C., Colò F., De Giorgio F., Guidotti M., Mastragostino M., Alloin F., Bolloli M., Molméret Y., Sanchez J.Y., *Journal of Power Sources*, 246 (2014), 299
- (20) Djian D., Alloin F., Martinet S., Lignier H., Sanchez J.Y., *Journal of Power Sources*, 172 (2007), 416

## Annexes

### A-Protocoles expérimentaux

#### Synthèse des carbonates fluorés

##### *Synthèse du F1-EC*<sup>(1)</sup>

528 g de carbonate d'éthylène (6 eq.) sont introduits dans un réacteur et maintenus sous agitation à 50°C avec un flux d'azote à un débit de 200 ml/min pendant 30 minutes. Un mélange de gaz Fluor/Azote (70/30) circule alors à un débit de 350 ml/min. Après le passage de 10,8 mol de fluor (21,6 eq.), le réacteur est purgé à l'azote (200 ml/min pendant 30 minutes), le mélange réactionnel est lavé à l'eau très froide (100 ml) et 3 extractions consécutives au dichlorométhane sont effectuées. Après séchage au sulfate de magnésium, le dichlorométhane est évaporé à l'évaporateur rotatif (100 mmHg, température ambiante) et le produit (liquide incolore transparent) est obtenu par distillation sous pression réduite.

Rendement : 70%

##### *Synthèse de trans F2-EC*<sup>(1)</sup>

160 g de F1-EC (1,5 eq.) sont introduits dans un réacteur et maintenus sous agitation à 50°C avec un flux d'azote à un débit de 200 ml/min pendant 30 minutes. Un mélange de gaz Fluor/Azote (70/30) circule à un débit de 250 ml/min. Après le passage de 2,25 mol de fluor (1.5 eq. de F1-EC), on obtient ainsi un mélange de trans F2-EC (59%), cis F2-EC (11%) et 4,4-F2-EC (5%) ; le réacteur est purgé à l'azote (200 ml/min pendant 30 minutes), le mélange réactionnel est lavé à l'eau très froide (100 ml) et 6 extractions consécutives au dichlorométhane sont effectuées. Après séchage au sulfate de magnésium, le dichlorométhane est évaporé à l'évaporateur rotatif (100 mmHg, température ambiante) et les produits sont séparés (liquides incolores transparents) par distillation sous pression réduite.

Rendement : 70%

##### *Synthèse de F3-EC*

160 g de trans F2-EC (1,4 eq.) sont introduits dans un réacteur et maintenus sous agitation à 50°C avec un flux d'azote à un débit de 200 ml/min pendant 30 minutes. Un mélange de gaz Fluor/Azote (70/30) circule à un débit de 250 ml/min. Après le passage de 2,25 mol de fluor (1.5 eq. de F1-EC), le réacteur est purgé à l'azote (200 ml/min pendant 30 minutes), le mélange réactionnel est lavé à l'eau très froide (100 ml) et 6 extractions consécutives au dichlorométhane sont effectuées. Après séchage sous sulfate de magnésium, le

dichlorométhane est évaporé à l'évaporateur rotatif (100 mmHg, t.a.) et les produits sont séparés (liquides incolores transparents) par distillation sous pression réduite.

Rendement : 65%

#### *Synthèse de F1-DEC et F4-DEC* <sup>(2)</sup>

Dans un réacteur de 100 ml de volume, sous atmosphère inerte, sont introduits 27g de fluoroéthyl fluoroformiate (0,245 eq.), puis 15 g de NaF séché (0,357 eq.). Après refroidissement à -78°C, soit l'éthanol, soit le 2,2,2,-trifluoroéthanol est ajouté (0,310 eq.), selon le produit désiré, pendant 15 minutes. Le mélange est agité pendant 30 minutes à -78°C et laissé revenir à température ambiante, la réaction se poursuit pendant 16h. Après l'addition de 5g de tamis moléculaire et 4 heures d'agitation, tous les solides sont éliminés par filtration et les produits sont séparés par distillation sous pression réduite.

Rendement : 70%

#### *Analyse RMN (300MHz, CDCl<sub>3</sub>)*

- F1-EC :

- <sup>1</sup>H : 7,04 ppm (m; 1H) ; 5,20 ppm (m; 2H)
- <sup>19</sup>F : -123,5 ppm (m ; 1F)

- F2-EC :

- <sup>1</sup>H : 6,15 ppm (dd; *J*= 10 Hz, 54 Hz; 2H)
- <sup>19</sup>F : -134,85 ppm (dd; *J*= 10 Hz, 54 Hz; 2F)

- F3-EC:

- <sup>1</sup>H : 6,20 ppm (dd; *J*= 3 Hz, 60 Hz; 1H)
- <sup>19</sup>F : -80,05 (dd; *J*= 10 Hz, 142 Hz; 1F) ; -95,90 (dd; *J*= 7 Hz, 142 Hz; 1F) ; -138,78 (ddd; *J*= 7 Hz, 10 Hz, 59 Hz; 1F)

- F1-DEC:

- <sup>1</sup>H : 6,40 ppm (dq; *J*=5 Hz, 58 Hz; 1H) ; 4,30 ppm (q; *J*= 6,5 Hz ; 2H) ; 1,60 ppm (dd; *J*=5 Hz, 20 Hz; 3H) ; 1,40 ppm (t; *J*= 6,5 Hz; 3H)
- <sup>19</sup>F : -121,50 ppm (dq ; *J*= 20 Hz, 58 Hz ; 1F)

- F4-DEC:

- <sup>1</sup>H : 6,43 ppm (dq; *J*=4,5 Hz, 56 Hz; 1H) ; 4,60 ppm (q; *J*= 8,5 Hz ; 2H) ; 1,65 ppm (dd; *J*=4,5 Hz, 22 Hz; 3H)
- <sup>19</sup>F : -74,5 ppm (t ; *J*= 9 Hz ; 3F) ; -121,7 ppm (dq ; *J*= 22 Hz, 56Hz ; 1F)

## Synthèse des carbamates

### Protocole 1

A 1,5 eq. d'hydruure de sodium dans le THF à 0°C, est ajouté lentement l'alcool choisi (1 eq.). La formation d'un précipât blanc (alcoolate de sodium) est observée, associée à un dégagement gazeux.

Après une heure d'agitation, on ajoute lentement le chlorure de carbamoyle (1 eq.). Le milieu réactionnel est laissé revenir à température ambiante pendant 24 heures.

Une solution saturée de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> est ajoutée, et l'extraction a lieu au diéthyl éther. La phase organique est lavée avec une solution saturée de NH<sub>4</sub>(OH), puis de NaCO<sub>3</sub>, et finalement avec de l'eau. Après séchage sur sulfate de magnésium, l'éther est évaporé et le produit (liquide incolore transparent) est obtenu par distillation sous pression réduite.

Rendement : 70÷80%

### Protocole 2

Dans un ballon sous atmosphère inerte à température ambiante, 1 eq. de triéthylamine distillée est ajouté à l'alcool choisi distillé (2 eq.) et au chlorure de carbamoyle (1 eq.), préalablement séché par barbotage d'argon.

La réaction est laissée à 70°C pendant 24 heures : la formation d'un précipité blanc, dû au chlorhydrate de triéthylammonium, est observée. Après 24 heures, la température est portée à 100°C pendant quelques heures pour terminer la réaction ; le milieu est laissé revenir à température ambiante. Le précipité est éliminé par filtration. Le composé est extrait en utilisant le mélange dichlorométhane/solution saturée de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Les phases organiques, lavées à l'eau distillée, sont séchées au sulfate de sodium, les solvants sont évaporés.

Le carbamate est obtenu par distillation sous pression réduite (liquide incolore transparent).

Rendement : 60÷70%

### Analyse RMN (300MHz, CDCl<sub>3</sub>)

#### • C1 :

- <sup>1</sup>H : 4,05 ppm (q; J= 7 Hz; 2H) ; 2,83 ppm (s; 6H) ; 1,18 ppm (t; J= 7 Hz; 3H)

#### • C2 :

- <sup>1</sup>H : 4,83 ppm (m; J= 6 Hz; 1H) , 2,83 ppm (s; 6H) ; 1.17 ppm (d; J= 6,5 Hz; 6H)

#### • C3 :

- <sup>1</sup>H : 4,05 ppm (q; J= 7 Hz; 2H) ; 3,19 ppm (q; J= 7 Hz; 4H) ; 1,18 ppm (t; J= 7 Hz; 3H) ; 1,04 ppm (t; J= 7Hz; 6H)

#### • F-C1 :

- <sup>1</sup>H : 4,40 ppm (q; J= 8,7 Hz; 2H) ; 2,86 ppm (s; 6H)
- <sup>19</sup>F : -74,85 ppm (t; J= 8,9 Hz ; 3F)

- F-C2 :
  - $^1\text{H}$  : 5,68 ppm (m;  $J= 6,2\text{Hz}$ ; 1H) ; 2,91 ppm (s; 6H)
  - $^{19}\text{F}$  : -74,18 (d ;  $J= 6,5\text{Hz}$  ; 6F)
- F-C3 :
  - $^1\text{H}$  : 4,40 ppm (q;  $J= 8,5\text{ Hz}$ ; 2H) ; 3,24 ppm (m; 4H) ; 1,07 ppm (t;  $J= 8,5\text{ Hz}$ ; 6H)
  - $^{19}\text{F}$  : -74,7 ppm (t;  $J= 8,7\text{ Hz}$  ; 3F)
- F-C4 :
  - $^1\text{H}$  : 5,77 ppm (m;  $J= 6,5\text{ Hz}$ ; 1H) ; 3,33 ppm (m;  $J= 3\text{ Hz}$ , 7Hz ; 4H) ; 1,15 ppm (m;  $J= 4\text{ Hz}$ , 7 Hz; 6H)
  - $^{19}\text{F}$  : -73,82 ppm (d ;  $J= 6,5\text{ Hz}$  ; 6F)

### Synthèse des sulfonamides

#### *Synthèse de S1 et S2*

Dans un ballon sous argon, l'amine secondaire choisie (1 eq.) est maintenue à  $-20^\circ\text{C}$  dans du THF fraîchement distillé avant addition du tert-Butyllithium (1 eq.). Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 1 heure, le fluorosulfonylperfluorobutane (1 eq.) est alors ajouté et la solution est laissée revenir à température ambiante. Après 24 heures, le mélange réactionnel est lavé à l'eau et 3 extractions au dichlorométhane sont effectuées. Enfin, les phases organiques, rincées à l'eau distillée, sont séchées sur sulfate de sodium, et les solvants sont évaporés.

#### *Analyse RMN (300MHz, $\text{CDCl}_3$ )*

- S1 :
  - $^1\text{H}$  : 3,71 ppm (m;  $J= 4\text{ Hz}$ ; 4H) ; 3,59 ppm (m;  $J= 4\text{ Hz}$ ; 4H) ; 3,33 ppm (s; 6H)
  - $^{19}\text{F}$  : -81,72 ppm (m;  $J= 3\text{ Hz}$  ; 3F) ; -112,95 ppm (m;  $J= 3\text{ Hz Hz}$  ; 2F); -121,95 ppm (m;  $J= 3\text{ Hz Hz}$  ; 2F); -126,60 ppm (m;  $J= 3\text{ Hz Hz}$  ; 2F)
- S2 :
  - $^1\text{H}$  : 3,90 ppm (m;  $J= 7\text{ Hz}$ ; 1H); 1,35 ppm (d;  $J= 7\text{ Hz}$ ; 6H)
  - $^{19}\text{F}$  : -81,27 ppm (s; 3F) ; -113,02 ppm (s; 2F); -121,69ppm (s; 2F); -126,45 ppm (s; 2F)

### Synthèse des sels de sulfonimidure

#### *1) Synthèse de la R-N-benzyle sulfonamide*

Dans un ballon le fluorure de sulfonyl ciblé,  $\text{R-SO}_2\text{F}$ , (1 eq.) est dissous dans le dichloroéthane. La benzylamine fraîchement distillée (5 eq.) est ajoutée à la solution. Après une heure de réaction, le mélange est rincé avec une solution à 10% d'HCl, et extrait au dichlorométhane. Les phases organiques sont séchées sur sulfate de sodium, le solvant est

éaporé et les produits (solide blanc) sont obtenus après séparation sur colonne (pentane/acétate d'éthyle 4/1).

Rendement : > 85%

### 2) Synthèse de la R-N-benzyle trifluorométhanesulfonimide

À une solution de R-N-benzyle sulfonamide (1eq.) dans du dichlorométhane anhydre on ajoute 1eq. de diisopropyléthylamine. Le système est refroidi à -40°C avant addition d'anhydride triflique (1.5 eq.), le système est maintenu sous agitation à -40°C pendant 30 minutes et à température ambiante pendant 1 heure. Les produits volatils sont évaporés sous pression réduite, et le produit est recristallisé plusieurs fois dans le pentane pour obtenir un solide blanc.

Rendement : > 80%

### 3) Synthèse du R,trifluorométhanesulfonimidure de lithium

Une suspension du R,N-benzyle trifluorométhanesulfonimide (1eq.) dans l'éthanol est agitée pendant 8 heures jusqu'à atteindre une transparence totale (solubilisation du sulfonimidure formé). Du LiOH.H<sub>2</sub>O (1eq.) est alors rajouté et le mélange est agité pendant une nuit. Après évaporation du solvant, le solide blanc obtenu est dissous dans l'éther, filtré sur une résine Célite® 545 AW (Sigma Aldrich) et rincé au pentane puis immédiatement transféré sous atmosphère inerte du fait de sa forte hygroscopie.

Rendement : > 85%

### Analyse RMN (300MHz, CDCl<sub>3</sub>)

#### • Sel A :

- <sup>19</sup>F : -80,1 ppm (s ; 3F) ; -81,85 ppm (t ; J= 12,3 Hz; 2F); -87,70 ppm (s; 3F); -89,15 ppm (t, J=12,3 Hz; 2F); -117,5 ppm (s; 2F)

### Mise en forme des membranes poreuses par inversion de phase

#### Protocole NIPS

Une solution de PVDF dans le N,N-diméthylformamide à 13% ou 11,5% en masse est préparée en dissolvant 1 g de polymère dans 7,09 ou 8,15 ml de DMF. Le système est chauffé à 50°C dans un flacon hermétique jusqu'à obtention d'un mélange transparent et homogène.

La solution est dégazée dans un bac à ultrasons pendant 1 heure ou en utilisant une pression réduite pendant 15 minutes. La solution est thermostatée à nouveau à 50°C

pendant quelques minutes, et elle est coulée sur une plaque de verre ou de polyéthylène à l'aide d'un doctor blade, Elcometer 4340 à vitesse 1.

Les plaques induites sont immédiatement immergées dans un bain d'éthanol pour réaliser l'inversion de phase, maintenues dans le non-solvant pendant 10 minutes puis séchées à 60°C pendant une nuit. Après décollage à l'éthanol, les membranes sont séchées à 60°C sous pression réduite pendant 48 heures.

#### *Protocole VIPS*

Une solution de PVDF dans le N,N-diméthylformamide à 13% ou 11,5% en masse est préparée en dissolvant 1 g de polymère dans 7,09 ou 8,15 ml de DMF. Le système est chauffé à 50°C dans un flacon hermétique jusqu'à obtention d'un mélange transparent et homogène.

La solution est dégazée dans un bac à ultrasons pendant 1 heure ou en utilisant une pression réduite pendant 15 minutes. La solution est thermostatée à nouveau à 50°C pendant quelques minutes, et elle est coulée sur une plaque de verre ou de polyéthylène à l'aide d'un doctor blade, Elcometer 4340 à vitesse 1.

Les plaques sont immédiatement mises dans une enceinte climatique avec régulation d'humidité à 25 °C, l'humidité est maintenue à 70% ou 98%. Après 20 minutes, les plaques sont immergées pendant 5 minutes dans un bain d'eau pour terminer l'inversion de phase, et séchées à 60°C pendant une nuit. Après décollage à l'éthanol, les membranes sont séchées à 60°C sous pression réduite pendant 48 heures.

#### **Greffage des groupements allyle ou méthacrylate sur les grades de PVDF-HEA**

Dans un ballon, placé sous atmosphère inerte, 5 g du grade 11A21TA003 (0,75 mmol de HEA) sont dissous dans 50 ml de DMF fraîchement distillé, à 50°C et sous agitation. Après retour à température ambiante, en séquence, on ajoute 40µl (0,075 mmol) de dibutyl dilaurate d'étain et, soit 200 µl d'isocyanate d'éthylméthacrylate, soit 130 µl d'isocyanate d'allyle (1,5 mmol de groupes isocyanate). Le système est laissé sous agitation pendant 48 heures à température ambiante. Le mélange réactionnel est lavé plusieurs fois à l'eau pour précipiter le polymère. Le mélange est filtré, le polymère ainsi obtenu de couleur jaune subit des cycles de broyage/lavage/filtration jusqu'à obtention d'un solide blanc.

Le greffage est ensuite vérifié à travers une analyse RMN : un pic à 7,98 (s) que nous attribuons au proton de l'isocyanate.

Le même protocole peut être réalisé pour fonctionnaliser 4,85 g de 11A21TA002.

La fraction de molécules fonctionnalisées est calculée à travers le rapport entre les aires du motif CH<sub>2</sub> du PVDF (3 ppm ; t) et du proton de l'isocyanate. La modification semble totale.

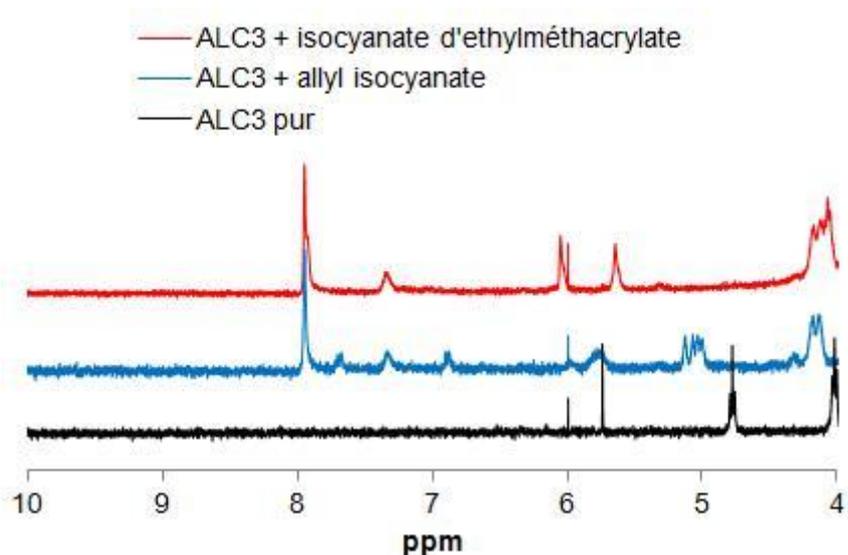


Figure 99: spectres RMN du grade pur (noir), ou fonctionnalisé avec isocyanate d'allyle (bleu) ou d'éthylméthacrylate (rouge)

### Préparation des membranes denses et poreuses réticulées

#### *Membranes denses*

1g de 11A21TA003 fonctionnalisé (0,15 mmol de groupes réticulables) et 1,9 mg (5% par rapport aux groupes réticulables) de peroxyde de benzoyle sont dissous en 3,36 ml de DMF. Le système est chauffé à 50°C dans un flacon hermétique jusqu'à obtention d'un mélange transparent et homogène. Le protocole décrit précédemment pour le coulage du polymère sur une plaque a été repris ici.

Les plaques sont séchées à 40°C dans une étuve pendant 48 heures, et, après décollage à l'éthanol, sous pression réduite pendant 48 heures.

Les membranes denses ainsi obtenues sont placées dans un flacon hermétique, après élimination de l'oxygène, le flacon est maintenu à 100°C dans une étuve pendant une nuit.

#### *Membranes poreuses*

1g de 11A21TA002 fonctionnalisé (0,15 mmol de groupes réticulables) et 1,9 mg (5% par rapport aux groupes réticulables) de peroxyde de benzoyle sont dissous dans 3,11 ml de DMF. Le système est chauffé à 50°C dans un flacon hermétique jusqu'à obtention d'un mélange transparent et homogène.

Le protocole décrit précédemment pour le coulage du polymère sur une plaque a été repris ici.

Les plaques induites sont immédiatement immergées dans un bain d'éthanol pour réaliser l'inversion de phase, laissées dans le non-solvant pendant 10 minutes et séchées à 40°C pendant une nuit. Après décollage à l'éthanol, les membranes sont séchées à 40°C sous pression réduite pendant 48 heures.

Les membranes poreuses ainsi obtenues sont placées dans un flacon hermétique, après élimination de l'oxygène, le flacon est maintenu à 100°C dans une étuve pendant une nuit.

### Protocole de dispersion de la Cellulose Nano Cristalline dans le DMF

Dans un erlenmeyer, 5 g de CNC sont dispersées dans 245 ml de DMF. Le tout est soumis à 4 cycles de 5 minutes d'homogénéisation à 13000 tours/minute avec un IKA® Ultra-Turrax. Ensuite, la sonication a été effectuée avec une sonde à ultrason VCX130 de Sonics&Materials, Inc., plongée directement dans la solution. Chaque cycle de sonication dure 15 minutes, avec une sonication par impulsion (valeur d'intensité : 6 sur 9) : la quantité de chaleur transférée à chaque cycle étant aux environs de 80 KJ, les flacons étaient placés dans un bain froid pour éviter un échauffement de la dispersion. Typiquement, pour atteindre une dispersion homogène 15 cycles de sonication sont nécessaires pour de la CNC fonctionnalisée  $\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ .

L'état de la dispersion a été contrôlé par l'analyse de la dispersion entre deux plaques de polariseurs et avec un instrument Malvern Zetasizer pour la diffusion de la lumière.

Les dispersions homogènes obtenues présentent un profil de dispersion en nombre (méthode d'analyse des cumulants) comme celui montré en figure 99.

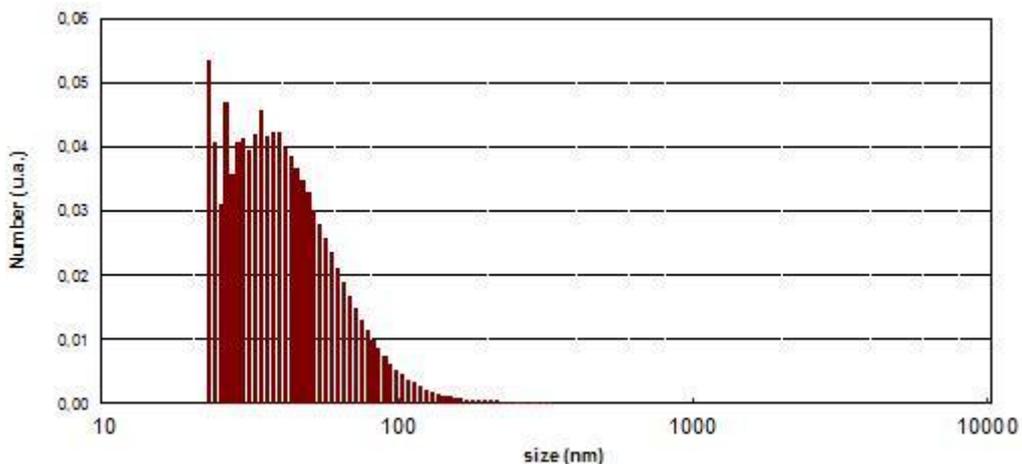


Figure 100: Dispersion en taille de particules d'une suspension homogène de CNC en DMF

## B - Méthode de van Krevelen pour le calcul des paramètres d'interaction

Le paramètre de solubilité de tout composé,  $\delta_t$ , se compose, d'après Hansen, de trois éléments correspondants respectivement aux forces de dispersions, forces polaires et liaisons hydrogène.

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$$

Pour chaque composante, Hoftyzer et Van Krevelen ont proposé une méthode de calcul <sup>(3)</sup> :

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V}$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V}$$

$$\delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V}$$

La composante polaire  $\delta_p$  doit être réduite, si deux groupes polaires identiques sont présents dans la structure en position symétrique. Selon le nombre de plans de symétrie, le  $\delta_p$  doit être multiplié par un facteur :

- 0,5, pour 1 plan de symétrie ;
- 0,25 pour 2 plans de symétrie ;
- 0 si trois ou plus de plans de symétrie

Les valeurs de  $F_{di}$ ,  $F_{pi}$  et  $E_{hi}$  pour un certain nombre de fonctions sont reportées dans le tableau 42.

Annexes

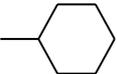
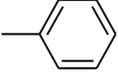
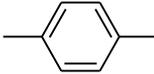
groupe structurale	$F_{di} (J^{1/2} \cdot cm^{3/2} \cdot mol^{-1})$	$F_{pi} (J^{1/2} \cdot cm^{3/2} \cdot mol^{-1})$	$E_{hi} (J \cdot mol^{-1})$
$-CH_3$	420	0	0
$-CH_2-$	270	0	0
$\begin{array}{c}   \\ -CH- \\   \end{array}$	80	0	0
$\begin{array}{c}   \\ -C- \\   \end{array}$	-70	0	0
$=CH_2$	400	0	0
$=CH-$	200	0	0
$=C \begin{array}{l} / \\ \backslash \end{array}$	70	0	0
	1620	0	0
	1430	110	0
 (o,m,p)	1270	110	0
-F	(220)	/	/
-Cl	450	550	400
-Br	(550)	/	/
-CN	430	1100	2500
-OH	210	500	20000
-O-	100	400	3000
-COH	470	800	4500
-CO-	290	770	2000
-COOH	530	420	10000
-COO-	390	490	7000
HCOO-	530	/	/
-NH <sub>2</sub>	280	/	8400
-NH-	160	210	3100
$\begin{array}{c} / \\ -N \\ \backslash \end{array}$	20	800	5000
-NO <sub>2</sub>	500	1070	1500
-S-	440	/	/
=PO <sub>4</sub> -	740	1890	13000
cycle	190	/	/

Tableau 42: Contributions de chaque groupement structural pour le calcul des paramètres de solubilité selon la méthode de Hoftyzer -Van krevelen

## C - Techniques expérimentales

### Analyses électrochimiques

Les deux analyses principales ont été la mesure de la conductivité ionique de nos électrolytes, effectuée par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS) et la mesure de la stabilité cathodique et anodique, mesurée par voltammétrie cyclique.

#### Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une généralisation de la mesure de la résistance électrique par la loi d'Ohm appliquée aux tensions alternatives selon l'équation suivante :

$$U_{(\omega)} = Z_{(\omega)} \times I_{(\omega)} \quad (\text{A. 1})$$

où U est la tension, Z l'impédance, I le courant et  $\omega$  la fréquence.

Techniquement, une mesure d'impédance se réalise en appliquant une tension sinusoïdale de faible amplitude autour d'une tension d'équilibre du système pour rester dans un domaine de linéarité de la réponse. La mesure du courant résultant, sinusoïdal et de même fréquence mais avec un déphasage  $\varphi$  (figure 100), permet alors de déterminer les parties réelle  $\text{Re}(Z)$  et imaginaire  $\text{Im}(Z)$  de l'impédance selon l'équation :

$$Z = \text{Re}(Z) + j\text{Im}(Z) \quad (\text{A. 2})$$

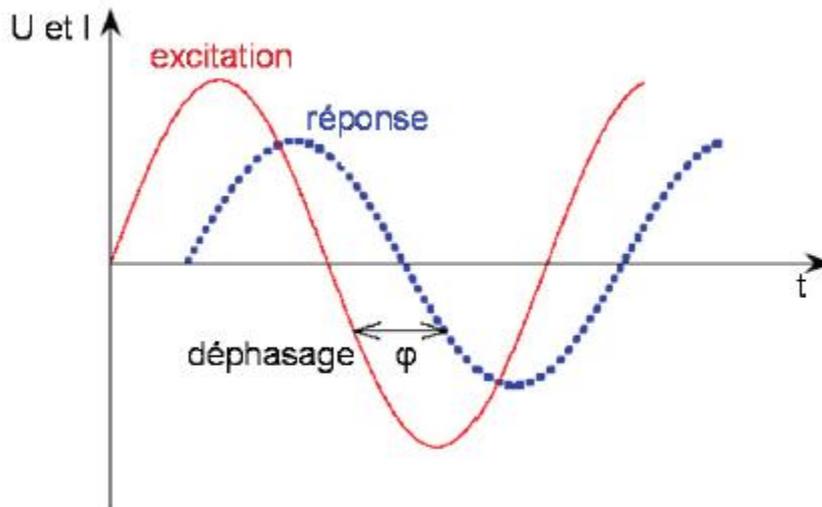
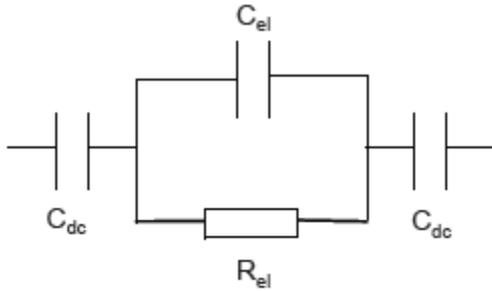


Figure 101 : Principe de la mesure de l'impédance en courant alternatif

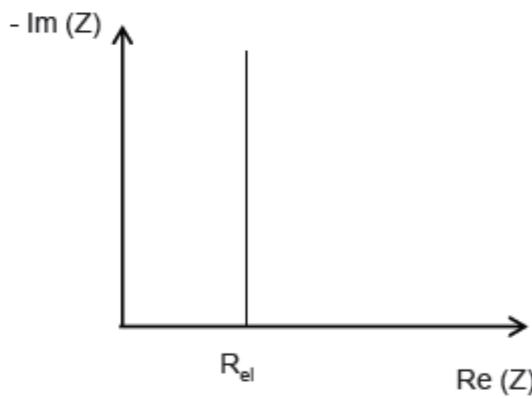
La représentation de l'impédance dans le plan de Nyquist est généralement utilisée pour déterminer la résistance de l'électrolyte (figure 101). A partir de la résistance de l'électrolyte, la conductivité ionique peut être déterminée en utilisant le facteur géométrique de la membrane selon l'équation A.3.

$$\sigma_e = \frac{e}{R_e \times S} \quad (\text{A.3})$$

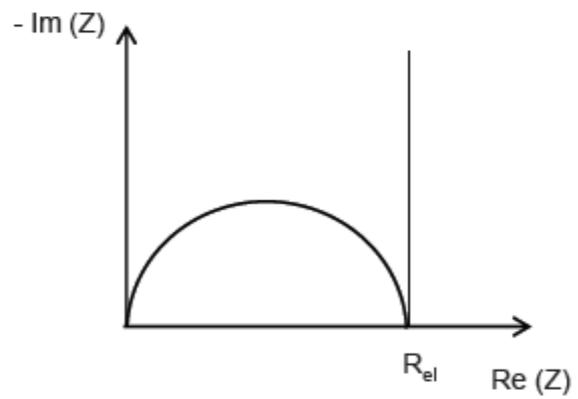
où  $e$  est l'épaisseur de l'électrolyte et  $S$  sa surface.



avec :  $C_{el}$  la capacité attribuée à la relaxation des espèces présentes dans l'électrolyte  
 $R_{el}$  la résistance de l'électrolyte  
 $C_{dc}$  la capacité associée aux électrodes bloquantes



Electrolyte de conductivité élevée ou faible rapport géométrique  $e/S$



Electrolyte de conductivité faible ou rapport géométrique  $e/S$  élevé

avec :  $e$  : épaisseur de l'électrolyte  
 $S$  : surface des électrodes

**Figure 102: Représentation dans le plan de Nyquist (bas, droite et gauche) de la réponse par spectroscopie d'impédance d'un électrolyte, circuit équivalent utilisé pour la détermination de  $R_e$**

Les mesures ont été réalisées en utilisant un analyseur Biologic VMP-1 muni d'un module d'impédance, ou d'un Solartron 1260A. Les mesures ont été effectuées sur une plage de 1MHz à 5Hz.

Pour les mesures sur les membranes, nous avons privilégié le montage en piles bouton (figure 102 à gauche) avec une électrode de diamètre 2mm. Les épaisseurs des membranes ont été déterminées après la mesure.

Pour les électrolytes liquides, des cellules de conductimétrie (Radiometer Analytical modèle XE100) ont été utilisées (figure 102 à droite). Le volume d'échantillon nécessaire a été d'environ 1,5 ml. Le facteur géométrique de la cellule ( $e/S$ ) a été déterminé à partir de la mesure de la conductivité d'une solution aqueuse de KCl à 0,1M, de conductivité 12,88 mS à 25°C.

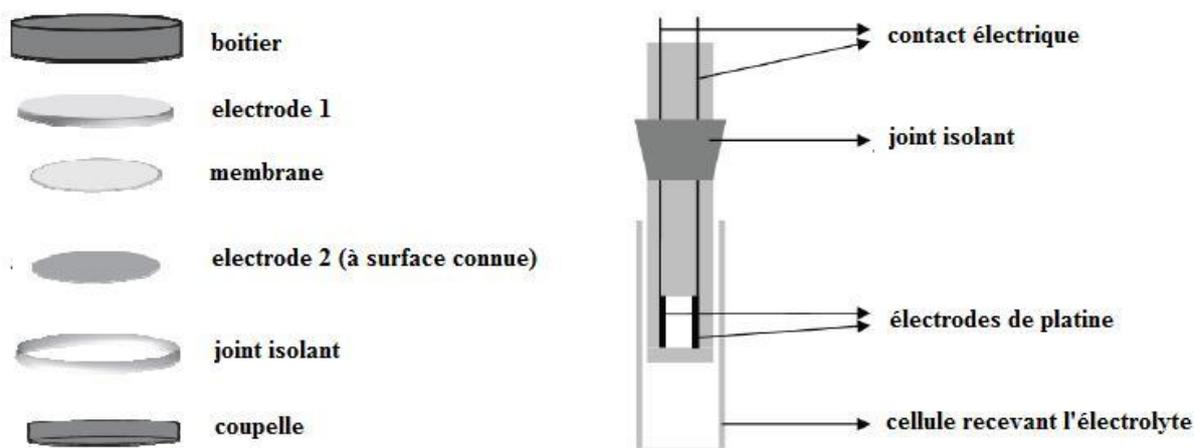


Figure 103: Schéma d'une pile bouton (gauche) et d'une cellule de conductimétrie (droite) pour la mesure de la conductivité de nos échantillons

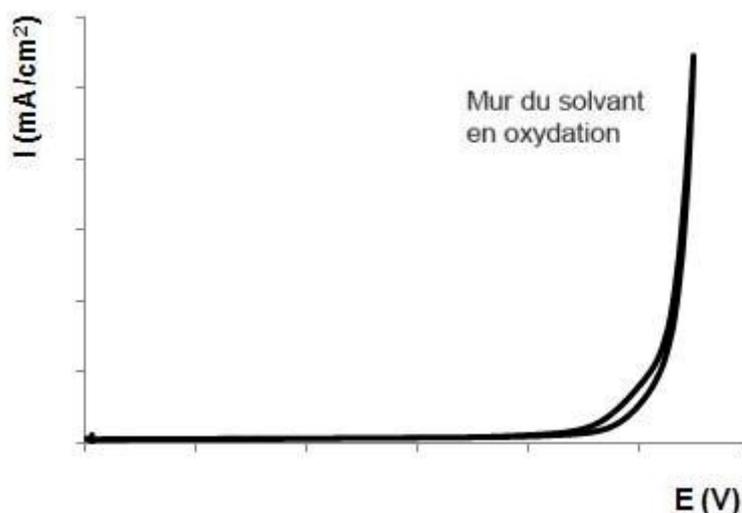
### *Voltammétrie cyclique*

La méthode de voltammétrie cyclique permet d'étudier le comportement électrochimique d'un électrolyte. Elle consiste à appliquer un balayage en potentiel en fonction du temps et à d'examiner la réponse en courant.

Pour un système à trois électrodes, la tension est appliquée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. La réponse en courant est mesurée entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.

Le balayage se fait en deux étapes :

- balayage aller : vers les potentiels croissants (ou décroissants) de  $E_{\text{initial}}$  à  $E_{\text{final}}$  tel que  $E(t) = E_{\text{initial}} \pm vt$ , où  $v$  représente la vitesse de balayage en  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $t$  le temps en  $\text{s}$ ,
- balayage retour : vers les potentiels décroissants (ou croissants) de  $E_{\text{final}}$  à  $E_{\text{initial}}$  tel que  $E(t) = E_{\text{initial}} \pm vt$ , où  $v$  représente la vitesse de balayage en  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $t$  le temps en  $\text{s}$ ,



**Figure 104: Allure d'un voltammogramme comme ceux obtenus pour la mesure de la fenêtre de stabilité électrochimique de nos échantillons**

La détermination de la limite de stabilité est sujette à de nombreux débats. La méthode la plus courante est de terminer le potentiel associé à une valeur seuil de densité de courant. Des valeurs comprises entre 50 et 100  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  sont généralement proposées. Geroen<sup>(3)</sup> a mis en évidence que le choix de cette limite pouvait avoir une influence sur le classement de la stabilité des électrolytes.

Toutes les mesures ont été faites sous atmosphère d'argon, en boîte à gants, à l'aide d'un Biologic VMP-1.

Les mesures de voltammétrie ont été effectuées avec un système à 3 électrodes dans une cellule en verre (figure 104). La référence est constituée d'une solution d' $\text{AgNO}_3$  0,01 M et de perchlorate de tétrabutylammonium 0,1 M dans l'acétonitrile. Cette référence a un potentiel de 0,548 vs NHE d'après Pavlishchuk<sup>(4)</sup>. La contre-électrode est constituée d'un fil de platine, et l'électrode de travail est une (micro)électrode de platine. Une référence de lithium a également été utilisée ( $E = -3,504$  vs NHE).

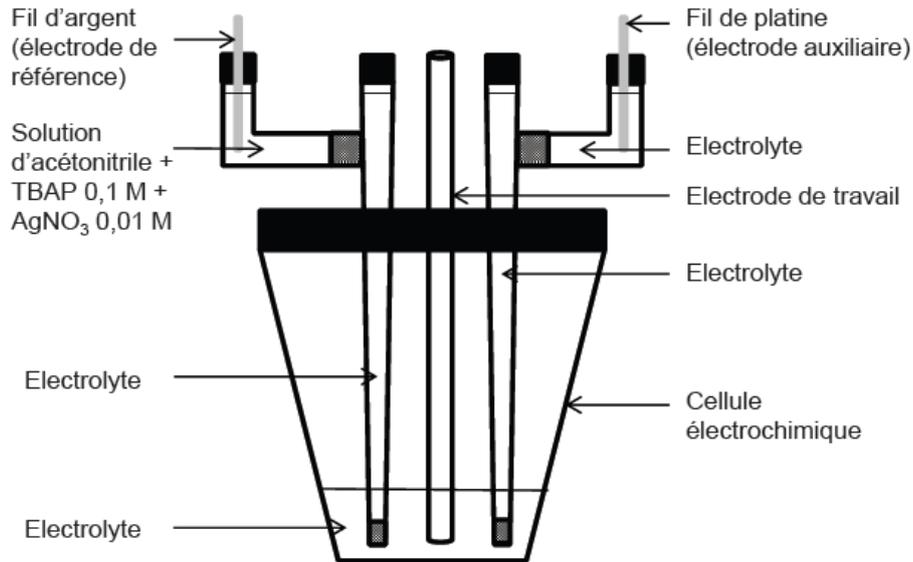


Figure 105: Schéma d'une cellule électrochimique à 3 électrodes

## Analyses mécaniques

### Analyse mécanique dynamique (DMA)

La mesure consiste à appliquer une déformation sinusoïdale à un échantillon de géométrie connue. L'échantillon peut être sollicité par une contrainte ou une déformation contrôlées. Le spectromètre mécanique soumet l'échantillon à des oscillations harmoniques d'amplitude de déformation et de fréquence constantes. La réponse en contrainte  $\sigma(t)$  est ensuite mesurée en fonction de la température. Nous pouvons définir  $\sigma$  et  $\varepsilon$  à l'aide des équations suivantes :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad (\text{A. 4})$$

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{A. 5})$$

où  $\omega$  représente la fréquence,  $t$  le temps, et  $\varphi$  le déphasage (figure 105).

Cette technique permet de déterminer le module de conservation ( $E'$ ), le module de perte ( $E''$ ) et l'angle de perte ( $\tan\delta$ ), ce qui est résumé en figure 106. Le module  $E'$  permet de mesurer les propriétés mécaniques de la membrane pour de faibles déformations et la  $\tan\delta$  permet de déterminer le  $T\alpha$ , au sommet du pic, relaxation associée à la  $T_g$  de la membrane. Nous avons pu disposer d'un appareil QA800 de TA Instruments. Les analyses ont été conduites pour une fréquence de 1 Hz à une vitesse de chauffe soit de 1 soit de 5 °C/min.

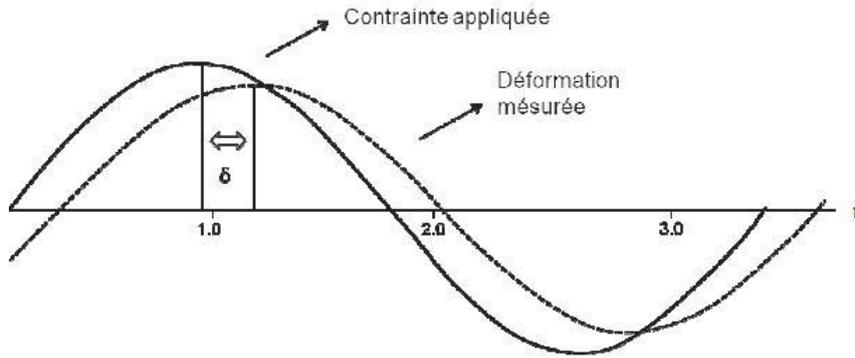


Figure 106: Relation entre contrainte et déformation pour une membrane étudiée en DMA

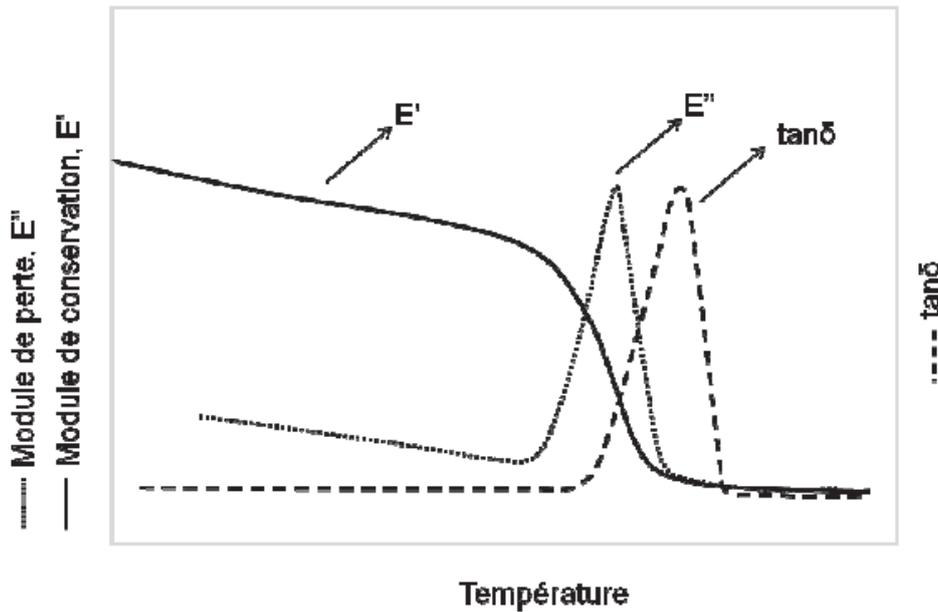


Figure 107: Exemple de courbes obtenues pour l'évolution des propriétés mécaniques d'un polymère amorphe en fonction de la température

*Analyse de traction*

Alors que l'analyse DMA nous donne le comportement du matériau aux petites déformations, un essai de traction détermine l'aptitude pour un échantillon à se déformer alors qu'il est soumis à un effort variable. Cet essai est donc très utile pour prévoir le comportement d'une membrane dans les différentes phases de son élaboration.

Concrètement, l'essai permet de mesurer l'allongement  $\Delta l$  produit par une force  $F$  sur une éprouvette la contrainte  $\sigma$  et la déformation  $\epsilon$  sont déterminées en utilisant les équations suivantes :

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (\text{A. 6})$$

$$\epsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (\text{A. 7})$$

où  $l_0$  est la longueur initiale de l'éprouvette.

Pour des forces appliquées faibles, le phénomène de déformation est réversible, et la relation entre la déformation et la contrainte est linéaire, obéissant à la loi de Hook :

$$\sigma = E \times \varepsilon \quad (\text{A. 8})$$

$E$  étant le module d'Young ou module d'élasticité (longitudinale), qui permet de définir le comportement du matériau dans la zone élastique. Passé la limite d'élasticité, l'échantillon peut présenter ou non un domaine de déformation plastique irréversible avant la rupture (figure 107).

Les tests ont été effectués à l'aide d'un appareil Minimat et d'un analyseur TA RSA-G2, à température ambiante et à vitesse de déformation constante de 0,01 mm/s. L'évolution de la contrainte en fonction de la déformation est reportée sur la figure 6 pour les différentes membranes.

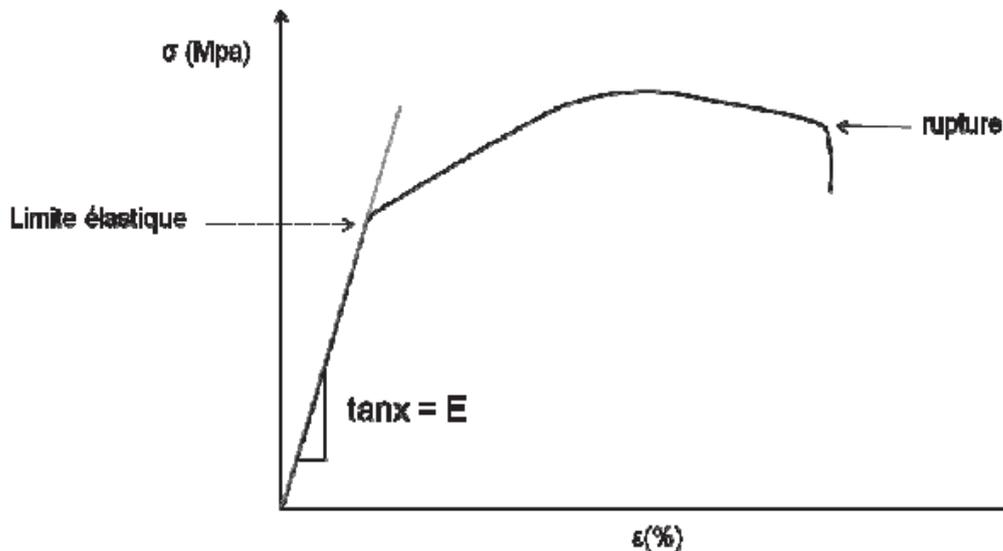


Figure 108: Courbe de traction (contrainte vs déformation) pour un échantillon semi-cristallin

## Analyses spectroscopiques

### *Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)*

La spectroscopie infrarouge est un outil de base pour l'analyse de la structure chimique d'une molécule ou d'une macromolécule. Les énergies de vibration des liaisons chimiques présentes dans la structure sont caractéristiques de chaque groupement.

À travers la mesure des coefficients d'absorption et leur normalisation, la spectroscopie IR peut être aussi utilisée d'une façon semi-quantitative.

Dans notre cas, nous avons utilisé un appareil FT-IR Spectrum One de Perkin Elmer, qui permet l'obtention de spectres dans la région  $370\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ . Dans le cas des échantillons

liquides, une cellule munie de deux fenêtres de ZnSe, un matériau très résistant chimiquement, a été utilisée.

#### *Résonance magnétique Nucléaire (RMN)*

Comme pour la spectroscopie FT-IR, la RMN, permet l'identification de produits en utilisant des signatures caractéristiques.

Tous les isotopes stables possèdent un nombre impair de protons, ce qui entraîne un spin non nul, et donc la possibilité, en utilisant un rayonnement avec une source à hautes fréquences, de perturber ce spin et d'en mesurer la relaxation.

L'appareil utilisé a été un Bruker Avance 300 avec une sonde QNP 5 mm, pour des fréquences 300,12 MHz pour le  $^1\text{H}$  et 282,395 MHz pour le  $^{19}\text{F}$ . Le solvant a été  $\text{CDCl}_3$  pour les solvants et les sels de lithium, tandis que les échantillons de PVDF ont été dissous dans du diméthylsulfoxyde deutéré.

## **D- publications et communications qui, à présent, ont fait l'objet de ce travail de thèse**

- “Fluorinated Carbonates as Solvent for Lithium Sulfonimide-based Electrolytes”, Kalhoff J., Bresser D., Bolloli M., Alloin F., Sanchez J.-Y., Passerini S., PCT/EP2014/059005
- “A non-conventional fluorinated separator in high-voltage graphite-LiNi<sub>0.4</sub>Mn<sub>1.6</sub>O<sub>4</sub> cells” Arbizzani C., Colò F., De Giorgio F., Guidotti M., Mastragostino M., Alloin F., Bolloli M., Molméret Y., Sanchez J.Y., *Journal of Power Sources*, 246 (2014), 299
- “Électrolytes innovants pour batteries au Lithium-ion à haut potentiel”, Bolloli M., Alloin F., Sanchez J.-Y., Kahloff J., Bresser D., Passerini S., Journées d'Électrochimie 2013, Paris, France
- “Dense and Macroporous Separators”, Bolloli M., Alloin F., Sanchez J.-Y., European Commission FP7 AMELIE Workshop, 2013, Grenoble, France
- “Nanocomposite Polymer Electrolytes based on PVdF Homo and Copolymers reinforced by Nano Crystalline Cellulose”, Molméret Y., Bolloli M., Scarazzini R., Dufresne A., Alloin F., Sanchez J.-Y., ISPE-13, Selfoss, Islande

**Références bibliographiques :**

- (1) protocole tiré de Kobayashi M., Inoguchi T., Iida T., Tanioka T., Kumase H., Fukai Y., *Journal of Fluorine Chemistry*, 120 (2003), 105
- (2) protocole tiré de Bomkamp M., Olschimke J., *brevet WO 2011/006822 A1*, 2011
- (3) Georén P., Lindbergh G., *Journal of Power Sources*, 124 (2003), 213
- (4) Pavlishchuk V.V., Addison A.W., *Inorganica Chimica Acta*, 298 (2000), 97

## Conclusion Générale

Ce travail de thèse a eu pour objet l'étude de divers électrolytes pour batteries Li-ion, notamment l'étude de solvants et de sels pour des électrolytes liquides fluorés, la mise en forme de séparateurs denses ou poreux et leurs modifications chimiques ou leurs renforts, pour en améliorer les propriétés mécaniques. Cette étude a été menée avec un objectif finalisé, de ce fait les membranes et les solvants élaborés dans ce travail l'ont été de façon à permettre un éventuel développement industriel.

Les solvants fluorés peuvent être une alternative aux solvants utilisés dans les accumulateurs commerciaux, en effet ils présentent des avantages en termes de cyclabilité et sécurité. Peu d'études sur les propriétés physico-chimiques de ces solvants fluorés sont cependant reportées. L'incorporation du fluor a un impact fort sur les propriétés physico-chimiques des solvants carbonate et carbamate. L'augmentation de la viscosité et la diminution du pouvoir de solvation des solvants fluorés, comparativement à leur homologue non fluoré, induisent une diminution des propriétés de conduction. Une conductivité de  $4 \cdot 10^{-3}$  S/cm à 25°C peut cependant être obtenue pour des mélanges riches en 1F-EC. Les avantages incontestables de ces solvants sont leur sécurité accrue (augmentation du point éclair des carbonates linéaires) et la possibilité d'utiliser LiTFSI, sel ayant une stabilité nettement accrue, en place de  $\text{LiPF}_6$  avec des collecteurs de courant en aluminium et des matériaux à haut potentiel tel que  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ .

Un avantage non négligeable, même si peu développé lors de notre étude, est le fait que ces solvants pourraient affecter moins fortement la tenue mécanique d'un séparateur poreux, du fait d'un moindre gonflement, et permettre ainsi d'obtenir un compromis conductivité / propriétés mécaniques pertinent.

Enfin, la possibilité de combiner les solvants fluorés avec des solvants commerciaux dans les formulations proposées, réduisant ainsi la fraction de produits fluorés tout en gardant les propriétés désirées, permettrait d'obtenir des électrolytes sécuritaires et performants. Les tests en demi-cellules et en cellules complètes, actuellement en cours, nous permettront de définir la limite de cette stratégie pour les différents produits étudiés.

La partie de l'étude consacrée aux nouveaux sels a montré que des sulfonimides avec des structures très encombrées, dans un mélange EC/DMC, montrent une corrosion moindre des collecteurs en aluminium ; ceci est obtenu au détriment de la conductivité, ce qui rend ces sels peu compétitif pour un développement commercial immédiat. Comme perspective, d'autres structures de sulfonimide pourraient être synthétisées, et leur influence sur le

décalage du potentiel de corrosion de l'aluminium étudiée, pour mieux comprendre l'origine de ce décalage en potentiel et orienter les recherches.

Nous avons évalué différentes méthodes d'élaboration de membranes poreuses, et l'intérêt de certains grades fournis par Solvay Solexis a été évalué à travers l'étude des membranes denses correspondantes. Les conductivités ioniques des membranes poreuses sont très intéressantes, supérieures à 1 mS/cm à 25°C, permettant d'obtenir des performances élevées à fort régime de charge, meilleures que les résultats obtenus avec le Celgard®. Les résultats sur les grades non commerciaux sont intéressants, en effet l'ajout de faibles quantités d'une molécule polaire (HEA ou AA) n'affecte pas les propriétés des membranes et leur plus faible masse molaire permet une mise en forme aisée. Les membranes de PVDF poreuses obtenues par inversion de phase ou par électrospinning, présentent cependant des propriétés mécaniques insuffisantes.

Afin d'augmenter les propriétés mécaniques des membranes poreuses, deux stratégies de renfort ont été explorées, i) la modification chimique de la membrane permettant une réticulation de celle-ci ou ii) l'utilisation d'un renfort bio-sourcé avec les nanoparticules de cellulose (CNC). Cette étude a été réalisée sur les membranes denses, pouvant être considérées comme des modèles des membranes poreuses et sur les membranes poreuses.

La réticulation permet d'obtenir des membranes plus résistantes mécaniquement et thermiquement, sans fragiliser les membranes. Malheureusement pour les membranes poreuses, un effet de renfort n'a pas été obtenu, probablement à cause de la trop faible quantité de groupes réticulables.

L'incorporation de charges cellulosiques dans une matrice PVDF permet la formation d'un réseau percolant, gage de renfort mécanique même à haute température, du fait de la bonne compatibilité charge cellulosique/matrice PVDF. Ce renfort mécanique n'est pas obtenu au détriment des propriétés de conduction, qui sont même améliorées, le gonflement des membranes étant supérieur à celui obtenu sur les membranes denses non modifiées.

Pour les membranes poreuses, l'ajout de CNC permet une augmentation du module d'Young, mais un réseau 3D de renforts n'est pas obtenu, comme ce qui avait été obtenu pour les membranes de PVDF denses. La porosité importante de la membrane empêchant, sans doute, la connexion du réseau lors de l'inversion de phase.

Les performances électrochimiques des membranes poreuses renforcées par des nanocharges permettent d'obtenir de très bonnes performances en cyclage et ce même pour des charges rapides. La présence de fonctions polaires à la surface de la cellulose ne semble pas affecter la stabilité électrochimique de l'électrolyte.

Les différentes techniques étudiées fournissent des membranes à la tenue mécanique en dessous des standards commerciaux, à cause de leur structure macroporeuse ouverte, de plus ces membranes sont difficilement industrialisables. Pour obtenir des membranes ayant des caractéristiques proches de celles de séparateurs mésoporeux, comme les Celgard®, des techniques de co-extrusion avec des agents porogènes pourraient être mises en place pour l'élaboration des séparateurs en PVDF.

### Abstract:

Li-ion batteries have become the dominant power storage devices for portable electronics, and researchers are still at work to broaden their field of use to high energy density devices, like cars. Within the framework of the collaborative project AMELIE - Green car, this study articulates along 2 main axes. The first one deals with the synthesis and characterization of new fluorinated solvents and salts to replace, for the use with high potential materials such as  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  or  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ , the commonly used  $\text{LiPF}_6$  and carbonate-based electrolytes, which suffer from a high self-discharge ratio, and an insufficient thermal and chemical stability. The use of fluorinated carbonates, carbamates, and sulfonamides as solvents provides performances as good as the commercial references, even if we register a visible loss in conductivity. Moreover, the fluorination provides these molecules with higher thermal and electrochemical stabilities. About the salts, several new structures of sulfonamide salts were synthesized and tested in combination with commercial solvents, with interesting results from the point of view of conductivity and the electrochemical stability.

The second part of this study deals with the development of thin perfluorinated separators, which could compete with commercial references such as Celgard® separators and whose production could be easily up-scale. To do this, dense and porous separators were prepared from several PVdF grades. Since the porous membranes, the most promising for the battery applications, suffer from a relatively low mechanical strength, 2 reinforcement techniques were also evaluated: the first one consists in cross-linking the polymer after grafting of polymerizable groups; the second one consists in adding Nano Crystalline Cellulose (NCC) particles to form a reinforcing percolating network. Both methods give promising results with dense membranes: a 2- to 5-fold increase of storage modulus is observed at 25°C, in addition to interesting electrochemical properties. The transfer of these promising results to the porous membranes is still to be optimized, but a partial reinforcement was obtained for nano-composites porous membranes, while the good conductivity (still largely superior to 1 mS/cm) and porosity make them attractive options for high charge rate batteries.

**Key words:** *batteries, lithium, solvents, polymers, separators, cellulose, fluorine*

### Résumé:

Les batteries Li-ion sont la technologie de référence pour l'électronique portable, et l'un des objectifs est le développement de cette technologie pour des applications demandant de fortes densités d'énergie, comme la traction. Ce travail, mené dans le cadre du projet Européen AMELIE- Green Car, porte sur deux aspects. Le premier concerne la synthèse et la caractérisation de nouveaux solvants et sels performants et pouvant être utilisés avec des matériaux à haut potentiel tels que  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  ou  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ , en remplacement des électrolytes courants à base de  $\text{LiPF}_6$  et de carbonates, qui induisent une forte d'autodécharge et présentent des stabilités thermique et chimique insuffisantes. L'utilisation de carbonates, carbamates et sulfonamides fluorés en tant que solvants, permet d'obtenir, pour certaines des formulations évaluées, des performances comparables aux références commerciales, malgré des conductivités inférieures. De plus, la fluoration confère à ces molécules des stabilités thermique et électrochimique améliorées. En ce qui concerne les sels, plusieurs nouvelles structures ont été synthétisées et testées en combinaison avec des solvants commerciaux, avec des résultats intéressants du point de vue de la conductivité et du comportement électrochimique.

La deuxième partie de ce travail concerne la mise en forme de séparateurs minces à base de polymères fluorés, qui présentent des performances comparables aux séparateurs commerciaux, avec un œil de regard à la possibilité d'industrialiser les procédés d'élaboration. Des membranes denses et poreuses ont été élaborées à partir de plusieurs grades de PVDF. Les membranes poreuses élaborées, présentant des taux de porosité élevés, montrent de faibles tenues mécaniques, deux stratégies de renfort ont ainsi été étudiées : la première via la réticulation des membranes après greffage de groupements polymérisables, la deuxième via l'incorporation de Cellulose Nano Cristalline (CNC), formant un réseau percolant permettant le renfort. Les deux méthodes ont donné des résultats prometteurs sur les membranes denses : le module de conservation augmente entre 2 et 5 fois à 25°C tout en conservant des performances électrochimiques intéressantes. Le transfert de ces propriétés

aux membranes poreuses est encore à optimiser ; cependant un renfort partiel a été obtenu pour les membranes composites poreuses, ce qui en fait, en combinaison avec une bonne conductivité (largement au dessus de 1mS/cm) et porosité, des candidats attractifs pour des accumulateurs Li-ion à charge rapide.

**Mots clés :** *batteries, lithium, solvants, polymères, séparateurs, cellulose, fluor*

\