



HAL
open science

Synthèse et caractérisation de nouveaux électrolytes copolymères pour batteries lithium métal polymère.

Adrien Lassagne

► **To cite this version:**

Adrien Lassagne. Synthèse et caractérisation de nouveaux électrolytes copolymères pour batteries lithium métal polymère.. Autre. Université Grenoble Alpes, 2017. Français. NNT : 2017GREAI063 . tel-02918209

HAL Id: tel-02918209

<https://theses.hal.science/tel-02918209v1>

Submitted on 20 Aug 2020

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 LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Adrien LASSAGNE

Thèse dirigée par **Renaud BOUCHET, Professeur,**
Université Grenoble Alpes,
Et codirigée par **Cristina IOJOIU, Chargé de recherche,**
Université Grenoble Alpes

préparée au sein du **Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-
chimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI)**
dans l'**École Doctorale I-MEP²**

Synthèse et caractérisation de nouveaux électrolytes copolymères pour batteries lithium métal polymère

Thèse soutenue publiquement le **6 juillet 2017,**
devant le jury composé de :

Madame, Fannie, ALLOIN

Directeur de recherche, Université Grenoble Alpes, Présidente

Monsieur, François, TRAN-VAN

Professeur, Université François-Rabelais Tours, Rapporteur

Monsieur, Éric, DROCKENMULLER

Professeur, Université Lyon 1, Rapporteur

Madame, Trang, PHAN

Maître de conférences, Université Aix-Marseille, Examineur

Monsieur, Marc, DESCHAMPS

Docteur Ingénieur, Blue Solutions, Examineur

Madame, Cristina, IOJOIU

Chargé de recherche, Université Grenoble Alpes, Co-directrice

Monsieur, Renaud, BOUCHET

Professeur, Université Grenoble Alpes, Directeur



THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Adrien LASSAGNE

Thèse dirigée par **Renaud BOUCHET, Professeur,**
Université Grenoble Alpes,
Et codirigée par **Cristina IOJOIU, Chargé de recherche,**
Université Grenoble Alpes

préparée au sein du **Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-
chimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI)**
dans **l'École Doctorale I-MEP²**

Synthèse et caractérisation de nouveaux électrolytes copolymères pour batteries Lithium Métal Polymère

Thèse soutenue publiquement le **6 juillet 2017,**
devant le jury composé de :

Madame, Fannie, ALLOIN

Directeur de recherche, Université Grenoble Alpes, Présidente

Monsieur, François, TRAN-VAN

Professeur, Université François-Rabelais Tours, Rapporteur

Monsieur, Éric, DROCKENMULLER

Professeur, Université Lyon 1, Rapporteur

Madame, Trang, PHAN

Maître de conférences, Université Aix-Marseille, Examineur

Monsieur, Marc, DESCHAMPS

Docteur Ingénieur, Blue Solutions, Examineur

Madame, Cristina, IOJOIU

Chargé de recherche, Université Grenoble Alpes, Co-directrice

Monsieur, Renaud, BOUCHET

Professeur, Université Grenoble Alpes, Directeur



*A mes grands-parents,
Alphonse, Pierre, Enza et Angèle*

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été effectués au sein du laboratoire LEPMI, dirigé par Jean-Claude LEPRETRE et plus précisément dans l'équipe MIEL (anciennement ELSA) dirigée par Fannie ALLOIN. Je les remercie donc pour m'avoir accueilli dans un environnement où il fait bon vivre, apprendre et travailler. Je remercie Jean-Claude pour son franc parlé et ses précieux conseils en chimie organique, et Fannie pour m'avoir écouté et rassuré aux moments de doute qui peuvent exister au cours de l'épreuve qu'est la réalisation d'une thèse. Je la remercie également pour avoir accepté de présider le jury qui a jugé mon travail.

Cette thèse n'aurait d'ailleurs pas pu avoir lieu sans le stage que j'ai pu effectuer en Master 2, au sein de l'équipe ELSA, sous la tutelle d'Olesia DANYLIV et la supervision de Cristina IOJOIU. Je remercie Olesia pour son entrain et sa passion qui ont probablement été à l'origine de mon souhait de poursuivre mon parcours avec une thèse. Je remercie également Cristina pour m'avoir fait confiance, au point d'avoir appuyé ma candidature à ce qui sera le sujet de ma thèse. Ce sujet a été proposé par Renaud BOUCHET et Cristina qui deviendront finalement, respectivement, mon directeur de thèse et ma co-directrice de thèse. Cela a été possible grâce à la confiance qu'ils ont accordé au jeune stagiaire que j'étais, je leur en suis très reconnaissant.

Evoluer sous la tutelle de cette équipe directrice a été particulièrement formateur. Grâce notamment à des compétences remarquables et remarquablement complémentaires. Cristina pour l'aspect chimie organique et polymère et Renaud pour l'aspect physique des polymères et électrochimie. En plus de ces compétences techniques, j'ai pu travailler avec 2 personnes avec des visions de la science différentes ce qui m'a permis de me faire m'a propre opinion et de me construire petit à petit en tant que chercheur à part entière.

Ma thèse s'est déroulée en parallèle d'un projet ANR comptant de nombreux partenaires. Cela m'a permis de travailler avec beaucoup de personnes aux compétences et aux points de vue différents. Ces différentes collaborations m'ont fait prendre du recul sur mon sujet, et ont, elles aussi, contribué à mon épanouissement scientifique. Il est donc essentiel de remercier tous ces acteurs. Le premier est Michel ROSSO du LPMC à Paris, pour ces compétences en termes de croissance dendritique mais aussi pour sa sympathie. Ensuite, je remercie Marc DESCHAMPS de BlueSolutions, pour sa vision pragmatique d'industriel, et pour avoir accepté de faire partie de mon jury. Je remercie aussi Emmanuel BEAUDOIN et Patrick DAVIDSON pour leurs expertises en SAXS et aussi pour m'avoir accueilli et formé à cette technique au sein du LPS à Orsay. Enfin, je remercie Trang PHAN pour son aide précieuse en synthèse de polymères, pour

sa gentillesse et pour avoir fait partie de mon jury. Je la remercie aussi, ainsi que toute l'équipe CROPS de l'ICR à Marseille (en particulier Didier GIGMES et Sébastien MARIA), pour leur accueil chaleureux lors de mes différents « stages » de synthèse NMP. Dans cette équipe CROPS je tiens aussi à remercier Elisabetta FEDELI pour nos discussions aussi bien professionnelles que personnelles, et Adèle FERRAND pour avoir partagé avec moi le poids du travail de synthèse de ce projet, un grand merci à elle, travailler avec elle pendant ces 3 ans a été un réel plaisir !

Je remercie également les 2 derniers membres de mon jury, François TRAN-VAN de l'université de Tours et Eric DROCKENMULLER de l'université de Lyon pour leurs rapports pertinents, critiques et élogieux, qui m'ont permis de remettre en question quelques-unes de mes interprétations et de prendre du recul sur mes résultats.

Il est important pour moi de remercier également tous les gens avec qui j'ai eu le plaisir de travailler au sein du LEPMI et qui ont rendu l'expérience doctorale riche et agréable. Ceux qui ont travaillé sur mon sujet : le grand costaud mais attentionné chimiste Romain SANAHUGES, l'électrochimiste féministe syndicaliste Belén MOLINA CONCHA, l'ingénieur lève-tôt Clément MALLET, le hippie RMNiste américain Rob MESSINGER, l'ingénieure pointilleuse Lucille QUAZUGUEL, la physicienne qui voulait devenir chimiste Katya PAVLENKO. Ceux avec qui j'ai partagé le labo : Dat, Marco, Luca, Seydou, Louise, Lucien, Khan, Fahim, Vincent, Céline, Juan, Raph, Fanny. Ceux avec qui j'ai partagé de l'expérience, des bières mais aussi : des étapes du tour de France avec Romain GUILMIN, des discussions... profondes avec Thibault GODET-BAR, des sorties de ski de rando avec Yannick MOLMERET, de la culture musicale avec Xavier THIRY, des modes d'emploi de pompe à palettes avec Faustin MANDIL, la quasi-totalité de mon cursus universitaire avec Valentin VINCI, un peu de venin avec Julien ROLLAND, des histoires roc(k)ambolesques avec Clément GUENAU, quelques fardeaux avec Alice ROBBA, un bon nombre de soirée avec Clémence YVER et Philippe DUMAZ. Je remercie également tous les permanents du laboratoire qui m'ont aidé, chacun à leur manière, à un moment donné : Laure, Jean-Claude, Didier, Vincent, Claire², Yasmine, Bernard, Saïd...

Enfin, je termine ces remerciements par mes amis, trop nombreux pour être tous cités sans oublier qui ont contribué à leur façon à relâcher la pression lorsque celle-ci devenait trop intense, sans oublier, évidemment, Pauline qui est à mes côtés depuis 7 ans et qui endosse au quotidien le rôle d'amie, de famille, de conseillère et d'autres encore, en bref un soutien indispensable. Une dernière pensée pour ma famille qui a toujours été là et qui m'a permis d'arriver jusqu'ici sans me poser trop de question, voir la fierté dans leurs yeux est cadeau inestimable. J'aurais eu un immense plaisir de pouvoir voir aussi de la fierté dans les yeux de mes grands-parents qui ont, hélas, tous trouvé mes études interminables...

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Contexte historique de la technologie lithium métal polymère.....	5
I. Les batteries lithium et leur contexte	8
I.1. Principe de fonctionnement	8
I.2. Les différentes technologies d'accumulateur.....	8
I.3. L'utilisation du lithium.....	11
I.4. L'accumulateur Li-ion.....	13
I.5. La technologie LMP.....	14
II. Les électrolytes polymères pour batterie Li	15
II.1. Les électrolytes solides polymères linéaires.....	18
II.2. Améliorations des électrolytes à base de POE	21
II.2.a. Augmentation de la conductivité à basse température	21
i. Les électrolytes gélifiés.....	21
ii. Modification chimique du POE.....	22
II.2.b. Augmentation de la tenue mécanique	25
i. Les électrolytes composites.....	25
ii. Les électrolytes réticulés	25
iii. Les copolymères à blocs	26
II.3. Les électrolytes copolymères architecturés	27
II.3.a. Les avantages de la structuration	27
i. Les différentes morphologies	27
ii. Les grandeurs caractéristiques	28
iii. Influence de la morphologie sur les propriétés.....	29
II.3.b. Les principaux électrolytes nanostructurés.....	32
i. Les copolymères diblocs	32
ii. Les copolymères triblocs	33
II.4. Les copolymères « <i>single-ion</i> ».....	38
II.4.a. Les mélanges polyanions/POE	38

II.4.b. Bouts de chaîne POE anioniques	40
II.4.c. Anions greffés statistiquement sur un POE linéaire.....	40
II.4.d. Copolymères à blocs POE- <i>b</i> -Polyanion	41
Conclusions et perspectives de travail	46
Références bibliographiques du chapitre 1	47
Chapitre 2 : Synthèse nouveaux copolymères à blocs	53
I. Synthèse des blocs centraux, POE modifiés.....	55
I.1. Synthèse du PEO modifié : PEG _x	55
I.2. Synthèse des blocs POE-AGE et POE-PGE.....	57
I.2.a. Synthèse du bloc POE-AGE	57
I.2.b. Synthèse de POE-PGE par l'hydrogénation du motif AGE	59
I.3. Synthèse des copolymères à base de POE modifié.....	60
I.3.a. Méthode de synthèse	60
I.3.b. Stabilité des fonctions allyle lors de la NMP.....	61
I.3.c. Synthèse des copolymères triblocs neutres SEG _x S	62
I.3.d. Synthèse des diblocs neutres SOE-PGE	63
I.3.e. Synthèse des copolymères à blocs <i>single ion</i>	64
II. Synthèse des monomères ioniques	67
II.1. Etape 1 : Préparation de l'anion	68
II.1.a. Le sulfonate.....	68
II.1.b. Le sulfonimide	69
II.2. Etape 2 : Greffage de la chaîne perfluorée sur le bromobenzaldéhyde.....	71
II.3. Etape 3 : transformation de l'aldéhyde en vinyle	73
II.3.a. Purification du monomère 1.....	76
II.3.b. Purification du Monomère 2 par la voie « classique ».....	78
II.3.c. Synthèse du Monomère 2 sur une résine de triphénylphosphine	80
II.4. Synthèse des copolymères	82
II.5. Récapitulatifs des copolymères synthétisés à base de monomères perfluorés.....	84

Conclusion.....	85
Références bibliographiques du Chapitre 2	86
Chapitre 3 : Développement des électrolytes copolymères à bloc neutres à base de POE linéaire modifié	88
I. Les différents matériaux synthétisés.....	90
II. Organisation structurale des électrolytes.....	91
II.1. Etude morphologique des SEG _x S.....	92
II.2. Etude morphologique des SOE-PGE.....	95
III. Caractérisation thermodynamique des matériaux	96
III.1. Influence de l'ajout de défauts structuraux.....	96
III.2. Influence de l'ajout des blocs PS	97
III.3. Influence de l'ajout de LiTFSI	99
IV. Caractérisation mécanique des électrolytes	101
V. Conductivité ionique des électrolytes	104
V.1. Influence de l'ajout de défauts structuraux	104
V.2. Influence de la composition des copolymères.....	105
V.2.a. Ajout d'un ou deux blocs PS, notion de tortuosité.....	105
V.2.b. Influence de la composition sur la conductivité des SEG _x S.....	107
V.2.c. Relation entre conductivité et tenue mécanique.....	110
VI. Mesure des nombres de transport	111
VII. Stabilité électrochimique des copolymères neutres	112
VII.1. Cas des SEG _x S.....	113
VII.2. Cas des SOE-PGE	114
VIII. Application en batterie lithium métal.....	114
VIII.1. Cyclage à 60°C.....	115
VIII.2. Tests en puissance de 40°C à 80°C	118
Conclusion.....	120
Références bibliographiques du chapitre 3	122

Chapitre 4 : Caractérisations des nouveaux copolymères conducteurs cationiques	124
I. Les différents matériaux synthétisés	127
II. Analyse morphologique des copolymères conducteurs cationiques	127
II.1. Analyse à température ambiante.....	128
II.2. Analyse en température.....	129
III. Caractérisation thermodynamique des électrolytes conducteurs cationiques	130
III.1. Evolution de la température de transition vitreuse	130
III.2. Evolution de la température de fusion.....	132
III.3. Evolution du taux de cristallinité	132
IV. Tenue mécanique	135
IV.1. Influence de la température	135
IV.2. Influence de l'anion.....	136
V. Conductivité ionique	137
V.1. Influence de la composition	138
V.1.a. Cas des PSTFSI	138
V.1.b. Cas des PSRfSO ₃	138
V.1.c. Cas des PSRfTFSI.....	140
V.2. Influence de la nanoséparation des domaines	141
V.3. Comparaison des blocs B	143
V.3.a. Rôle de l'anion	143
V.3.b. Rôle de la chaîne perfluorée	144
V.3.c. Rôle du squelette	146
V.3.d. Conclusions.....	148
VI. Mesure des nombres de transport	149
VI.1. Cas des PSRfSO ₃	150
VI.1.a. Mesures par EIS à basses fréquences.....	150
VI.1.b. Mesures par suivi de polarisation (méthode Bruce et Vincent).....	151
VI.1.c. Cas des PSRfTFSI.....	152

VII. Stabilité électrochimique.....	153
VIII. Tests en batterie	154
Conclusion.....	154
Références bibliographiques du chapitre 4	157
Chapitre 5 : Caractérisation d'électrolytes conducteurs cationiques à base de POE modifié	158
I. Les matériaux synthétisés	160
II. Propriétés thermodynamiques des électrolytes	160
II.1. Evolution de la température de transition vitreuse.....	161
II.2. Evolution de la température de fusion	162
II.3. Evolution du taux de cristallinité.....	163
III. Analyse morphologique	165
IV. Analyse de la tenue mécanique.....	167
V. Analyse des conductivités ioniques	169
V.1. Influence de la composition	169
V.1.a. Cas des SIEG ₂ SI.....	169
V.1.b. Cas des SIOE-PGE	170
V.2. Influence de la modification du POE.....	171
VI. Mesure des nombres de transports.....	173
VI.1. Cas des SIEG ₂ SI.....	173
VI.2. Cas des SIOE-PGE	174
VII. Tests en batterie.....	174
VII.1. Cas du SIEG ₂ SI_76.....	175
VII.2. Cas du SIOE-PGE_77.....	178
Conclusion.....	179
Références bibliographiques du chapitre 5	181
Conclusions générales.....	182
Références bibliographiques des perspectives et conclusions.....	185

Annexes	186
I. Synthèses des copolymères (effectuées à l'ICR de Marseille).....	187
I.1. Synthèses des copolymères	187
I.1.a. Fonctionnalisation des alcools terminaux en acrylates	187
I.1.b. Greffage du « BlocBuilder » MAMA-SG1.....	188
I.1.c. Polymérisation du styrène par NMP	188
I.1.d. Polymérisation des styrènes ioniques par NMP	188
II. Elaboration des films d'électrolytes	189
II.1. Electrolytes à base de copolymères neutres et LiTFSI.....	189
II.2. Electrolytes conducteurs cationiques.....	190
III. Présentation des techniques de caractérisations utilisées	190
III.1. Caractérisation morphologique	190
III.2. Caractérisation thermodynamique	193
III.3. Caractérisation mécanique	196
III.4. Caractérisation électrochimique	197
III.4.a. Mesures des conductivités	197
III.4.b. Mesure des nombres de transport cationique.....	200
i. Par EIS à basses fréquences.....	200
ii. Par suivi de polarisation potentiostatique ^[21]	200
iii. Par RMN à gradient de champ pulsé	201
III.4.c. Evaluation de la stabilité électrochimique	202
III.5. Tests en batterie LMP	204
III.5.a. L'électrode positive.....	204
i. Choix du matériau actif	204
ii. Réalisation de l'électrode positive composite.....	205
Références bibliographiques des annexes	206

Introduction générale

Au lendemain des accords de la COP21, le contexte énergétique est au cœur des préoccupations françaises et mondiales. Les résolutions prises pour protéger l'environnement nécessitent le développement de ressources énergétiques décarbonnées. Depuis quelques années déjà, la part d'électricité produite à partir de sources renouvelables augmente, grâce à une prise de conscience écologique et des prix de fabrication qui diminuent (figure 1). Ces sources renouvelables sont aussi, pour la plupart, des sources intermittentes. Ainsi, pour pouvoir consommer ces énergies de manière continue il est impératif de développer les systèmes de stockage de l'énergie.

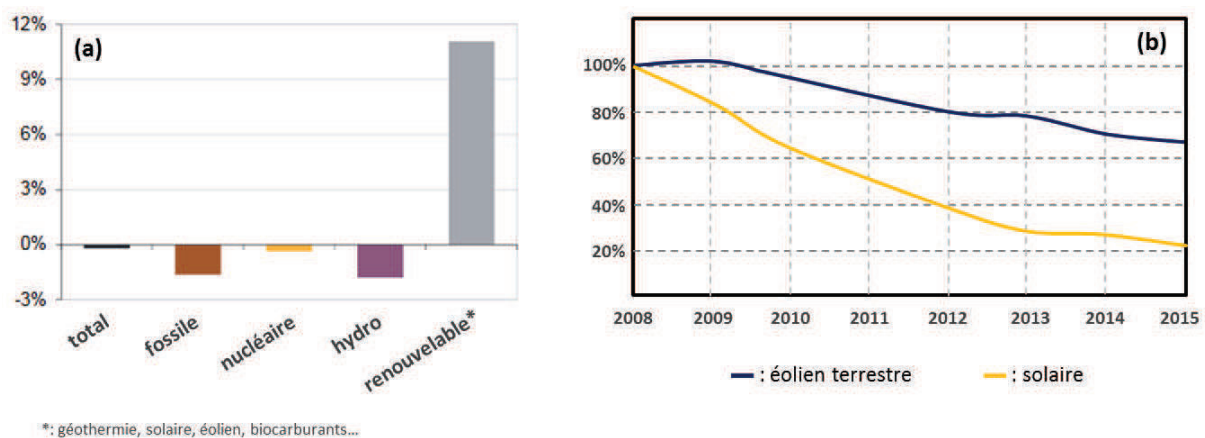


Figure 1 : (a) Evolution de la consommation d'énergie entre 2014 et 2015 en fonction de la source d'énergie, (b) Evolution des coûts de l'éolien terrestre et du photovoltaïque à partir de ceux de 2008. D'après les chiffres de L'IEA^[1].

La diminution de l'intérêt pour les énergies fossiles implique aussi le développement de véhicules électriques, qui nécessitent eux aussi d'embarquer des systèmes de stockage d'énergie. L'augmentation massive de la demande en véhicules électriques (figure 2) passe par le développement de batteries à hautes densités d'énergies. Ces hautes densités d'énergie entraînent nécessairement des exigences drastiques en termes de sécurité^[2].

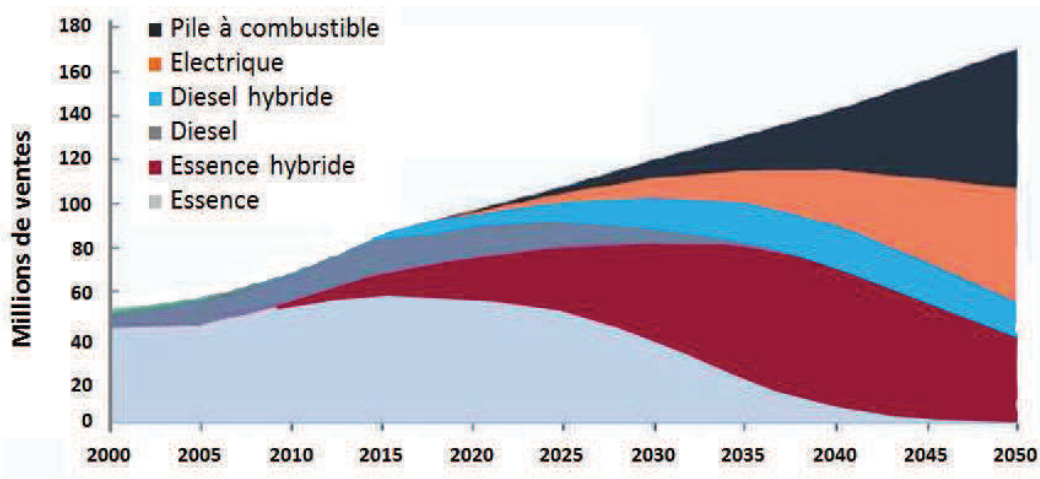


Figure 2 : Perspective des ventes annuelles de véhicules légers selon les technologies, selon^[1].

Parmi toutes les technologies de batterie existantes, le Li-ion s'est rapidement développé pour répondre au cahier des charges de ces applications automobiles, avec notamment des densités d'énergie massique de près de 200 Wh.kg^{-1} . Néanmoins, fonctionnant avec des électrolytes liquides, inflammables et nocifs, le passage de l'application électronique nomade à l'automobile pose des problèmes de sécurité.

C'est pour pallier l'utilisation d'électrolytes liquides dangereux que la technologie lithium métal polymère (LMP) s'est développée. Les travaux de M. Armand ayant prouvé que le polyoxyéthylène avait la capacité de solvater les ions Li^+ , il s'est rapidement imposé comme électrolyte solide par excellence. Ce polymère possède, cependant, un inconvénient majeur : son caractère semicristallin entraîne des conductivités faibles en dessous de sa température de fusion (60°C) et des tenues mécaniques insuffisantes au-dessus de cette température. Ces deux critères sont les deux points clés des électrolytes polymères. Une conductivité élevée induit une faible résistance et donc un meilleur fonctionnement de la batterie. La tenue mécanique permet d'empêcher la croissance dendritique du lithium lors de la recharge de la batterie (figure 3). En effet, l'utilisation du lithium métal pose ce problème de croissance dendritique. Lors de la charge, le dépôt de lithium ne se faisant pas de manière homogène, des dendrites croissent dans l'électrolyte et risquent d'entraîner un court-circuit de la batterie qui peut avoir des conséquences dramatiques.

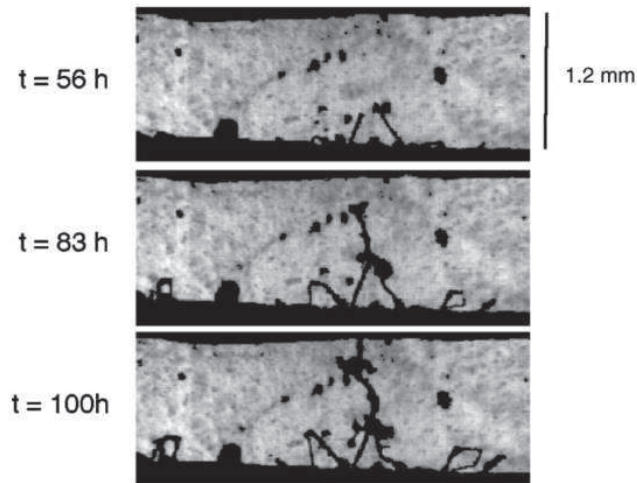


Figure 3 : Nucléation et croissance d'une dendrite de lithium au court du temps. Dans une cellule Li/POE/Li selon^[3].

Dans ces travaux de thèse nous avons deux objectifs principaux. Le premier est de diminuer la température d'utilisation du système. Le second est de lutter contre la croissance dendritique. Pour y répondre, nous avons utilisé la stratégie des copolymères à blocs qui permet d'obtenir une synergie entre les propriétés de différents polymères.

La diminution de la température de fonctionnement entraîne des gains énergétiques importants, la batterie fonctionnant partiellement pour se maintenir à température. Les dépenses d'énergie peuvent être importantes lorsque la température ambiante est basse, diminuant d'autant l'autonomie du système qui est un argument clé des véhicules électriques. Pour abaisser la température de fonctionnement, il faut abaisser la température de fusion du POE. Nous avons choisi dans ces travaux d'introduire des défauts au sein même de la chaîne moléculaire, cassant la régularité du POE et gênant ainsi sa cristallisation. Ces polymères constitueront le bloc A du copolymère, qui en présence d'un sel de lithium assure la conductivité de l'électrolyte

Ensuite, l'annihilation de la croissance dendritique peut être faite de deux manières différentes. La première consiste à utiliser un électrolyte plus dur que le lithium qui empêche la dendrite d'atteindre l'électrode positive et de court-circuiter la batterie. Pour cela, nous avons utilisé du polystyrène en tant que bloc B du copolymère. La seconde, basée sur les travaux de Chazalviel, passe par l'élaboration d'un électrolyte particulier où seul le cation peut se déplacer. Ainsi, aucun gradient de concentration n'est créé ce qui bloque la nucléation des dendrites. Pour répondre à ses caractéristiques, nous avons utilisé le poly(4-styrenesulfonyl(trifluorométhylsulfonyl)imide) (PSTFSI) qui a déjà donné de très bons résultats. Nous avons aussi synthétisé deux nouveaux monomères dans le but d'augmenter encore les performances de ces électrolytes. Ces polymères sont alors employés comme bloc B des copolymères.

Ce manuscrit va s'articuler selon 5 chapitres :

- Le chapitre 1 nous permettra d'introduire le sujet et de faire un état des lieux des recherches déjà existantes sur les différentes problématiques gravitant autour des électrolytes polymères.
- Les synthèses des POE modifiés et des monomères ioniques seront décrites dans le chapitre 2 ainsi que leur polymérisation en copolymères à blocs.
- Les chapitres 3, 4, 5 seront consacrés aux caractérisations morphologiques, thermodynamiques, mécaniques, électrochimiques des copolymères. Chaque combinaison d'un bloc A et d'un bloc B est détaillée au sein d'un chapitre comme l'indique le tableau suivant.

	Chapitre 3	Chapitre 4	Chapitre 5
Nature du bloc A	POE modifié	POE linéaire (35 kg.mol⁻¹)	POE modifié
Nature du bloc B	Polystyrène	Polymère ionique original	Polymère ionique PSTFSI

- Enfin, une partie perspectives et conclusions exposera les différentes stratégies que nous avons explorées en guise de perspectives à ces travaux, avant de conclure.

- [1] www.iea.org, (n.d.).
- [2] J.B. Goodenough, Y. Kim, Challenges for Rechargeable Li Batteries, *Chem. Mater.* 22 (2010) 587–603.
- [3] M. Rosso, C. Brissot, A. Teyssot, M. Dollé, L. Sannier, J.M. Tarascon, R. Bouchet, S. Lascaud, Dendrite short-circuit and fuse effect on Li/polymer/Li cells, *Electrochim. Acta.* (2006).

Chapitre 1 : Contexte historique de la technologie lithium métal polymère

Mes travaux de thèse ont pour objectifs la synthèse et la caractérisation de nouveaux électrolytes polymères pour une application dans des accumulateurs fonctionnant avec une électrode négative de lithium métal. Ce chapitre a pour but de situer mes travaux de recherche dans le contexte actuel du stockage de l'énergie, il sera divisé en plusieurs sous parties présentant successivement les principes de fonctionnement des accumulateurs au lithium, la nature et la spécificité de ses constituants et notamment l'exposition détaillée de l'état de l'art des électrolytes polymères.

Table des matières

I. Les batteries lithium et leur contexte.....	8
I.1. Principe de fonctionnement.....	8
I.2. Les différentes technologies d’accumulateur	8
I.3. L’utilisation du lithium	11
I.4. L’accumulateur Li-ion	13
I.5. La technologie LMP	14
II. Les électrolytes polymères pour batterie Li.....	15
II.1. Les électrolytes solides polymères linéaires	18
II.2. Améliorations des électrolytes à base de POE.....	21
II.2.a. Augmentation de la conductivité à basse température	21
i. Les électrolytes gélifiés.....	21
ii. Modification chimique du POE	22
II.2.b. Augmentation de la tenue mécanique	25
i. Les électrolytes composites.....	25
ii. Les électrolytes réticulés	25
iii. Les copolymères à blocs	26
II.3. Les électrolytes copolymères architecturés.....	27
II.3.a. Les avantages de la structuration.....	27
i. Les différentes morphologies	27
ii. Les grandeurs caractéristiques	28
iii. Influence de la morphologie sur les propriétés	29
II.3.b. Les principaux électrolytes nanostructurés.....	32
i. Les copolymères diblocs.....	32
ii. Les copolymères triblocs	33
II.4. Les copolymères « single-ion »	38
II.4.a. Les mélanges polyanions/POE.....	38
II.4.b. Bouts de chaîne POE anioniques	40

II.4.c. Anions greffés statistiquement sur un POE linéaire	40
II.4.d. Copolymères à blocs POE- <i>b</i> -Polyanion.....	41
Conclusions et perspectives de travail.....	46
Références bibliographiques du chapitre 1	47

I. Les batteries lithium et leur contexte

I.1. Principe de fonctionnement

Un générateur électrochimique est un système permettant de transformer de l'énergie chimique en énergie électrique. Il est constitué de deux électrodes séparées par un électrolyte. Aux interfaces électrode/électrolyte ont lieu les réactions électrochimiques permettant la conversion directe de l'énergie chimique en énergie électrique. Si ces réactions sont réversibles, on parle alors de générateur électrochimique secondaire ou accumulateur électrique. Elles induisent une circulation d'électrons dans un circuit externe, qui génère un travail électrique. L'énergie chimique est proportionnelle à la différence de potentiels de Nernst entre les couples redox présents aux électrodes et à la quantité d'électron échangée. Pour que cela puisse fonctionner il faut donc que l'électrolyte soit isolant électronique, mais conducteur ionique et qu'il soit stable sur une large fenêtre électrochimique.

Il existe plusieurs technologies d'accumulateur électrique, mais pour chacune d'entre elles on distingue cinq grandeurs caractéristiques :

- La tension nominale, donnée en volt (V) elle représente la différence entre les potentiels des couples redox de chacune des électrodes.
- La capacité électrique, exprimée en ampère-heure (Ah) ou Coulomb (C), elle traduit la quantité d'électricité stockée dans le système (pour un potentiel donné).
- L'énergie spécifique, donnée en wattheure par kilogramme (Wh.kg^{-1}) qui représente la quantité d'énergie délivrée par unité de masse, et son équivalent volumique, la densité d'énergie donnée en wattheure par litre (Wh.L^{-1}).
- La cyclabilité, donnée en nombre de cycle de charge/décharge, traduit la durée de vie du système. Pour des applications industrielles, une perte de 20% de la capacité initiale signifie la mort de la batterie.
- L'efficacité coulombique, exprimée en pourcentage, traduit la proportion d'électricité restituée lors de la décharge par rapport à celle emmagasinée pendant la charge.

I.2. Les différentes technologies d'accumulateur

Les différentes technologies existantes se distinguent par les éléments qu'elles contiennent, électrodes positive et négative, et électrolytes. Pour des raisons de simplicité, les électrodes

positives et négatives pourront être qualifiées de cathode et d'anode, respectivement (l'oxydation ayant lieu à l'anode et la réduction à la cathode lors de la décharge de la batterie).

La première technologie à voir le jour est la technologie plomb/acide, inventée par G.Planté^[1] en 1859, elle utilise une électrode négative de plomb et une positive d'oxyde de plomb, la conductivité ionique est alors assurée par les H^+ et les SO_4^{2-} de l'électrolyte à base d'acide sulfurique concentré. Ce type de batterie sera commercialisé une vingtaine d'années plus tard^[2,3]. De nos jours cette technologie occupe toujours une place très importante (2/3 du marché global, figure 1) grâce à des applications telles que le démarrage des véhicules, où le poids important de ces accumulateurs ne pose pas de problèmes majeurs comparé à leur faible coût, et leur fort taux de recyclabilité.

La seconde technologie est l'accumulateur nickel-cadmium (Ni-Cd)^[4], il est mis au point en 1899 par W. Jungner qui utilisa une électrode positive de nickel et une négative de cadmium, séparée par une solution aqueuse riche en KOH. Les principaux avantages de cette technologie sont sa longue durée de vie, sa faible autodécharge et sa capacité à fonctionner à des régimes élevés. Elle connaît son apogée dans les années 1995, avant d'être remplacée par le nickel métal hydrure (Ni-MH)^[4] du fait de la grande toxicité du cadmium. L'accumulateur Ni-MH a pu être commercialisé en 1989^[5] grâce à la découverte d'alliages métalliques capables de stocker de l'hydrogène sous forme d'hydrures dans les années 1960^[6]. Cette technologie permet de stocker plus d'énergie que le Ni-Cd en évitant l'utilisation du Cd, ce qui a notamment conduit Toyota® à produire leur premier véhicule hybride fonctionnant avec ces accumulateurs en 1997^[5].

Néanmoins, cette technologie Ni-MH n'est pas adaptée à des applications nomades telles que l'électronique portable, en plein essor au début des années 1990. Il a donc fallu trouver des systèmes de stockage plus légers et compacts, telle que le Li-ion. Cette technologie va connaître une rapide expansion^[7] dès sa commercialisation en 1991 par Sony®^[8]. Grâce à sa haute densité d'énergie massique ($100-200 \text{ Wh.kg}^{-1}$) et volumique ($220-400 \text{ Wh.L}^{-1}$), le Li-ion s'est imposé comme la technologie incontournable sur le marché des appareils portables et plus récemment sur les marchés de masse tels que les véhicules hybrides, leur conférant une autonomie plus importante (Figure 1).

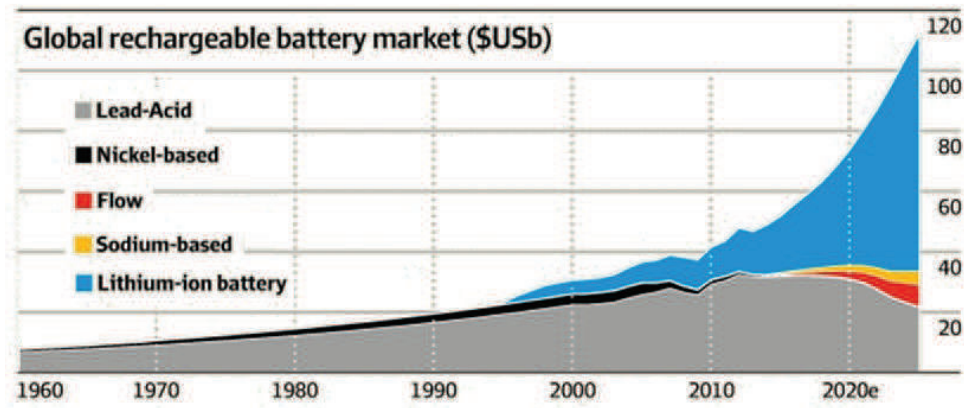


Figure 1 : Marché mondial d'accumulateurs secondaires en milliards de dollars^[9].

Ce type d'accumulateur est composé d'une négative en graphite lithié, d'une positive en oxyde métallique noté LiMO_2 (avec $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$), et d'un électrolyte organique liquide. Cet électrolyte est un mélange de solvants organiques, principalement des carbonates (EC, PC, DMC...) pour leur forte constante diélectrique, permettant une solvation efficace de sels de lithium (LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiBC_4O_8 (LiBOB) ou $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (LiTFSI)). Cette solution est imprégnée dans une membrane poreuse Poly(fluorure de vinylidène) (PVdF), Polyéthylène (PE) ou Polypropylène (PP) qui sert de séparateur entre les deux électrodes. Tous ces éléments font l'objet de recherches approfondies encore de nos jours du fait de l'intérêt de cette technologie et des conséquences socio-économiques qui en découlent.

L'une de ces évolutions est apparue en 1994 grâce à des chercheurs de Bellcore^{®[10,11]} : la batterie polymère lithium ion (PLiON). L'innovation réside dans l'utilisation d'un mélange contenant du copolymère PVdF-co-HFP (HexaFluoroPropylène) et un électrolyte liquide (LiPF_6 dans EC : PC). L'avantage d'un tel mélange est que l'électrolyte liquide va gonfler les régions amorphisées par les motifs HFP, tandis que les régions cristallines assureront la tenue mécanique de l'ensemble. Cette évolution permet d'obtenir des performances semblables à celles d'un Li-ion classique ($\sim 150 \text{ Wh.kg}^{-1}$), tout en éliminant les risques de fuite de solvant liquide et garantissant ainsi une meilleure sécurité.

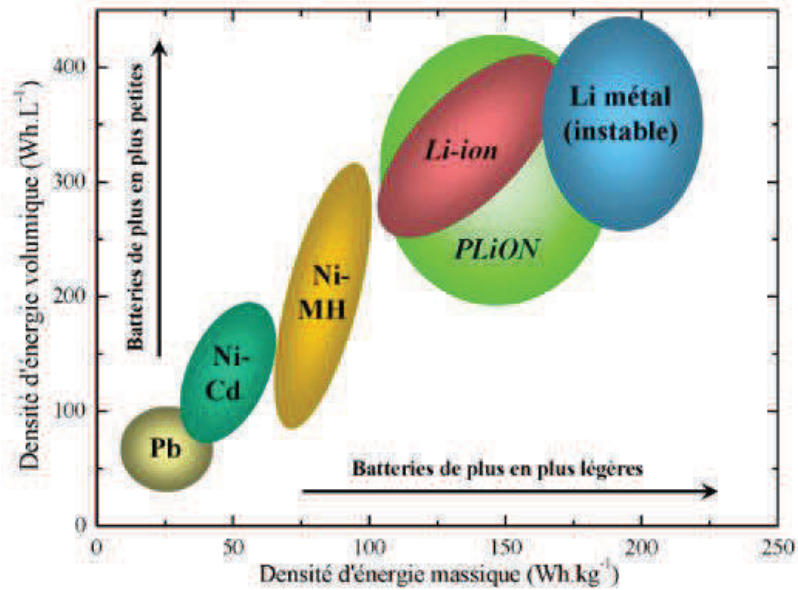


Figure 2 : Densité d'énergie volumique en fonction de la densité d'énergie massique des différents accumulateurs^[12].

Le diagramme en figure 2 classe les différentes technologies abordées dans cette partie en fonction de leurs densités d'énergies volumique et massique. Il nous permet de voir que les performances les plus intéressantes sont obtenues avec des accumulateurs à base de lithium métal. Les technologies Li-ion (et PLiON) et Li métal seront plus précisément décrites dans la prochaine partie, qui mettra en avant les avantages et les inconvénients de l'utilisation du lithium dans un accumulateur.

I.3. L'utilisation du lithium

Le lithium métal a été choisi très tôt comme matériau d'électrode négative pour deux raisons : c'est un métal extrêmement réducteur et aussi très léger. Il combine une électropositivité de -3,04 V/ESH et une masse molaire de 6,94 g.mol⁻¹. Avec de telles caractéristiques, le lithium est donc la négative ultime avec une capacité massique théorique de 3860 Ah.kg⁻¹. Le dernier avantage du lithium est sa bonne conductivité électronique, cela lui permet d'être directement utilisé comme collecteur de courant ce qui représente un gain de poids important.

Le premier test d'un générateur électrochimique à anode de lithium fut mis en place en 1949 par J.J. Hajek^[13], il s'agissait cependant d'un générateur primaire, irréversible. Il a fallu attendre 8 ans, soit l'année 1957 pour que D. Herbert et J. Ulam^[14] mettent au point une batterie rechargeable fonctionnant avec une électrode de lithium. Cette technologie fut industriellement fabriquée en 1970 par Matsushita^[15] (Panasonic[®]).

Les premiers accumulateurs au lithium métallique utilisaient comme matériaux de positive des composés d'intercalation capable d'insérer réversiblement les ions Li^+ comme les chalcogénures de métaux (TiS_2 ^[16], NbSe_3 ^[17], MoS_3 ^[18]). Néanmoins, des tensions nominales relativement faibles ($< 2,5 \text{ V}$) entraînent des densités d'énergie peu satisfaisantes. La recherche de nouveaux matériaux s'orienta ensuite rapidement vers les oxydes de métaux de transition, tels que le vanadium^[19] ou les oxydes lamellaires Li_xMO_2 (avec $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ou Mn)^[20,21], qui permettent d'atteindre des tensions de travail plus élevées (de 3,5 à 4 V *vs.* Li^+/Li) et par conséquent des densités d'énergie massique importantes (170 Wh.kg^{-1}). Malgré le développement de nouveaux matériaux d'électrode positive, l'utilisation du lithium métallique a rapidement posé des problèmes de sécurité^[22,23].

Le principal problème de ces technologies lithium métal rechargeables fonctionnant avec des électrolytes liquides intervient lors de la charge. Durant cette étape, le lithium sous forme Li^+ vient se réduire en lithium métallique sur l'électrode de lithium. Ce dépôt ne se fait pas de manière homogène^[24,25], formant ainsi des dendrites (Figure 3). Ces dendrites peuvent croître jusqu'à atteindre l'autre électrode créant ainsi un court-circuit qui peut entraîner la fonte de la dendrite par surchauffe^[26] (effet fusible), mais, phénomène plus grave, ce surplus d'énergie peut aussi enflammer l'électrolyte. Ces divers problèmes de sécurité entraînent en 1989 l'arrêt de la commercialisation des premiers accumulateurs au lithium métallique.

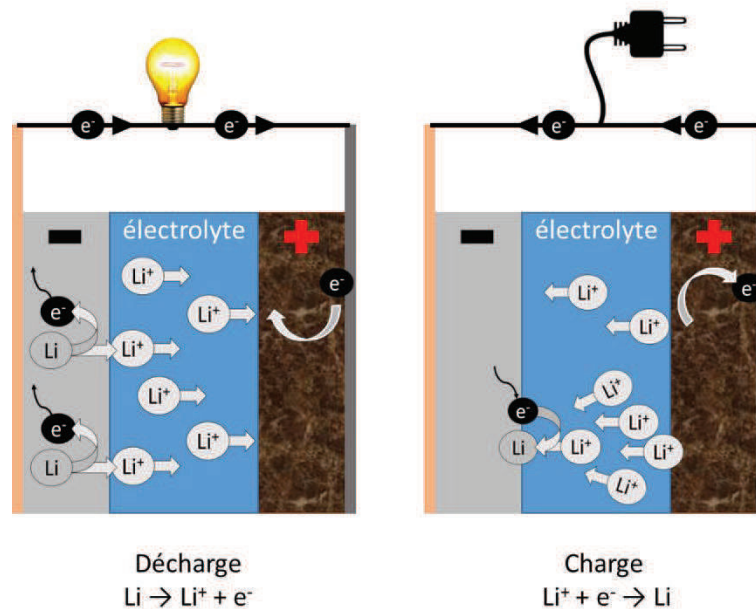


Figure 3 : Principe de fonctionnement (défaillance) d'un accumulateur au lithium métal.

Pour pallier ce problème, deux approches ont été déployées avec succès. La première consiste à abandonner le lithium métallique en le remplaçant par un matériau d'insertion, tel que le graphite

lithié LiC_6 . Ainsi, le lithium reste sous forme Li^+ , empêchant tout dépôt irrégulier de lithium métal. Cette avancée fondamentale, baptisée « rocking chair », a donné naissance à la technologie Li-ion. La seconde approche conserve la négative de lithium métal mais remplace l'électrolyte liquide par un électrolyte polymère solide^[27], limitant ainsi mécaniquement la croissance dendritique de lithium^[28]. Cette technologie est appelée LMP, pour *Lithium Metal Polymer*.

I.4. L'accumulateur Li-ion

Le principe du « rocking chair », sur lequel est basé le Li-ion a été développé dans les années 1980, il repose sur des études^[29-31] montrant la réversibilité, à faible potentiel, du processus d'insertion-désinsertion du lithium dans un matériau carboné^[32]. En 1991, Sony® commercialise le premier accumulateur à électrode négative en graphite lithié^[33] fonctionnant à 3,6 V *vs.* Li^+/Li et avec des densités d'énergies supérieures à 80 Wh.kg^{-1} . Il représentait déjà la moitié du marché des accumulateurs pour applications portables en 1998, soit seulement 7 ans après sa commercialisation.

Ici, le couple redox mis en jeu à la négative n'est plus Li^+/Li mais LiC_6/C_6 avec un potentiel standard supérieur de 150 mV *vs.* Li^+/Li . Ce changement d'électrode implique aussi une augmentation importante de poids, car désormais six carbones sont nécessaires à la réaction d'oxydoréduction pour un seul lithium, ce qui se traduit par une baisse importante de la capacité massique. Si l'on passe du lithium ($3,86 \text{ Ah.g}^{-1}$) au graphite lithié ($0,372 \text{ Ah.g}^{-1}$), cela se traduit par une chute de la capacité massique théorique d'un facteur 10.

Un autre élément important de ce système est l'électrolyte. Ce dernier est constitué d'un sel avec une faible énergie réticulaire, pouvant être fortement dissocié grâce à un solvant avec une forte constante diélectrique couplée à une faible viscosité. Classiquement, on retrouve un mélange de carbonates (cyclique comme le carbonate d'éthylène (EC), qui assure la forte constante diélectrique, et linéaire comme le diméthylcarbonate (DMC) qui assure la faible viscosité) dans lequel est solubilisé 1 mol.L^{-1} de LiPF_6 . Le but de ce mélange est de garantir une forte mobilité, permettant une conductivité ionique importante^[34] ($10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$). Enfin, l'électrolyte doit être stable chimiquement et électrochimiquement pour préserver la durée de vie et les performances de la batterie.

Néanmoins, il y a plusieurs inconvénients à utiliser un tel mélange dans un accumulateur lithium. Le premier relève de la pression de vapeur saturante élevée. Comme le système est fermé hermétiquement, en cas de forte chaleur la pression interne peut fortement augmenter pouvant entraîner la rupture de l'emballage dont les conséquences peuvent être dramatiques. En effet,

l'exposition à l'air ou à l'humidité du graphite lithié va entraîner une réduction violente de l'eau entraînant un dégagement de chaleur important, qui peut être source d'un incendie du fait du caractère inflammable des solvants utilisés. Le second inconvénient vient du sel. Le LiPF_6 possède une température de décomposition autour de 80°C . Il se décompose en formant LiF et LiPF_5 qui par son caractère acide fort de Lewis entraîne la polymérisation des carbonates, libérant du CO_2 et du HF , extrêmement nocif pour le système et les usagers. Bien que ce sel présente des désavantages, il est le meilleur compromis entre bonnes performances, dangerosité et coût^[34], c'est pourquoi on le retrouve très fréquemment dans les systèmes actuels.

Les systèmes Li-ion ont d'ores et déjà montré leurs limites dans des applications nomades toujours plus gourmandes en énergie^[35]. Pour aller au-delà, il est nécessaire d'opérer un changement radical de la chimie de l'électrolyte, et des matériaux d'électrodes. La nécessité d'augmenter les capacités de stockage a amené le développement de la technologie LMP, notamment dans le marché des véhicules hybrides, dans lequel il est essentiel d'assurer une sécurité irréprochable de la batterie.

I.5. La technologie LMP

Dans un système LMP, le sel de lithium est dissout dans une matrice polymère sans présence de solvant liquide. Ceci a été rendu possible grâce aux travaux de P. V. Wright^[36,37] qui montra pour la première fois que le poly(oxyde d'éthylène) (POE) était suffisamment solvatant pour solubiliser des sels d'alcalins. C'est ensuite M. Armand^[38] qui imagina le potentiel que cela représentait en tant qu'électrolyte dans un accumulateur. Le POE est un polymère semi-cristallin, avec une température de fusion autour de 60°C . Il est capable de solvater les ions Li^+ grâce à la fonction éther de son motif de répétition^[39]. Sa faible température de transition vitreuse (T_g) lui assure une forte mobilité des chaînes, facilitant le transport ionique^[40]. Il a l'avantage d'être solide, bien que visqueux au-dessus de sa température de fusion (T_f).

Cependant, ce matériau possède une limite principale : la conductivité ionique des électrolytes à base de POE, en dessous de la température de fusion, est insuffisante. Les systèmes LMP utilisent donc une partie de leur énergie pour rester chauds (généralement entre 80°C et 90°C), c'est ce qui les oriente vers des applications avec une quantité importante d'énergie comme les véhicules électriques ou le stockage stationnaire. Dans de telles applications, la sécurité est un enjeu primordial, c'est pour cette raison qu'un nombre croissant de chercheurs se concentre sur les électrolytes solides, en essayant notamment d'augmenter les conductivités à basse température afin de diminuer les températures de fonctionnement.

Dans la prochaine partie, nous nous intéresserons aux différentes approches portant sur l'amélioration des électrolytes polymères.

II. Les électrolytes polymères pour batterie Li

Pour pouvoir répondre au cahier des charges de la technologie LMP, l'électrolyte polymère doit répondre à trois critères essentiels :

- Le premier est la conductivité ionique. Si elle n'est pas suffisante, la résistance entre les électrodes sera trop importante, il sera alors impossible de charger ou décharger la batterie avec des densités de courant intéressantes ($>C/5$).
- Le second concerne la stabilité électrochimique. Il faut que la fenêtre de stabilité soit la plus étendue possible pour garantir au système une densité d'énergie intéressante et une sécurité accrue. Notamment, il faut que l'électrolyte soit stable au contact du lithium métal, ou qu'il forme une interphase stable, appelée SEI pour *Solid Electrolyte Interphase*.
- Le troisième est la tenue mécanique. Comme nous l'avons vu dans la partie précédente l'utilisation du lithium métal implique la formation de dendrites. Pour bloquer la croissance de ces dendrites, Newman *et al.*^[28] suggèrent l'utilisation d'électrolytes avec un module de cisaillement supérieur à 1 GPa.

Après les découvertes de Wright^[36,37] et Armand^[38] prouvant que des sels inorganiques peuvent être solubilisés par des polymères, et de fait servir d'électrolytes, de nombreuses recherches se sont développées autour de cet axe. Plusieurs polymères ont été testés^[41] dès lors qu'ils possédaient une fonction polaire : éther, ester, aziridine, sulfure et autres phosphazènes. A titre de comparaison les courbes de conductivité en fonction de la température de certains de ces polymères sont présentées dans la figure 4 ci-dessous.

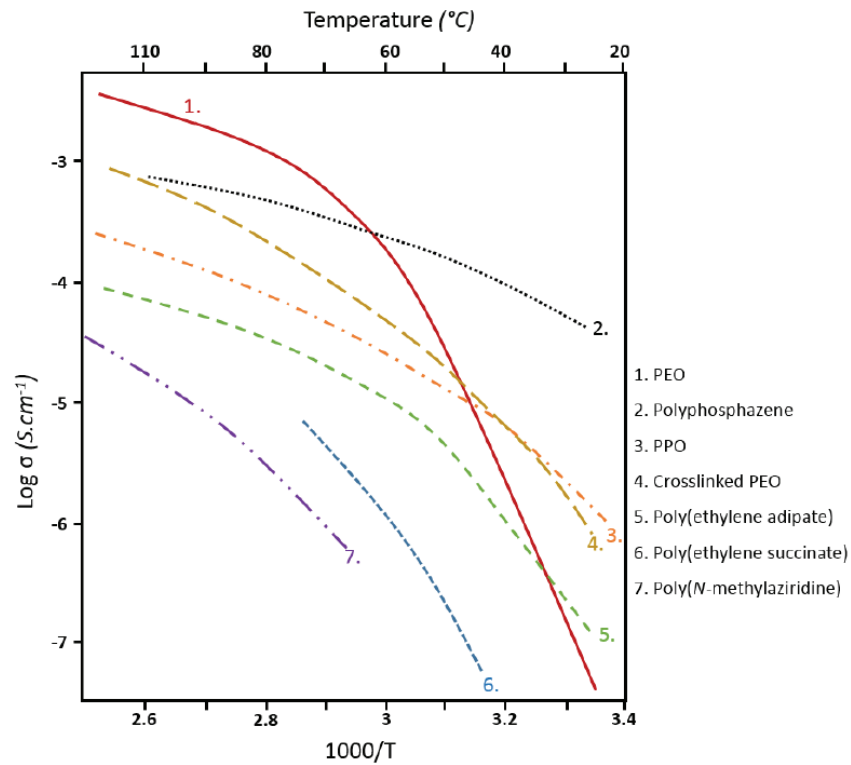


Figure 4 : Conductivité en fonction de $1000/T$ pour différents polymères^[42].

Comparés au POE, certains polymères ont des nombres donneurs trop faibles pour pouvoir solvater une quantité suffisante de sel de lithium. Ceci implique une dissociation trop partielle du sel, et donc une conductivité nettement inférieure. D'autres présentent des T_g trop élevées pour permettre une bonne dynamique moléculaire. Le POE, grâce aux éthers situés à la bonne distance les uns des autres, va interagir avec le cation Li^+ pour former une sphère de solvation comprenant 4 à 5 oxygènes^{[43],[44]}. Cette interaction est responsable de la bonne dissociation des sels dans le POE. Ils sont ensuite transmis d'une chaîne à l'autre selon le mécanisme présenté dans la figure 5.

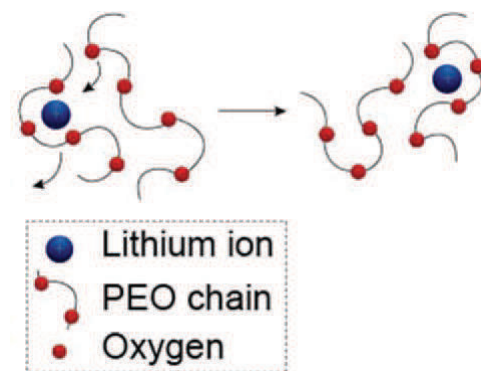


Figure 5 : Mécanisme de transport du Li^+ de chaîne POE en chaîne POE^[45].

Ce mécanisme est rendu possible grâce à la dynamique moléculaire élevée du POE ($T_g = -60^\circ\text{C}$). Ce mécanisme n'intervient que dans les zones amorphes du polymère, ce qui implique que le POE doit être utilisé au-dessus de sa T_f .

Le second avantage que présente le POE en tant qu'électrolyte polymère, est sa stabilité électrochimique. Tout d'abord, il est électrochimiquement stable jusqu'à 3,8 V *vs.* Li^+/Li ce qui permet d'obtenir des batteries avec de fortes densités d'énergie. Ensuite, du côté de la négative, les polyéthers type POE forment une SEI au contact du lithium. Elle est constituée de produits résultant de la dégradation du POE ou d'impuretés qu'il contenait. Elle est mince et durablement stable, ce qui est un réel avantage de ce type d'électrolyte^[46].

S'agissant du dernier critère, la tenue mécanique, l'utilisation du POE dopé avec un sel de lithium, au-dessus de sa T_f induit qu'elle n'est pas suffisante pour stopper la croissance dendritique du lithium^[26,47] (figure 6).

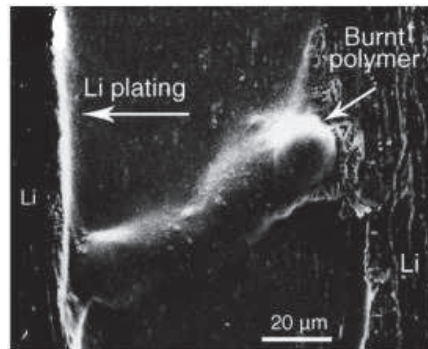


Figure 6 : Image MEB d'une dendrite de lithium entre deux électrodes de Li métal, selon^[26].

Pour pallier ces problèmes de température d'utilisation et/ou de tenue mécanique, cinq stratégies distinctes ont d'abord été mises en place :

- **Les électrolytes solides polymères (SPE)^[41]**: cette stratégie consiste à ajouter simplement un sel de lithium dans un polymère résistant, pour lui conférer une conductivité ionique. Il est possible de changer la nature de ce sel ainsi que sa concentration pour obtenir de meilleures performances. En effet, l'anion du sel peut avoir de fort impact sur les propriétés du polymère, faire baisser sa cristallinité et sa T_f par exemple.
- **Les électrolytes polymères dans le sel^[48]** : dans ces électrolytes la quantité de sel est beaucoup plus importante que dans les électrolytes classiques ($>50\%_m$). Aussi appelés électrolytes caoutchouteux, ils permettent d'obtenir de bonnes conductivités jusqu'à basse température, mais le prix élevé des sels représente un frein important.

- **Les électrolytes gélifiés**^[49] : ce sont des électrolytes polymères dans lequel est ajouté un solvant. Le rôle de ce solvant est d'augmenter la dynamique moléculaire et de prendre en charge une partie de la solvataion du Li^+ , donnant un électrolyte avec une meilleure conductivité à basse température, mais de moins bonnes tenues mécaniques.
- **Les électrolytes composites**^[50] : des charges organiques ou inorganiques sont dispersées dans un SPE. Ces charges ont un premier rôle de renfort mécanique, mais peuvent aussi abaisser le taux de cristallinité de l'électrolyte.
- **Les électrolytes copolymères** : cette stratégie permet de conserver les avantages du POE tout en apportant de nouvelles propriétés en choisissant judicieusement le copolymère. Cette stratégie donne accès à de très nombreuses combinaisons avec des propriétés spécifiques.

Les caractéristiques de ces différents électrolytes à base de POE seront plus largement discutées dans les prochaines parties

II.1. Les électrolytes solides polymères linéaires

L'un des premiers paramètres variables sur ces électrolytes est la masse molaire. On définit la masse d'enchevêtrement critique, masse au-delà de laquelle les chaînes polymères peuvent s'entremêler, ce qui permet d'assurer la tenue mécanique. La conductivité, quant à elle, diminue avec l'augmentation de la masse molaire jusqu'à atteindre un palier au-delà de cette masse critique^[40]. Il faut donc trouver l'équilibre idéal entre conductivité et tenue mécanique.

Par ailleurs, un électrolyte est constitué d'un solvant, ici le POE, et d'un soluté, le sel de lithium. De nombreuses recherches se sont penchées sur le sel idéal à utiliser dans les électrolytes à base de POE.

Le premier critère influençant le choix du sel est évidemment sa solubilité, car tous les sels de lithium ne sont pas forcément solubles et/ou dissociés dans le POE. En termes de concentration, les ratios OE/Li (qui représentent le nombre de mole d'oxyéthylène par mole de lithium) typiques de ces systèmes sont compris entre 30 pour les plus dilués et 8 pour les plus concentrés^[51,52]. Pour faciliter sa dissociation, il faut qu'il ait une faible énergie réticulaire qui est généralement obtenue grâce à une forte délocalisation de la charge de l'anion. Cependant, il faut aussi que le sel soit le moins toxique, dangereux et coûteux possible, dans l'optique d'une application à grande échelle. Les sels classiquement utilisés dans les systèmes Li-ion (LiClO_4 , LiAsF_6 et LiPF_6) possèdent de mauvaises propriétés de transport en électrolyte solide, ainsi

qu'une incompatibilité avec les systèmes haute température. Cela les a rapidement écartés des applications LMP. Il a donc fallu d'autres paires d'ions pour les technologies LMP.

En 1988^[53] sont décrits des sels à base de sulfonimide, notamment le lithium bis(trifluoromethanesulfonimide), LiTFSI (figure 7). Cette nouvelle famille d'anion permet l'élaboration de nombreux sels. Grâce à la mésomérie du motif $-\text{SO}_2\text{-N-SO}_2-$ combiné au caractère électroattracteur de groupements fluorés juxtaposés, la charge négative est fortement délocalisée sur les 4 oxygènes et sur l'azote^[54]. Ceci favorise une forte dissociation de la paire d'ions entraînant des performances en termes de conductivité très intéressantes. De plus, ils possèdent une bonne stabilité électrochimique^[55]. Les sulfonimidures ont donc rapidement fait l'objet de nombreuses recherches. Seul un problème de compatibilité avec les collecteurs de courant en aluminium, dû à la complexation des ions Al^{3+} par les anions TFSI, vient ternir le tableau^[56].

Dans cette famille, le sel donnant les meilleures conductivités est le LiFSI^[57]. Sa structure chimique, présentée en figure 7, est très proche du LiTFSI mais le fait d'avoir un fluor directement fixé sur les SO_2 améliore encore la délocalisation de la charge négative. Néanmoins, il présente un coût de synthèse très élevé à cause d'une purification difficile.

Une autre famille de sel fréquemment utilisé est basée sur les borates tels que le lithium-bis(oxalate)borate (LiBOB). L'anion de ce sel possède aussi une charge négative largement délocalisée lui conférant un fort taux de dissociation. De plus, l'absence de groupement fluoré lui confère un avantage écologique sur les autres sels décrits. Il est principalement décrit dans les accumulateurs Li-ion à électrolyte liquide, mais des études ont montré qu'il pouvait être utilisé avec du POE^[58].

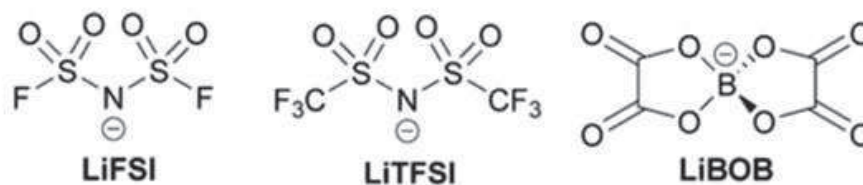


Figure 7 : Structure des différents anions décrits.

Le transport ionique, les propriétés thermodynamiques et la tenue mécanique d'un électrolyte à base de POE sont dépendants de la quantité et de la nature du sel.

La conductivité est directement liée à la concentration c_i et la mobilité μ_i des ions suivant l'équation (1) :

$$\sigma = \sum_i z_i F c_i \mu_i \quad (1)$$

avec z_i , la charge de l'ion et F le Faraday.

La première solution pour augmenter la conductivité est donc d'augmenter la concentration en sel. Ceci n'est vrai que jusqu'à une certaine concentration, au-delà, les charges interagissent entre elles et leurs mobilités s'en trouvent fortement impactées. De plus, comme nous l'avons vu précédemment, le mécanisme de transport des ions Li^+ se fait en passant d'une chaîne à l'autre, grâce à la coordination avec les oxygènes du POE, mécanisme facilité par la dynamique moléculaire locale. Mais, les liaisons entre le lithium et les oxygènes créent une réticulation physique des chaînes POE qui diminue la dynamique moléculaire. Ceci s'illustre très simplement par l'augmentation de la température de transition vitreuse avec l'ajout de sel dans le polymère^[59]. L'ajout de sel a aussi une influence sur la cristallinité du polymère. Le POE étant une phase pure, lorsqu'on ajoute des impuretés, sa température de fusion baisse comme son taux de cristallinité. A. Vallée *et al.*^[59] ont déterminé le diagramme de phase du complexe POE/LiTFSI montrant l'existence de composés définis à très fort taux de sel, ainsi qu'une brèche de cristallinité pour des rapports OE/Li compris entre 8 et 16. A des concentrations de sel plus faibles, l'électrolyte a une température de fusion légèrement inférieure au composé pur du fait de la présence de ce sel^[54].

D'après les travaux précédemment cités^[59], l'optimum de conductivité d'un électrolyte à base de POE/LiTFSI se situe autour d'un ratio OE/Li de 25 à 50°C et de 15 à 100°C, avec des conductivités de $3.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ et $2.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ respectivement. De telles valeurs de conductivité sont tout à fait encourageantes pour une utilisation de ces électrolytes en batteries LMP.

En conclusion, le POE dopé avec un sel de lithium présente de nombreuses qualités pour être utilisé en tant qu'électrolyte solide dans des systèmes LMP. Il possède, cependant, quelques inconvénients : il doit être chauffé au-dessus de sa T_f pour assurer une bonne conductivité ionique, mais à cette température il perd toute tenue mécanique, posant des problèmes de sécurité. Ces inconvénients ouvrent des voies d'amélioration des performances des électrolytes à base de POE.

II.2. Améliorations des électrolytes à base de POE

II.2.a. Augmentation de la conductivité à basse température

i. Les électrolytes gélifiés

Dans le but d'augmenter la conductivité du POE, et de diminuer la température d'utilisation des électrolytes, une solution simple est d'ajouter des solvants dans le POE (gélification). Ces molécules de solvant vont s'intercaler entre les chaînes de POE, ce qui aura pour effet de diminuer les températures de transition vitreuse et de fusion ainsi que le taux de cristallinité, augmentant du même coup la dynamique moléculaire, et donc la conductivité. De plus, les molécules utilisées présentent de fortes constantes diélectriques ($\epsilon_r=65,5$ pour le carbonate de propylène^[60], $\epsilon_r=90,5$ pour le carbonate d'éthylène, $\epsilon_r=56,5$ succinonitrile^[61], par exemple) facilitant ainsi la dissociation et la solvataion des sels. Les cations Li^+ vont pouvoir interagir avec les éthers du POE et avec les molécules de solvant, améliorant considérablement la conductivité. Il est aussi possible d'utiliser des oligomères de POE^[62] (faibles masses molaires et faibles T_f) pour casser la cristallinité du POE et lui donner plus de dynamique moléculaire. Ainsi, la figure 8 représente l'évolution de la conductivité d'un POE $600 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans lequel ont été ajoutés des oligomères de POE ($600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ notés PEG), à $10\%_m$, $25\%_m$ et $50\%_m$ ^[62]. Il en résulte une forte augmentation de la conductivité ainsi qu'un décalage de la température de fusion (représenté par la chute en conductivité) vers des températures plus faibles ($\approx 40^\circ\text{C}$ à $50\%_m$ de PEG).

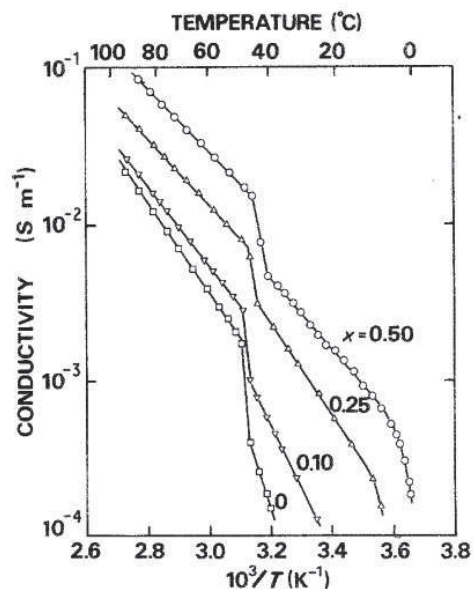


Figure 8 : Evolution de la conductivité d'électrolytes (1-xPOE - xPEG - LiCF₃SO₃) avec un rapport OE/Li=9 ref ^[62].

Ainsi, la gélification d'électrolytes à base de POE est un moyen très efficace d'en augmenter la conductivité. Néanmoins, ce gain se fait au détriment de la tenue mécanique du polymère. Pour la préserver, il est possible d'opter pour une stratégie différente qui utilise le polymère comme support mécanique, il ne participe alors quasiment plus à la conductivité. Dans ce cas, le polymère est rarement du POE. Des polymères plus robustes sont généralement employés comme le polyméthacrylate de méthyle^[63,64] (PMMA), le polyacrylonitrile^[65] (PAN) ou le PVDF-co-HFP déjà utilisé dans les systèmes PLiON^[10]. Les électrolytes gélifiés permettent d'obtenir des performances presque comparables aux électrolytes liquides seuls, mais avec des risques de fuite amoindris. Cependant, même avec des polymères souvent réticulés, les tenues mécaniques ne sont pas optimales, et le risque d'apparition de dendrites est bien présent, c'est pourquoi ce type d'électrolyte est plus souvent utilisé dans des technologies Li-ion^[66].

Enfin, l'utilisation de solvant en quantité trop importante engendre l'apparition de problèmes identiques à ceux rencontrés avec des électrolytes liquides (risque de fuites, inflammabilité, toxicité...).

ii. Modification chimique du POE

Pour éviter l'utilisation de solvants dans les électrolytes polymères tout en augmentant la conductivité à basse température, il est possible de modifier la structure chimique du POE. Cette stratégie a pour but de casser la cristallinité du POE. On peut distinguer deux approches : la première consiste à greffer de courts segments de POE (qui cristalliseront à plus basse température) sur un squelette principal, la seconde consiste à introduire des défauts chimiques au sein même de la chaîne POE, pour casser sa stéréorégularité.

• Les POE branchés ou polymères peignes

Le principe de ces copolymères est de greffer sur un squelette, qui peut être de différentes natures, des oligomères de POE. Comme la température de fusion du POE dépend de sa masse molaire, c'est un moyen simple d'obtenir un polymère totalement amorphe mais avec des masses molaires globales tout de même importantes. Cela signifie que l'enchevêtrement des chaînes est possible. Néanmoins, la T_g des polymères est généralement basse et des matériaux viscoélastiques sans tenue mécanique sont obtenus.

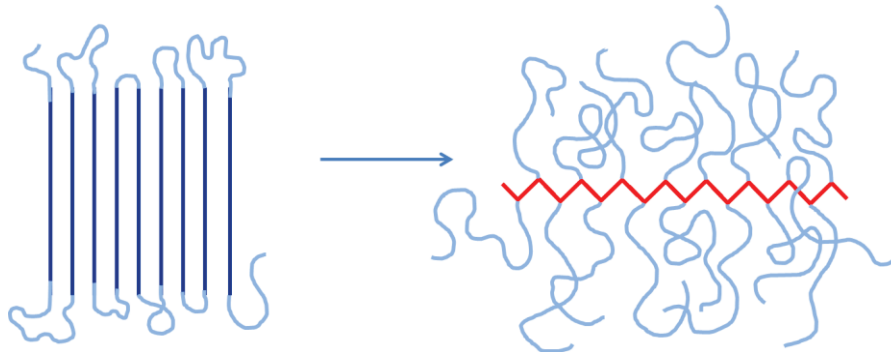


Figure 9 : Représentation schématique d'un POE de haute masse molaire à gauche avec une grande partie cristalline en bleu foncé, et d'oligomères amorphes de POE en bleu, greffés sur un squelette en rouge.

Beaucoup des caractéristiques physiques de ces matériaux dépendent du choix du squelette. Il peut être souple comme le polyphosphazène^[67-72] ou le polysiloxane^[73-76] ou plus rigide mais solvatant comme les polyacrylates et polyméthacrylates^[77-82], pour favoriser la conductivité. Des squelettes plus hydrophobes et à plus haute température de transition vitreuse tel que le polystyrène^[83-85] ont aussi été utilisés, montrant qu'une faible T_g du squelette n'était pas nécessaire pour la conductivité. Cependant, il n'est pas montré dans ces travaux que la tenue mécanique est améliorée par l'utilisation d'un squelette polystyrène.

Ces polymères branchés sont confrontés au même paradoxe que tous les autres électrolytes polymères ; quelle est la structure idéale pour avoir un compromis entre tenue mécanique et conductivité ?

L'inconvénient de cette stratégie consistant à greffer des motifs POE de faible masse sur un squelette de nature variable, relève de ce squelette. Bien que des motifs relativement polaires comme les polyméthacrylates soient utilisés, la chaîne principale reste généralement un obstacle au transport des ions. La conductivité diminue par rapport au POE de faible masse molaire. De plus, la stabilité électrochimique du squelette méthacrylate est largement remise en cause^[86,87], avec des performances en batterie qui s'effondrent rapidement^[88]. Le choix du squelette porteur est donc prépondérant.

• Les POE linéaires

Une seconde stratégie observée pour la modification du POE est d'insérer des défauts structuraux au sein même de la chaîne moléculaire. Les défauts vont alors altérer la formation de cristallites de POE, réduisant ainsi la température de fusion ainsi que le taux de cristallinité.

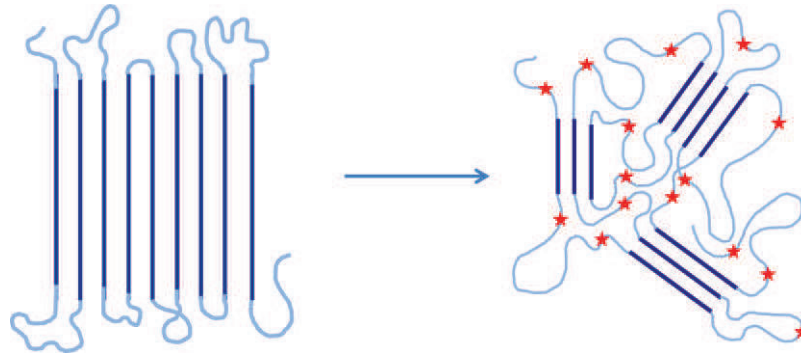


Figure 10 : Représentation schématique d'un POE de haute masse molaire à gauche avec une grande partie cristalline en bleu foncé, et d'un POE dans lequel des défauts (étoiles rouges) augmentent la proportion de zones amorphes en bleu clair.

Il existe deux méthodes principales pour atteindre cet objectif :

- La première consiste à copolymériser de l'oxyde d'éthylène avec un éther similaire pour que le défaut soit réparti de façon statistique. Dans ce cas, les deux éthers les plus couramment utilisés sont l'oxyde de polypropylène^[89] et l'allyle glycidyl éther^[90,91]. L'avantage de cette méthode est que l'enchaînement $-CH_2-CH_2-O-$ de la chaîne principale n'est pas rompu, même si ces éthers sont moins solvatants.
- La seconde consiste à utiliser des oligomères de POE de taille connue se terminant par des alcools et à les faire condenser sur un motif donné comportant généralement des halogénures. Ainsi, il est possible d'insérer de manière parfaitement contrôlée un défaut qui peut être de nature très variable, comme un motif oxyméthane^[92] ou une double liaison^[93], au sein de la chaîne POE.

Ces deux méthodes permettent d'obtenir des polyéthers de hautes masses molaires amorphes ou avec des températures de fusion abaissées. Néanmoins, ils présentent le même inconvénient que les copolymères branchés, à savoir, une très faible tenue mécanique. Toutefois, l'avantage de cette stratégie est de pouvoir introduire des motifs fonctionnels dans le POE. Ainsi, Alloin *et al.*^[86] ont introduit des défauts réticulables à posteriori. De cette façon il est possible d'obtenir des électrolytes à base de POE qui soient robustes et amorphes.

Ces deux stratégies permettent d'obtenir des polymères principalement constitués de POE, tout en diminuant fortement sa cristallinité. Il est ainsi envisageable de faire fonctionner des systèmes à plus basse température. Cependant, ce gain en termes de température implique quelques sacrifices : les tenues mécaniques de ces matériaux sont bien souvent insuffisantes (au même titre que le POE fondu), et les conductivités sont plus faibles qu'un équivalent POE pur qui serait amorphe. Cette perte de conductivité s'explique par la diminution de fraction volumique de POE.

Les défauts chimiques des polymères linéaires sont un obstacle dans le processus de transport des ions dans le POE.

II.2.b. Augmentation de la tenue mécanique

i. Les électrolytes composites

L'une des techniques les plus simples pour augmenter la tenue mécanique d'un polymère est d'en faire un composite en y ajoutant un renfort rigide. Dans le cas des électrolytes polymère, les renforts sont variés. Bien souvent, il s'agit de particules de céramique telles que : Al_2O_3 ^[27], TiO_2 ^[27,94] ou SiO_2 ^[94]. La contribution des renforts sur la tenue mécanique dépend beaucoup du facteur de formes des particules ainsi que des interactions entre leur surface et la matrice polymère. Il existe aussi des fibres naturelles telles que les nanocristallites de cellulose qui correspondent exactement aux caractéristiques souhaitées, elles ont des facteurs de forme élevés et une très bonne comptabilité avec le POE^[95,96]. En plus de leur capacité à renforcer mécaniquement l'électrolyte, ces particules permettent d'en casser légèrement la cristallinité.

Cependant, ces particules isolantes représentent un obstacle au transport ionique ce qui abaisse les conductivités. Ces électrolytes présentent également des problèmes au niveau de leurs mises en œuvre : la dispersion des renforts organiques ou inorganiques dans la matrice polymère ne se fait pas toujours de manière homogène, le matériau perd alors tous ses avantages.

ii. Les électrolytes réticulés

Une autre approche pour augmenter la tenue mécanique de l'électrolyte consiste à réticuler les chaînes polymères. Cela permet de créer un réseau tridimensionnel qui se déforme plus difficilement. Pour obtenir ce réseau il y a différentes méthodes. L'une d'elles consiste à utiliser des nœuds de réticulation inorganiques, de nombreuses études ont notamment portées sur les nœuds à base de silicium comme les silanes^[97] ou les siloxanes^[98]. Ces réseaux, plus flexibles, donnent des conductivités à température ambiante intéressantes, de l'ordre de $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$. Une seconde stratégie consiste à copolymériser le POE avec un monomère multifonctionnel capable de réagir à postériori, c'est le cas des doubles liaisons^[99,100].

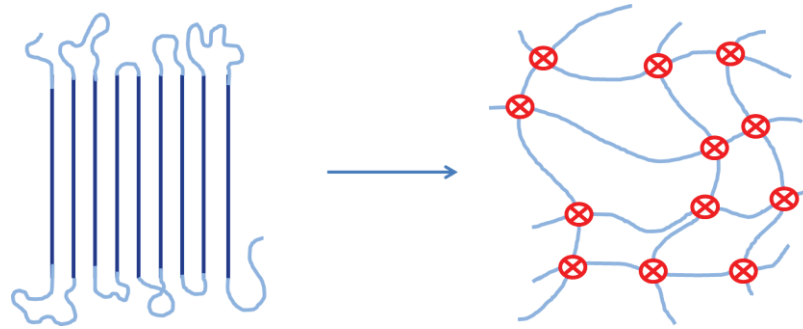


Figure 11 : Représentation schématique d'un POE de haute masse molaire à gauche et d'un POE réticulé à droite.

Hélas, la réticulation chimique, comme la réticulation physique, entraîne une diminution de la dynamique moléculaire qui abaisse généralement la conductivité de l'électrolyte. Cependant, du fait de leurs stabilités mécaniques, ils peuvent être utilisés gélifiés par des oligomères de POE^[101,102] ou des carbonates^[103,104], dans le but d'augmenter cette dynamique moléculaire.

iii. Les copolymères à blocs

Il est également possible d'imaginer des renforts polymères au sein de l'électrolyte polymère, cependant les polymères sont généralement immiscibles entre eux entraînant une démixtion des deux phases. Il existe quelques mélanges de polymères donnant de bonnes caractéristiques^[105]. Néanmoins, la démixtion des phases leur procure des propriétés trop hétérogènes. Pour empêcher la séparation de phase à longue échelle, les deux polymères peuvent être liés l'un à l'autre de manière covalente, formant des copolymères à blocs. Le fait de lier les polymères va restreindre la démixtion à l'échelle nanoscopique, les phases adoptent alors des mesostructures régulières, procurant au matériau des propriétés plus homogènes.

Les copolymères à blocs sont un bon moyen d'obtenir un matériau avec coexistence des propriétés de chacun des blocs. Du fait de la liaison covalente qui existe entre les blocs, il est possible d'obtenir une véritable synergie des propriétés. Lorsque les blocs sont immiscibles (ce qui est le cas le plus fréquent), chacun des blocs va former une phase, créant ainsi une structuration du matériau^[106-108], avec des tailles de domaines variant avec la masse molaire des blocs (en M_n^*) mais généralement de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Il existe plusieurs types de morphologies^[108], pilotées par de nombreux paramètres, chacune procurant différentes propriétés. La nanostructuration des copolymères à blocs est l'un des points clé de ces matériaux, elle sera plus largement détaillée dans la prochaine partie.

II.3. Les électrolytes copolymères architecturés

II.3.a. Les avantages de la structuration

i. Les différentes morphologies

Les copolymères architecturés sont des copolymères à blocs. Contrairement aux copolymères aléatoires ou statistiques, ces derniers sont constitués de monomères principalement liés avec un monomère de même nature. Généralement, ces copolymères sont le résultat de plusieurs polymérisations. Soit chaque bloc est synthétisé séparément puis réunis, soit le premier bloc sert de macroamorceur à la polymérisation du second bloc. De cette manière, la taille de chacun des blocs est ajustable séparément, il est donc possible de faire varier les proportions massiques (resp. volumiques) d'un bloc par rapport à l'autre.

Dans la suite de ces travaux, le bloc riche en POE, responsable de la conductivité ionique sera appelé bloc A, alors que le bloc B sera responsable, entre autres fonctionnalités, de la tenue mécanique.

La nanoséparation de phase est pilotée par l'affinité des différents blocs entre eux qui est caractérisée par le paramètre de Flory-Huggins (χ), dépendant de la nature des polymères et de la température, et par le nombre de motifs (N : degré de polymérisation). L'organisation des blocs selon certaines morphologies est générée par la minimisation de l'énergie interfaciale qui dépend du rapport surface sur volume. C'est ensuite le rapport volumique d'une phase par rapport à l'autre va piloter la morphologie^[109] des domaines. En partant de 100%_{vol} de polymère A jusqu'à 50%_{vol} de polymère B, on obtient d'abord des sphères de polymère B dans une matrice de polymère A, puis des cylindres organisés en hexagones, des gyroïdes et enfin une structure lamellaire (décrites dans la Figure 12).

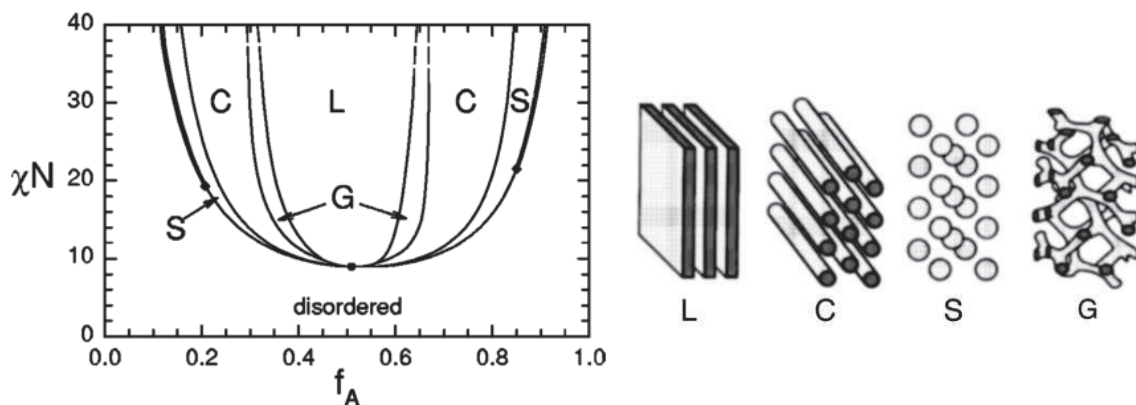


Figure 12 : A gauche : diagramme de phase théorique d'un copolymère tribloc, et à droite : morphologies correspondantes (L : lamellaire, C : cylindrique, S : sphères et G : gyroïdes)^[108].

A partir du diagramme de phase, il est possible théoriquement de sélectionner les fractions volumiques donnant les morphologies recherchées. Typiquement, les morphologies co-continues devraient garantir le meilleur compromis conductivité/tenue mécanique, grâce à une meilleure percolation des phases.

ii. Les grandeurs caractéristiques

Pour analyser la structuration mésoscopique à grande échelle, l'instrument privilégié est la diffusion de rayons X (resp. neutrons) aux petits angles, en anglais SAXS pour *Small Angle X-rays Scattering* (ou SANS pour *Small Angle Neutrons Scattering*). Cette dernière repose sur le contraste électronique présent entre les différentes phases. Chaque morphologie va avoir son spectre de diffusion caractéristique, qui en outre permet de calculer précisément la taille des différents domaines.

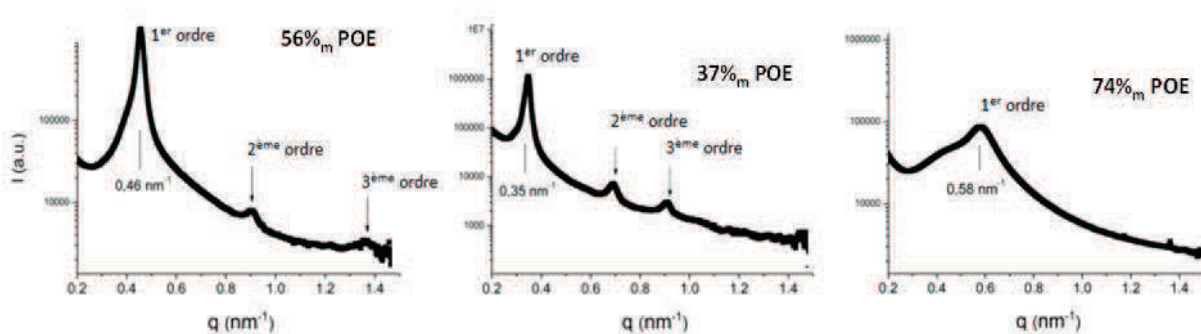


Figure 13 : Spectres de diffusion de trois copolymères PS-POE-PS avec des taux de POE variés^[110].

Par exemple, les trois spectres de diffusion de la figure 13, représentant l'intensité du signal en fonction du vecteur d'onde q , réalisés sur des copolymères PS-POE-PS^[110] avec des taux variables de POE, nous donnent plusieurs informations :

- La première est liée à la position du pic du premier ordre, elle permet de remonter à la période de la structure : $D = 2\pi/q$.
- La seconde est tirée du rapport des q de chacun des ordres, qui permet de conclure sur la morphologie du copolymère (par exemple : des rapports de 2, 3, 4... traduisent une structure lamellaire, tandis que des rapports de $\sqrt{2}$, $\sqrt{3}$... induisent une structure cylindrique)
- La troisième, plus qualitative est liée à la finesse des pics. Plus les pics sont fins, et nombreux, plus l'organisation des domaines se fait sur de longues distances de manière homogène.
- Enfin, la pente du spectre aux plus petits q nous renseigne sur la nature de l'interface entre les différents domaines (franche ou diffuse)^[111].

Il faut cependant noter que ces morphologies dépendent de χ . Ce paramètre varie avec la nature chimique des phases et donc également avec la nature et la quantité de sel qui a été ajoutée au polymère. Il varie aussi avec la température, faisant apparaître, pour les copolymères structurés, des transitions ordre-ordre ou ordre-désordre (ODT). L'ODT est un élément important pour expliquer les comportements mécaniques et électrochimiques des électrolytes en fonction de la température. En effet, elle représente la température à partir de laquelle les deux blocs deviennent miscibles, et donc la température à laquelle le matériau va perdre une partie de ces propriétés.

iii. Influence de la morphologie sur les propriétés

Les copolymères à blocs présentent de nombreux avantages car leurs propriétés sont ajustables, en fonction de la nature chimique des blocs, de leurs tailles, de la morphologie qu'ils adoptent, etc.

Toutes les morphologies ne présentent pas les mêmes intérêts, dans le cas de la tenue mécanique et de la conductivité, les structures lamellaires et gyroïdale sont préférables car elles permettent une meilleure percolation des domaines. Pour améliorer encore cette percolation des domaines, essentielle pour obtenir de bonnes performances, il est possible d'orienter les domaines^[112].

La structuration des électrolytes en domaines conducteurs ioniques et d'autres mécaniquement résistants permet de fortement altérer le processus de croissance dendritique. Dans un électrolyte POE, les dendrites de lithium arrivent à croître car le POE est moins résistant mécaniquement que le lithium dans les domaines de température dans lesquels il est utilisé^[26,47]. Dans le cas d'un copolymère à blocs, les domaines de bloc B sont beaucoup plus rigides rendant ainsi le système plus sûr^[113].

La conductivité est elle aussi impactée par la morphologie de la phase conductrice ionique, il est donc important que celle-ci soit continue entre les deux électrodes, et que le porteur de charge ait le plus court trajet possible à parcourir. Pour caractériser l'efficacité des domaines conducteurs on définit la tortuosité.

Il est possible de déduire un paramètre de tortuosité (τ) à partir des mesures de conductivité effective (σ_{eff}) d'un matériau contenant des phases isolantes, si l'on connaît la conductivité de la phase conductrice (σ^0) et sa proportion volumique (Φ_c), selon l'équation (2)^[114].

$$\sigma_{eff} = \frac{\sigma^0 * \Phi_c}{\tau(\Phi_c)} \quad (2)$$

Weissberg^[115], a proposé théoriquement d'expliciter la tortuosité dans un milieu conducteur contenant des sphères isolantes par l'équation (3).

$$\tau(\Phi_c) = 1 - 0,5 \ln(\Phi_c) \quad (3)$$

Cette équation a été validée par des études plus récentes sur des dispersions de sphères denses et poreuses^[114], et également validée dans le cas des copolymères à blocs PS-POE-PS dopés en LiTFSI^[110].

La tortuosité dépend directement des fractions volumiques de chacun des blocs et de la morphologie du copolymère, ce sont donc deux paramètres qu'il est important de maîtriser. On peut distinguer deux catégories de morphologies, les géométries gyroïdes qui devraient induire une bonne conductivité grâce à une tortuosité proche de 1 quel que soit l'alignement des phases, et les géométries lamellaires dont l'impact sur la tortuosité est extrêmement dépendant de l'orientation des domaines. A titre d'exemple, le graphique de la figure 14 donne les conductivités de trois copolymères avec des morphologies différentes et selon deux axes perpendiculaires, il permet de voir l'importance de cet alignement pour les géométries lamellaire et cylindrique, alors que la structure intermédiaire n'est pas influencée par l'orientation des domaines.

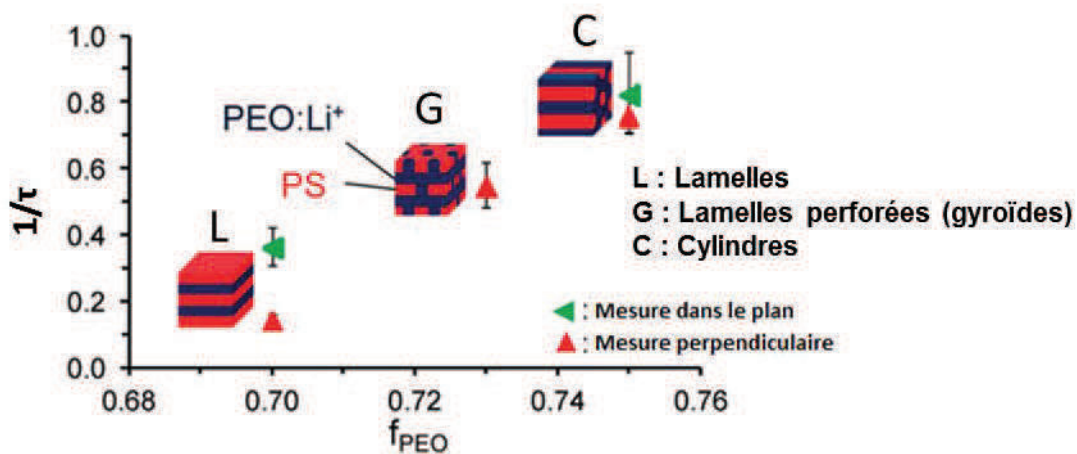


Figure 14 : Conductivité de différentes morphologies selon l'axe de mesure^[116].

Dans les électrolytes copolymères à bloc, l'orientation des domaines est un véritable challenge car, comme on le voit sur la figure 14, les propriétés de conductivité sont fortement impactées. De nombreux chercheurs ont donc développé de nouvelles stratégies pour pouvoir orienter ces copolymères architecturés. Certains, comme dans l'exemple précédent utilisent l'écoulement de ces matériaux viscoélastiques à haute température, d'autres utilisent un flux de vapeur de solvant pour orienter les domaines^[117] ou encore le pressage mécanique^[118,119]. Dans le cas de polymères chargés, les domaines peuvent également être orientés électriquement^[120,121]. La méthode la plus simple pour arriver à des structures contrôlées reste l'évaporation de solvant. Dans le cas de solution de polymères la vitesse d'évaporation du solvant influe sur la structure des électrolytes

(Figure 15). Néanmoins, cela ne fonctionne convenablement que pour des films très minces (de l'ordre de 100 nm).

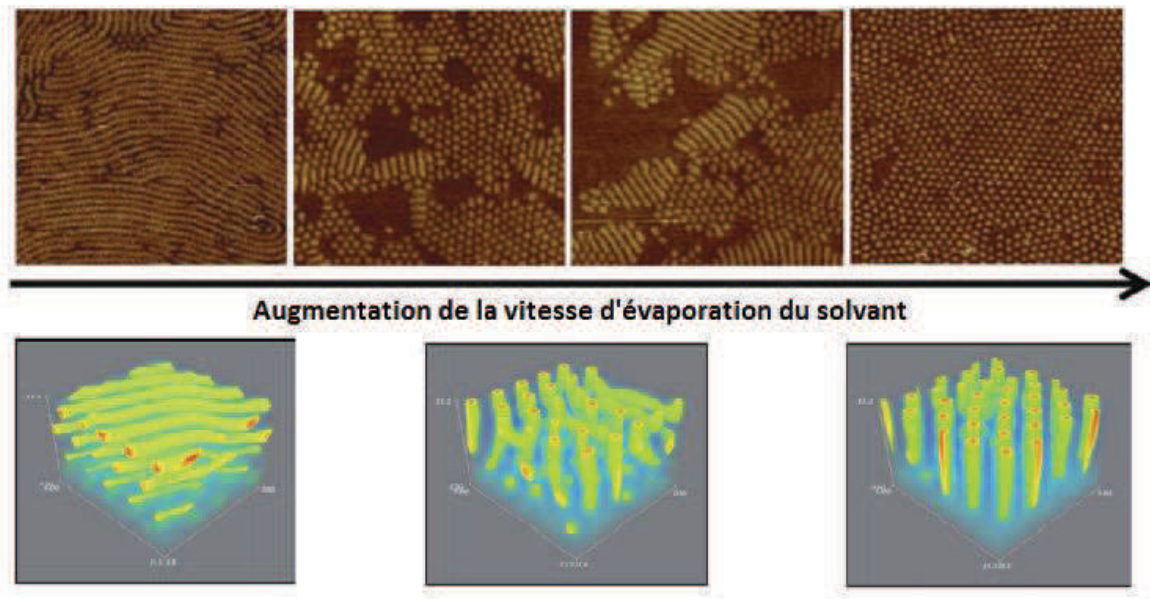


Figure 15 : Effet de la vitesse d'évaporation sur l'orientation des phases dans un électrolyte copolymère^[122].

Le paramètre clé dans ces électrolytes architecturés est donc la tortuosité. Par ailleurs, il a récemment été montré, dans un électrolyte copolymère à bloc PS-POE-PS, l'existence entre les domaines de PS et de POE d'une interphase appelée « *dead-zone*^[110] » (figure 16), où la dynamique moléculaire du POE est très limitée. Cette fraction exclue de POE est à prendre en compte dans le calcul de la fraction volumique de phase conductrice (équation 4) et donc de la tortuosité (Figure 16). On obtient typiquement pour une structure lamellaire avec une « *dead-zone* » d'épaisseur λ :

$$\varphi_c^{eff} = \varphi * \left(1 - \frac{2\lambda}{D_{POE}}\right) \quad (4)$$

avec D_{POE} l'épaisseur des domaines de POE. Ainsi, on peut recalculer la tortuosité en injectant l'équation 4 dans l'équation 3.

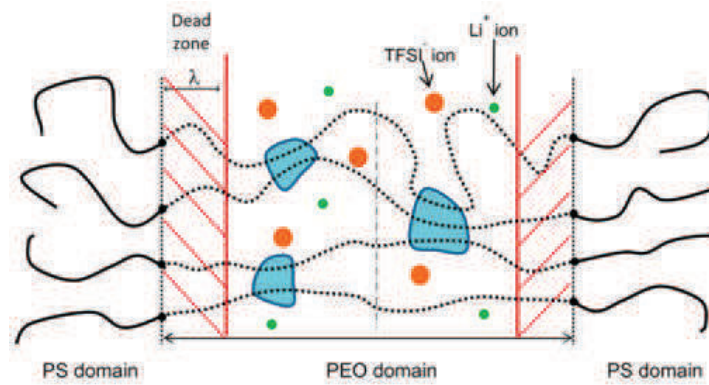


Figure 16 : Représentation schématique de la structure d'un copolymère tribloc PS-POE-PS avec la "dead-zone"^[110].

L'hypothèse est que la *dead-zone* est de longueur constante quel que soit la proportion de phase conductrice, ce qui implique que plus les domaines sont étroits (faibles M_n) plus son influence est importante. Ceci entraîne deux faits remarquables. Le premier est l'augmentation de la conductivité effective avec l'augmentation de la masse molaire^[119]. Le second est l'augmentation du confinement des domaines de POE ce qui se traduit par un abaissement, plus important que celui prévu par la loi de Gibbs-Thomson, de la température de fusion des copolymères^[123].

II.3.b. Les principaux électrolytes nanostructurés

Dans cette partie nous verrons deux stratégies, relativement similaires, qui consistent à utiliser un bloc conducteur ionique, généralement constitué de POE linéaire ou branché et de le coupler à un ou deux blocs qui assurent généralement la tenue mécanique. Les meilleures performances obtenues avec ces électrolytes binaires copolymères seront répertoriées dans un tableau à la fin de la partie.

i. Les copolymères diblocs

Parmi les copolymères diblocs les plus étudiés, on retrouve les matériaux à base de POE linéaire et de polystyrène. Le groupe de Balsara a grandement participé à l'étude de ces électrolytes. Ils ont étudié l'effet de nombreux paramètres comme la masse molaire^[119,124], la concentration en sel de lithium^[124-126] ou la tortuosité^[127,128], sur la structuration, la tenue mécanique et la conductivité de ces électrolytes copolymères. L'intérêt de ces diblocs s'est concrétisé par la création de la start-up SEEO^[129] en 2007, rachetée en 2015 par Bosch^[130].

Le groupe de Epps a, lui aussi, beaucoup utilisé ces matériaux en se concentrant sur l'aspect structuration des copolymères^[116,122,131]. Sur cet aspect morphologique on peut citer le travail original de Park *et al.*^[132] qui a montré l'impact de l'affinité chimique (χ) sur la morphologie d'un copolymère à bloc, en changeant la nature du bout de chaîne. Ainsi, en ajoutant un acide

sulfonique en bout de chaîne POE il obtient des morphologies différentes d'un simple POE-PS, grâce à la formation de liaisons hydrogènes. Cette morphologie varie une nouvelle fois lorsqu'il transforme SO_3H en SO_3Li (figure 17).

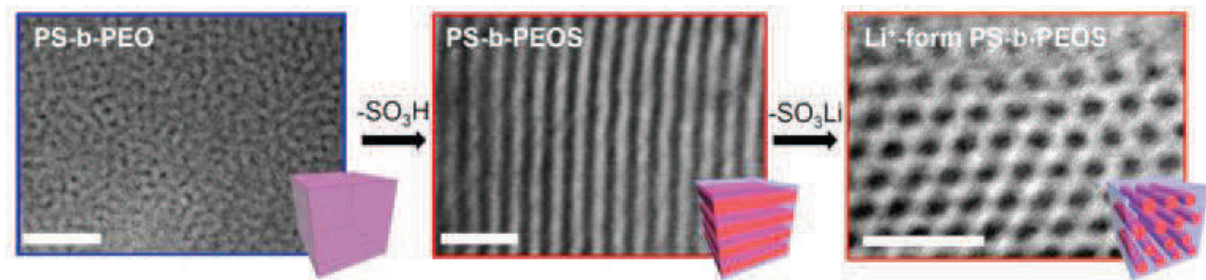


Figure 17 : Illustration par TEM^[132] de l'impact de la nature du bout chaîne, variation du paramètre χ .

Pour ces copolymères diblocs le polystyrène semble être un très bon candidat pour servir de renfort mécanique car il possède une T_g élevée et il est immiscible avec le POE. A ce même titre on retrouve fréquemment le polyméthacrylate d'alkyle^[133–135] ou, de façon plus exotique le polyacrylonitrile^[136], ou le poly(4-vinyl pyridine)^[137]. Néanmoins, d'autres polymères présentant d'autres fonctionnalités ont aussi été utilisés comme le polyisoprène^[138], le polyéthylène^[139,140] ou encore des structures plus spécifiques telles que le polydithiooxamide^[141].

Le polyisoprène permet d'obtenir un électrolyte avec des propriétés élastiques, il n'est pas tout à fait solide mais les domaines de polyisoprène lui confèrent un module de cisaillement de 1 MPa. Dans ce cas le bloc B a une T_g basse dans le but de conserver une bonne dynamique moléculaire au détriment de la tenue mécanique.

Le polyéthylène est apprécié comme bloc B car il est complètement inerte chimiquement et grâce aux zones cristallines il possède une bonne tenue mécanique en-dessous de sa T_f (110°C). Ce réseau cristallin couplé à une partie amorphe avec une T_g de -110°C permet de conserver, voire d'augmenter la dynamique moléculaire et donc la conductivité^[140].

Dans le cas du polydithiooxamide le bloc B ne sert pas seulement de renfort mécanique. Les auteurs ont choisi cette chimie singulière grâce à sa capacité à former des liaisons hydrogènes avec les ClO_4^- du sel, entravant ainsi leur progression et augmentant, de fait, le nombre de transport du lithium.

ii. Les copolymères triblocs

Dans ces copolymères aussi, une des clés est la nanostructuration des domaines, grâce à l'architecture tribloc il est possible d'obtenir des domaines plus étroits^[123] que dans le cas des diblocs^[142] (Figure 18). Ainsi, copolymères diblocs et triblocs sont conçus de façons différentes.

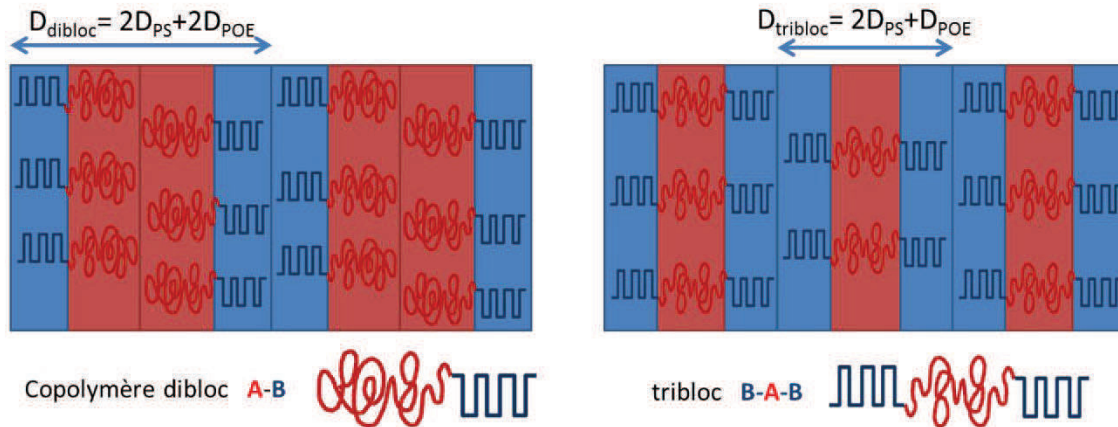


Figure 18 : Illustration des différences morphologiques entre un copolymère dibloc et un copolymère tribloc.

Différents blocs B ont aussi été étudiés, on peut, par exemple, noter le PS^[112] (polystyrène), le PMMA^[143] (polyméthacrylate de méthyle), le POS^[86,144] (polyoxyde de styrène), le PMAN^[145] (polyméthacrylonitrile), le PE^[146] (polyéthylène), le PEI^[147,148] (polyéthylène imide) ou le PFS^[149] (polypentafluorostyrène).

De façon étonnante, pour la majorité de ces copolymères aucune analyse de la tenue mécanique n'a été précisée. Or, cette propriété est un aspect essentiel, notamment pour limiter la croissance dendritique de lithium^[150]. Généralement, les propriétés mécaniques de ces matériaux évoluent à l'inverse de la conductivité ionique. K. Kanamura^[151] l'a bien illustré sur des copolymères triblocs avec un bloc central de POE branché (polyméthacrylate de polyéthylène glycol noté PMAPEG) et des blocs périphériques PS. La figure 19 montre l'évolution de ces deux propriétés en fonction de la proportion volumique de POE. On peut alors voir que pour les copolymères donnant les meilleures conductivités (pour des compositions à plus de 80%_m de POE) aucune tenue mécanique n'est reportée. Dans le cas des copolymères à base de POE branché il est nécessaire d'atteindre une teneur critique de bloc B afin qu'il percole^[152].

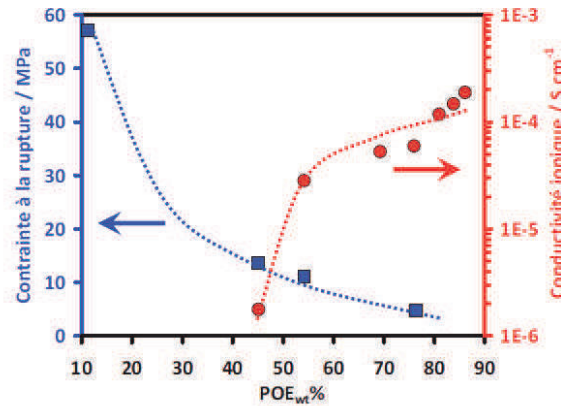


Figure 19 : Evolutions de la tenue mécanique (contrainte à la rupture) et de la conductivité en fonction de la proportion massique de POE, pour des copolymères PS-PMAPEG-PS/LiClO₄ à température ambiante, ref^[151].

R. Bouchet^[152] a aussi mis en avant cette relation antithétique entre tenue mécanique et conductivité sur des copolymères similaires ou avec un bloc A de POE linéaire. Il représente l'évolution du module d'Young (E_y) des copolymères en fonction de leur conductivité (σ) à 60°C. Ainsi, il est aisé de définir la composition apportant le meilleur compromis entre conductivité et tenue mécanique.

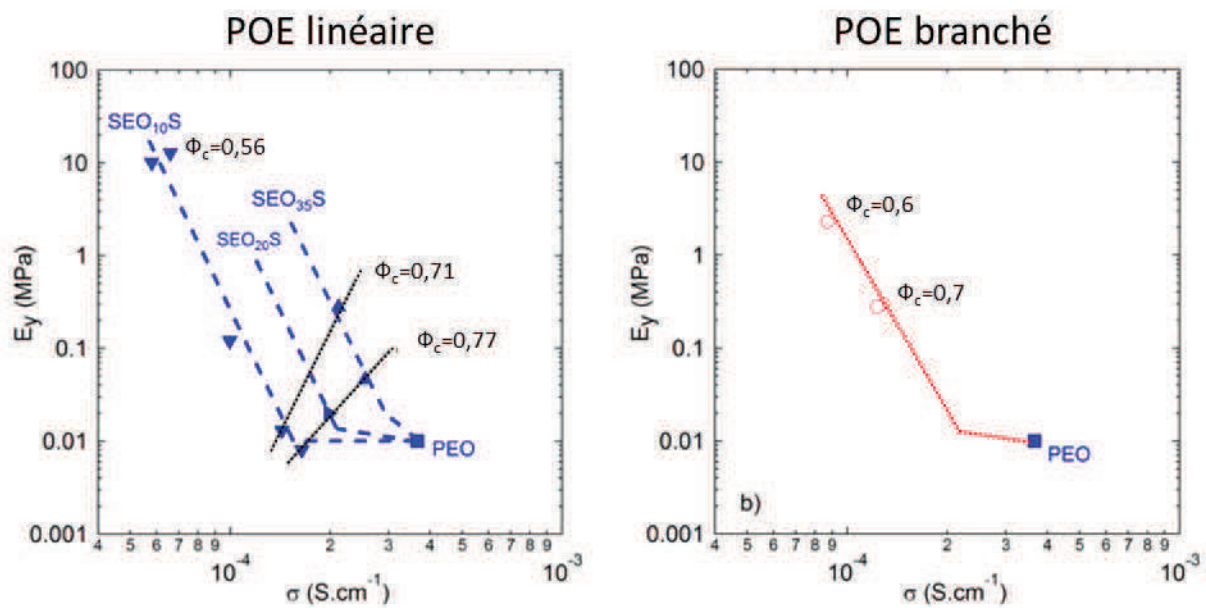


Figure 20 : Evolution du module d'Young en fonction de la conductivité de copolymères constitués d'un bloc B de PS et d'un bloc A de POE (linéaire à gauche et branché à droite) dopés au LiTFSI (OE/Li=25) à 60°C, ref^[152].

Il faut donc garder à l'esprit qu'une bonne conductivité n'est pas le seul objectif de ces matériaux, si les structures copolymères à blocs ont été proposées c'est pour créer une synergie entre les caractéristiques de chacun des blocs, dans ce cas la conductivité et la tenue mécanique. Lorsqu'on compare les stratégies POE branché et POE linéaire, on remarque que la meilleure synergie est

obtenue pour des copolymères à base de POE linéaire de 35 kg.mol^{-1} avec des conductivités de plus de $2.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ et des modules d'Young de 0,5 MPa à 60°C (figure 20).

L'inconvénient de tels électrolytes reste leurs températures d'utilisation, encore trop élevées. Le prochain stade est donc de combiner la stratégie copolymères tribloc, qui semble montrer de bons résultats, et un bloc POE linéaire modifié pour abaisser la température d'utilisation des systèmes. C'est la stratégie qu'a suivi Jannasch^[146], en utilisant du polyéthylène en tant que bloc B et un copolymère statistique POE/POP en tant que bloc A. Ainsi, des conductivités de près de $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ ont été obtenues à 25°C , l'utilisation d'un copolymère statistique permet effectivement de ne plus observer de chute de conductivité dû à la cristallisation du POE. On peut toutefois déplorer l'absence de valeur de tenue mécanique dans ces travaux.

Les principales caractéristiques (conductivités et tenues mécaniques) obtenues avec les meilleurs copolymères diblocs et triblocs sont compilées dans le tableau 1, en fonction de leur architecture, de leur composition, de la nature des blocs A et B, de la concentration en sel de lithium et de la température.

Nature bloc A	Nature bloc B	Architecture	Φ_c (%)	OE/Li	Conductivité (S.cm ⁻¹)	Tenue mécanique	ref
POE	PS	Dibloc lamelles	0,55	50	$2,5 \cdot 10^{-4}$ @90°C	$3 \cdot 10^7$ Pa ^a @90°C	[119]
POE	PS	Dibloc colonnes	0,75	24	$2 \cdot 10^{-5}$ @60°C	n.c.	[116]
POE	PI	Dibloc lamelles	0,52	8	10^{-7} @60°C 10^{-9} @25°C	"solid-like"	[138]
POE	PE	Dibloc n.c.	0,75	11	$2,5 \cdot 10^{-5}$ @60°C $2 \cdot 10^{-6}$ @25°C	"solid"	[139]
POE	PDMS	Dibloc n.c.	0,7	20	$8 \cdot 10^{-4}$ @60°C $8 \cdot 10^{-6}$ @25°C	10^{-4} Pa ^a @90°C	[79]
PMAPEG	PMMA	Dibloc n.c.	0,6	20	$8 \cdot 10^{-4}$ @60°C 10^{-5} @25°C	$5 \cdot 10^{-4}$ Pa ^a @85°C	[135]
PMAPEG	PAN	Dibloc n.c.	0,7	10	$7,9 \cdot 10^{-5}$ @60°C $1,2 \cdot 10^{-5}$ @30°C	"mechanically stable"	[136]
POE	PMMA	Tribloc n.c.	0,75	12,5	10^{-4} @60°C $8 \cdot 10^{-7}$ @25°C	"solid"	[143]
POE	PS	Tribloc lamelles	0,71	25	$2 \cdot 10^{-4}$ @60°C	$2 \cdot 10^5$ Pa ^b @60°C	[152]
POEcoPOP	PE	Tribloc n.c.	0,8	20	$7 \cdot 10^{-5}$ @60°C $8 \cdot 10^{-6}$ @25°C	"solid"	[146]
POEcoPOP	PFS	Tribloc n.c.	0,6	20	10^{-4} @60°C 10^{-5} @25°C	"solid"	[149]
PMAPEG	PS	Tribloc gyroïdes	0,78	20	$6 \cdot 10^{-5}$ @25°C	$5 \cdot 10^6$ Pa ^b @25°C	[151]

Tableau 1 : Récapitulatif non exhaustif des propriétés de conductivité et de tenue mécanique (^a module de conservation, ^b module d'Young) de différents copolymères à blocs.

Dans le tableau 1, nous pouvons voir que la stratégie des copolymères diblocs et triblocs permettent d'obtenir des performances intéressantes. Elle permet d'obtenir une véritable synergie

entre les propriétés de conductivité apportées par le bloc A et la stabilité mécanique apportée par le bloc B quel qu'en soit sa nature.

Cependant, le bloc B peut apporter d'autres fonctionnalités que celle de renfort mécanique. Lorsqu'il s'agit de polystyrène, de polyméthacrylate de méthyle ou de polyéthylène ce dernier ne participe aucunement au processus de transport. Il est alors possible d'imaginer un bloc B qui pourrait assurer la tenue mécanique tout en participant à la conductivité de l'électrolyte, c'est le cas des matériaux « *single-ion* » : un squelette rigide sur lequel est greffé un anion. Dans ce cas, le bloc B sert aussi de réservoir d'ions, avec un anion fixe donnant des propriétés particulières à l'électrolyte qui seront détaillées dans le prochain paragraphe.

II.4. Les copolymères « *single-ion* »

Cette catégorie de polymère, qui répond à des attentes différentes des électrolytes traditionnels, attire de plus en plus de chercheurs car les performances de ces matériaux sont remarquables. En effet, dans ces matériaux le sel est directement greffé sur la chaîne polymère. La conséquence directe est la valeur du t^+ , qui représente la part de charge portée par les cations, qui est, dans ce cas, théoriquement égal à 1. Cela se traduit par une absence de gradient de concentration dans l'épaisseur de l'électrolyte. Selon le modèle établi par Chazalviel^[153] ce gradient de concentration à forte densité de courant (supérieur au courant de Sand) est responsable de la nucléation des dendrites de lithium. Cette stratégie permettrait donc de mettre au point des nouveaux électrolytes solides dont la tenue mécanique pourrait être limitée, car la nucléation des dendrites est annihilée par le greffage de l'anion. Depuis les travaux de Ward *et al.*^[154] en 1984 de très nombreux conducteurs cationiques ont été synthétisés, on peut les classer en plusieurs catégories : les mélanges polyanions/POE, les bouts de chaînes POE modifiés, les anions greffés statistiquement sur une chaîne POE et les copolymères à blocs POE-*b*-Polyanion.

II.4.a. Les mélanges polyanions/POE

Dans la première catégorie, on peut citer les polymères réalisés par le groupe de Watanabe^[155-157] basés sur des polysulfonimides aux structures très proches du LiTFSI (figure 21.a.b.). Ce type de structure chimique permet une bonne dissociation grâce à une charge négative fortement délocalisée, ainsi qu'une bonne stabilité électrochimique. Ces polyanions, couplés avec un réseau tridimensionnel à base de POEcoPOP permettent d'atteindre des conductivités de l'ordre de 10^{-5} S.cm⁻¹ à température ambiante, avec un t^+ mesuré à 0,71. Grâce à la réticulation de la matrice polyéther, ces électrolytes ont une stabilité dimensionnelle suffisante pour être gélifiés. Ainsi l'ajout de 100%_m de carbonate d'éthyle permet de gagner un facteur 10 en conductivité.

Armand *et al.* ont utilisé du polystyrène sur lequel ils ont greffé un anion à la structure proche du TFSI (figure 21.c.). En mélangeant l'homopolymère de PSTFSI avec un POE de haute masse molaire (10^5 g.mol^{-1}) des conductivités de l'ordre de $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à 60°C ^[158] sont obtenues. L'augmentation de la délocalisation de l'anion en ajoutant un second sulfonimide sur le premier (PSsTFSI figure 21.d.) conduit à des conductivités encore supérieures. Le mélange d'homopolymère PSsTFSI et de POE de $4.10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ amène des conductivités ioniques de $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 80°C ^[159]. De plus, ces deux mélanges présentent un t^+ supérieur à 0,9, tandis que leur tenue mécanique est assurée par le POE de hautes masses molaires.

D'autres ionomères avec une structure plus simple comme des polycarboxylates^[160-162] (figure 21.e.f.g.) ont aussi été mélangés à du POE pour obtenir des électrolytes *single-ion*. Ces mélanges donnent de très bons résultats en termes de tenue mécanique avec un module d'Young de 7 MPa à 60°C . Néanmoins, ces mélanges d'ionomères et de POE ne permettent pas d'obtenir des conductivités au-dessus de $8.10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à 60°C pour le polymère 21.e pour lequel une double liaison a été ajoutée lui conférant plus de flexibilité. Sur ces électrolytes les t^+ ont été mesurés à 0,57 montrant que la masse molaire des polyanions est trop faible pour empêcher complètement la mobilité de ces derniers.

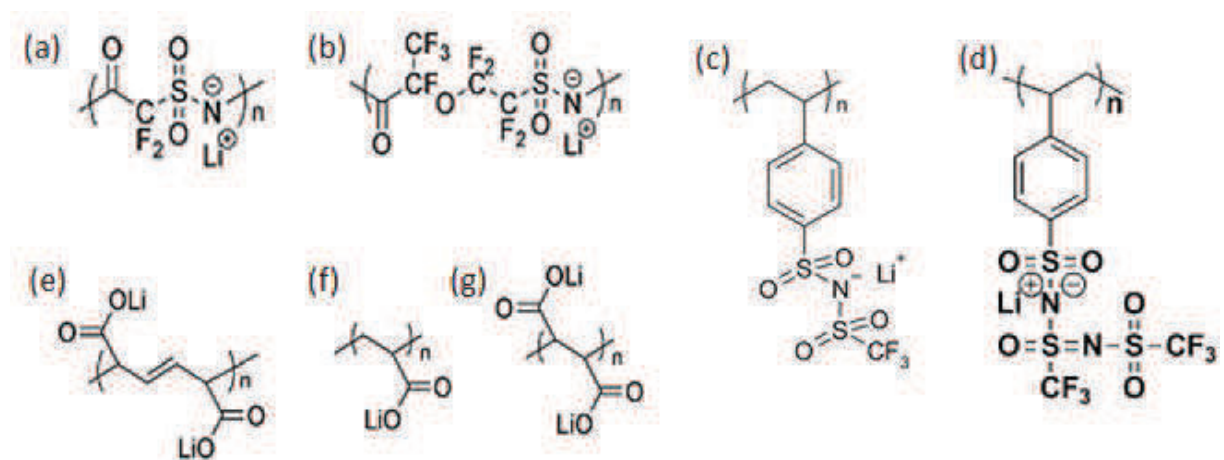


Figure 21 : Structures de quelques ionomères utilisés comme conducteurs cationiques dans des mélanges avec du POE.

L'utilisation de POE empêche toute utilisation à température ambiante, à cause de la cristallisation de la matrice. De plus, le principal désavantage d'un mélange de deux polymères est le risque de démixtion, les mélanges de polymères parfaitement miscibles sont relativement rares, et en cas de démixtion des phases les propriétés du matériau seront très différentes. C'est pour cette raison que beaucoup de chercheurs ont décidé de greffer les anions directement sur du POE.

II.4.b. Bouts de chaîne POE anioniques

L'équipe de Ohno^[163-167] a simplement modifié les bout de chaînes de POE de faible masse dans le but de créer un mélange très intime entre le sel et le POE. De cette façon des conductivités de l'ordre de $5.10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante ont été obtenues^[164] avec des sulfonates en bout de chaînes. Néanmoins, ces électrolytes sont des liquides visqueux à température ambiante, et l'augmentation de la taille du POE entraîne une dilution drastique des ions lithiums, se traduisant par des conductivités beaucoup plus faibles. Pour coupler un rapport OE/Li correct et une tenue mécanique la réticulation a aussi été envisagée, donnant des conductivités de l'ordre de $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante. Le nombre de transport de ces électrolytes a été mesuré à 0,95, prouvant l'efficacité de la démarche.

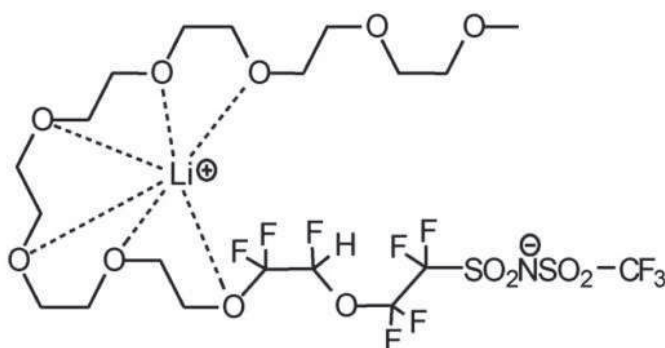


Figure 22 : Structure chimique des bout de chaînes sulfonimidures synthétisés par Desmarteau^[168].

Desmarteau *et al.*^[168] ont greffé un sulfonimidure à la structure très proche du LiTFSI sur une courte chaîne POE (figure 22), à l'aide de synthèses organiques difficiles à mettre en œuvre. Les résultats obtenus s'avèrent très intéressants avec des valeurs de conductivité de $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 60°C et de $5.10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante. Ces conductivités sont couplées à de faibles gradients de concentration sous polarisation, traduisant des t^+ importants. Hélas, comme dans le cas des sulfonates, les sulfonimidures sont greffés sur de courtes chaînes POE (entre 8 et 17 motifs OE, soit des masses molaires de l'ordre de 1000 g.mol^{-1} à 2000 g.mol^{-1}) ne procurant aucune tenue mécanique à ces électrolytes.

II.4.c. Anions greffés statistiquement sur un POE linéaire

Pour pallier le défaut de tenue mécanique des courtes chaînes de POE, tout en conservant un rapport OE/Li permettant de bonne conductivité, il est possible de greffer sur un POE de haute masse molaire, des anions de manière statistique. L'avantage de cette stratégie est qu'elle permet en plus de casser la stéréorégularité du POE, diminuant ainsi sa température de fusion et son taux de cristallinité.

En termes de structures chimiques des anions, on retrouve principalement les borates^[169] et les phosphates^[170], qui placent l'anion au plus près de la chaîne principale. Dans le cas des borates les conductivités restent faibles ($9,5 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ à 50°C) malgré un t^+ satisfaisant de 0,82. Dans le cas des phosphates, les conductivités sont un peu meilleures avec $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante. On retrouve aussi des anions sulfonates dans des électrolytes similaires^[171]. Ces électrolytes ne montrent hélas des conductivités que de $6,3 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante.

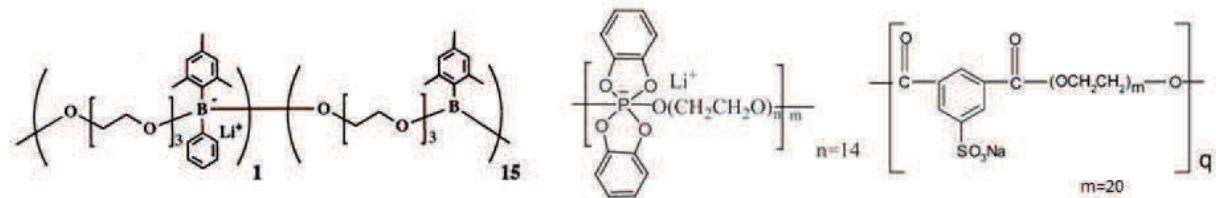


Figure 23 : Structures chimiques des différents électrolytes avec anions greffés statistiquement.

Les performances de ces électrolytes en termes de conductivité ne sont pas à la hauteur de celles présentées dans les parties précédentes. D'autant que les tenues mécaniques ne sont pas particulièrement mises en avant dans les différents travaux.

II.4.d. Copolymères à blocs POE-*b*-Polyanion

Dans ce dernier cas, le bloc B ne sert plus seulement de renfort mécanique, il sert aussi de réservoir d'ions. Ainsi, les bonnes conductivités obtenues avec les mélanges POE/polyanions devraient être retrouvées sans risque cette fois de démixtion de phase.

Bouchet *et al*^[172] ont synthétisé un copolymère tribloc (figure 24.a.) avec un bloc central de POE linéaire de 35 kg.mol^{-1} et des blocs latéraux de PSTFSI. Ces blocs de PSTFSI procurent à l'électrolyte une tenue mécanique 10 fois supérieure à celle d'un électrolyte PS-POE-PS à 40°C (figure 24.b). De plus, grâce à un anion fortement délocalisé, les conductivités à 60°C sont supérieures à $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$. Enfin, grâce à l'architecture de ces copolymères, la stabilité électrochimique est remarquable, aucune dégradation n'est observée avant $5 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ (figure 24.c.). Ceci indiquerait que les blocs PSTFSI seraient préférentiellement en contact avec l'électrode, ouvrant la voie aux batteries lithium métal à haut potentiel. Les tests effectués dans un système $\text{Li}/\text{PSTFSI-POE-PSTFSI}/\text{LiFePO}_4$ donnent de très bons résultats, notamment en puissance, ou le t^+ de 0,85 permet d'atteindre des capacités restituées importantes même pour des hauts régimes de décharge (figure 24.d.).

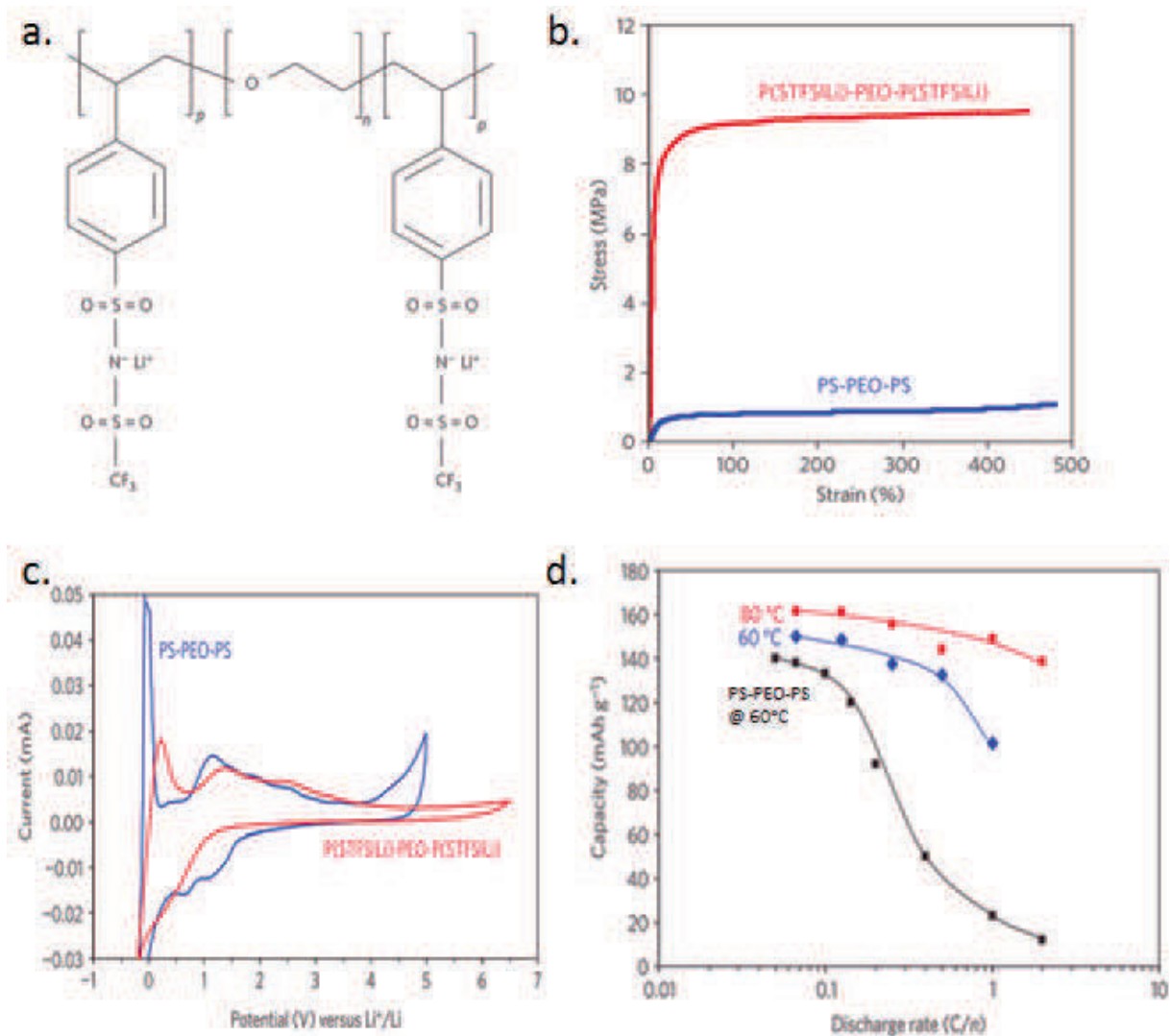


Figure 24 : (a) Structure chimique du PSTFSI-PEO-PSTFSI, et comparaison des performances d'un PSTFSI-PEO-PSTFSI avec celle d'un PS-PEO-PS en termes de (b) tenue mécanique à 40°C, (c) de stabilité électrochimique à 80°C et (d) performances en puissances à différentes températures, ref^[172].

Le seul désavantage de ces matériaux est la chute de la tenue mécanique à 60°C. Celle-ci a été attribuée^[173] à une transition ordre/désordre (ODT) qui s'opère à une température proche de la température de fusion du PEO. Ainsi, en dessous de cette ODT les blocs PSTFSI et PEO sont nanoséparés procurant au matériau de la rigidité, grâce aux interactions ioniques au sein de la phase PSTFSI. Mais, cette nanoséparation prive le matériau de conductivité car les lithiums sont coincés dans la phase PSTFSI et ne peuvent pas être solvatés par le PEO. Au-dessus de l'ODT les phases se mélangent, le lithium peut alors passer dans le PEO et se déplacer.

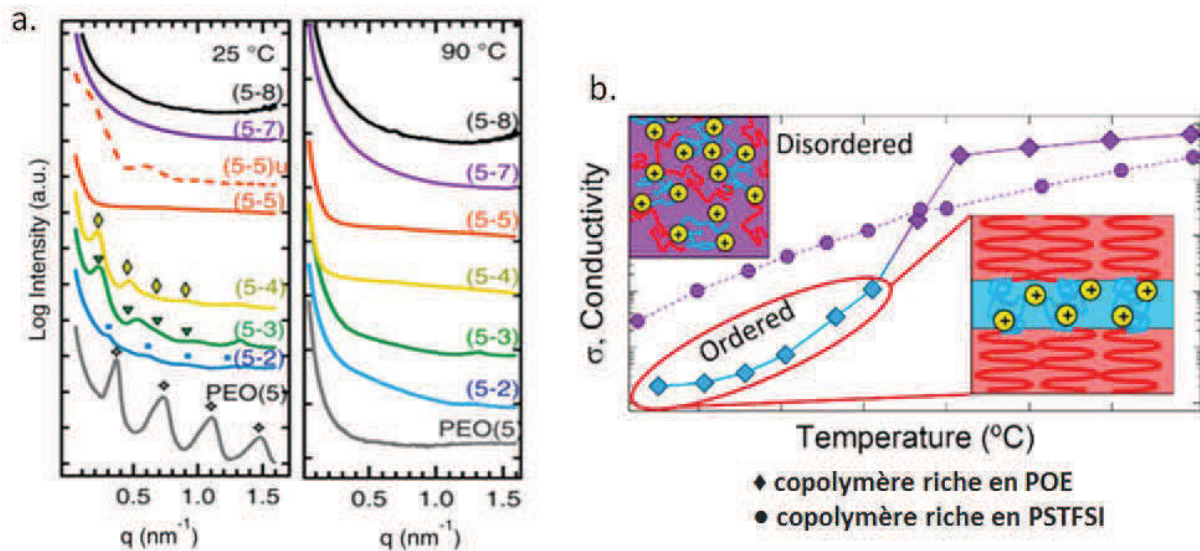


Figure 25 : (a) Diffractogrammes X aux petits angles, à 25°C, à gauche : certains matériaux possèdent des pics de structure, à 90°C, à droite : les pics de structure ont disparu. (b) Illustration de l'impact de la structuration sur les performances en conductivité, ref^[173].

La figure 25.a. nous montre les diffractogrammes X aux petits angles de copolymères diblocs POE-PSTFSI à différentes compositions, à température ambiante à gauche, à 90°C à droite. La présence de plusieurs pics sur certains diffractogrammes réalisés à 25°C indique que lorsque la phase POE est majoritaire ces matériaux sont nanostructurés. A 90°C ces pics ont disparus traduisant un mélange homogène des phases POE et PSTFSI. Pour des copolymères plus chargés en PSTFSI, il n'y pas d'ordre dès 25°C. La figure 25.b. illustre les conséquences de la nanostructuration de ces copolymères sur leurs conductivités. Les matériaux riches en POE (♦) montrent deux régimes différents avant et après l'ODT. Alors que les matériaux riches en PSTFSI (●) présentent une augmentation constante de la conductivité avec la température. On peut aussi noter que les pentes de ces courbes sont différentes, la conductivité étant, dans le cas de matériaux polymères, liée à la température selon l'équation $VTF^{[174-176]}(5)$.

$$\sigma = \sigma_0 / \sqrt{T} * e^{-B/T-T_0} \quad (5)$$

La courbe peut être impactée par la valeur de T_0 liée à T_g ou par la pseudo énergie d'activation B. Pour s'affranchir des problèmes que représente cette ODT, et qui semblent liés à la température de fusion du POE, Armand^[177] a couplé au bloc PSTFSI un bloc de PEG de 8 motifs branchés sur un méthacrylate (PMAPEG). Il montre par diffraction de rayons X (figure 26.a.) et par DSC (figure 26.b.) qu'il obtient des matériaux parfaitement amorphes quelle que soit la composition.

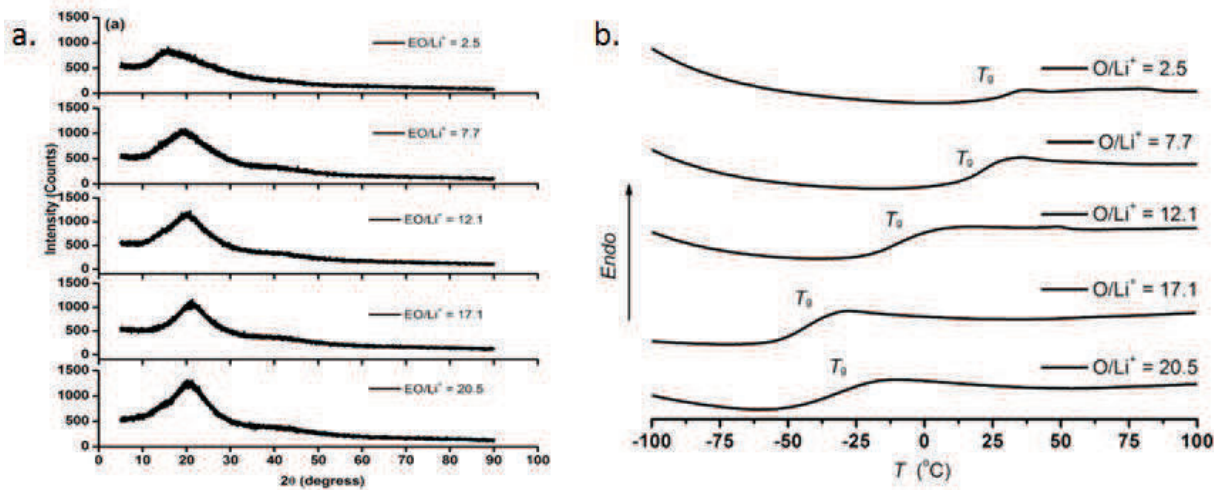


Figure 26 : (a) Diffractogrammes X et (b) thermogrammes DSC, de copolymères diblocs PMAPEG-PSTFSI de différentes compositions, ref^[177].

Ces copolymères présentent de bonnes conductivités jusqu'à basse température : 10^{-5} S.cm⁻¹ à température ambiante avec une optimisation de la composition. Les t^+ de ces matériaux sont supérieurs à 0,9 montrant que les anions n'ont plus aucune mobilité.

Porcarelli *et al.*^[88] ont utilisé un électrolyte composé de PMAPEG-co-PMATFSI (figure 27.a) dans une batterie au lithium métal face à une positive de LiFePO₄. On constate alors que la capacité de cette batterie, cyclée entre 2,5 V et 3,8 V *vs.* Li⁺/Li, chute inexorablement (figure 27.b). Cette perte de capacité peut s'expliquer par la dégradation progressive de l'électrolyte. En effet, comme nous l'avons vu dans le cas des copolymères neutres le motif méthacrylate pose un problème de stabilité électrochimique^[86,87], il se dégrade autour de 3,4 V *vs.* Li⁺/Li.

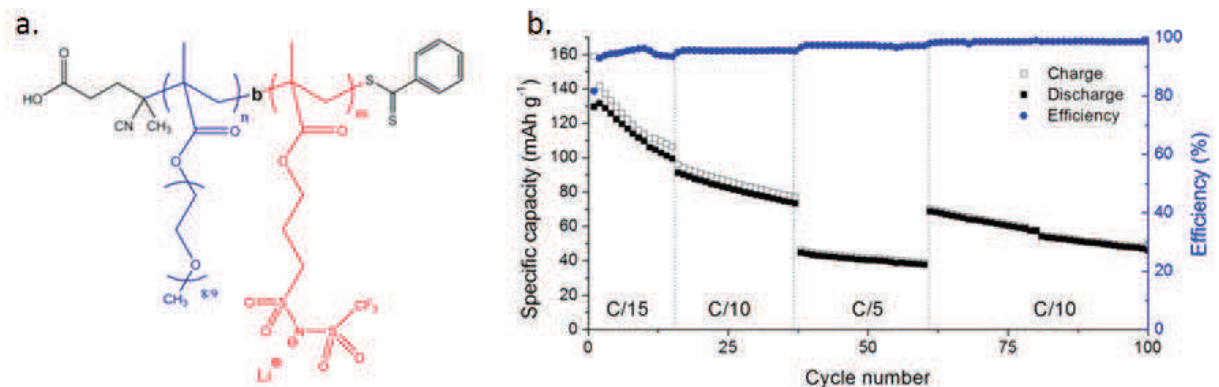


Figure 27 : (a) Structure chimique du PMAPEG-co-PMATFSI et (b) performances en cyclage d'une batterie Li/PMAPEG-co-PMATFSI/LiFePO₄, ref^[88].

Le second inconvénient de cette stratégie d'amorphisation complète de l'électrolyte est la tenue mécanique qui en résulte. Ces matériaux sont des fluides viscoélastiques qui ne peuvent assurer leur rôle de séparateur physique entre les deux électrodes.

Pour rétablir de bonnes performances mécaniques le groupe de T. E. Long^[178], a récemment synthétisé un copolymère tribloc ou le bloc central est similaire au dibloc d'Armand^[177], et où ce dernier est renforcé mécaniquement par deux blocs latéraux de polystyrène (figure 28.a.). Il obtient ainsi un copolymère à blocs, nanostructuré (Figure 28.b.), sans chute des performances mécaniques (figure 28.c.) ou électriques (figure 28.d.) dans la gamme de température étudiée.

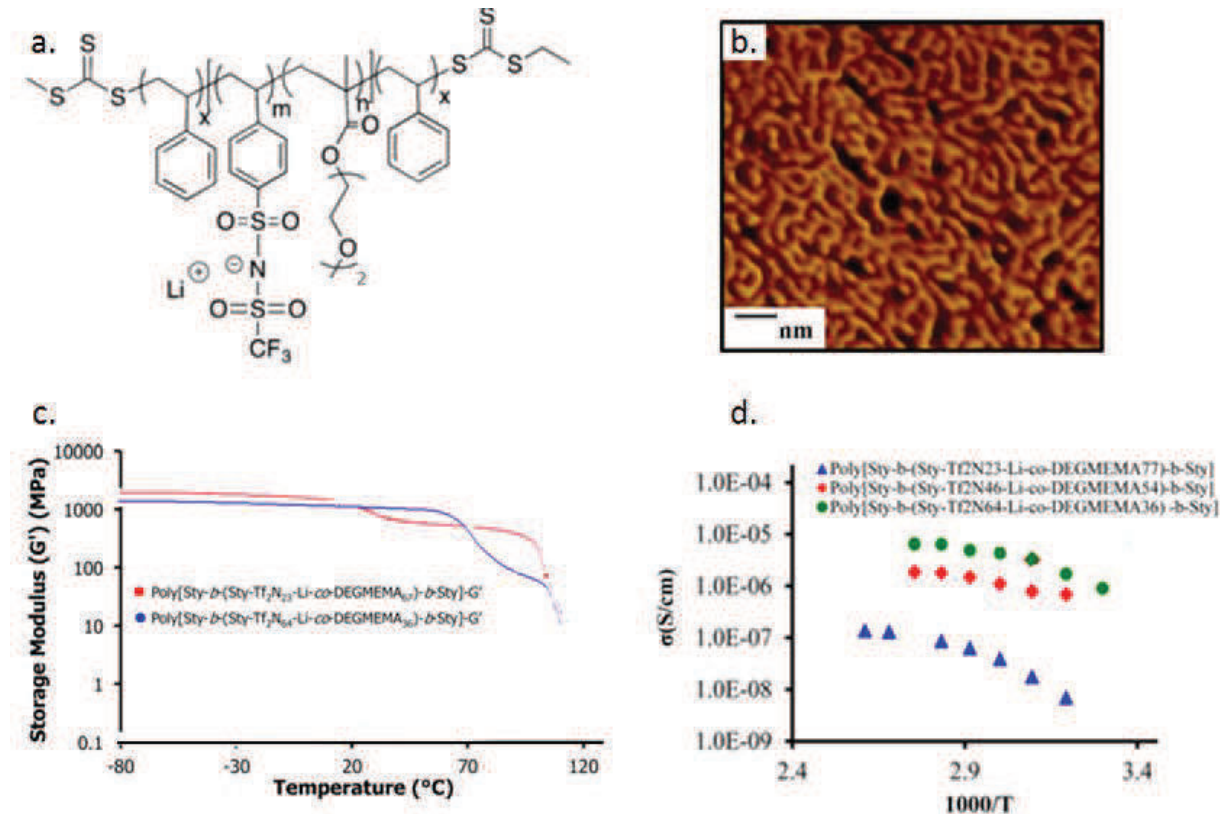


Figure 28 : Illustration des propriétés des copolymères PS-PSTFSI-PMAPEG-PS avec (a) la structure chimique, (b) la structuration des phases par AFM, (c) la tenue mécanique par DMA et (d) la conductivité ionique par spectroscopie d'impédance, ref^[178].

Cependant, l'utilisation d'un squelette méthacrylate risque d'entraîner les problèmes de stabilité électrochimique déjà décrits^[86,87]. De plus, la chaîne PEG greffée de deux motifs est très courte ce qui limitera les performances en termes de conductivité ionique. Enfin, l'utilisation d'environ 60%_{vol} de bloc PS va largement augmenter la tortuosité et donc diminuer fortement la conductivité.

Conclusions et perspectives de travail

Dans ce chapitre bibliographique, nous avons vu les avantages et les inconvénients que représente l'utilisation du lithium métal dans des générateurs électrochimiques secondaires. Nous avons ensuite déterminé quels étaient les propriétés indispensables aux électrolytes utilisés dans ces systèmes, en mettant en avant le lien antagoniste entre conductivité et tenue mécanique. En passant en revue les différentes stratégies mises en œuvre, nous avons pu voir que ce domaine est extrêmement actif et concurrentiel puisqu'une grande partie de la littérature a moins de 5 ans. Enfin, l'une des stratégies permettant le meilleur compromis entre conductivité et tenue mécanique est l'utilisation de copolymères à blocs.

Le but principal de ces matériaux est la résistance à la croissance dendritique, qui est l'un des obstacles majeurs au développement en masse de la technologie LMP. Nous avons vu qu'il existe plusieurs moyens pour lutter contre les dendrites de lithium, dont l'augmentation de la résistance mécanique^[28] de l'électrolyte et l'élimination des gradients de concentration^[153] en son sein. Dans la suite de ces travaux nous nous sommes intéressés à ces deux moyens de prévenir la croissance dendritique.

Nous avons vu que les copolymères PS-POE linéaire-PS donnaient de très bons résultats^[152]. Néanmoins, l'utilisation d'un POE linéaire entraîne des températures de fonctionnement importantes qui dégradent d'autant la tenue mécanique apportée par les blocs PS. Nous avons donc cherché à conserver ce POE linéaire donnant de meilleures conductivités en cassant sa cristallinité, afin d'obtenir de bonnes performances jusqu'à basse température.

Dans une seconde partie, nous nous sommes intéressés aux électrolytes conducteurs cationiques. Dans un premier temps, nous avons modifié le bloc B en synthétisant deux nouveaux anions, plus fortement délocalisés dans le but d'augmenter la conductivité de ces matériaux qui est relativement faible. Dans un deuxième temps, nous avons cassé la cristallinité POE linéaire pour garantir des performances accrues à basse température, sans sacrifier la stabilité électrochimique de ces électrolytes^[87,86].

Références bibliographiques du chapitre 1

- [1] G. Planté, The Storage of Electrical Energy, *Storage Electr. Energy*. (1859).
- [2] Ruetschi Paul, Review on lead-acid battery science and technology, *J. Power Sources*. 2 (1977).
- [3] J. Garche, On the historical development of the lead/acid, especially in Europe, *J. Power Sources*. 31 (1990) 401–406.
- [4] Y. Morioka, S. Narukawa, T. Itou, State-of-the-art of alkaline rechargeable batteries, *J. Power Sources*. 100 (2001) 107–116.
- [5] T. Sakai, I. Uehara, H. Ishikawa, R&D on metal hydride materials and Ni–MH batteries in Japan, *J. Alloys Compd.* 293–295 (1999) 762–769.
- [6] H. Yoshinaga, M. Wada, T. Sakai, H. Miyamura, N. Kuriyama, I. Uehara, Metal hydride electrodes with lamellar-type network structure, *J. Alloys Compd.* 253–254 (1997) 665–667.
- [7] B. Scrosati, J. Garche, Lithium batteries: Status, prospects and future, *J. Power Sources*. 195 (2010) 2419–2430.
- [8] Y. Nishi, Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future, *J. Power Sources*. 100 (2001) 101–106.
- [9] Financial Review | afr.com, (n.d.). <http://www.afr.com/business/battery-technologies-jostle-for-share-of-largescale-storage-market> (accessed January 23, 2017).
- [10] J.-M. Tarascon, A.S. Gozdz, C. Schmutz, F. Shokoohi, P.C. Warren, Performance of Bellcore’s plastic rechargeable Li-ion batteries, *Solid State Ionics*. 86–88 (1996) 49–54.
- [11] J. Tarascon, Rechargeable Lithium Intercalation Battery with Hybrid Polymeric Electrolyte, 1994.
- [12] J.M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*. 414 (2001) 359–367.
- [13] J.J. Hajek, Brevet Français, 1949.
- [14] D. Herbert, J. Ulam, Brevet Français, 1957.
- [15] N. Watanabe, M. Fukuba, US Patent 3536532A, *US Pat. 3536532A*. (1970).
- [16] M.S. Whittingham, US4009052, *US Pat. US4009052*. (1977).
- [17] J.N. Carides, D.W. Murphy, Equilibrium Properties of Lithium/Niobium Selenide, Nonaqueous Secondary Cells, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 1309.
- [18] J.J. Auborn, Y.L. Barberio, K.J. Hanson, D.M. Schleich, M.J. Martin, Amorphous Molybdenum Sulfide Electrodes for Nonaqueous Electrochemical Cells, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 580.
- [19] D.W. Murphy, P.A. Christian, Solid State Electrodes for High Energy Batteries, *Science (80-)*. 205 (1979) 651–656.
- [20] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, Li_xCoO₂ A New Cathode Materials For batteries of High Energy Density, *Mat. Res. Bull.* 15 (1980) 783–789.
- [21] M.M. Thackeray, W.I.F. David, P.G. Bruce, J.B. Goodenough, Lithium insertion into Manganese spinels, *Mat. Res. Bull.* 18 (1983) 461–472.
- [22] R.D. Rauh, S.B. Brummer, The effect of additives on lithium cycling in propylene carbonate, *Electrochim. Acta*. 22 (1977) 75–83.
- [23] R. Selim, P. Bro, Some Observations on Rechargeable Lithium Electrodes in a Propylene Carbonate Electrolyte, *J. Electrochem. Soc.* 121 (1974) 1457.
- [24] I. Yoshimatsu, T. Hirai, J. Yamaki, Lithium Electrode Morphology during Cycling in Lithium Cells, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 2422–2427.
- [25] V.R. Koch, J.H. Young, The Stability of the Secondary Lithium Electrode in Tetrahydrofuran-Based Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 125 (1979) 1371–1377.
- [26] M. Rosso, C. Brissot, A. Teyssot, M. Dollé, L. Sannier, J.M. Tarascon, R. Bouchet, S. Lascaud, Dendrite short-circuit and fuse effect on Li/polymer/Li cells, *Electrochim. Acta*. (2006).
- [27] F. Croce, G.B. Appetecchi, L. Persi, B. Scrosati, Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries, *Nature*. 394 (1998) 456–458.
- [28] C. Monroe, J. Newman, The Impact of Elastic Deformation on Deposition Kinetics at Lithium/Polymer Interfaces, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A396.
- [29] A. Herold, Insertion compounds of graphite with bromine and the alkali metals, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1955) 999–1012.
- [30] D. Guerard, A. Herold, Intercalation of lithium into graphite and other carbons, *Carbon N. Y.* 13 (1975) 337–345.
- [31] S. Basu, Ambient Temperature Rechargeable Battery, *US Pat. 4423125*. (1983) 1–4.
- [32] M. Mohri, N. Yanagisawa, Y. Tajima, H. Tanaka, T. Mitate, S. Nakajima, M. Yoshida, Y. Yoshimoto, T. Suzuki, H. Wada, Rechargeable lithium battery based on pyrolytic carbon as a negative electrode, *J. Power Sources*. 26 (1989) 545–551.
- [33] W.A. Van Schalkwijk, B. Scrosati, Advances in lithium-ion batteries, 2002.
- [34] K. Xu, Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4303–4418.
- [35] Lemonde.fr, le fiasco du galaxy note 7 du aux batteries defectueuses selon samsung, (2017). http://www.lemonde.fr/economie/article/2017/01/23/le-fiasco-du-galaxy-note-7-du-aux-batteries-defectueuses-selon-samsung_5067176_3234.html.

- [36] P. V. Wright, Electrical conductivity in ionic complexes of poly(ethylene oxide), *Br. Polym. J.* 7 (1975) 319–327.
- [37] D.E. Fenton, J.M. Parker, P. V. Wright, Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide), *Polymer (Guildf)*. 14 (1973) 589–589.
- [38] M. Armand, Matière active positive pour générateur électrochimique à électrolyte non aqueux, *Brev. Français 2326047*. (1977).
- [39] P. Johansson, First principles modelling of amorphous polymer electrolytes: Li⁺-PEO, Li⁺-PEI, and Li⁺-PES complexes, *Polymer (Guildf)*. 42 (2001) 4367–4373.
- [40] D. Devaux, R. Bouchet, D. Glé, R. Denoyel, Mechanism of ion transport in PEO/LiTFSI complexes: Effect of temperature, molecular weight and end groups, *Solid State Ionics*. 227 (2012) 119–127.
- [41] L. Long, S. Wang, M. Xiao, Y. Meng, Polymer electrolytes for lithium polymer batteries, *J. Mater. Chem. A*. 4 (2016) 10038–10069.
- [42] M.B. Armand, Polymer electrolytes, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 16 (1986) 245–61.
- [43] I. Rey, J.C.C. Lassègues, J. Grondin, L. Servant, Infrared and Raman study of the PEO-LiTFSI polymer electrolyte, *Electrochim. Acta*. 43 (1998) 1505–1510.
- [44] O. Borodin, G.D. Smith, Mechanism of Ion Transport in Amorphous Poly(ethylene oxide)/LiTFSI from Molecular Dynamics Simulations, *Macromolecules*. 39 (2006) 1620–1629.
- [45] D. Bresser, S. Passerini, B. Scrosati, Recent progress and remaining challenges in sulfur-based lithium secondary batteries—a review., *Chem. Commun. (Camb)*. 49 (2013) 10545–62.
- [46] X.-B. Cheng, R. Zhang, C.-Z. Zhao, F. Wei, J.-G. Zhang, Q. Zhang, A Review of Solid Electrolyte Interphases on Lithium Metal Anode, *Adv. Sci.* 3 (2016) 1500213.
- [47] M.L. Dollé, L. Sannier, B. Beaudoin, M. Trentin, J.-M. Tarascon, Live Scanning Electron Microscope Observations of Dendritic Growth in Lithium/Polymer Cells, *Electrochem. Solid-State Lett.* 5 (2002) A286–A289.
- [48] A.K. Łasińska, M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, Z. Florjańczyk, A. Tomaszewska, E. Zygadlo-Monikowska, Z. Żukowska, U. Lafont, Study of ageing effects in polymer-in-salt electrolytes based on poly(acrylonitrile-co-butyl acrylate) and lithium salts, *Electrochim. Acta*. 169 (2015) 61–72.
- [49] A.M. Stephan, Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries, *Eur. Polym. J.* 42 (2006) 21–42.
- [50] A. Manuel Stephan, K.S. Nahm, Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries, *Polymer (Guildf)*. 47 (2006) 5952–5964.
- [51] E. Quartarone, P. Mustarelli, Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: recent advances and perspectives, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 2525–2540.
- [52] W.H. Meyer, Polymer electrolytes for lithium-ion batteries., *Adv. Mater.* 10 (1998) 439–448.
- [53] M. Armand, M. Gauthier, D. Muller, Nouveau matériau a conduction ionique constitué par un sel en solution dans un électrolyte liquide FR2606217 (A1), 1988.
- [54] Johansson Patrik, Gejji Shridhar P., Tegenfeldta JoËrgen, Lindgren Jan, The imide ion: potential energy surface and geometries, *Electrochim. Acta*. 43 (1998) 1375–1379.
- [55] L. Dominey, V. Koch, T. Blakley, Thermally stable lithium salts for polymer electrolytes, *Electrochim. Acta*. 37 (1992) 1551–1554.
- [56] L.J. Krause, W. Lamanna, J. Summerfield, M. Engle, G. Korba, R. Loch, R. Atanasoski, Corrosion of aluminum at high voltages in non-aqueous electrolytes containing perfluoroalkylsulfonfyl imides; new lithium salts for lithium-ion cells, *J. Power Sources*. 68 (1997) 320–325.
- [57] H. Zhang, C. Liu, L. Zheng, F. Xu, W. Feng, H. Li, X. Huang, M. Armand, J. Nie, Z. Zhou, Lithium bis(fluorosulfonyl)imide/poly(ethylene oxide) polymer electrolyte, *Electrochim. Acta*. 133 (2014) 529–538.
- [58] G.B. Appetecchi, D. Zane, B. Scrosati, PEO-Based Electrolyte Membranes Based on LiBC[_{sub}4][_{sub}8] Salt, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1369.
- [59] A. Vallée, S. Besner, J. Prud 'homme, Comparative study of poly(ethylene oxide) electrolytes made with LiN(CF₃SO₂)₂, LiCF₃SO₃ and LiClO₄: thermal properties and conductivity behaviour, *Electrochim. Acta*. 37 (1992) 1579–1583.
- [60] S. Das, A. Ghosh, Ionic conductivity and dielectric permittivity of PEO-LiClO₄ solid polymer electrolyte plasticized with propylene carbonate, *AIP Adv. J. Appl. Phys.* 5 (2015) 27125–2346.
- [61] L.-Z. Fan, X.-L. Wang, F. Long, X. Wang, Enhanced ionic conductivities in composite polymer electrolytes by using succinonitrile as a plasticizer, *Solid State Ionics*. 179 (2008) 1772–1775.
- [62] Y. Ito, K. Kanehori, K. Miyauchi, T. Kudo, Ionic conductivity of electrolytes formed from PEO-LiCF₃SO₃ complex with low molecular weight poly(ethylene glycol), *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 1845–1849.
- [63] E. Quartarone, C. Tomasi, P. Mustarelli, G.B. Appetecchi, F. Croce, Long-term structural stability of PMMA-based gel polymer electrolytes, *Electrochim. Acta*. 43 (1998) 1435–1439.
- [64] G.B. Appetecchi, F. Croce, B. Scrosati, Kinetics and stability if the lithium electrode in poly(methylmethacrylate)-based gel electrolytes, *Electrochim. Acta*. 40 (1995) 991–997.
- [65] G.B. Appetecchi, B. Scrosati, A lithium ion polymer battery, *Electrochim. Acta*. 43 (1998) 1105–1107.
- [66] J.Y. Song, Y.Y. Wang, C.C. Wan, Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*. 77 (1999) 183–197.
- [67] H.R. Allcock, Recent developments in polyphosphazene materials science, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 10 (2006) 231–240.
- [68] H.R. Allcock, D.L. Olmeijer, S.J.M. O'Connor, Cation Complexation and Conductivity in Crown Ether Bearing Polyphosphazenes, *Macromolecules*. 31 (1998) 753–759.

- [69] H.R. Allcock, M.E. Napierala, D.L. Olmeijer, C.G. Cameron, S.E. Kuharcik, C.S. Reed, S.J.M. O'Connor, New macromolecules for solid polymeric electrolytes, *Electrochim. Acta.* 43 (1998) 1145–1150.
- [70] H.R. Allcock, M.E. Napierala, C.G. Cameron, S.J.M. O'Connor, Synthesis and Characterization of Ionically Conducting Alkoxy Ether/Alkoxy Mixed-Substituent Poly(organophosphazenes) and Their Use as Solid Solvents for Ionic Conduction, *Macromolecules.* 29 (1996) 1951–1956.
- [71] H.R. Allcock, S.J.M. O'Connor, D.L. Olmeijer, M.E. Napierala, C.G. Cameron, Polyphosphazenes Bearing Branched and Linear Oligoethyleneoxy Side Groups as Solid Solvents for Ionic Conduction, *Macromolecules.* 29 (1996) 7544–7552.
- [72] H.R. Allcock, S.E. Kuharcik, C.S. Reed, M.E. Napierala, Synthesis of Polyphosphazenes with Ethyleneoxy-Containing Side Groups: New Solid Electrolyte Materials, *Macromolecules.* 29 (1996) 3384–3389.
- [73] M. Watanabe, S. Nagano, K. Sanui, N. Ogata, Structure-conductivity relationship in polymer electrolytes formed by network polymers from poly[dimethylsiloxane-g-poly(ethylene oxide)] and lithium perchlorate, *J. Power Sources.* 20 (1987) 327–332.
- [74] G.-B. Zhou, I.M. Khan, J. Smid, Solvent-Free Cation-Conducting Polysiloxane Electrolytes with Pendant Oligo(oxyethylene) and Sulfonate Groups, *Macromolecules.* 26 (1993) 2202–2208.
- [75] E. Morales, J.L. Acosta, Synthesis and characterisation of poly(methylalkoxysiloxane) solid polymer electrolytes incorporating different lithium salts, *Electrochim. Acta.* 45 (1999) 1049–1056. www.elsevier.nl/locate/electacta (accessed July 12, 2016).
- [76] I.M. Khan, Y. Yuan, D. Fish, E. Wu, J. Smid, Comblike Polysiloxanes with Oligo(oxyethylene) Side Chains. Synthesis and Properties, *Macromolecules.* 2125 (1988) 2684–2689.
- [77] N. Kobayashi, M. Uchlyama, E. Tsuchida, Poly[lithium methacrylate-co-oligo(oxyethylene)methacrylate] as a solid electrolyte with high ionic conductivity, *Solid State Ionics.* 17 (1985) 307–311.
- [78] N. Kobayashi, T. Hamada, H. Ohno, E. Tsuchida, Poly[oligo(oxyethylene) methacrylate-co-sodium methacrylate] as a polymeric solid electrolyte with sodium ionic conduction, *Polym. J.* 18 (1986) 661–666.
- [79] P.E. Trapa, Y. Won, S.C. Mui, E.A. Olivetti, B. Huang, D.R. Sadoway, A.M. Mayes, S. Dallek, Rubbery Graft Copolymer Electrolytes for Solid-State, Thin-Film Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A1–A5.
- [80] D.R. Sadoway, Block and graft copolymer electrolytes for high-performance, solid-state, lithium batteries, *J. Power Sources.* 129 (2004) 1–3.
- [81] A.-V.G. Ruzette, P.P. Soo, D.R. Sadoway, A.M. Mayes, Melt-Formable Block Copolymer Electrolytes for Lithium Rechargeable Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A537.
- [82] D.R. Sadoway, B. Huang, P.E. Trapa, P.P. Soo, P. Bannerjee, A.M. Mayes, Self-doped block copolymer electrolytes for solid-state, rechargeable lithium batteries, *J. Power Sources.* 97–98 (2001) 621–623.
- [83] K. Inoue, Y. Nishikawa, T. Tanigaki, Ionic Conductivity of Polymer Complexes Formed by Polystyrene Derivatives with a Pendant Oligo(oxyethylene)cyclotriphosphazene and LiClO₄, *Macromolecules.* 24 (1991) 3464–3465.
- [84] K. Inoue, Y. Nishikawa, T. Tanigaki, Ionic conductivities in polystyrene carrying a pendant oligo(oxyethylene) cyclotriphosphazene-alkali thiocyanate complexes, *Solid State Ionics.* 58 (1992) 217–220.
- [85] O. Buriez, Y.B. Han, J. Hou, J.B. Kerr, J. Qiao, S.E. Sloop, M. Tian, S. Wang, Performance limitations of polymer electrolytes based on ethylene oxide polymers, *J. Power Sources.* 89 (2000) 149–155.
- [86] F. Alloin, J.-Y. Sanchez, M. Armand, Triblock copolymers and networks incorporating oligo (oxyethylene) chains, *Solid State Ionics.* 60 (1993) 3–9.
- [87] D. Devaux, D. Gle, T.N.T. Phan, D. Gimes, E. Giroud, M. Deschamps, R. Denoyel, R. Bouchet, Optimization of Block Copolymer Electrolytes for Lithium Metal Batteries, *Chem. Mater.* 27 (2015) 4682–4692.
- [88] L. Porcarelli, A.S. Shaplov, M. Salsamendi, J.R. Nair, Y.S. Vygodskii, D. Mecerreyes, C. Gerbaldi, A.N. Nesmeyanov, Single-Ion Block Copoly(ionic liquid)s as Electrolytes for All-Solid State Lithium Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 10350–10359.
- [89] R. Xue, C.A. Angell, High ionic conductivity in PEO-PPO block polymer + salt solutions, *Solid State Ionics.* 25 (1987) 223–230.
- [90] F. Alloin, J.-Y. Sanchez, New solvating polyether networks, *Electrochim. Acta.* 40 (1995) 2269–2276.
- [91] K.P. Barteau, M. Wolffs, N.A. Lynd, G.H. Fredrickson, E.J. Kramer, C.J. Hawker, Allyl glycidyl ether-based polymer electrolytes for room temperature lithium batteries, *Macromolecules.* 46 (2013) 8988–8994.
- [92] E. Linden, J.R. Owen, Conductivity measurements on amorphous PEO copolymers, *Solid State Ionics.* 28–30 (1988) 994–1000.
- [93] F. Alloin, M. Armand, J.-Y. Sanchez, Copolymères réticulables obtenus par polycondensation et matériau à conduction ionique les contenant, *Brev. Français 0585162A1.* (1993).
- [94] S. Ketabi, K. Lian, The effects of SiO₂ and TiO₂ nanofillers on structural and electrochemical properties of poly(ethylene oxide)–EMIHSO₄ electrolytes, *Electrochim. Acta.* 154 (2015) 404–412.
- [95] Y. Molm  ret, www.sepcell.com, (n.d.). www.sepcell.com.
- [96] J.Y. Cavaille, A. Dufresne, M. Paillet, A.S. My Ahmed Said, F. Alloin, J.Y. Sanchez, Reinforced ionic conducting materials, use thereof in electrodes and electrolytes, *Brev. Français PCT/FR03/01908.* (2003).
- [97] H.-M. Kao, S.-W. Chao, P.-C. Chang, Multinuclear Solid-State NMR, Self-Diffusion Coefficients, Differential Scanning Calorimetry, and Ionic Conductivity of Solid Organic-Inorganic Hybrid Electrolytes Based on PPG-PEG-PPG Diamine, Siloxane, and Lithium Perchlorate, *Macromolecules.* 39 (2006) 1029–1040.
- [98] J. Shim, D.-G. Kim, J.H. Lee, J.H. Baik, J.-C. Lee, Synthesis and properties of organic/inorganic hybrid branched-graft copolymers and their application to solid-state electrolytes for high-temperature lithium-ion batteries, *Polym. Chem.* 5 (2014) 3432.

- [99] F. Alloin, J.Y. Sanchez, M. Armand, Electrochemical-Behavior of Lithium Electrolytes Based on New Polyether Networks, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 1915–1920.
- [100] X. Ollivrin, N. Farin, F. Alloin, J.-F. Le Nest, J.-Y. Sanchez, Physical properties of amorphous polyether networks, *Electrochim. Acta.* 43 (1998) 1257–1262.
- [101] R. Khurana, J.L. Schaefer, L.A. Archer, G.W. Coates, Suppression of lithium dendrite growth using cross-linked polyethylene/poly(ethylene oxide) electrolytes: A new approach for practical lithium-metal polymer batteries, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 7395–7402.
- [102] Y. Kang, J. Lee, D.H. Suh, C. Lee, A new polysiloxane based cross-linker for solid polymer electrolyte, *J. Power Sources.* 146 (2005) 391–396.
- [103] P. Jannasch, W. Loyens, Characteristics of gel electrolytes formed by self-aggregating comb-shaped polyethers with end-functionalised side chains, *Solid State Ionics.* 166 (2004) 417–424.
- [104] D.M. Tigelaar, M. Ann, B. Meador, J.D. Kinder, W.R. Bennett, New APTES Cross-Linked Polymers from Poly(ethylene oxide)s and Cyanuric Chloride for Lithium Batteries, *Macromolecules.* 39 (2006) 120–127.
- [105] V. Gaudefroy, D. Guy, B. Lestriez, R. Bouchet, D. Guyomard, Study and tailoring of composite and nanocomposite materials for lithium battery electrode application, *MRS Proc.* 856 (2004) BB12.4.
- [106] L. Leibler, Theory of microphase separation in block copolymers, *Macromolecules.* 13 (1980) 1602–1617.
- [107] M.W. Matsen, Equilibrium behavior of asymmetric ABA triblock copolymer melts, *J. Chem. Phys.* 1131 (2000) 5539–5544.
- [108] M.W. Matsen, R.B. Thompson, Equilibrium behavior of symmetric ABA triblock copolymer melts, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 7139–7146.
- [109] V. Abetz, T. Goldacker, Formation of superlattices via blending of block copolymers, *Macromol. Rapid Commun.* 21 (2000) 16–34.
- [110] R. Bouchet, T.N.T. Phan, E. Beaudoin, D. Devaux, P. Davidson, D. Bertin, R. Denoyel, Charge transport in nanostructured PS-PEO-PS triblock copolymer electrolytes, *Macromolecules.* 47 (2014) 2659–2665.
- [111] I.W. Hamley, V. Castelletto, Small-angle scattering of block copolymers in the melt, solution and crystal states, 2004.
- [112] S.B. Darling, Directing the self-assembly of block copolymers, *Prog. Polym. Sci.* 32 (2007) 1152–1204.
- [113] D. Devaux, K.J. Harry, D.Y. Parkinson, R. Yuan, D.T. Hallinan, A.A. MacDowell, N.P. Balsara, Failure Mode of Lithium Metal Batteries with a Block Copolymer Electrolyte Analyzed by X-Ray Microtomography, *J. Electrochem. Soc.* (2015).
- [114] M. Barrande, R. Bouchet, R. Denoyel, Tortuosity of Porous Particles, *Anal. Chem.* 79 (2007) 9115–9121.
- [115] H.L. Weissberg, Effective Diffusion Coefficient in Porous Media Effective Diffusion Coefficient in Porous Media, *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 2636–2639.
- [116] W.-S. Young, T.H. Epps, Ionic Conductivities of Block Copolymer Electrolytes with Various Conducting Pathways: Sample Preparation and Processing Considerations, *Macromolecules.* 45 (2012) 4689–4697.
- [117] K.W. Gotrik, A.F. Hannon, J.G. Son, B. Keller, A. Alexander-Katz, C.A. Ross, Morphology Control in Block Copolymer Films Using Mixed Solvent Vapors, *ACS Nano.* 6 (2012) 8052–8059.
- [118] N.S. Wanakule, A. Panday, S.A. Mullin, E. Gann, A. Hexemer, N.P. Balsara, Ionic Conductivity of Block Copolymer Electrolytes in the Vicinity of Order-Disorder and Order-Order Transitions, *Macromolecules.* 42 (2009) 5642–5651.
- [119] M. Singh, O. Odusanya, G.M. Wilmes, H.B. Eitouni, E.D. Gomez, A.J. Patel, V.L. Chen, J. Park, P. Fragouli, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, D. Cookson, N.P. Balsara, Effect of Molecular Weight on the Mechanical and Electrical Properties of Block Copolymer Electrolytes, *Macromolecules.* 40 (2007) 4578.
- [120] C.G. Arges, Y. Kambe, H.S. Suh, L.E. Ocola, P.F. Nealey, Perpendicularly Aligned, Anion Conducting Nanochannels in Block Copolymer Electrolyte Films, *Chem. Mater.* 28 (2016) 1377–1389.
- [121] C.E. Sing, J.W. Zwanikken, M. Olvera de la Cruz, Electrostatic control of block copolymer morphology, *Nat. Mater.* 13 (2014) 694–698.
- [122] T.H. Epps, R.K. O'Reilly, Block copolymers: controlling nanostructure to generate functional materials – synthesis, characterization, and engineering, *Chem. Sci.* 7 (2016) 1674–1689.
- [123] E. Beaudoin, T.N.T. Phan, M. Robinet, R. Denoyel, P. Davidson, D. Bertin, R. Bouchet, Effect of Interfaces on the Melting of PEO Confined in Triblock PS-b-PEO-b-PS Copolymers, *Langmuir.* 29 (2013) 10874–10880.
- [124] A. Panday, S. Mullin, E.D. Gomez, N. Wanakule, V.L. Chen, A. Hexemer, J. Pople, N.P. Balsara, Effect of molecular weight and salt concentration on conductivity of block copolymer electrolytes, *Macromolecules.* 42 (2009) 4632–4637.
- [125] A.A. Teran, N.P. Balsara, Thermodynamics of block copolymers with and without salt, *J. Phys. Chem. B.* 118 (2014) 4–17.
- [126] E.D. Gomez, A. Panday, E.H. Feng, V. Chen, G.M. Stone, A.M. Minor, C. Kisielowski, K.H. Downing, O. Borodin, G.D. Smith, N.P. Balsara, Effect of ion distribution on conductivity of block copolymer electrolytes, *Nano Lett.* 9 (2009) 1212–1216.
- [127] S.N. Patel, A.E. Javier, G.M. Stone, S.A. Mullin, N.P. Balsara, Simultaneous conduction of electronic charge and lithium ions in block copolymers, *ACS Nano.* (2012).
- [128] M. Chintapalli, X.C. Chen, J.L. Thelen, A.A. Teran, X. Wang, B.A. Garetz, N.P. Balsara, Effect of grain size on the ionic conductivity of a block copolymer electrolyte, *Macromolecules.* (2014).
- [129] N.P. Balsara, <http://www.seeo.com/>, (2007). <http://www.seeo.com/>.
- [130] SEEO, (n.d.). <http://www.seeo.com/>.
- [131] J.B. Gilbert, M. Luo, C.K. Shelton, M.F. Rubner, R.E. Cohen, T.H. Epps, Determination of Lithium-Ion Distributions in

- Nanostructured Block Polymer Electrolyte Thin Films by X-ray Photoelectron Spectroscopy Depth Profiling, *ACS Nano*. 9 (2015) 512–520.
- [132] G. Jo, H. Ahn, M.J. Park, Simple Route for Tuning the Morphology and Conductivity of Polymer Electrolytes: One End Functional Group is Enough, *ACS Macro Lett.* 2 (2013) 990–995.
- [133] E.A. Olivetti, K.C. Avery, I. Taniguchi, D.R. Sadoway, A.M. Mayes, Electrochemical Characterization of Vanadium Oxide Nanostructured Electrode, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) A488.
- [134] E.A. Olivetti, J.H. Kim, D.R. Sadoway, A. Asatekin, A.M. Mayes, Sol-Gel Synthesis of Vanadium Oxide within a Block Copolymer Matrix, *Chem. Mater.* 18 (2006) 2828–2833.
- [135] P.E. Trapa, B. Huang, Y.-Y. Won, D.R. Sadoway, A.M. Mayes, Block Copolymer Electrolytes Synthesized by Atom Transfer Radical Polymerization for Solid-State, Thin-Film Lithium Batteries, *Electrochim. Solid-State Lett.* 5 (2002) A85–A88.
- [136] F. Yuan, H.-Z. Chen, H.-Y. Yang, H.-Y. Li, M. Wang, PAN–PEO solid polymer electrolytes with high ionic conductivity, *Mater. Chem. Phys.* 89 (2005) 390–394.
- [137] J.A. Seo, J.K. Koh, K.B. Lee, S.W. Kang, J.H. Kim, Poly(oxyethylene methacrylate)–poly(4-vinyl pyridine) comb-like polymer electrolytes for solid-state dye-sensitized solar cells, *J. Solid State Electrochem.* 16 (2012) 513–520.
- [138] G. Zardalidis, E.F. Ioannou, K.D. Gatsouli, S. Pispas, E.I. Kamitsos, G. Floudas, Ionic Conductivity and Self-Assembly in Poly(isoprene-*b*-ethylene oxide) Electrolytes Doped with LiTf and EMITf, *Macromolecules.* 48 (2015) 1473–1482.
- [139] L.A. Guilherme, R.S. Borges, E. Mara, S. Moraes, G. Goulart Silva, M.A. Pimenta, A. Marletta, R.A. Silva, Ionic conductivity in polyethylene-*b*-poly(ethylene oxide)/lithium perchlorate solid polymer electrolytes, *Electrochim. Acta.* 53 (2007) 1503–1511.
- [140] J. Ji, B. Li, W.-H. Zhong, Effects of a Block Copolymer as Multifunctional Fillers on Ionic Conductivity, Mechanical Properties, and Dimensional Stability of Solid Polymer Electrolytes, *J. Phys. Chem. B.* 114 (2010) 13637–13643.
- [141] G. Jo, H. Jeon, M.J. Park, Synthesis of Polymer Electrolytes Based on Poly(ethylene oxide) and an Anion-Stabilizing Hard Polymer for Enhancing Conductivity and Cation Transport, *ACS Macro Lett.* 4 (2015) 225–230.
- [142] R. Yuan, A.A. Teran, I. Gurevitch, S.A. Mullin, N.S. Wanakule, N.P. Balsara, Ionic Conductivity of Low Molecular Weight Block Copolymer Electrolytes, *Macromolecules.* 46 (2013) 914.
- [143] P. Lobitz, H. Fullbier, A. Reiche, J.C. Illner, H. Reuter, S. Horing, Ionic conductivity in poly(ethylene oxide) - poly(alkylmethacrylate)-block copolymer mixtures with LiI, *Solid State Ionics.* 58 (1992).
- [144] F. Alloin, J.Y. Sanchez, M.B. Armand, Conductivity measurements of LiTFSI triblock copolymers with a central PEO sequence, *Electrochim. Acta.* 37 (1992) 1729–1731.
- [145] J. Saunier, F. Alloin, J.Y. Sanchez, Electrochemical and spectroscopic studies of polymethacrylonitrile based electrolytes, *Electrochim. Acta.* 45 (2000) 1255–1263.
- [146] P. Jannasch, Ionic Conductivity in Physical Networks of Polyethylene-Polyether-Polyethylene Triblock Copolymers, *Chem. Mater.* 14 (2002) 2718–2724.
- [147] L.L. Ionescu-Vasii, B. Garcia, M. Armand, Conductivities of electrolytes based on PEI-*b*-PEO-*b*-PEI triblock copolymers with lithium and copper TFSI salts, *Solid State Ionics.* 177 (2006) 885–892.
- [148] L.L. Ionescu-vasii, Y. Abu-Lebdeh, M. Armand, Synthesis and characterization of new block copolymer electrolytes with solvating affinities for different cations, *Solid State Ionics.* 176 (2005) 2769–2775.
- [149] K. Jankova, P. Jannasch, S. Hvilsted, Ion conducting solid polymer electrolytes based on polypentafluorostyrene-*b*-polyether-*b*-polypentafluorostyrene prepared by atom transfer radical polymerization, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 2902–2908.
- [150] N.S. Schauer, K.J. Harry, D.Y. Parkinson, H. Watanabe, N.P. Balsara, Lithium Dendrite Growth in Glassy and Rubbery Nanostructured Block Copolymer Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) 398–405.
- [151] T. Niitani, M. Shimada, K. Kawamura, K. Kanamura, Characteristics of new-type solid polymer electrolyte controlling nano-structure, *J. Power Sources.* 146 (2005) 386–390.
- [152] D. Devaux, D. Gle, T.N.T. Phan, D. Gignes, E. Giroud, M. Deschamps, R. Denoyel, R. Bouchet, Optimization of Block Copolymer Electrolytes for Lithium Metal Batteries, *Chem. Mater.* 27 (2015) 4682–4692.
- [153] J.N. Chazalviel, Electrochemical aspects of the generation of ramified metallic electrodeposits, *Phys. Rev. A.* 42 (1990) 7355–7367.
- [154] D.J. Bannister, G.R. Davies, I.M. Ward, J.E. McIntyre, Ionic conductivities for poly(ethylene oxide) complexes with lithium salts of monobasic and dibasic acids and blends of poly(ethylene oxide) with lithium salts of anionic polymers, *Polymer (Guildf).* 25 (1984) 1291–1296.
- [155] M. Watanabe, Y. Suzuki, A. Nishimoto, Single ion conduction in polyether electrolytes alloyed with lithium salt of a perfluorinated polyimide, *Electrochim. Acta.* 45 (2000) 1187–1192.
- [156] M. Watanabe, H. Tokuda, S. Muto, Anionic effect on ion transport properties in network polyether electrolytes, *Electrochim. Acta.* 46 (2001) 1487–1491.
- [157] H. Markusson, H. Tokuda, M. Watanabe, P. Johansson, P. Jacobsson, IR spectroscopy and quantum mechanical calculations of lithium ion transport conditions in a single ion conducting polymer electrolyte, *Polymer (Guildf).* 45 (2004) 9057–9065.
- [158] R. Meziane, J.-P.P. Bonnet, M. Courty, K. Djellab, M. Armand, Single-ion polymer electrolytes based on a delocalized polyanion for lithium batteries, *Electrochim. Acta.* 57 (2011) 14–19.
- [159] Q. Ma, H. Zhang, C. Zhou, L. Zheng, P. Cheng, J. Nie, W. Feng, Y.S. Hu, H. Li, X. Huang, L. Chen, M. Armand, Z. Zhou, Single lithium-ion conducting polymer electrolytes based on a super-delocalized polyanion, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 55 (2016) 2521–2525.

- [160] T. Itoh, M. Yoshikawa, T. Uno, M. Kubo, Solid polymer electrolytes based on poly (lithium carboxylate) salts, *Ionics (Kiel)*. 15 (2009) 27–33.
- [161] T. Itoh, Y. Mitsuda, T. Ebina, T. Uno, M. Kubo, Solid polymer electrolytes composed of polyanionic lithium salts and polyethers, *J. Power Sources*. 189 (2009) 531–535.
- [162] M. Heishi, H. Niwa, T. Uno, M. Kubo, T. Itoh, Polymer electrolytes based on polyanionic lithium salts, *Electrochim. Acta*. 114 (2013) 54–59.
- [163] Y. Tominaga, H. Ohno, Lithium ion conduction in linear- and network-type polymers of PEO/sulfonamide salt hybrid, *Electrochim. Acta*. 45 (2000) 3081–3086.
- [164] Y. Tominaga, H. Ohno, High ionic conductivity of PEO / sulfonamide salt hybrids, *Solid State Ionics*. 124 (1999) 323–329. www.elsevier.com (accessed October 27, 2016).
- [165] K. Ito, Y. Tominaga, H. Ohno, Polyether/salt hybrid (IV). Effect of benzenesulfonate group(s) and PEO molecular weight on the bulk ionic conductivity, *Electrochim. Acta*. 42 (1997) 1561–1570.
- [166] Y. Nakai, K. Ito, H. Ohno, Ion conduction in molten salts prepared by terminal-charged PEO derivatives, *Solid State Ionics*. 113115 (1998) 199–204.
- [167] K. Ito, N. Nishina, H. Ohno, High lithium ionic conductivity of poly(ethylene oxide)s having sulfonate groups on their chain ends, *J. Mater. Chem.* (1997) 1357.
- [168] B.B.B. Hallac, O.E.E. Geiculescu, R.V. V Rajagopal, S.E.E. Creager, D.D.D. Desmarteau, Lithium-conducting ionic melt electrolytes from polyether-functionalized fluorosulfonimide anions, *Electrochim. Acta*. 53 (2008) 5985–5991.
- [169] N. Matsumi, K. Sugai, H. Ohno, Selective Ion Transport in Organoboron Polymer Electrolytes Bearing a Mesitylboron Unit, *Macromolecules*. 35 (2002) 5731–5733.
- [170] X.-G. Sun, C.A. Angell, New single ion conductors (bpolyBOPQ and analogs) for rechargeable lithium batteries, *Solid State Ionics*. 175 (2003) 743–746.
- [171] S. Dou, S. Zhang, R.J. Klein, J. Runt, R.H. Colby, Synthesis and Characterization of Poly(Ethylene Glycol)-Based Single-Ion Conductors, *Chem. Mater.* 18 (2006) 4288.
- [172] R. Bouchet, S. Maria, R. Meziane, A. Aboulaich, L. Lienafa, J. Bonnet, T.N.T. Phan, D. Bertin, D. Gignes, D. Devaux, R. Denoyel, M. Armand, efficient electrolytes for lithium-metal batteries, *Nat. Mater.* 12 (2013) 1–6.
- [173] A.A. Rojas, S. Inceoglu, N.G. Mackay, J.L. Thelen, D. Devaux, G.M. Stone, N.P. Balsara, Effect of Lithium-Ion Concentration on Morphology and Ion Transport in Single-Ion-Conducting Block Copolymer Electrolytes, *Macromolecules*. 48 (2015) 6589–6595.
- [174] H. Vogel, The law of the relation between the viscosity of liquids and the temperature., *Phys. Z.* 22 (1921) 645–646.
- [175] G. Tamman, W. Hesse, GS Fulcher *Phys. Z.*, 22 (1921). , 156, 245., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 156 (1926) 245–257.
- [176] G.S. Fulcher, Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses., *J. Am. Ceram. Soc.* 8(6) (1925) 339–355.
- [177] S. Feng, D. Shi, F. Liu, L. Zheng, J. Nie, Wengfang Fenga, X. Huang, M. Armand, Z. Zhou, Single lithium-ion conducting polymer electrolytes based on poly[(4-styrenesulfonyl)(trifluoromethanesulfonyl)imide] anions, *Electrochim. Acta*. 93 (2013) 254–263.
- [178] C. Jangu, A.M. Savage, Z. Zhang, A.R. Schultz, L.A. Madsen, F.L. Beyer, T.E. Long, Sulfonimide-Containing Triblock Copolymers for Improved Conductivity and Mechanical Performance, *Macromolecules*. 48 (2015) 4520–4528.

Chapitre 2 : Synthèse nouveaux copolymères à blocs

Ce chapitre décrit les synthèses de nouveaux copolymères à blocs (di ou triblocs – AB ou BAB ou A est un bloc POE ou POE modifié, et B est un polystyrène ou polystyrène ionique), qui seront caractérisés dans les chapitres suivants. Il est articulé selon deux parties principales.

La première partie concerne la synthèse de copolymères neutres (ou A est un POE modifié et B est un polystyrène). Elle est réalisée en deux étapes avec, dans un premier temps, la synthèse du bloc POE modifié, puis dans un second temps, la synthèse de copolymère di ou triblocs par polymérisation contrôlée de styrène (NMP).

La seconde partie concerne la synthèse de copolymères ioniques *single-ion*. Trois types de copolymères ioniques ont été synthétisés, soit par la polymérisation de styrène sulfonimide de lithium (PSTFSI) en utilisant un POE modifié comme macroamorceur, soit par la polymérisation de nouveaux styrènes ioniques (porteurs d'une fonction perfluorosulfonate de lithium ou d'une fonction perfluorosulfonimide de lithium) en utilisant un POE commercial comme macroamorceur. Pour cette dernière partie, la synthèse des nouveaux monomères ioniques sera discutée au préalable.

Table des matières

I. Synthèse des blocs centraux, POE modifiés	55
I.1. Synthèse du PEO modifié : PEG _x	55
I.2. Synthèse des blocs POE-AGE et POE-PGE	57
I.2.a. Synthèse du bloc POE-AGE.....	57
I.2.b. Synthèse de POE-PGE par l'hydrogénation du motif AGE.....	59
I.3. Synthèse des copolymères à base de POE modifié	60
I.3.a. Méthode de synthèse	60
I.3.b. Stabilité des fonctions allyle lors de la NMP	61
I.3.c. Synthèse des copolymères triblocs neutres SEG _x S	62
I.3.d. Synthèse des diblocs neutres SOE-PGE	63
I.3.e. Synthèse des copolymères à blocs <i>single ion</i>	64
II. Synthèse des monomères ioniques	67
II.1. Etape 1 : Préparation de l'anion	68
II.1.a. Le sulfonate	68
II.1.b. Le sulfonimidure.....	69
II.2. Etape 2 : Greffage de la chaîne perfluorée sur le bromobenzaldéhyde	71
II.3. Etape 3 : transformation de l'aldéhyde en vinyle.....	73
II.3.a. Purification du monomère 1.....	76
II.3.b. Purification du Monomère 2 par la voie « classique ».....	78
II.3.c. Synthèse du Monomère 2 sur une résine de triphénylphosphine	80
II.4. Synthèse des copolymères.....	82
II.5. Récapitulatifs des copolymères synthétisés à base de monomères perfluorés	84
Conclusion.....	85
Références bibliographiques du Chapitre 2.....	86

I. Synthèse des blocs centraux, POE modifiés

Le but de la modification du POE est de diminuer à la fois son taux de cristallinité et sa température de fusion, et donc de former des électrolytes polymères capables de conduire à faibles températures. Dans ce chapitre, le POE a été modifié soit par l'introduction d'une fonction iso-butène par polycondensation, distribuée de façon homogène, tout au long de la chaîne POE (PEG_x) soit par l'introduction d'une fonction allyle glycidyle éther par copolymérisation anionique (POE-AGE).

I.1. Synthèse du PEO modifié : PEG_x

Les blocs PEG_x sont obtenus par polycondensation entre des oligomères de POE, polyéthylène glycol (PEG) et du 3-chloro-2-(chlorométhyle)-1-propène (figure 1). Ils sont notés PEG_x avec x la masse molaire, en kg.mol⁻¹, du PEG condensé.

Cette synthèse a été réalisée avec des PEG de 1,5 kg.mol⁻¹ (PEG_{1,5}) et de 2 kg.mol⁻¹ (PEG₂) conduisant à des polymères ayant des doubles liaisons (isobutène) distribuées de façon contrôlée tout au long de la chaîne (tous les 34 ou 45 motifs OE respectivement).

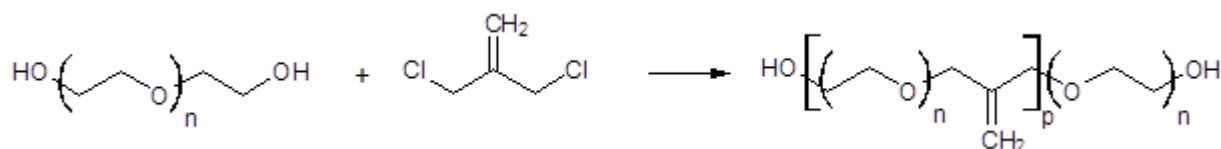


Figure 1 : Schéma réactionnel de la synthèse du polycondensat PEG_x.

Pour la synthèse PEG_x nous avons suivi le protocole de synthèse décrit par Alloin *et al.*^[1-4]. Les PEG_x, avec des fonctions terminales alcools sont dans un premier temps déprotonés à l'aide d'hydroxyde de potassium (une poudre fine de KOH est introduite dans une solution de PEG dans tétrahydrofurane (THF) chauffée à 50°C). Dans un second temps, le 3-chloro-2-(chlorométhyle)-1-propène sous forme d'une solution dans THF (20 mL THF pour 10 g de 1-3-chloro-2-(chlorométhyle)-1-propène) est ajouté dans les bonnes proportions. Ces proportions sont obtenues grâce aux équations de Carothers^[5] (équations 1 et 2) qui permettent de calculer le rapport entre les deux composés difonctionnels afin d'obtenir la masse molaire souhaitée.

$$M_n = M_0 * DP_n + M_{bc} \quad (1)$$

$$DP_n = \frac{1 + r}{1 - r} \quad (2)$$

où M_n est la masse molaire en nombre visée, M_0 la masse molaire moyenne d'un motif, DP_n le degré de polymérisation, M_{bc} la masse molaire des bouts de chaîne et r l'écart à la stœchiométrie. Pour cette étude nous voulons obtenir des blocs A ayant des masses de 35 kg.mol^{-1} afin de pouvoir comparer nos résultats avec le POE_{35} qui a été utilisé dans des études similaires^[6-8].

D'après les équations 1 et 2, un écart à la stœchiométrie de 0,94 permet d'obtenir des chaînes de 35 kg.mol^{-1} en moyenne. Dans notre cas, il est indispensable d'obtenir un PEG_x avec des alcools terminaux, qui serviront pour la copolymérisation des blocs de PS. On utilise pour cela un défaut de 3-chloro-2-(chlorométhyle)-1-propène, ainsi il sera consommé plus rapidement conservant les alcools terminaux. Pour obtenir ces polymères il est essentiel que la réaction soit totale, pour être sûr de cela, elle est laissée à 60°C pendant 72h. Le seul moyen de vérifier que la réaction est bien terminée est de vérifier par RMN du proton que les liaisons $\text{CH}_2\text{-Cl}$ n'existent plus. Après 72h et une vérification RMN, du THF est ajouté dans le milieu réactionnel de sorte à obtenir une solution de PEG_x à 15%_m, pour faciliter les étapes de centrifugation et de précipitation. La solution ainsi obtenue est centrifugée à 5000 tour/min pendant 20 minutes pour faire décanter le KOH en excès et le KCl formé, puis le surnageant est précipité dans l'éther (1 L d'éther pour 10 g de PEG_x). La précipitation permet de récupérer le PEG_x par simple filtration sur fritté. Pour compléter la purification nous effectuons une dialyse qui permet d'éliminer les PEG_x de faibles masses molaires et les sels (KOH ou KCl) qui n'ont pas été pas éliminés lors de l'étape de centrifugation. Le spectre RMN du $\text{PEG}_{1,5}$ pur est présenté dans la figure 2.

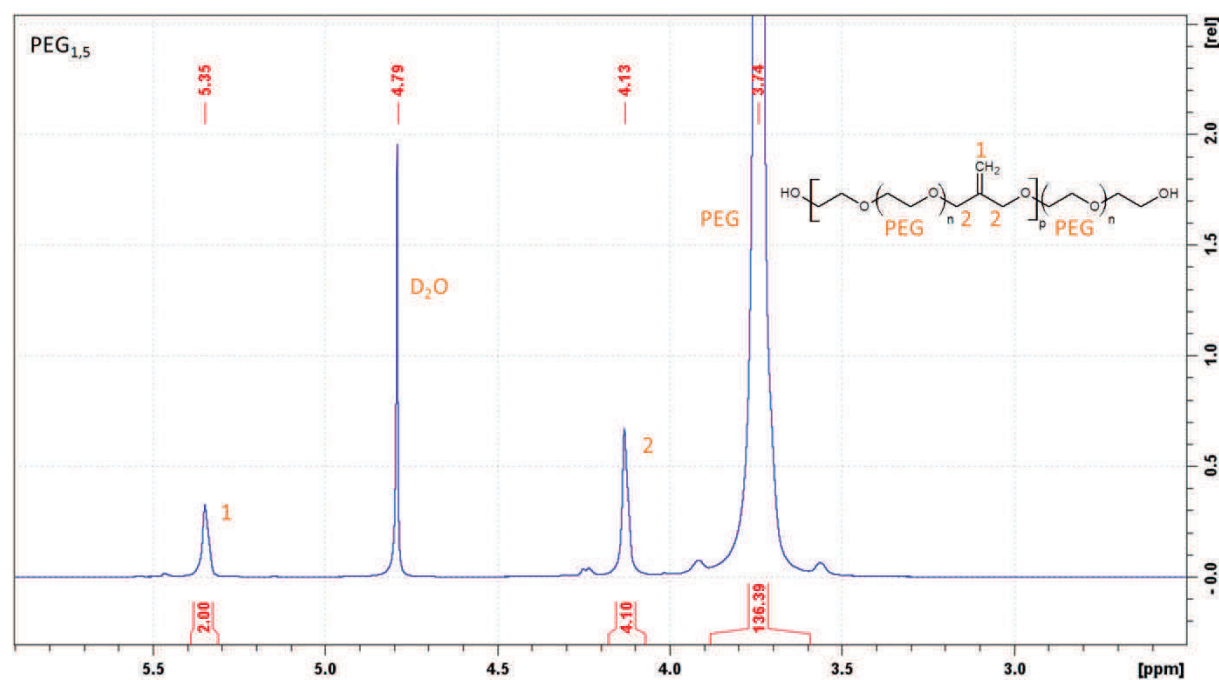


Figure 2 : Spectre RMN ^1H du $\text{PEG}_{1,5}$ dans D_2O .

Les masses molaires, M_n , mesurées par chromatographie par exclusion stérique (en utilisant le POE comme standard) sont de 19 kg.mol^{-1} et de 23 kg.mol^{-1} pour $\text{PEG}_{1,5}$ et PEG_2 respectivement, avec des indices de polydispersité (I_p) de 1,6.

Généralement, la polycondensation entraîne des I_p de 2, les valeurs plus faibles dans notre cas s'expliquent par l'élimination des oligomères de plus faibles masses molaires lors de la dialyse. Les I_p plus étroits sont un point positif pour l'organisation structurale des futurs copolymères.

Les masses molaires, plus faibles que celles prévues, peuvent s'expliquer par une réaction préférentielle du 3-chloro-2-(chlorométhyle)-1-propène avec les ions hydroxydes présents dans le milieu. Cela augmenterait l'excès de PEG et diminuerait donc les masses molaires du produit obtenu par polycondensation.

I.2. Synthèse des blocs POE-AGE et POE-PGE

Toujours dans le but de casser la cristallinité du bloc POE, et d'en abaisser la température de fusion, une seconde stratégie a été suivie. Celle-ci consiste à synthétiser le bloc A par polymérisation anionique d'oxyde d'éthylène et d'allyle glycidyle éther. La polymérisation anionique permet d'obtenir des polymères avec un I_p proche de 1. Le POE-PGE a été obtenu, dans un second temps, par l'hydrogénation du motif AGE du PEO-AGE.

I.2.a. Synthèse du bloc POE-AGE

L'oxyde d'éthylène et l'allyle glycidyle éther (AGE) sont copolymérisés par voie anionique dans le but d'avoir un motif AGE pour 22 motifs de OE. Cependant ce type de polymérisation conduit à distribution statistique d'AGE dans la chaîne polymère^[9,10].

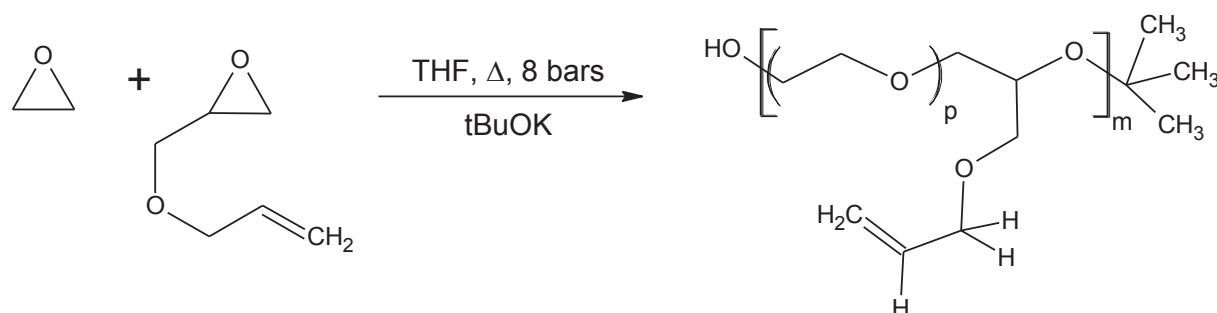


Figure 3 : Schéma réactionnel de la synthèse d'un POE-AGE.

La polymérisation a été réalisée dans de THF fraîchement distillé, à 80°C et à 8 bars de pression pendant 15 heures, en utilisant du tertbutanolate de potassium comme amorceur. Une masse molaire moyenne de 40 kg.mol^{-1} était visée, cette synthèse a été répétée deux fois. A la fin de la

réaction le réacteur est simplement ouvert à l'air. Ensuite, le milieu réactionnel est dissout dans le THF puis précipité dans l'éther et récupéré par filtration. Le spectre RMN du produit (figure 4) montre une haute pureté.

Etant donné que l'amorçage de cette polymérisation se fait par le tertbutanolate de potassium et la terminaison de la réaction par une molécule d'eau un polymère mono-hydroxy sera obtenu.

La masse molaire du polymère peut être déterminée à partir du spectre RMN (figure 4), par l'intégration du signal de l'amorceur à 1,17 ppm (I_{am}) en utilisant l'équation 3. On peut également vérifier le rapport OE/AGE grâce aux intégrations des différents signaux (I_{OE} à 3,62 ppm et I_{AGE} à 5,85 ppm) et l'équation 4.

$$M_n = \frac{\frac{I_{OE}}{N_H} * M_{OE} + \frac{I_{AGE}}{N_H} * M_{AGE}}{I_{am}/N_H} = \frac{\frac{5450}{4} * 44 + \frac{61,7}{1} * 98}{9/9} = 66000 \text{ g.mol}^{-1} \quad (3)$$

$$\frac{OE}{AGE} = \frac{I_{OE}/N_H}{I_{AGE}/N_H} = \frac{5450/4}{61,7/1} = 22 \quad (4)$$

La masse molaire est plus importante que celle visée. Cela s'explique par une quantité plus faible d'amorceur actif dans le milieu de réaction. Ceci est la conséquence de la difficulté de mise en œuvre de la synthèse sous pression. L'oxyde d'éthylène étant un gaz, de surcroît extrêmement toxique, il est transféré petit à petit dans le sas de pesée qui contient déjà l'AGE. L'amorceur dissout dans de THF est introduit dans un autre sas et, ce mélange est ajouté dans le réacteur sous pression (une fois que les deux monomères ont été transférés). Ce moyen de procéder entraîne quelques erreurs de pesée qui peuvent avoir des conséquences importantes sur le ratio monomère/amorceur et donc sur la masse molaire des polymères. Ces résultats sont ceux de la seconde synthèse de POE-AGE, la première synthèse avait donné des masses molaires plus proches de celles attendues (41 kg.mol^{-1}). Les masses molaires ont également été mesurées par chromatographie d'exclusion stérique, donnant des M_n similaires et des I_p de 1,1.

On note que le ratio OE/AGE est toujours respecté, les quantités mises en jeu sont plus importantes donc les erreurs plus négligeables.

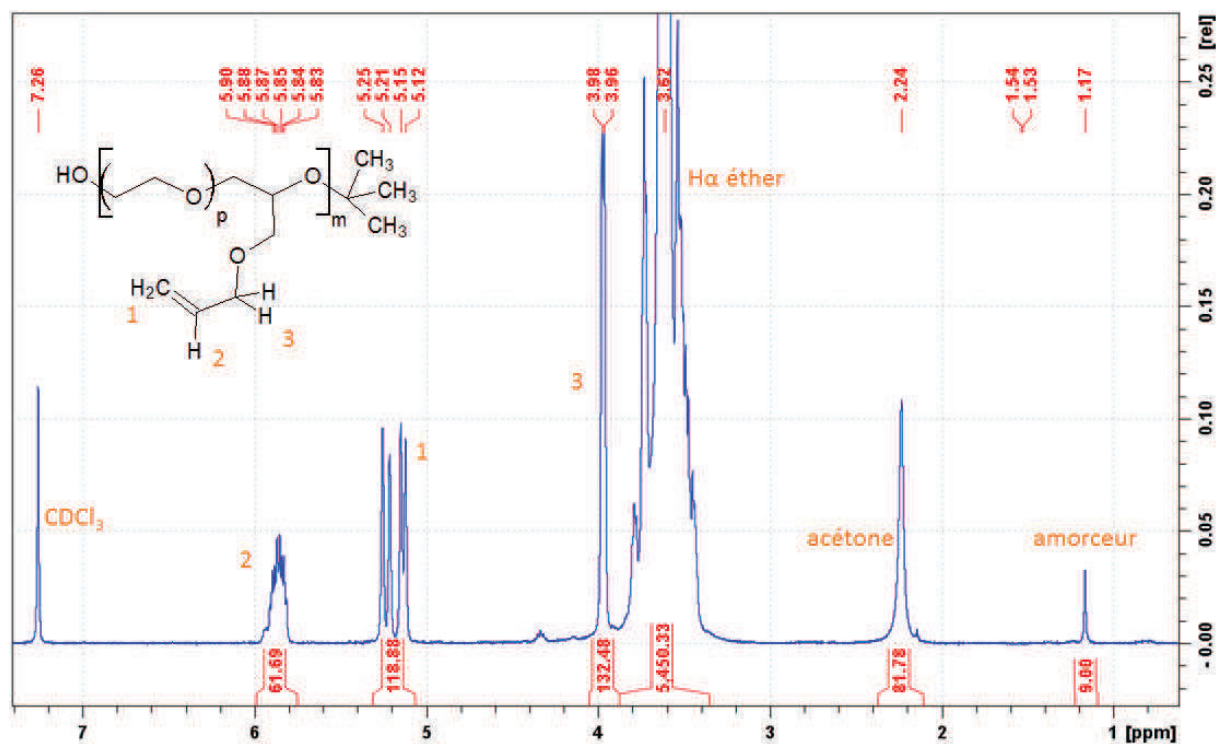


Figure 4 : Spectre RMN ^1H d'un POE-AGE dans CDCl_3 .

I.2.b. Synthèse de POE-PGE par l'hydrogénation du motif AGE

L'hydrogénation du glycidyle éther se fait dans le xylène distillé, grâce au *p*-toluène sulfonyle hydrazine^[11] (figure 5). Sous l'action de la chaleur le *p*-toluène sulfonyle hydrazine se décompose en acide *p*-toluène sulfonique et en diimide. C'est alors ce diimide qui réduit la double liaison présente dans le milieu. L'équivalent d'acide *p*-toluène sulfonique créé risque de couper les chaînes polyéther, il faut donc ajouter dans le milieu deux équivalents de résine basique (Amberlyst A21).

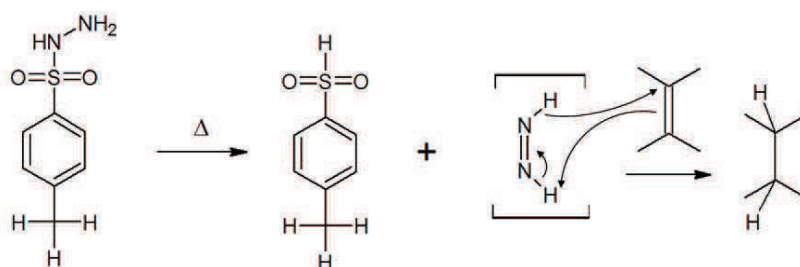


Figure 5 : Mécanisme d'hydrogénation d'une double liaison par l'action du *p*-toluène sulfonyle hydrazine.

L'avancement de l'hydrogénation est suivi par la RMN du proton. Les deux spectres, avant et après hydrogénation, sont présentés en figure 6. Sur le spectre bleu, représentant le POE-AGE, on voit les pics correspondants aux protons allyliques entre 5 et 6 ppm. Ces pics disparaissent

totalemment sur le spectre rouge au profit de pics situés entre 0,5 et 1,5 ppm correspondant au propyle du motif PGE nouvellement créé. Les rapports des intégrales POE/AGE et POE/PGE identiques, l'absence d'autres pics parasites et les masses molaires similaires (déterminées par RMN et par chromatographie) prouvent l'absence de réactions secondaires comme des coupures de chaîne.

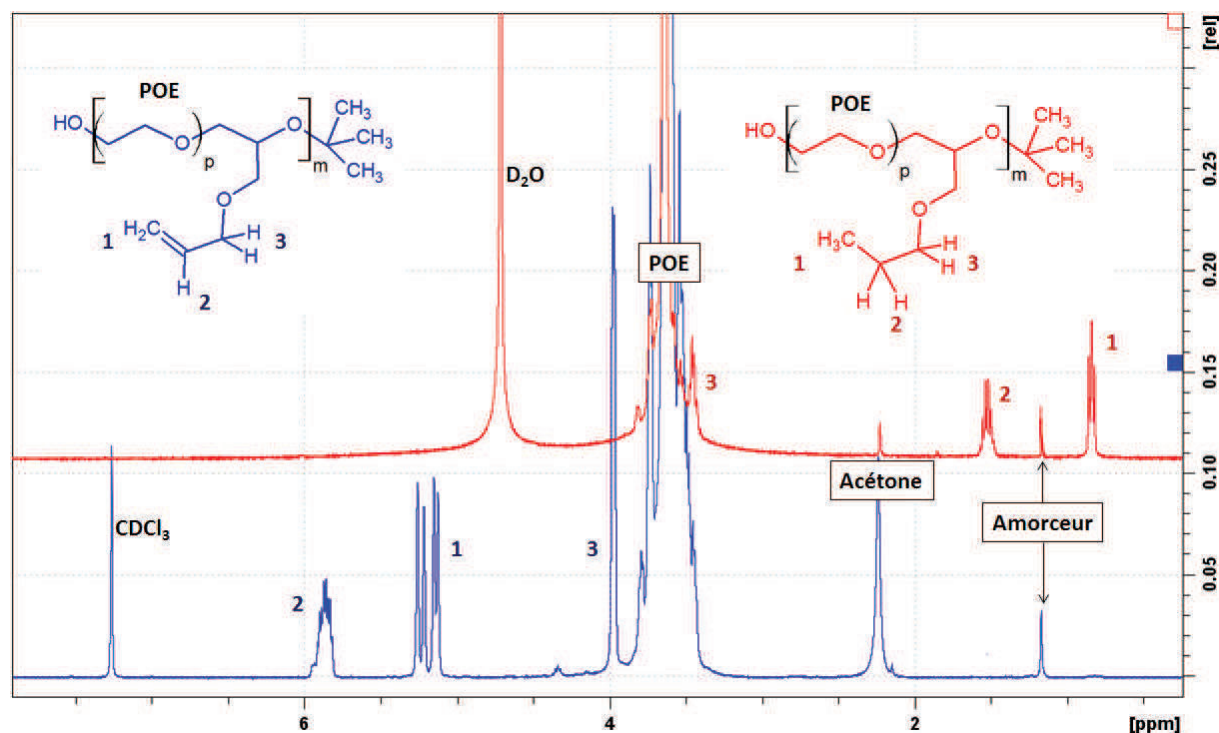


Figure 6 : Spectres RMN ^1H du POE-AGE dans CDCl_3 en bleu et de son homologue hydrogéné le POE-PGE dans D_2O en rouge.

I.3. Synthèse des copolymères à base de POE modifié

I.3.a. Méthode de synthèse

Des blocs de polystyrène sont ensuite polymérisés sur les blocs A par polymérisation à intermédiaire nitroxyde (NMP^[12]) grâce à la modification des alcools terminaux des blocs PEG_x, POE-AGE et POE-PGE. Cette étape de synthèse a été réalisée par Adèle Ferrand^[13] au laboratoire ICR à Marseille, partenaire du projet.

Pour cette polymérisation, les alcools terminaux sont modifiés en acrylates par action du chlorure d'acryloyle (figure 8). Ensuite, un dérivé de nitroxyde (noté MAMA-SG₁ (figure 7) fourni par Arkéma® à l'ICR) est additionné sur les acrylates, il servira d'intermédiaire radicalaire permettant une croissance progressive des chaînes.

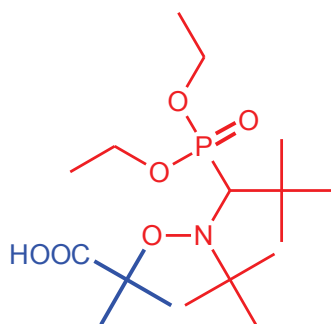


Figure 7 : Structure du "BlocBuilder" MAMA-SG1.

Grâce à l'action des nitroxides, la NMP est qualifiée de polymérisation radicalaire contrôlée^[14], elle repose sur la désactivation et la réactivation des chaînes en croissance, par l'intermédiaire d'un agent de contrôle. Dans ce cas l'agent de contrôle est un nitrovide^[12]. La présence permanente de cette espèce en bout de chaîne évite les réactions de terminaison irréversibles. La chaîne polymère est toujours capable d'amorcer une molécule de monomère, on parle de polymérisation vivante. Ce type de polymérisation permet d'obtenir des polymères avec un I_p étroit.

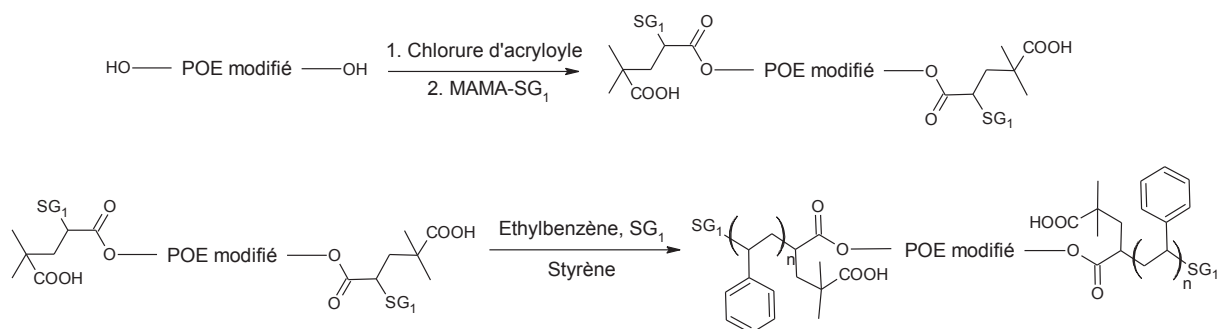


Figure 8 : Schéma réactionnel de la synthèse de copolymère à bloc par NMP.

I.3.b. Stabilité des fonctions allyle lors de la NMP

La polymérisation des blocs PS se fait par un processus radicalaire. Il est donc essentiel que les doubles liaisons présentes sur le bloc A ne soient pas réactives face aux nitroxides. La réactivité des doubles liaisons des PEG_x et celles des POE-AGE est très différente. Les iso-butènes des PEG_x sont plus encombrés, car sur le squelette polymère POE, ce qui les rend moins accessibles pour une attaque radicalaire. Le test de la polymérisation de styrène par NMP en utilisant un macroamorceur obtenu à partir de PEG_x conduit à des polymères complètement solubles ce qui prouve que les iso-butènes ne sont pas impactés par la réaction de polymérisation. A contrario, le copolymère amorcé par le macroamorceur dérivé de POE-AGE (fonction allyle éloigner de la chaîne de POE) est insoluble. L'allyle pendant est attaqué lors de la réaction radicalaire, ce qui conduit à la réticulation du polymère. Par la suite, on utilisera uniquement le POE-PGE pour la synthèse de ce type de copolymères diblocs.

I.3.c. Synthèse des copolymères triblocs neutres SEG_xS

Une série de copolymère tribloc PS-PEG_x-PS est synthétisée, par l'ICR, à partir des PEG_x, ils sont notés SEG_xS_Φ_{OE} (avec Φ_{OE} la fraction volumique de PEG_x). Les quatre SEG_{1,5}S et les cinq SEG₂S sont obtenus selon le protocole expérimental présenté dans l'Annexes I.1.c. Les masses molaires des blocs polystyrène, calculées avec les équations 5 et 6 et l'aide de la RMN ¹H (figure 9), ont été variées entre 1,5 et 6,5 kg.mol⁻¹. Les différentes caractéristiques comme les masses molaires des deux blocs et des copolymères, la fraction massique de PS (F_{PS} calculé avec l'équation 7), la fraction volumique de OE (Φ_{OE} calculée avec l'équation 8) sont données dans le tableau 1.

$$M_n B = \frac{x_B * M_B * M_n A}{x_A * M_A} - M_n A \quad (5)$$

avec x_B et x_A les fractions molaires en PS et bloc A obtenues par l'équation 6, M_B et M_A les masses molaires des monomères des blocs A et B et M_n A la masse molaire du bloc A.

$$x_{PS} = \frac{I_{Ar}/5}{I_{Ar}/5 + I_{POE}/4} \quad (6)$$

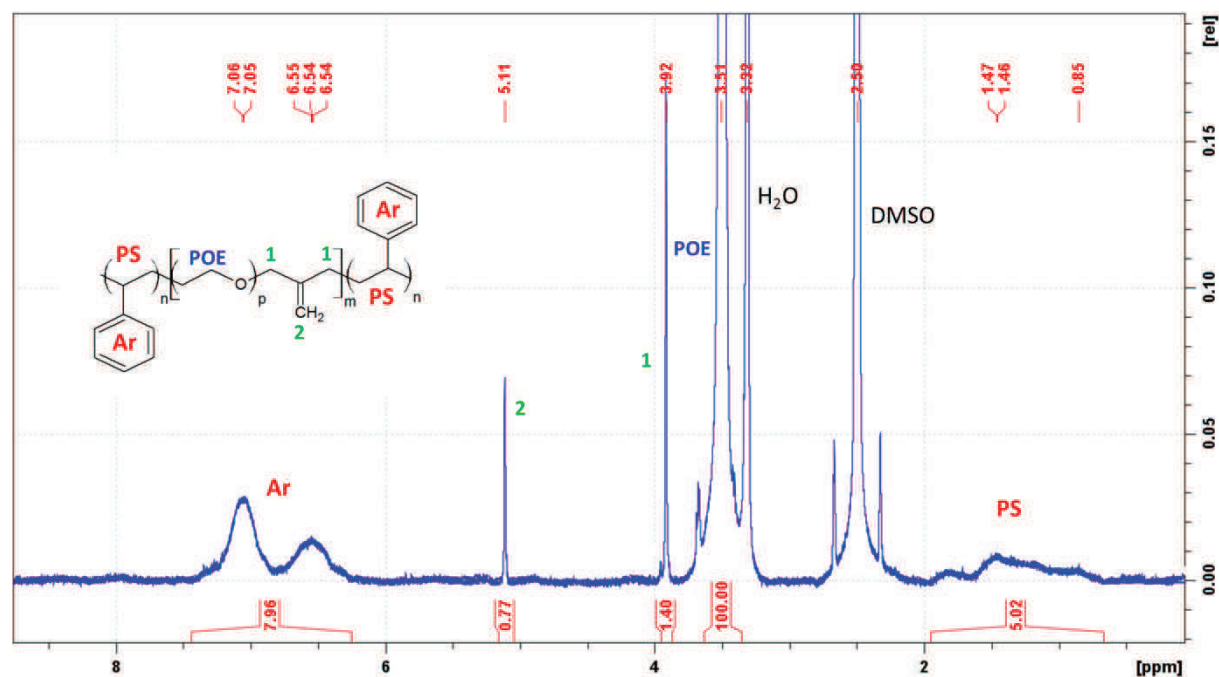


Figure 9 : Spectre RMN ¹H du copolymère SEG_{1,5}S₈₇ dans DMSO-d₆.

$$F_{PS} = \frac{\frac{I_{Ar}}{5} * M_{Styrène}}{\frac{I_{Ar}}{5} * M_{Styrène} + \frac{I_{POE}}{4} * M_{OE}} * 100 \quad (7)$$

ou I_{Ar} et I_{POE} correspondent aux intégrales du cycle aromatique du styrène (5 protons) et de l'unité structurale de POE (4 protons), ici on néglige l'impact des iso-butènes.

Pour le calcul de Φ_{OE} on utilise la formule suivante :

$$\Phi_{OE} = \frac{100 - F_{PS}/d_{POE}}{100 - F_{PS}/d_{POE} + F_{PS}/d_{PS}} \quad (8)$$

avec $d_{POE} = 1,1$ et $d_{PS} = 1,05^{[15]}$.

I.3.d. Synthèse des diblocs neutres SOE-PGE

Un copolymère dibloc PS-POE-PGE a été synthétisé à partir du POE-PGE de 41 kg.mol^{-1} , il est noté SOE-PGE_{41_68}, son spectre RMN ^1H est présenté en figure 10. Un second copolymère a été synthétisé à partir du POE-PGE de 66 kg.mol^{-1} , il est noté SOE-PGE_{66_75}. Le protocole expérimental de ces deux synthèses est présenté en Annexes I.1.c.

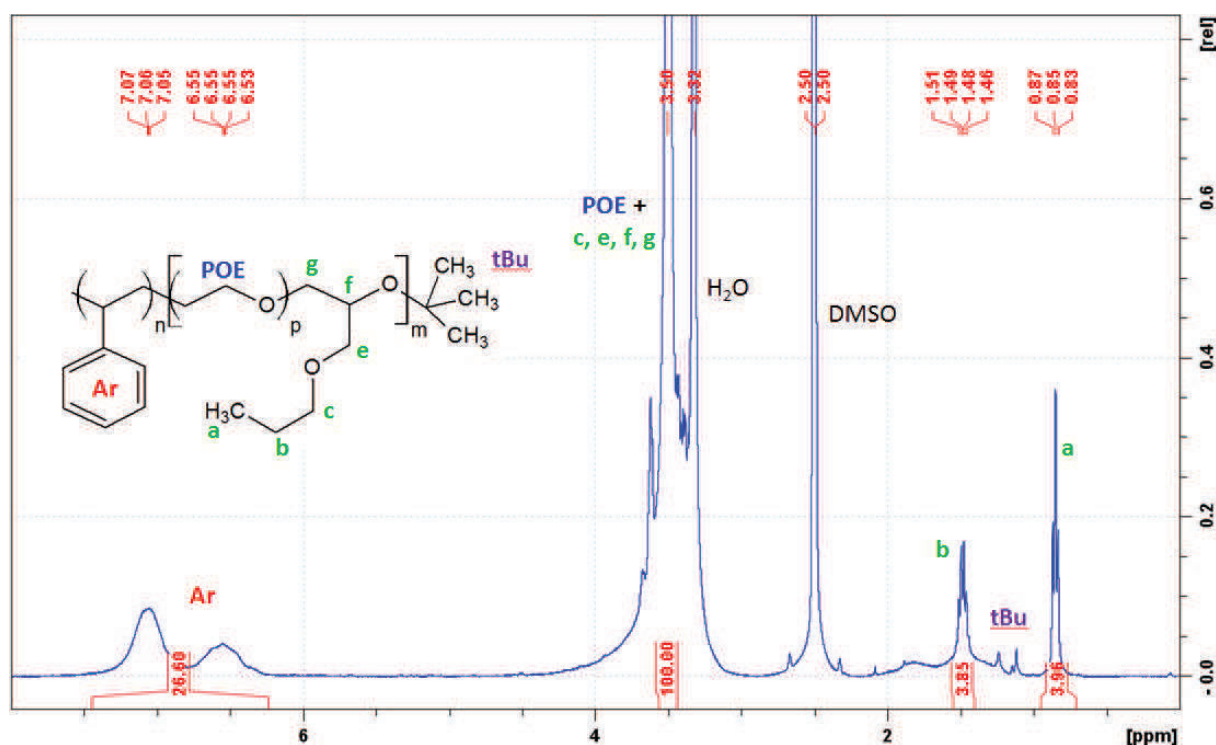


Figure 10 : spectre RMN ^1H du copolymère SOE-PGE_{44_68} dans DMSO- d_6 .

Le spectre RMN présenté en figure 10 nous montre la pureté avec laquelle sont obtenus ces polymères. Les calculs des proportions massiques de polystyrène sont les mêmes que ceux effectués sur les SEG_xS.

Référence de l'échantillon	Nature du bloc A	Nature du bloc B	M_n^a bloc A (kg.mol ⁻¹)	M_n^b d'un bloc B (kg.mol ⁻¹)	M_n^c copolymère (kg.mol ⁻¹)	F_{PS}^d (% _m)	Φ_{OE}^e (% _{vol})
SEG _{1,5} S_87	PEG _{1,5}	PS	19	1,55	22,1	14	84
SEG _{1,5} S_78	PEG _{1,5}	PS	19	2,80	24,6	23	75
SEG _{1,5} S_71	PEG _{1,5}	PS	19	4,05	27,1	30	67
SEG _{1,5} S_61	PEG _{1,5}	PS	19	6,40	31,8	40,5	57
SEG ₂ S_88	PEG ₂	PS	23	1,60	26,2	13	86
SEG ₂ S_79	PEG ₂	PS	23	3,25	29,5	22	76
SEG ₂ S_68	PEG ₂	PS	23	5,85	34,6	33,5	64
SEG ₂ S_67	PEG ₂	PS	23	5,95	34,8	34	63
SEG ₂ S_65	PEG ₂	PS	23	6,45	35,9	36	61
SOE-PGE ₄₁ _68	POE-PGE ₄₁	PS	41	20,6	61,6	33,5	64
SOE-PGE ₆₆ _75	POE-PGE ₆₆	PS	66	24,0	90,0	26	71

Tableau 1 : Liste des différents copolymères synthésés avec leurs propriétés principales obtenues ^a par chromatographie (à $\pm 5\%$), ^b par l'équation 5 (à $\pm 5\%$), ^c par l'addition de M_nA et M_nB , ^d par l'équation 7 (à $\pm 3\%$ _m) et ^e par l'équation 8 (à $\pm 3\%$ _{vol}).

I.3.e. Synthèse des copolymères à blocs *single ion*

Les POE modifiés synthésés ont également été copolymérisés avec un polystyrène portant un sel de lithium, le poly(styrène trifluorométhane-sulfonylimidure de lithium) appelé PSTFSI dont la structure chimique est présentée en figure 11. Ce monomère a été synthésé par le laboratoire de l'ICR.

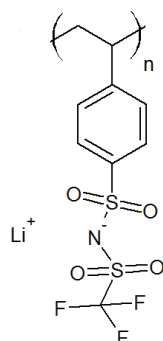


Figure 11 : Structure chimique du poly(styrène trifluorométhane-sulfonylimidure de lithium)

L'utilisation de PSTFSI en bloc B permet d'atteindre des propriétés originales, qui feront l'objet du chapitre 5 de ce manuscrit.

La synthèse des copolymères à base de PSTFSI se fait aussi par NMP selon le protocole décrit en Annexes I.1.d.

Les deux POE modifiés ont été utilisés en tant que macroamorceurs avec le même succès, deux séries de copolymères ont été synthétisées à partir de PEG₂ et POE-PGE₆₆ (tableau 2), notés respectivement SIEG₂SI_Φ_{OE} et SIOE-PGE_Φ_{OE} (avec Φ_{OE} la fraction volumique de POE modifié). Le spectre RMN du copolymère SIEG₂SI_76 est présenté en figure 12.

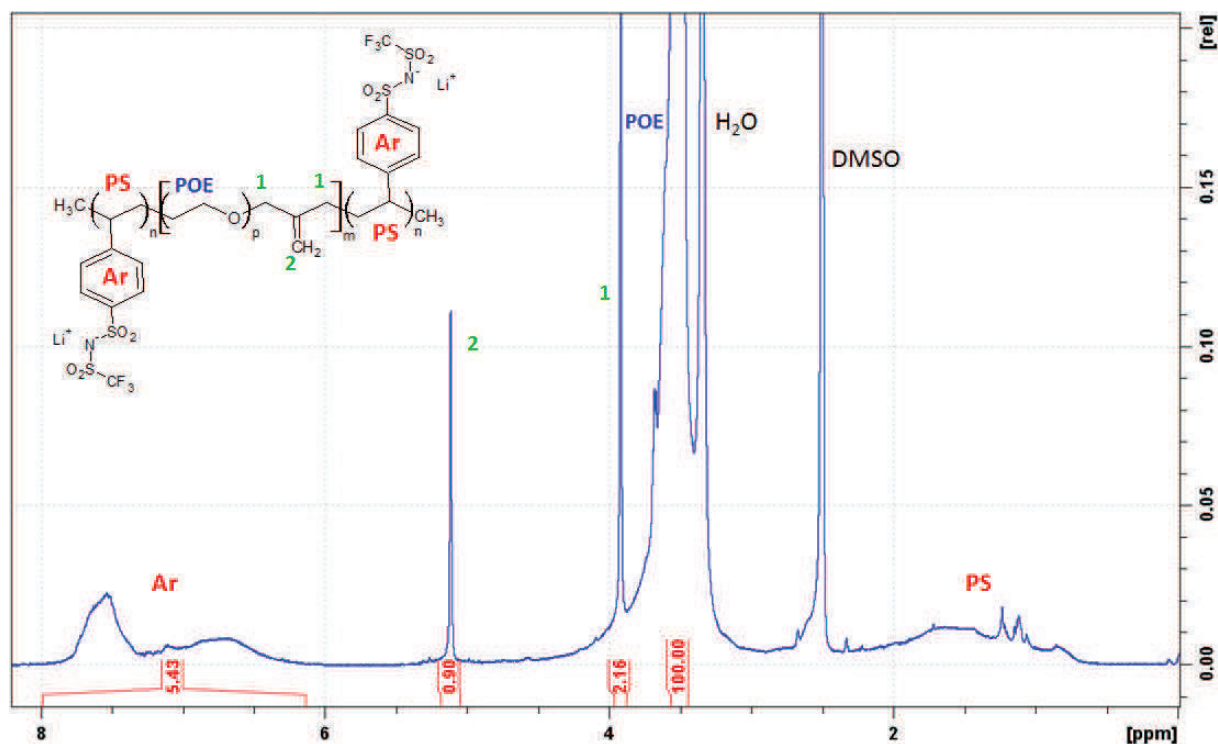


Figure 12 : Spectre RMN ¹H du copolymère SIEG₂SI_76 dans DMSO-d₆.

Le spectre RMN du copolymère SIOE-PGE_77 est présenté en figure 13.

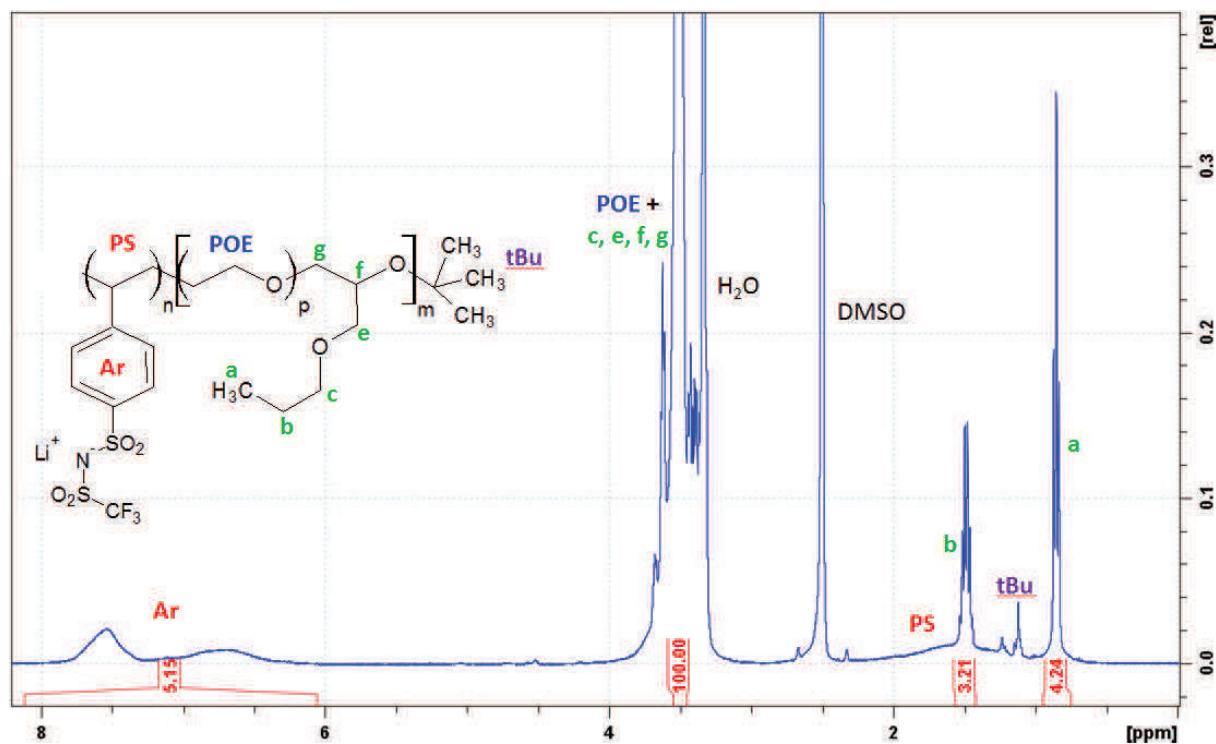


Figure 13 : Spectre RMN ^1H du copolymère SIOE-PGE_77 dans DMSO- d_6 .

Dans le cas de ces copolymères *single ion* les fractions massiques de PSTFSI et les fractions volumiques de OE sont calculées selon les équations 7' et 8' respectivement, elles sont précisées dans le tableau 2.

$$F_{PSTFSI} = \frac{\frac{I_{Ar}}{4} * M_{STFSI}}{\frac{I_{Ar}}{4} * M_{STFSI} + \frac{I_{POE}}{4} * M_{OE}} * 100 \quad (7')$$

avec $M_{STFSI} = 321 \text{ g.mol}^{-1}$.

$$\Phi_{OE} = \frac{100 - F_{PSTFSI}/d_{POE}}{100 - F_{PSTFSI}/d_{POE} + F_{PSTFSI}/d_{PSTFSI}} \quad (8')$$

avec $d_{POE} = 1,1^{[15]}$ et $d_{PSTFSI} = 1,57^{[16]}$.

Référence de l'échantillon	Nature du bloc A	Nature du bloc B	M_n^a bloc A (kg.mol ⁻¹)	M_n^b d'un bloc B (kg.mol ⁻¹)	M_n^c copolymère (kg.mol ⁻¹)	F_B^d (% _m)	Φ_{PEO}^e (% _{vol})
SIEG ₂ SI_89	PEG ₂	PSTFSI	23	1,65	26,3	13	89
SIEG ₂ SI_82	PEG ₂	PSTFSI	23	3,10	29,2	22	82
SIEG ₂ SI_76	PEG ₂	PSTFSI	23	4,35	31,7	28,5	76
SIOE-PGE_82	POE-PGE ₆₆	PSTFSI	66	17,5	84,5	21	82
SIOE-PGE_77	POE-PGE ₆₆	PSTFSI	66	24,8	90,8	27,5	77
SIOE-PGE_68	POE-PGE ₆₆	PSTFSI	66	38,4	104,4	37	68
SIOE-PGE_62	POE-PGE ₆₆	PSTFSI	66	50,2	116,2	43	62

Tableau 2 : Liste des différents copolymères synthétisés avec leurs propriétés principales obtenues ^a par chromatographie (à $\pm 5\%$), ^b par l'équation 5 (à $\pm 5\%$), ^c par l'addition de M_nA et M_nB , ^d par l'équation 7' (à $\pm 3\%$ _m) et ^e par l'équation 8' (à $\pm 3\%$ _{vol}).

II. Synthèse des monomères ioniques

Le but de cette synthèse est d'obtenir un monomère styrène sur lequel est greffé en position *para* une chaîne perfluorée (notée Rf) comptant deux fois deux CF₂ séparés par un éther pour donner à la chaîne pendante plus de mobilité. Cette chaîne perfluorée sera terminée par deux anions différents, soit un sulfonate dont la synthèse est déjà décrite dans la littérature^[17] (Monomère 1 : SRfSO₃Li) soit un sulfonimide « TFSI-like » (Monomère 2 : SRfTFSI).

La stratégie de synthèse (figure 14) a été de partir du 4-bromobenzaldéhyde, de greffer à la place du brome (via un complexe de cuivre^[18]) la chaîne perfluorée, sur laquelle a précédemment été fixé l'anion, puis de transformer l'aldéhyde en vinyle (via une réaction de Wittig^[19]).

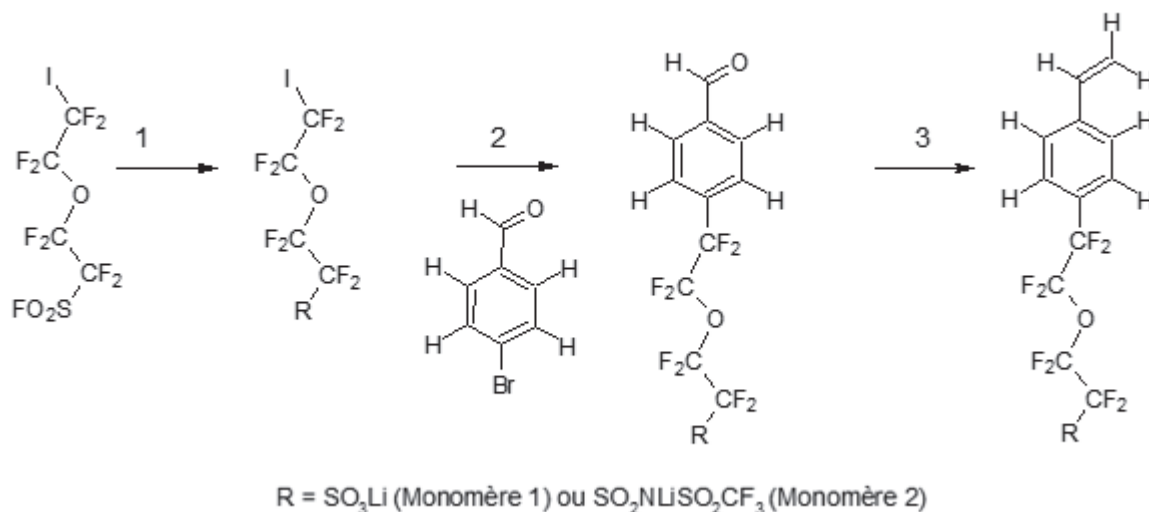


Figure 14 : Représentation générale des différentes étapes de synthèse des deux monomères.

Cette partie traitant uniquement de la synthèse des deux monomères sera articulée selon les étapes de cette synthèse.

II.1. Etape 1 : Préparation de l'anion

II.1.a. Le sulfonate

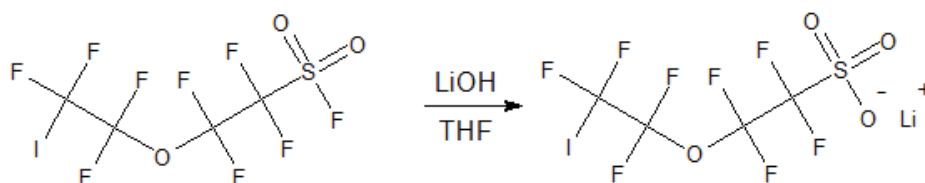


Figure 15 : 1^{ère} étape, préparation de l'anion sulfonate.

Dans cette première étape (figure 15) le produit commercialisé par Interchim® le 1,1,2,2-tetrafluoro-2-(1,1,2,2-tetrafluoro-2-iodoethoxy)ethanesulfonyl fluorure est modifié dans le but d'obtenir l'un ou l'autre anion. Dans le cas de l'anion sulfonate on réalise une simple hydrolyse du sulfonyle par du LiOH (2,2 éq.), à froid (pour éviter une substitution de l'iode par l'hydroxyde) dans le THF (4 mL par gramme de composé sulfonyle) pendant une nuit^[20]. Après une vérification de l'avancement de la réaction par RMN ¹⁹F (disparition du signal du SO₂F), on filtre le milieu réactionnel sur célite pour éliminer l'excès de LiOH et le LiF qui s'est formé. On évapore ensuite le THF, on solubilise dans de l'acétonitrile (qui est un moins bon solvant pour les sels inorganiques présents), la solution est centrifugée à 5000 tour/min pendant 15 minutes. Le surnageant est ensuite évaporé pour obtenir une poudre blanche que l'on met à sécher sous vide

pendant quelques jours, car la fonction perfluorosulfonate obtenue est très hygroscopique. Cette réaction est quasiment quantitative (rendement de 98%).

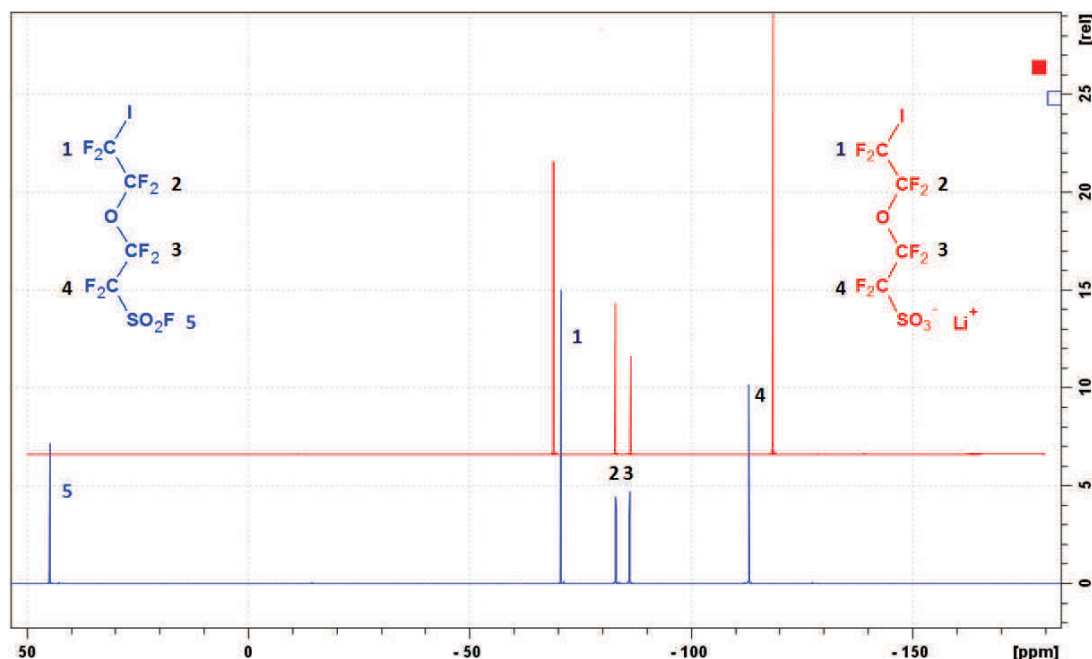


Figure 16 : Spectre RMN ^{19}F du réactif de départ $-\text{SO}_2\text{F}$ (en bleu) et du produit sulfonate (en rouge) solubilisés dans l'acétone- d_6 .

Le spectre RMN ^{19}F en figure 16 montre l'évolution des déplacements chimiques des fluorures lors de la première étape de synthèse. On peut noter la disparition du signal $-\text{SO}_2\text{F}$ ainsi qu'une légère augmentation du blindage du fluor 4, due à une diminution de l'effet attracteur du SO_2 .

II.1.b. Le sulfonimidure

Pour l'anion sulfonimidure la synthèse est plus complexe^[21-24] (figure 17). Tous les composés et solvants de cette réaction doivent d'être rigoureusement secs et propres, ils sont donc, soit conservés en boîte à gants, soit fraîchement distillés.

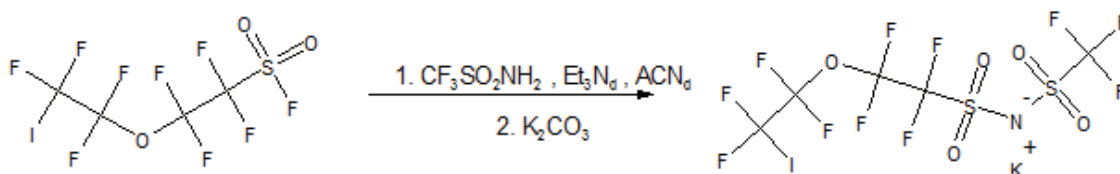


Figure 17 : 1^{ère} étape, préparation de l'anion sulfonimidure.

Le produit de départ est le même, mais il est ajouté au milieu réactionnel après déprotonation du trifluorométhanesulfonamide (1,2 éq.) par la triéthylamine (2,2 éq.) dans l'acétonitrile (5 mL pour 1 g de composé SO_2F). Cette fois encore, l'avancement de la réaction doit être rigoureusement suivi par RMN du fluor. Le but de ce suivi est de stopper la réaction avant la consommation

totale du sulfonyle. En effet, dès lors qu'il n'y a plus de $-\text{SO}_2\text{F}$ à consommer, c'est l'iode qui va réagir en étant substitué par un hydrogène. On obtient donc un composé perfluoré avec un sulfonamide d'un côté et un $-\text{CF}_2\text{H}$ de l'autre. Ce composé est alors presque impossible à séparer du produit $-\text{CF}_2\text{I}$, du fait de leur polarité similaire. Lorsqu'on atteint un avancement d'environ 90% (en général en 20 heures), on procède au traitement de la réaction.

Il consiste en l'évaporation de la triéthylamine (l'excès de sulfonyle de départ est lui aussi évaporé lors de cette étape), l'ajout de dichlorométhane (10 mL pour 1 g de composé SO_2F). La phase organique est ensuite lavée à l'eau distillée (3 fois $1/3$ du volume de dichlorométhane) dans le but d'enlever les traces de réactifs introduits en excès, ainsi qu'une partie de l'ammonium formé par la déprotonation du trifluorométhanesulfonamide. La phase organique lavée est alors séchée sur sulfate de sodium avant d'être évaporée sous pression réduite.

Une fois ce traitement réalisé on obtient le produit sous forme de sel de triéthylammonium. Pour échanger ce cation on ajoute un mélange 1:1 d'eau : méthanol (20 mL pour 1 g de produit) avec 5 équivalents de carbonate de potassium on laisse à température ambiante et sous agitation pendant 16 heures. On évapore ensuite le méthanol et la triéthylamine formée, on extrait la phase aqueuse résultante avec de l'acétate d'éthyle (3 fois $1/6$ du volume), on sèche la phase organique sur sulfate de sodium puis on évapore. On vérifie ensuite par RMN du proton que le produit est bien entièrement sous forme potassée (disparition du signal de l'ammonium). Là encore, l'étape de séchage est primordiale du fait de l'hygroscopicité de l'anion, dans ce cas, même les traces de solvants volatils comme l'acétate d'éthyle peuvent s'avérer difficiles à éliminer.

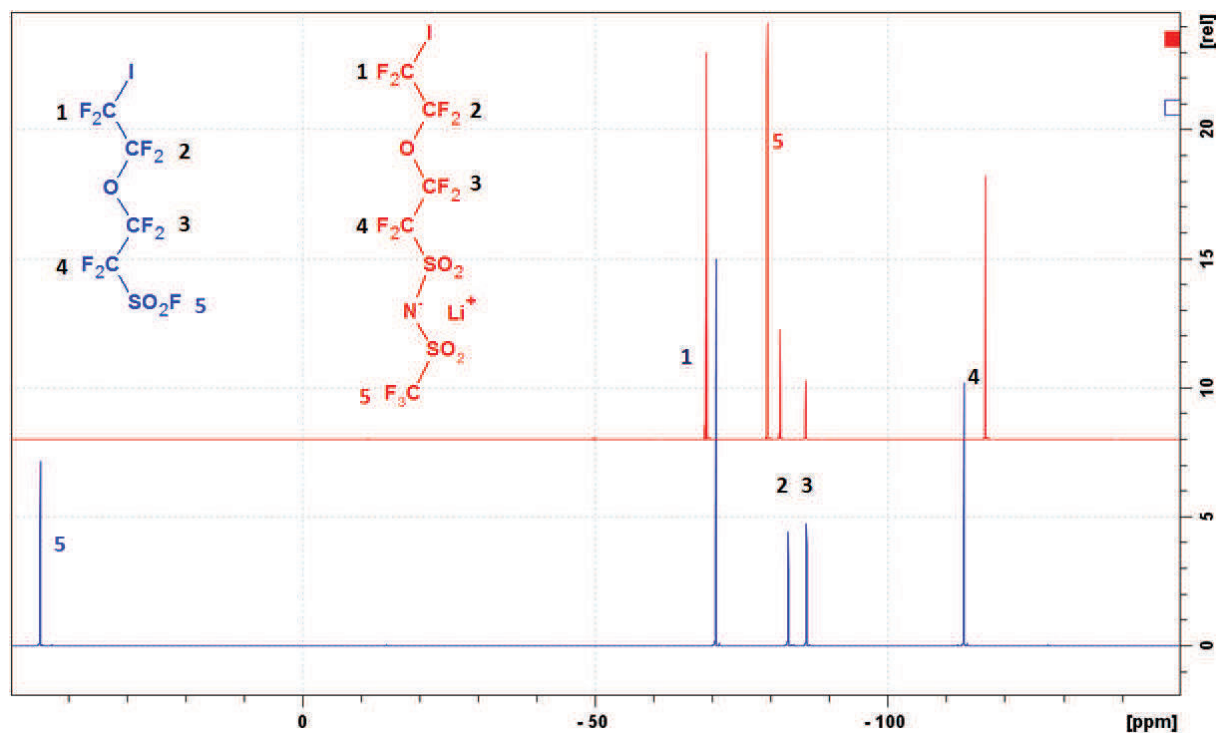


Figure 18 : Spectres RMN ^{19}F du réactif de départ (en bleu) et du produit sulfonimide (en rouge) solubilisés dans l'acétone- d_6 .

Le spectre RMN ^{19}F en figure 18 montre l'évolution des déplacements chimiques des fluors lors de la transformation du $-\text{SO}_2\text{F}$ en sulfonimide. On peut noter la disparition du signal $-\text{SO}_2\text{F}$, l'augmentation du blindage du fluor 4, comme dans le cas du sulfonate ainsi que l'apparition d'un pic de CF_3 .

II.2. Etape 2 : Greffage de la chaîne perfluorée sur le bromobenzaldéhyde

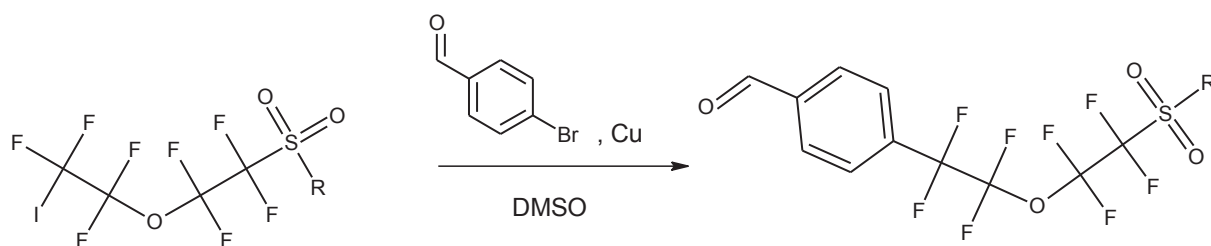


Figure 19 : 2^{ème} étape, greffage de l'anion sur le bromobenzaldéhyde.

Lors de cette étape^[17,20,25,26] (figure 19) nous utilisons du 4-bromobenzaldéhyde (noté bba) acheté chez Alfa Aesar[®] sur lequel nous greffons un des deux anions précédemment synthétisés. Pour cela, on commence par « activer » le cuivre (10 éq.) en le chauffant à 150°C sous atmosphère inerte pendant une heure, dans le but de désorber l'eau qui pourrait se trouver à sa surface le rendant moins efficace. On diminue la température jusqu'à 115°C , puis on ajoute le bba (4 éq.) en

solution dans du DMSO (3 mL par gramme de bba), après 10 minutes sous agitation magnétique, on ajoute la chaîne perfluorée dans du DMSO (3 mL par gramme de produit). Le bba est introduit en premier, dans le but de former un intermédiaire dans lequel le cuivre est entre le cycle aromatique et le brome, décrit dans le mécanisme de la réaction, en figure 20. Si cet intermédiaire n'est pas formé en priorité sur le bba, deux chaînes perfluorées risquent de se coupler entre elles ce qui n'est pas souhaitable. Si deux motifs bba se retrouvent greffés entre eux, le produit obtenu est plus facile à éliminer et les conséquences sont moins coûteuses (c'est aussi la raison pour laquelle le bba est introduit en excès).

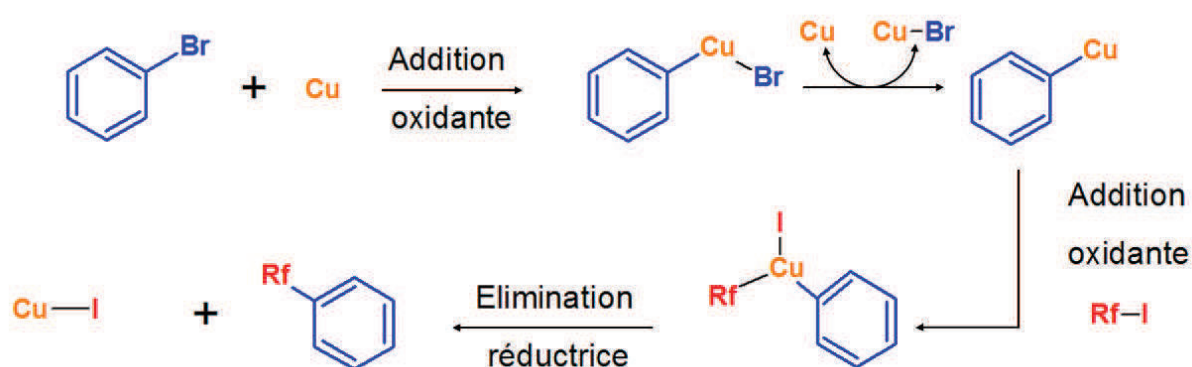


Figure 20 : Mécanisme de Ullmann décrit par McLoughlin^[18] dans le cas de d'iodure de perfluoroalkyle.

A partir du moment où tous les réactifs sont présents dans le milieu, la réaction dure environ 70 heures. Elle est suivie par RMN du fluor, présentée en figure 21. On y observe la disparition du pic du $-CF_2I$ à -69 ppm alors que le pic du $Ar-CF_2-$ apparait à -114 ppm. La réaction est relativement lente mais elle fonctionne très bien avec les deux anions, elle ne nécessite pas de distillation de solvant et n'implique pas la formation de sous-produits tant que la température ne dépasse $120^\circ C$. Lorsque la température est trop haute la moindre trace d'eau risque de mener à la formation du sous-produit $-CF_2-H$, cette réaction se fait par un mécanisme radicalaire encore peu décrit^[18,25].

Le plus fastidieux lors de cette étape est son traitement, en effet, les sels de cuivre formés (CuBr et CuI) sont compliqués à séparer totalement du produit. Pour commencer on ajoute 2 fois le volume réactionnel (noté V) d'acétone, cela permet de fluidifier le milieu et de faire précipiter une partie des sels de cuivre. On filtre plusieurs fois sur célite avant d'évaporer l'acétone. On ajoute 5 V de saumure puis on extrait cette phase, principalement aqueuse, avec 3 fois V d'acétate d'éthyle. Après séchage de la phase organique sur sulfate de sodium et évaporation du solvant, on obtient un mélange avec le produit et le bba de départ, ce bba est éliminé par extraction solide-liquide avec du chloroforme. Si cette étape ne suffit pas (selon la RMN du proton) on peut faire

une deuxième extraction solide-liquide avec du cyclohexane, qui fonctionnera de la même manière. On sèche enfin sous vide pendant au moins 24 heures pour évaporer toutes traces de solvants, en chauffant à 70°C pour les traces restantes de bba (facilement sublimé).

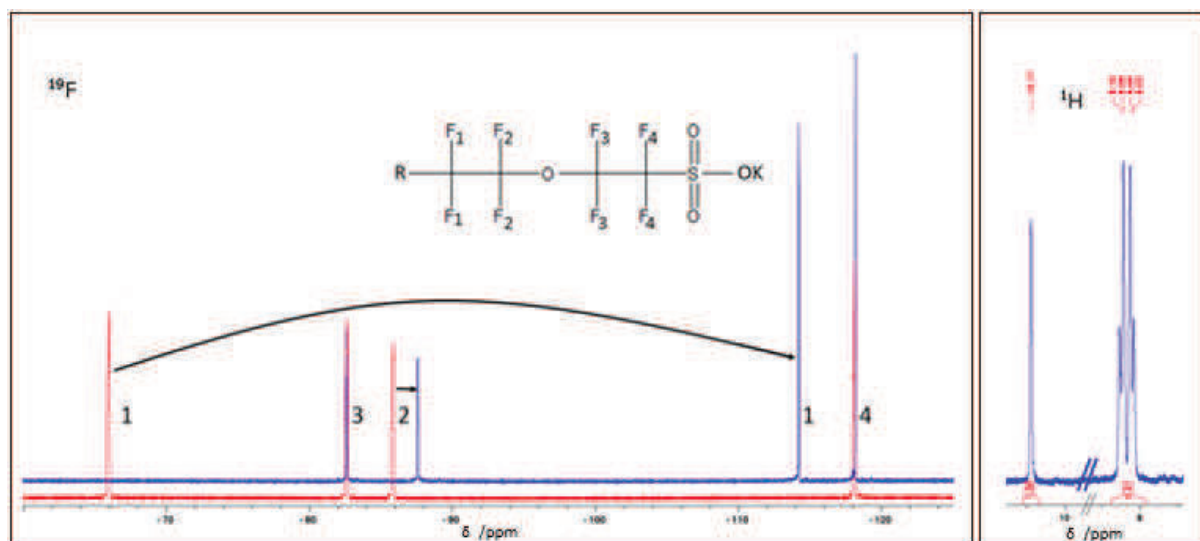


Figure 21 : A gauche, spectres RMN ^{19}F du produit de départ (en rouge) et du perfluorosulfonate (en bleu) dans l'acétone- d_6 . A droite spectre RMN ^1H du produit final dans l'acétone- d_6 .

Le spectre RMN ^{19}F de la figure 21 montre l'évolution des déplacements chimiques des fluors lors de la seconde étape (ici dans le cas de l'anion perfluorosulfonate). On peut voir le fluor 2 se déplacer de -2 ppm et le fluor 1 de -48 ppm, car l'iode du produit de départ (spectre rouge) est beaucoup plus attracteur que le benzaldéhyde (spectre bleu). C'est l'apparition du fluor 1 bleu au détriment du rouge qui nous permet de contrôler l'avancement de la réaction. En parallèle, on peut voir sur le spectre du proton l'apparition des protons du noyau aromatique (doublet de doublets), ainsi que le proton de l'aldéhyde (singulet), signe que l'anion a bien été greffé sur le motif benzaldéhyde.

II.3. Etape 3 : transformation de l'aldéhyde en vinyle

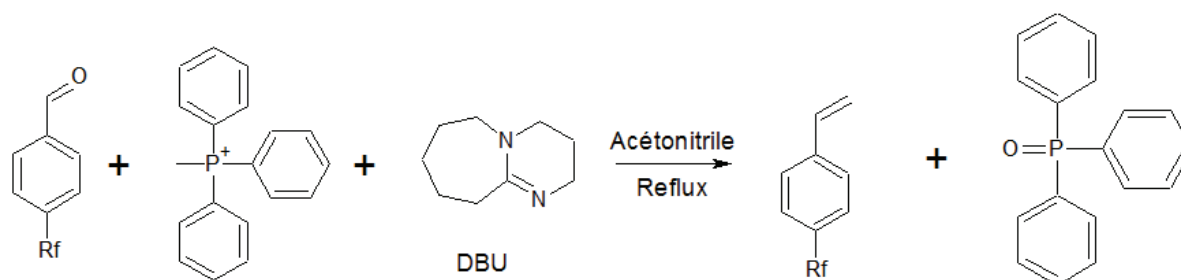


Figure 22 : 3^{ème} étape : transformation de l'aldéhyde en vinyle.

Cette étape consiste en une réaction de Wittig^[19,27-33] sur l'aldéhyde aromatique (figure 22). Le mécanisme général de cette réaction est présenté sur la figure 23. Elle a été la plus compliquée à mettre en place du fait de la polarité de l'oxyde de triphénylphosphine, qui le rend difficile à séparer du produit.

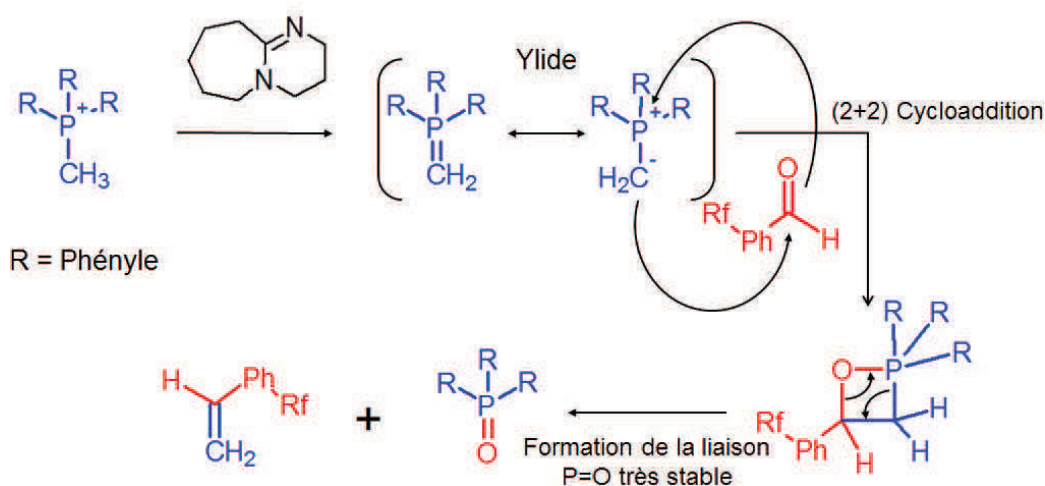


Figure 23 : Mécanisme mis en jeu lors de la réaction de Wittig^[19].

Dans un premier temps on place dans l'acétonitrile distillée (10 mL par gramme de précurseur), le bromure de triphénylphosphonium (noté P⁺ : 1,2 éq.) en présence d'une base, le 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undéc-7-ène (noté DBU : 2 éq.) de sorte à former l'ylure correspondant^[33]. Le milieu est chauffé à reflux pendant 10 minutes puis le produit de l'étape précédente est ajouté. On suit l'avancement de la réaction par RMN du proton jusqu'à disparition totale du proton aldéhyde (environ 2 heures à reflux d'acétonitrile). A la fin de la réaction, on revient à température ambiante puis on ajoute 1/5V d'eau distillée, dans le but de solubiliser tout le produit, on filtre la solution sur célite pour enlever les insolubles restants, puis on évapore l'acétonitrile. On rajoute 2/5V d'eau puis on extrait à l'acétate d'éthyle (3 fois 2/5V), on rassemble les phases organiques puis on les lave à l'acide chlorhydrique aqueux (10⁻³ mol.L⁻¹, 2 fois 2/5V). Le dernier lavage a pour but d'éliminer le DBU qui ne serait pas resté dans la phase aqueuse de l'extraction précédente, en le réacidifiant. On sèche la phase organique sur sulfate de sodium et on évapore l'acétate d'éthyle, on obtient alors une huile visqueuse brune qui contient le produit avec un phosphonium en contre ion et de l'oxyde de triphénylphosphine (noté P=O) second produit de la réaction.

Sur le spectre RMN ¹H de la figure 24 (avant séparation) on peut voir grâce aux intégrales qu'à l'issue de ces premières étapes de lavages, sont présents un équivalent de produit pour 0,8 équivalent de phosphonium et pour 1,3 équivalent de P=O.

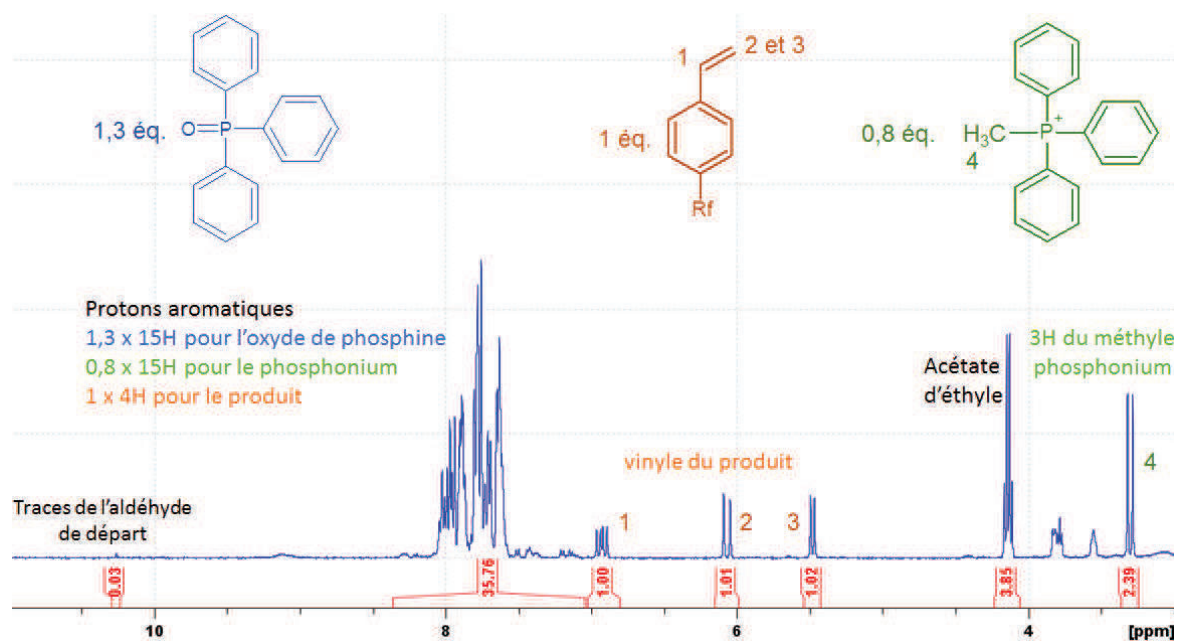


Figure 24 : Spectre RMN ^1H du mélange des différentes espèces présentes après le premier lavage dans l'acétone- d_6 .

L'huile est ensuite solubilisée dans un mélange eau/acétone puis passée dans une colonne échangeuse d'ion Dowex 50w x8. Il s'agit d'une résine constituée de polystyrène réticulé sur lequel sont greffés des sels de lithium qui va permettre d'échanger le contre ion de notre anion perfluoré. En l'occurrence, le passage à travers la colonne va remplacer le phosphonium par un lithium, si la résine est chargée en lithium (figure 25). La colonne est donc préalablement chargée en lithium grâce au passage d'un mélange eau/méthanol à 2 M de LiOH, avant d'être ramenée à $\text{pH} = 7$ pour l'échange.

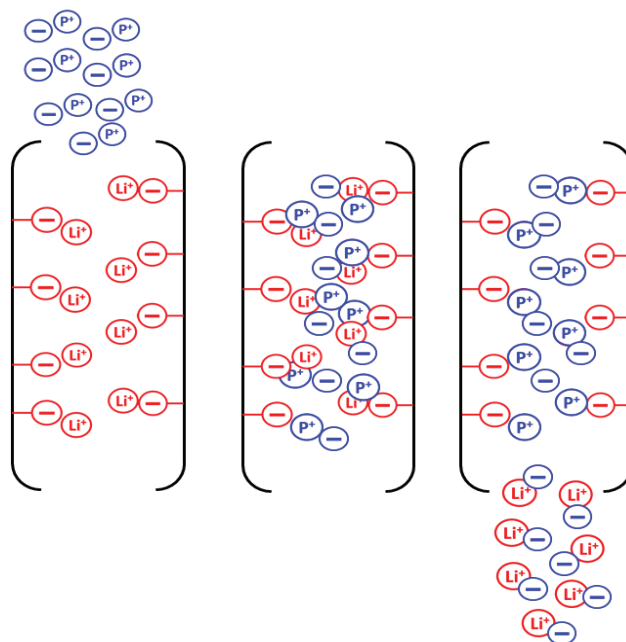


Figure 25 : Principe de fonctionnement de la colonne échangeuse de cation, préalablement chargée en lithium.

Le débit de la colonne est réglé de façon à ce que le produit reste un maximum de temps en contact avec la résine. Lorsque tout le produit est passé sur la résine on évapore l'acétone du mélange. Puis on extrait la phase aqueuse avec de l'acétate d'éthyle, après séchage et évaporation de la phase organique on obtient une huile visqueuse ou le produit est en présence de P=O. Sur le spectre ^1H (figure 26) on remarque la disparition du doublet du méthyle du phosphonium (autour de 3,3 ppm), ainsi qu'une réduction de l'intégrale du massif des protons aromatiques. Ce qui nous confirme que l'échange ionique a correctement fonctionné, et a même permis d'éliminer une petite fraction d'oxyde de phosphine (0,8 mole de P=O pour 1 mole de produit).

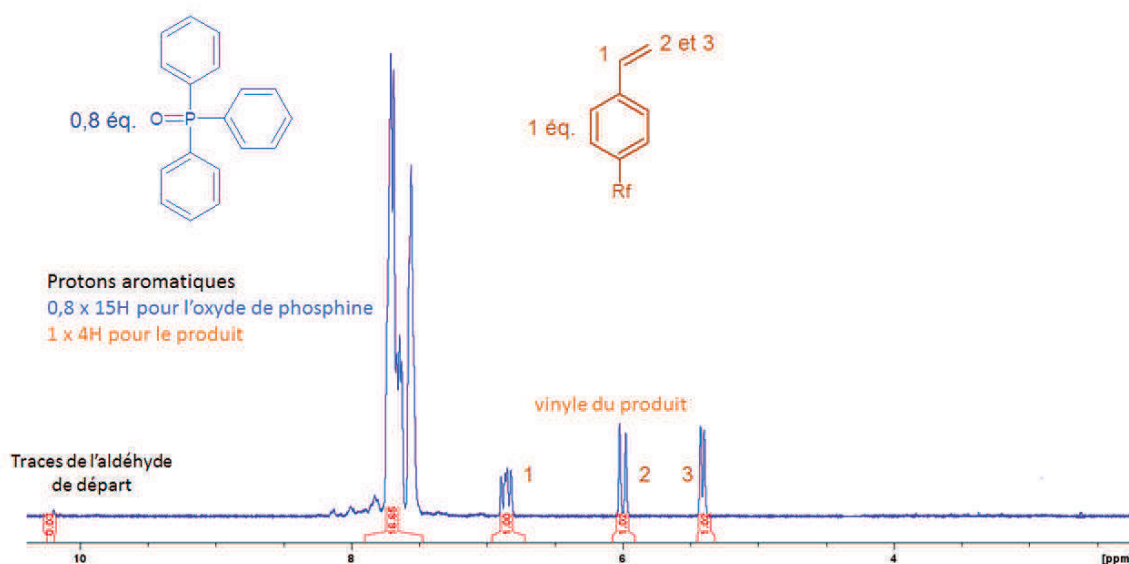


Figure 26 : Spectre RMN ^1H du mélange de produits présents après l'échange ionique dans l'acétone- d_6 .

Pour éliminer le P=O qui reste dans le mélange réactionnel après les étapes de lavage et d'échange ionique le traitement est différent selon le monomère. En effet, le produit sulfonate et le produit sulfonimide ont des polarités légèrement différentes qui nécessite d'adapter la fin du traitement.

II.3.a. Purification du monomère 1

La littérature^[34] indiquait que la séparation se faisait sur colonne chromatographique avec un éluant à 20% de dichlorométhane dans l'isopropanol. Cette séparation devait ensuite permettre une recristallisation du produit dans le toluène.

Nous avons alors tenté de reproduire les protocoles de la littérature mais les résultats n'étaient pas ceux attendus. Le problème que nous avons eu avec la chromatographie sur silice est directement lié au caractère ionique de notre molécule qui induit une affinité très importante avec

la silice, ce qui est aussi le cas du P=O, dans une moindre mesure. Nous avons donc deux molécules qui passent beaucoup de temps sur la colonne. Le P=O est élué légèrement plus rapidement que le produit, ce qui nous donne une petite fraction de P=O pur en premier. Suivi d'une longue fraction de mélange de plus en plus chargé en produit, jusqu'à avoir une petite fraction de produit pur à la fin.

Sur la figure 27 sont représentés les spectres RMN ^1H correspondants aux tubes de la colonne chromatographique. Ces tubes sont repérés grâce aux traits pointillés sur le spectre UV du détecteur en sortie de colonne. On peut alors bien se rendre compte de la superposition des fractions.

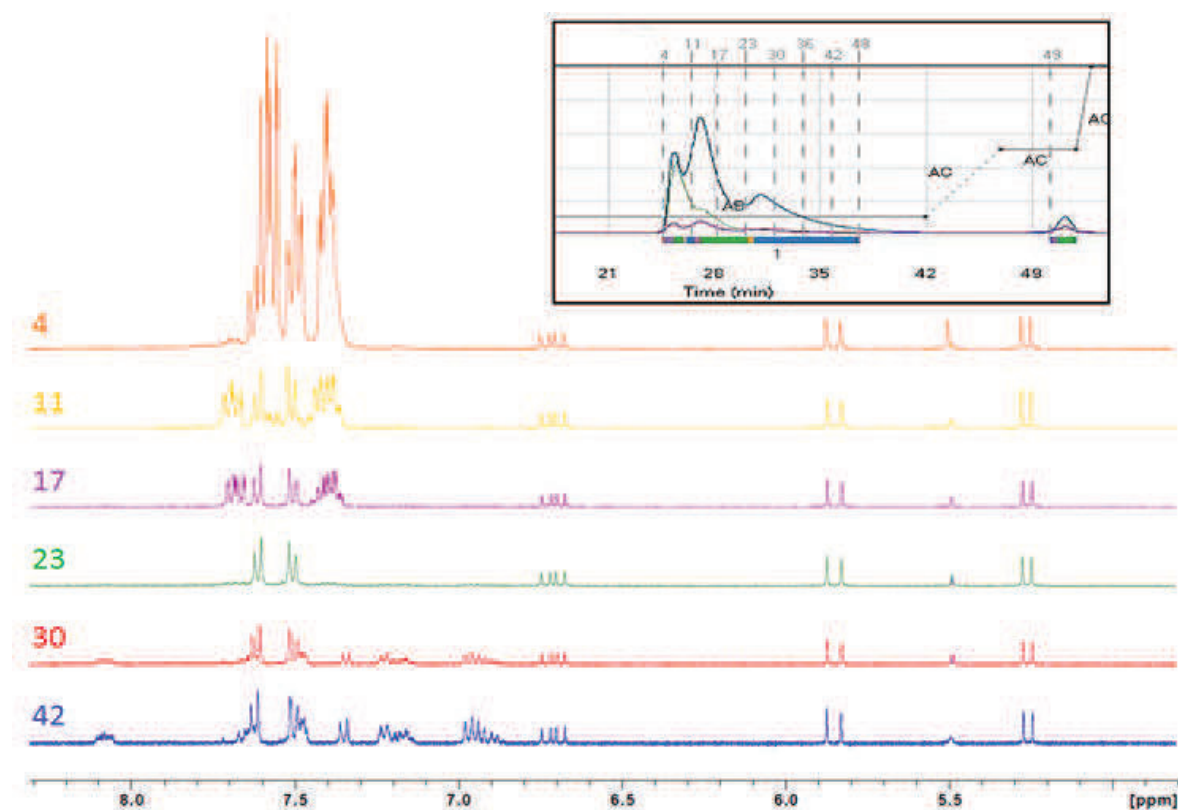


Figure 27 : Spectres RMN ^1H de différentes fractions de mélange réalisés au cours de l'élué de la colonne chromatographique dans l'acétone- d_6 . Le graphique au-dessus représente le signal UV en fonction du temps d'élué.

Le produit et le P=O sont présents jusqu'au tube 23. Nous avons ensuite une petite fraction de produit pur, puis au tube 30 une nouvelle impureté apparaît. La fraction contenue entre les tubes 20 et 30 ne représentait pas une quantité assez importante pour être récupérée avec un rendement convenable. L'ajustement de l'élué ne faisait qu'élargir ou affiner les pics en UV, mais la proportion de produit pur restait globalement faible.

Dans le cas du sulfonate, le produit et le P=O ont finalement été séparés par extraction liquide-liquide. Dans un premier temps on ajoute de l'eau (10^{-2} M de NaCl) et du dichlorométhane, cela

permet de concentrer le produit dans la phase aqueuse et le P=O dans la phase dichlorométhane. Une fois la phase dichlorométhane écartée, on extrait la phase aqueuse avec de l'acétate d'éthyle. Grâce à ce traitement simple nous obtenons une phase relativement pure en produit, dont le spectre RMN ^1H est présenté en figure 28 (entre 80% et 88% de pureté). Malgré de tels taux de pureté le produit n'a pas pu être recristallisé dans le toluène comme le précisait la littérature^[34], nous avons donc essayé plusieurs solvants différents mais aucun n'a permis de recristalliser notre sel.

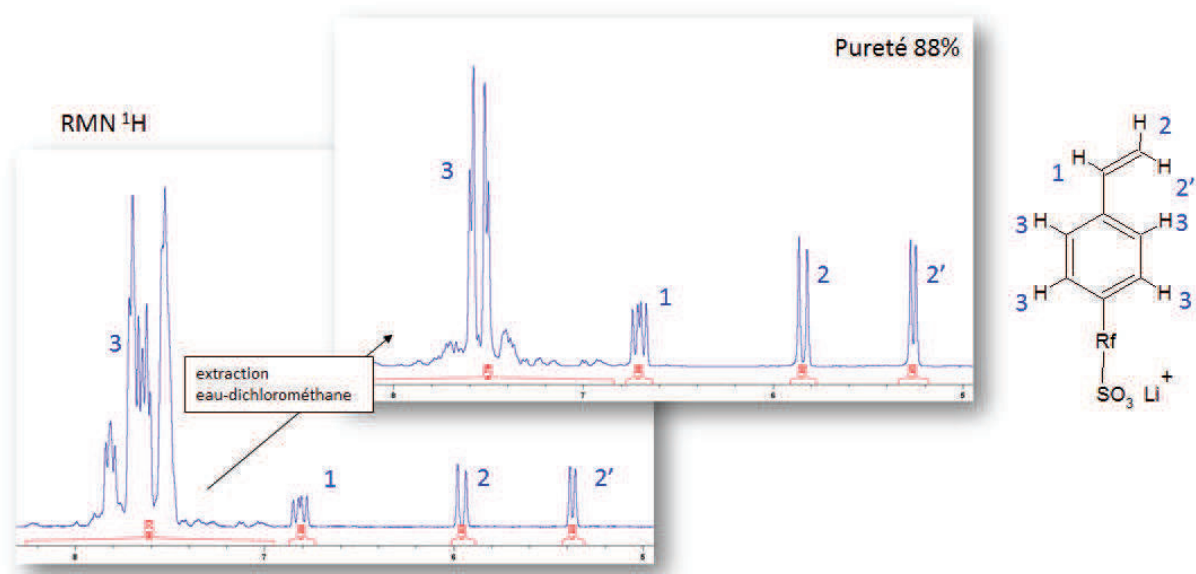


Figure 28 : Spectres RMN ^1H du mélange avant et après extraction liquide-liquide réalisés dans l'acétone- d_6 .

II.3.b. Purification du Monomère 2 par la voie « classique »

Le sulfonimidure a subi le même traitement mais sans résultats. Le CF_3 en bout de chaîne rend l'ensemble de la molécule plus hydrophobe, donc lors de l'extraction au dichlorométhane le produit se concentre dans la phase organique au même titre que le P=O.

La solution envisagée a été d'utiliser un « plug » de silice, l'avantage d'un « plug » de silice est que la quantité de silice est moindre (3 cm de hauteur dans un fritté de 5 cm de diamètre), en choisissant un solvant adéquat on peut donc faire migrer un produit très lentement sans que le second ne migre. Dans notre cas le solvant était un mélange 1:1 hexane:éther avec une fraction d'éther allant en augmentant jusqu'à 100%. On exploite le fait que le P=O ne migre pas rapidement sur la silice, pour cela on utilise un solvant peu polaire qui va avoir plus d'interactions avec le sulfonimidure. De cette manière nous avons réussi à concentrer le produit jusqu'à atteindre une pureté de 92%. Une telle technique de séparation n'est pas efficace avec le monomère 1, l'interaction entre l'anion sulfonate et la silice est plus forte qu'avec le sulfonimidure du fait de

l'absence du CF_3 terminal. Cette technique ne fonctionne qu'avec un échange ionique préalable, si le produit est sous forme phosphonium il est alors impossible à séparer du $\text{P}=\text{O}$.

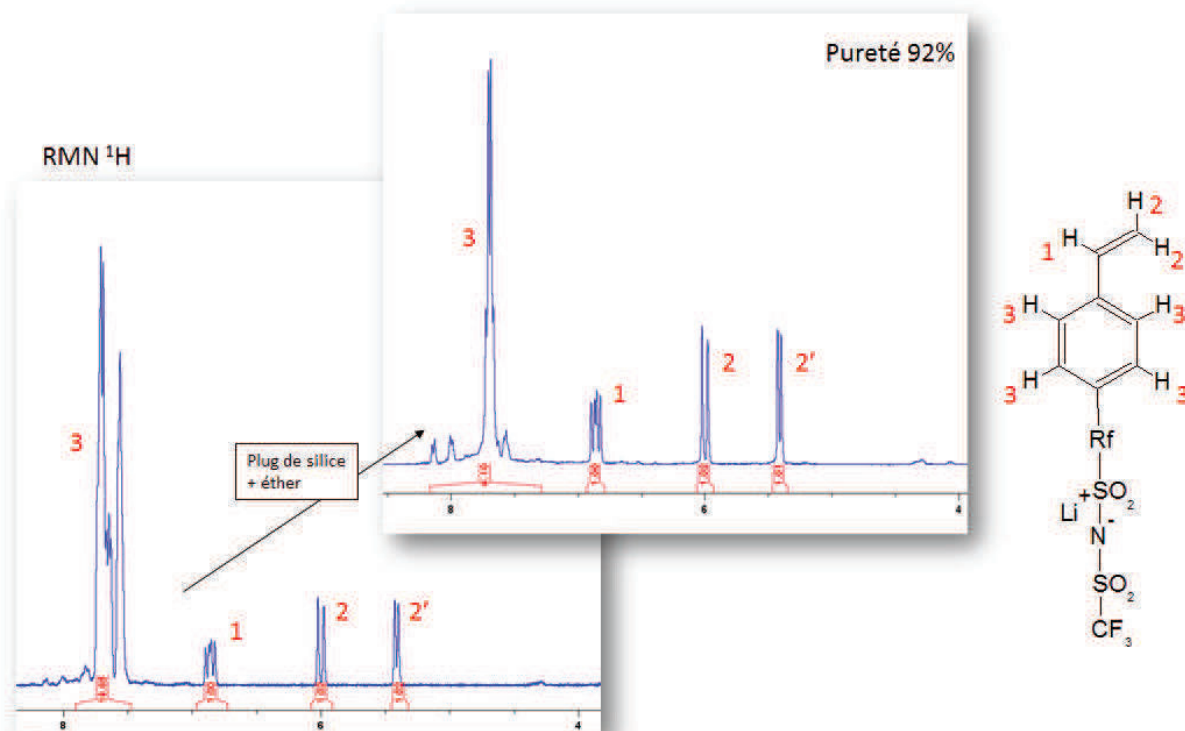


Figure 29 : Spectre RMN ^1H du monomère 2 avant et après purification sur plug de silice réalisés dans l'acétone- d_6 .

Les petits pics présents au pied du massif correspondant aux protons aromatiques du spectre RMN ^1H présenté en figure 29, sont ceux du $\text{P}=\text{O}$ résiduel (0,06 éq.). Cette observation est confirmée par la présence d'un unique pic distinct en RMN ^{31}P (figure 30). On peut aussi noter la présence d'un singulet autour de 10 ppm et d'un doublet de doublets vers 8 ppm, ces pics sont le signe de la présence de l'aldéhyde de départ (0,02éq.), la réaction de Wittig a été stoppée trop rapidement, la conversion n'était pas encore à 100%. Cette présence ne sera cependant pas un problème pour les prochaines étapes de polymérisation, car il ne réagira pas en radicalaire.

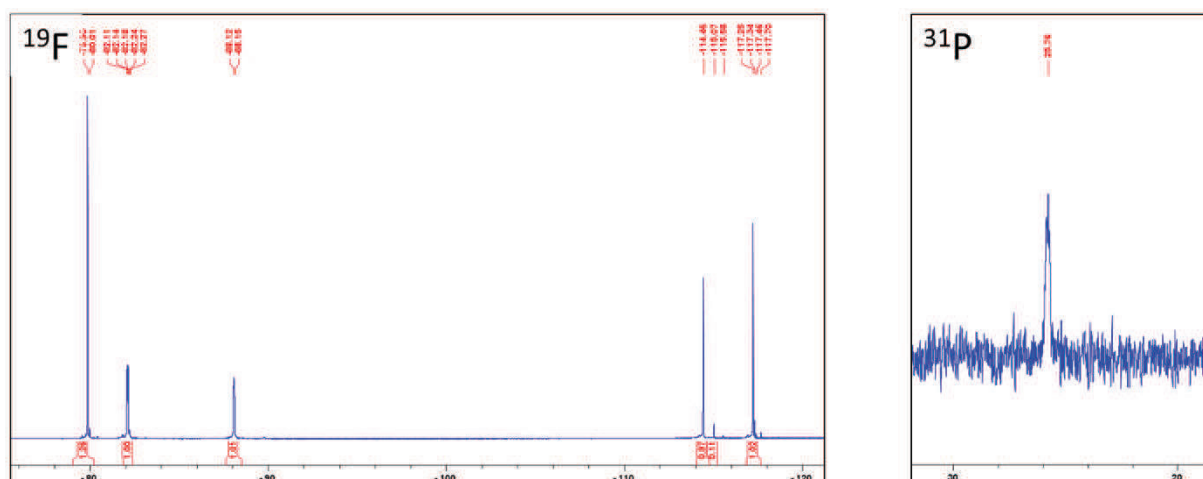


Figure 30 : Spectres RMN ^{19}F et ^{31}P du sulfonimide final réalisés dans l'acétone- d_6 .

La RMN du ^{19}F (figure 30) quant à elle, nous confirme que la chaîne perfluorée n'a pas été altérée par la réaction de Wittig. Sur ce spectre, on note aussi la présence de l'aldéhyde n'ayant pas réagi au pied des pics du produit.

Les étapes de purification de cette réaction étant laborieuses et affectant largement les rendements, une nouvelle stratégie a été envisagée.

II.3.c. Synthèse du Monomère 2 sur une résine de triphénylphosphine

Cette nouvelle stratégie passe par une résine à base de polystyrène réticulé fonctionnalisé par de la triphénylphosphine^[35]. L'avantage d'une telle résine est que le sous-produit de la réaction de Wittig, qui est l'oxyde de triphénylphosphine, sera fixé sur la résine (figure 31). Il suffira donc d'une filtration pour le retirer du milieu réactionnel. Cette résine présente néanmoins deux principaux inconvénients, le premier est son prix qui est très élevé, le second est le fait qu'elle doit précédemment être fonctionnalisée pour donner l'ylure voulu sous l'action d'une base. Pour cette étape supplémentaire la résine est mise dans du dichlorométhane (1 mL pour 1 g de résine) avec 5 équivalents de iodométhane^[36], le milieu est ensuite porté à reflux pendant une nuit. Au bout de ce laps de temps, la résine est filtrée et séchée. Une pesée permet de vérifier rapidement si la fonctionnalisation a été efficace ou non, car si elle a fonctionné, un iode et un CH_3 ont été additionnés, ce qui entraîne une augmentation importante du poids.

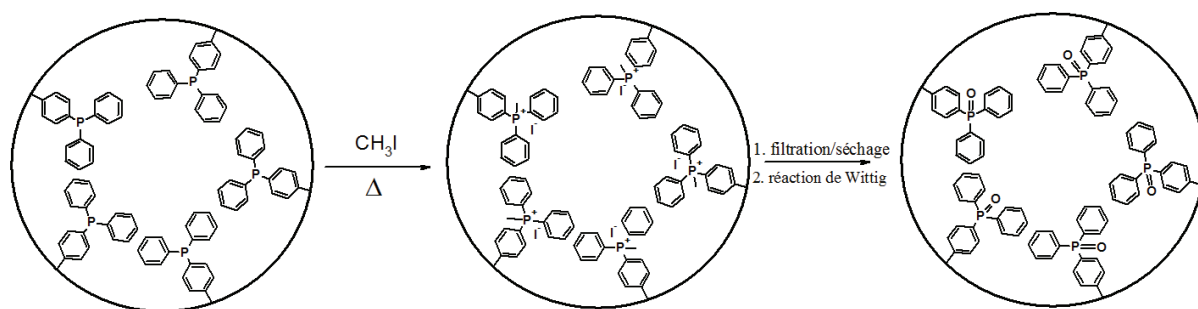


Figure 31 : Illustration des transformations chimiques subies par un grain de résine.

Une fois la fonctionnalisation de la résine effectuée, la réaction de Wittig doit être effectuée rapidement. En effet, le méthyltriphenylphosphonium ainsi formé est sous forme d'iodure, qui va pouvoir s'oxyder rapidement.

La résine est utilisée de la même façon que méthyltriphenylphosphonium libre, la réaction dure simplement plus longtemps du fait du caractère hétérogène de la réaction. Pour être sûr qu'elle soit totale elle est laissée toute la nuit à reflux d'acétonitrile. L'avancement de la réaction est suivi par RMN du proton, jusqu'à disparition du proton de l'aldéhyde. Lorsque la réaction est terminée, on ajoute 1/5V d'eau distillée dans le milieu réactionnel puis la résine est filtrée sur célite. L'acétonitrile est évaporée, 2/5V d'eau sont ajoutés puis le produit est extrait avec 3 fois 2/5V d'acétate d'éthyle. Les phases organiques sont rassemblées puis lavées 3 fois avec 2/5V de solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 10^{-3} mol.L⁻¹, enfin, la phase organique est séchée sur sulfate de sodium et ramenée à sec sous pression réduite.

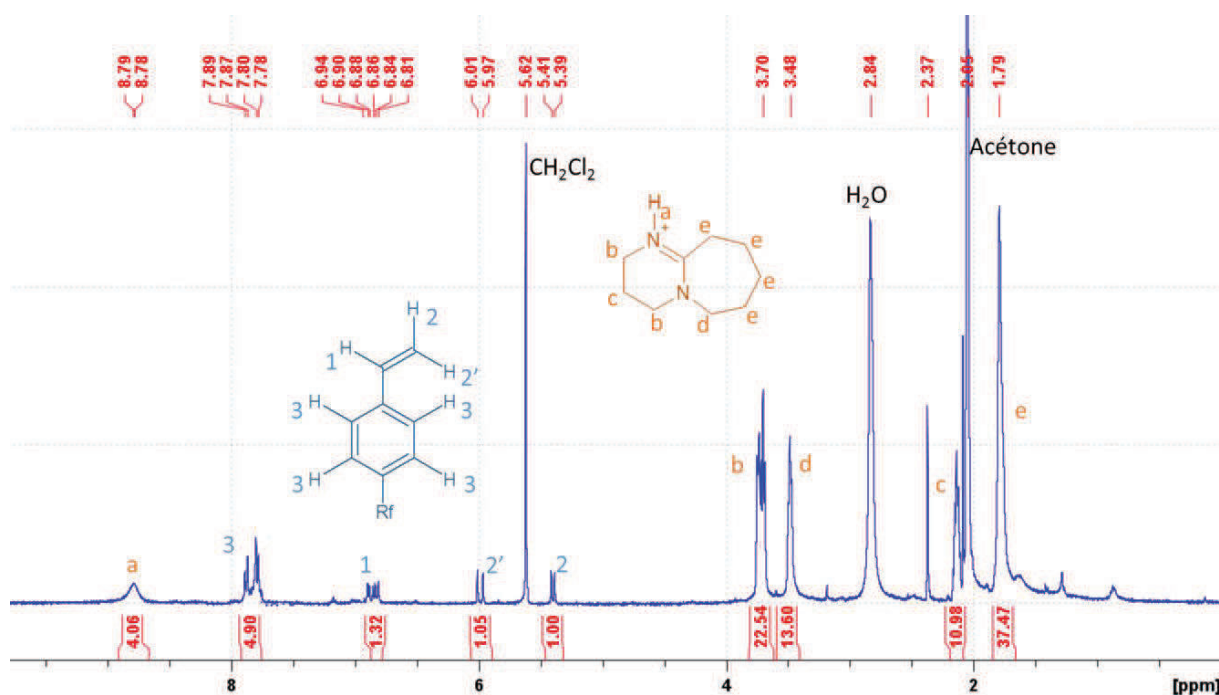


Figure 32 : Spectre RMN ¹H du produit dans l'acétone-d₆ après traitement classique.

Le spectre RMN du produit ainsi obtenu révèle qu'un équivalent de DBU est encore présent ainsi qu'un H acide, à 8,8 ppm (figure 32). Nous supposons que faute de triphénylphosphine libre dans le milieu c'est une molécule de DBU protonée qui a pris la place du contre ion du perfluorosulfonimide. Pour valider cette hypothèse un échange ionique identique à celui de la voie « classique » est effectué sur le produit.

Cet échange a bien pour conséquence l'élimination de toutes traces de DBU, ce qui valide notre hypothèse et nous permet d'avoir un monomère propre, confirmé par le spectre RMN ^1H (figure 33). Le spectre du fluor, demeure lui identique, la chaîne perfluorée n'est aucunement altérée par cette seconde stratégie de synthèse.

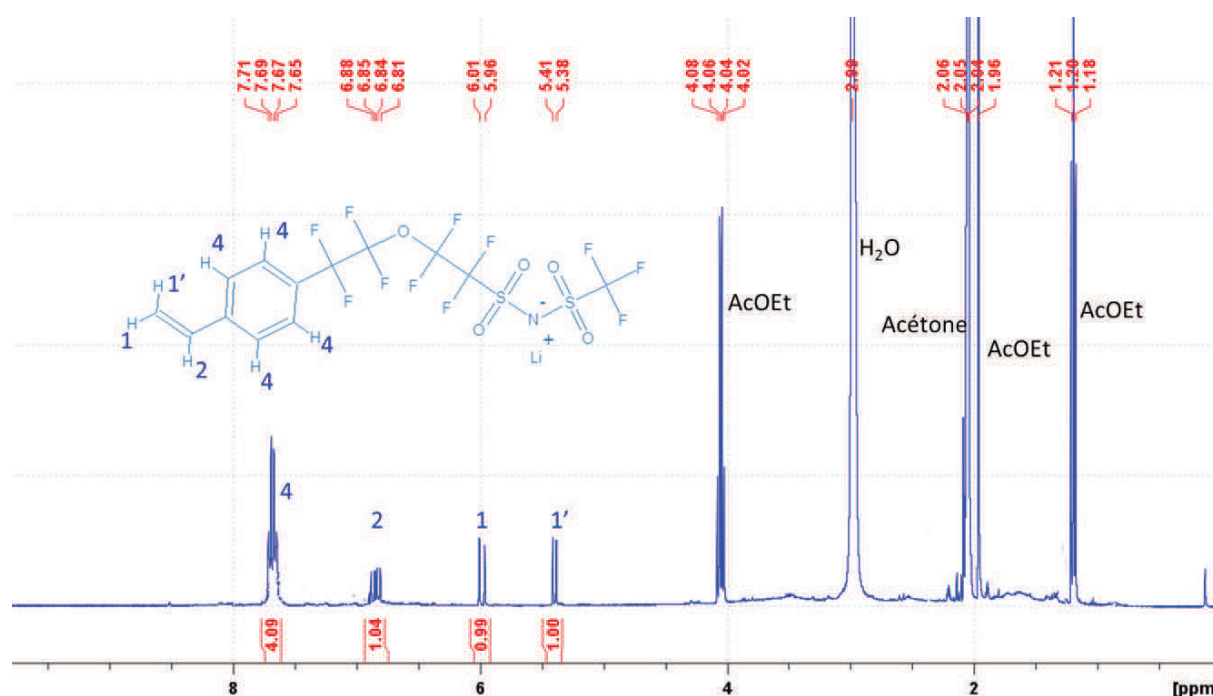


Figure 33 : Spectre RMN ^1H du produit final dans l'acétone- d_6 .

Le spectre RMN ^1H présenté en figure 33 montre que le produit est obtenu avec une très bonne pureté grâce à cette nouvelle stratégie de synthèse. Cependant, des quantités importantes d'eau et d'acétate d'éthyle sont encore présentes. Elles restent très difficiles à éliminer à cause des affinités entre le produit et ces molécules de solvant.

II.4. Synthèse des copolymères

La synthèse des copolymères *single-ion* est décrite en Annexes I.1.d.

Le monomère 1 (sulfonate) étant synthétisé à partir du bromure de méthyle triphénylphosphonium libre, des résidus d'oxyde de triphénylphosphine ainsi que d'autres composés phosphorés ont été observés en RMN ^{31}P . Dans ce cas, les électrolytes sont lavés à

l'éther chaud grâce à un montage soxhlet, ce lavage s'est avéré très efficace comme le montre la figure 34.

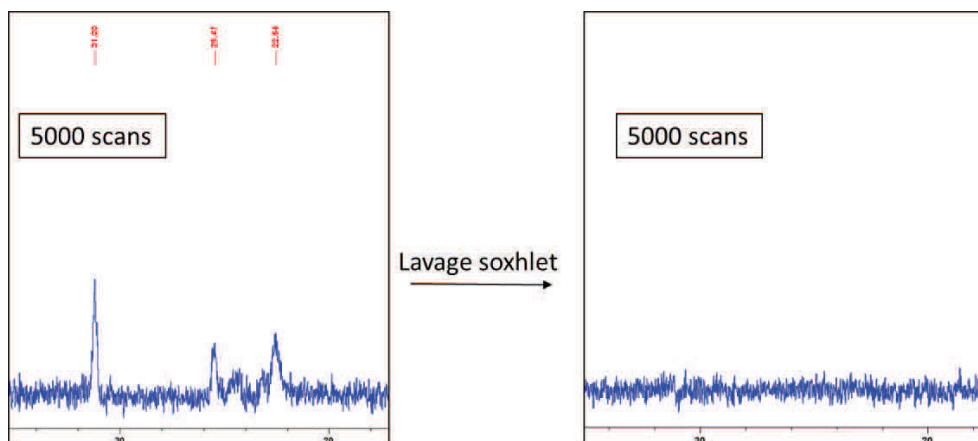


Figure 34 : Spectres RMN ^{31}P d'un copolymère à bloc B PSr fSO_3 avant et après lavage au soxhlet à l'éther réalisés dans l'acétone- d_6 .

Une fois les différentes étapes de purification réalisées et validées par RMN, les matériaux sont mis en forme pour les différentes caractérisations.

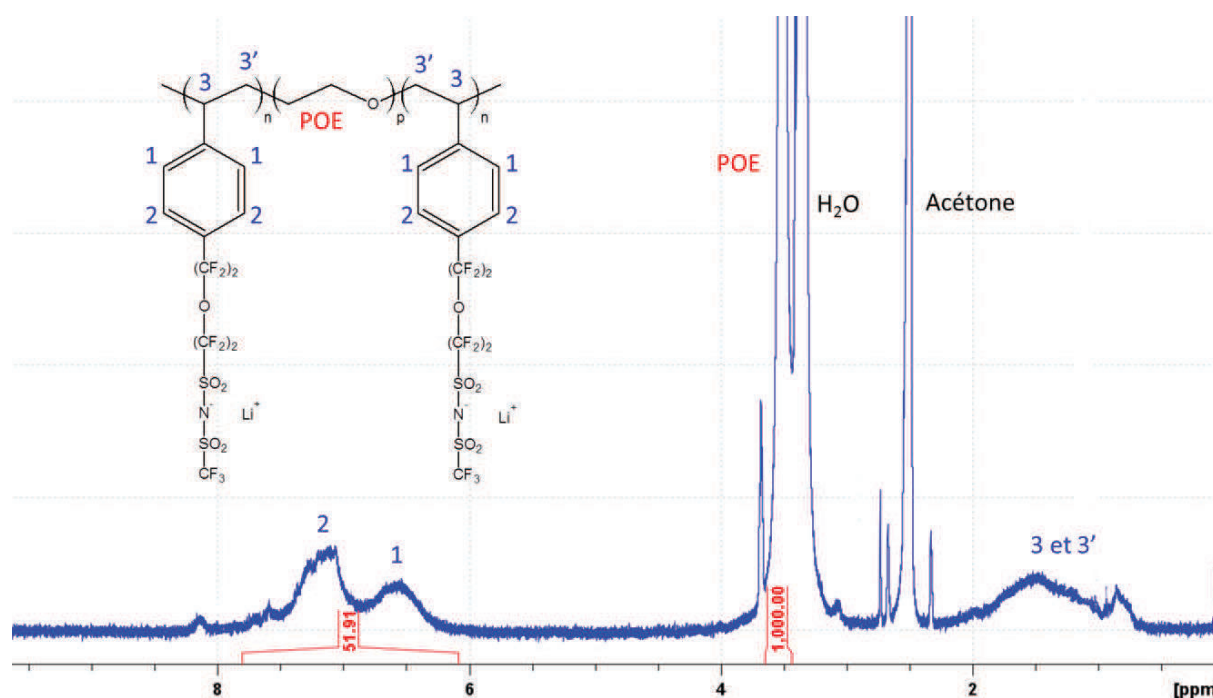


Figure 35 : Spectre RMN ^1H d'un copolymère à bloc obtenu à partir d'un monomère sulfonimide dans l'acétone- d_6 .

Après purification les copolymères obtenus montrent une très bonne pureté (figure 35). Les deux massifs correspondant au squelette polystyrène sont bien présents tout comme le pic du POE. Grâce à ces spectres il est possible de retrouver la fraction massique en bloc B des copolymères (F_B), en utilisant l'équation 9. On peut voir aussi sur ce spectre que ces polymères sont très

hygroscopiques, avec un pic très important correspondant à l'eau, qui sera éliminée par un stockage permanent des copolymères en boîte à gant, sous atmosphère d'argon.

$$F_B = \frac{\frac{I_{Ar}}{4} * M_B}{\frac{I_{Ar}}{4} * M_B + \frac{I_{POE}}{4} * M_{OE}} \quad (9)$$

avec I_{Ar} et I_{POE} les intégrales des signaux de l'aromatique et du POE, M_B et M_{OE} les masses molaires des monomères du bloc B ($M_{SRfTFSI}=537 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{SRfSO_3}=406 \text{ g.mol}^{-1}$) et du POE.

II.5. Récapitulatifs des copolymères synthétisés à base de monomères perfluorés

Référence de l'échantillon	Nature du bloc B	M_n^b copolymère $\pm 5\%$ (kg.mol^{-1})	F_B^a ± 3 ($\%_m$)	OE/Li $\pm 15\%$	Φ_{PEO}^b ± 3 ($\%_{vol}$)
PSRfSO ₃ _83	PSRfSO ₃	45,5	23	31	83
PSRfSO ₃ _81	PSRfSO ₃	47,0	25	28	81
PSRfSO ₃ _79	PSRfSO ₃	48,5	28	24	79
PSRfSO ₃ _72	PSRfSO ₃	55,5	35	17	72
PSRfTFSI_86	PSRfTFSI	44,0	19	52	86
PSRfTFSI_83	PSRfTFSI	46,5	23	41	83
PSRfTFSI_74	PSRfTFSI	54,0	34	24	74
PSRfTFSI_69	PSRfTFSI	58,5	39	19	69
PSTFSI_81	PSTFSI	46,0	28	19	76

Tableau 3 : Liste des différents copolymères synthétisés avec leurs propriétés principales, ^a obtenues par RMN (équation 9) et ^b obtenues par calcul (équations 10 et 11).

La masse molaire des copolymères (M_n copolymère) est obtenue via les fractions molaires déterminées par RMN et par l'équation 10 :

$$M_n \text{ copolymère} = \frac{x_B * M_B * M_n A}{x_A * M_A} \quad (10)$$

avec x_B et x_A les fractions molaires en bloc B et A, M_B et M_A les masses molaires des monomères des blocs A et B ($M_{SRfTFSI}=537 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{SRfSO_3}=406 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_{STFSI}=321 \text{ g.mol}^{-1}$) et $M_n A$ la masse molaire du bloc A (35 kg.mol^{-1}).

La proportion volumique de POE (Φ_{POE}) est obtenue selon l'équation 11 :

$$\Phi_{POE} = \frac{F_{POE}/d_{POE}}{F_B/d_B + F_{POE}/d_{POE}} * 100 \quad (11)$$

avec F_{POE} et F_B les fractions massiques de POE et de bloc B obtenues par RMN selon l'équation 9, d_{POE} et d_B les densités de POE et des blocs B. Les densités des blocs sont estimées par la méthode de Van Krevelen (densité=masse molaire/somme des volumes molaires des fonctions^[37]), soit $d_{PSRfTFSI}=d_{PSRfSO_3}=1,7$ et $d_{PSTFSI}=1,5$.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons donc vu les différentes étapes de synthèse, de bloc A basé sur des POE linéaires modifiés et de monomères ioniques basés sur un motif styrène.

Des POE modifiés ont été synthétisés selon deux méthodes de polymérisation, donnant des polymères avec des caractéristiques légèrement différentes (nombre de motifs OE par défaut, nature des défauts (iso-butène ou PGE), répartition des défauts, indice de polydispersité, masses molaires, nombre de fonctionnalité...). Ensuite, sur ces polymères des blocs polystyrène neutre ou ionique ont été ajoutés afin d'obtenir des copolymères à blocs aux propriétés spécifiques. Dans un premier temps, ce second bloc est constitué de polystyrène qui a pour but de renforcer mécaniquement le matériau. L'étude des propriétés en fonction de la composition des onze matériaux ainsi obtenus font l'objet du chapitre 3. Et dans un second temps, nous avons utilisé le PSTFSI comme bloc B dans le but de fixer l'anion du sel de lithium permettant d'obtenir des propriétés spécifiques détaillées dans le chapitre 5 de ce manuscrit.

Ensuite, deux nouveaux styrènes ioniques portant des fonctions perfluorées en position *para* ont été synthétisés avec succès. Dans ces monomères l'anion est fortement délocalisée grâce au caractère inductif attracteur des fluors. De plus, la flexibilité de l'espaceur (entre la fonction ionique et le styrène) devrait favoriser les interactions entre le sel de lithium et le POE. L'étude des propriétés des huit matériaux basés sur la copolymérisation de ces monomères à partir d'un POE de 35 kg.mol⁻¹ fait l'objet du chapitre 4 de ces travaux.

Références bibliographiques du Chapitre 2

- [1] F. Alloin, J.Y. Sanchez, M. Armand, Electrochemical-Behavior of Lithium Electrolytes Based on New Polyether Networks, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 1915–1920.
- [2] X. Ollivrin, N. Farin, F. Alloin, J.-F. Le Nest, J.-Y. Sanchez, Physical properties of amorphous polyether networks, *Electrochim. Acta.* 43 (1998) 1257–1262.
- [3] F. Alloin, J.-Y. Sanchez, M. Armand, Triblock copolymers and networks incorporating oligo (oxyethylene) chains, *Solid State Ionics.* 60 (1993) 3–9.
- [4] F. Alloin, M. Armand, J.-Y. Sanchez, Copolymères réticulables obtenus par polycondensation et matériau à conduction ionique les contenant, *Brev. Français 0585162A1.* (1993).
- [5] G. Odian, Principles of polymerization, 2004.
- [6] D. Devaux, D. Gle, T.N.T. Phan, D. Gignes, E. Giroud, M. Deschamps, R. Denoyel, R. Bouchet, Optimization of Block Copolymer Electrolytes for Lithium Metal Batteries, *Chem. Mater.* 27 (2015) 4682–4692.
- [7] E. Beaudoin, T.N.T. Phan, M. Robinet, R. Denoyel, P. Davidson, D. Bertin, R. Bouchet, Effect of Interfaces on the Melting of PEO Confined in Triblock PS-b-PEO-b-PS Copolymers, *Langmuir.* 29 (2013) 10874–10880.
- [8] R. Bouchet, T.N.T. Phan, E. Beaudoin, D. Devaux, P. Davidson, D. Bertin, R. Denoyel, Charge transport in nanostructured PS-PEO-PS triblock copolymer electrolytes, *Macromolecules.* 47 (2014) 2659–2665.
- [9] B.F. Lee, M. Wolffs, K.T. Delaney, J.K. Sprafke, F.A. Leibfarth, C.J. Hawker, N.A. Lynd, Reactivity ratios and mechanistic insight for anionic ring-opening copolymerization of epoxides, *Macromolecules.* 45 (2012) 3722–3731.
- [10] Y. Matoba, S. Matsui, M. Tabuchi, T. Sakai, Electrochemical properties of composite polymer electrolyte applied to rechargeable lithium polymer battery, *J. Power Sources.* 137 (2004) 284–287.
- [11] M.M. Pereira, A.R. Abreu, N.P.F. Goncalves, M.J.F. Calvete, A.V.C. Simões, C.J.P. Monteiro, L.G. Arnaut, M.E. Eusébio, J. Canotilho, An insight into solvent-free diimide porphyrin reduction: a versatile approach for meso-aryl hydrophorphyrin synthesis, *Green Chem.* 14 (2012) 1666.
- [12] C.J. Hawker, A.W. Bosman, E. Harth, New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations, *Chem. Rev.* 101 (2001) 3661–3688.
- [13] A. Ferrand, Synthèse et caractérisations de copolymères à blocs anioniques utilisés en tant qu'électrolyte solide pour les batteries au lithium métallique, 2017.
- [14] T. Otsu, M. Yoshida, T. Tazaki, A Model for Living Radical Polymerization, *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Commun.* 3 (1982) 133–140.
- [15] J.E. Mark, Polymer Data Handbook, OXFORD Univ. Press Oxford. (1999) 542–552.
- [16] A.A. Rojas, S. Inceoglu, N.G. Mackay, J.L. Thelen, D. Devaux, G.M. Stone, N.P. Balsara, Effect of Lithium-Ion Concentration on Morphology and Ion Transport in Single-Ion-Conducting Block Copolymer Electrolytes, *Macromolecules.* 48 (2015) 6589–6595.
- [17] M.N. Wadekar, W.F. Jager, E.J.R. Sudhölter, S.J. Picken, Synthesis of a polymerizable fluorosurfactant for the construction of stable nanostructured proton-conducting membranes., *J. Org. Chem.* 75 (2010) 6814–9.
- [18] V.C.R. Mcloughlin, J. Thrower, A route to fluoroalkyl-substituted aromatic compounds involving fluoroalkylcopper intermediates, *Tetrahedron.* (1969) 5921–5940.
- [19] G. Wittig, U. Schollkopf, Triphenyl-phosphin- methylene als olefinbildende Heagenzien, *Chem. Ber.* 89 (1954) 1318.
- [20] S. Lyonnard, H.D. Nguyen, L. Assumma, C. Iojoiu, Synthesis of Partially Fluorinated Poly (arylene ether sulfone) Multiblock Copolymers Bearing Perfluorosulfonic Functions, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 53 (2015) 1941–1956.
- [21] R. Meziane, J.P. Bonnet, M. Courty, K. Djellab, M. Armand, Single-ion polymer electrolytes based on a delocalized polyanion for lithium batteries, in: *Electrochim. Acta*, 2011.
- [22] A.E. Feiring, E.R. Wonchoba, Aromatic monomers with pendant fluoroalkylsulfonate and sulfonamide groups, *J. Fluor. Chem.* (2000).
- [23] A. Chakrabarti, R. Filler, B.K. Mandal, Synthesis and properties of a new class of fluorine-containing dilithium salts for lithium-ion batteries, *Solid State Ionics.* (2010).
- [24] F. Toulgoat, B.R. Langlois, M. Médebielle, J.-Y. Sanchez, Efficient Preparation of New Fluorinated Lithium and Ammonium Sulfonimides, *J. Org. Chem.* 73 (2008) 5613–5616.
- [25] J. Hassan, M. Se, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, Aryl – Aryl Bond Formation One Century after the Discovery of the Ullmann Reaction, *Chem. Rev.* 102 (2002) 1359–1469.
- [26] V.C. R. J. Thrower, A route to fluoroalkyl-substituted aromatic compounds involving fluoroalkylcopper intermediates, *Tetrahedron.* 25 (1969) 5921–5940.
- [27] M.N. Wadekar, W.F. Jager, E.J.R. Sudhölter, S.J. Picken, Synthesis of a polymerizable fluorosurfactant for the construction of stable nanostructured proton-conducting membranes, *J. Org. Chem.* (2010).
- [28] M.N. Wadekar, J. Boekhoven, W.F. Jager, G.J.M. Koper, S.J. Picken, Micellization behavior of aromatic moiety bearing hybrid fluorocarbon sulfonate surfactants, *Langmuir.* (2012).
- [29] N. Shimojoh, Y. Imura, K. Moriyama, H. Togo, Wittig reaction with ion-supported Ph₃P, *Tetrahedron.* (2011).

- [30] C. Huo, X. He, H.C. Tak, Zwitterionic phosphonium sulfonates as easily phase-separable ion-tagged wittig reagents, *J. Org. Chem.* (2008).
- [31] J. Hanson, B. Dasher, E. Scharrer, T. Hoyt, Exploring the stereochemistry of the wittig reaction: The unexpected influence of a nominal spectator ion, *J. Chem. Educ.* (2010).
- [32] H. Yamataka, K. Nagareda, T. Hanafusa, S. Nagase, Electron transfer in the reaction of benzaldehyde with a nonstabilized ylide, *Tetrahedron Lett.* (1989).
- [33] K. Okuma, O. Sakai, K. Shioji, Wittig Reaction by Using DBU as a Base, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 76 (2003) 1675–1676.
- [34] M.N. Wadekar, W.F. Jager, E.J.R. Sudhölter, S.J. Picken, Synthesis of a polymerizable fluorosurfactant for the construction of stable nanostructured proton-conducting membranes., *J. Org. Chem.* 75 (2010) 6814–9.
- [35] P.S.W. Leung, Y. Teng, P.H. Toy, Rasta resin-PPh₃ and its use in chromatography-free wittig reactions, *Synlett.* (2010) 1997–2001.
- [36] D. Balode, A. Zicmanis, Preparation of quaternary triphenylphosphonium salts, *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis.* 1 (1976) 71–3.
- [37] J.G. Grosselli, W.M. Ritchey, Atlas of Spectral Data and Physical Constants of Organic Compounds, 1975.

Chapitre 3 : Développement des électrolytes copolymères à bloc neutres à base de POE linéaire modifié

Ces travaux reposent sur la capacité des copolymères à blocs d'allier différentes propriétés antagonistes au sein d'un même matériau^[1-3]. Par exemple, réaliser un polymère tribloc avec un bloc central POE et des blocs périphériques PS permet de combiner la conductivité ionique du POE et la résistance mécanique du bloc PS^[4]. Cependant, le POE étant cristallin, des conductivités satisfaisantes sont obtenues qu'à haute température.

Une des problématiques de la technologie LMP est la température de fonctionnement. L'utilisation du POE implique une utilisation de la batterie au-dessus de la température de fusion du POE (généralement 80°C), ceci impliquant une dépense d'énergie pour maintenir la batterie chaude même lorsque celle-ci n'est pas utilisée. Ainsi, pour réduire cette dépense d'énergie il est nécessaire de synthétiser un copolymère avec une bonne conductivité en dessous de 60°C. Pour cela nous avons synthétisé des copolymères neutres dibloc et tribloc (SEG_xS et SOE-PGE) avec un bloc central en POE modifié afin d'abaisser la température de fusion du bloc conducteur. La caractérisation de ces copolymères a fait l'objet d'une publication^[5].

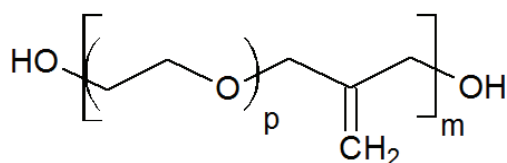
Table des matières

I. Les différents matériaux synthétisés	90
II. Organisation structurale des électrolytes	91
II.1. Etude morphologique des SEG _x S.....	92
II.2. Etude morphologique des SOE-PGE	95
III. Caractérisation thermodynamique des matériaux.....	96
III.1. Influence de l'ajout de défauts structuraux	96
III.2. Influence de l'ajout des blocs PS	97
III.3. Influence de l'ajout de LiTFSI.....	99
IV. Caractérisation mécanique des électrolytes	101
V. Conductivité ionique des électrolytes.....	104
V.1. Influence de l'ajout de défauts structuraux.....	104
V.2. Influence de la composition des copolymères	105
V.2.a. Ajout d'un ou deux blocs PS, notion de tortuosité.....	105
V.2.b. Influence de la composition sur la conductivité des SEG _x S.....	107
V.2.c. Relation entre conductivité et tenue mécanique	110
VI. Mesure des nombres de transport.....	111
VII. Stabilité électrochimique des copolymères neutres.....	112
VII.1. Cas des SEG _x S	113
VII.2. Cas des SOE-PGE.....	114
VIII. Application en batterie lithium métal.....	114
VIII.1. Cyclage à 60°C	115
VIII.2. Tests en puissance de 40°C à 80°C.....	118
Conclusion.....	120
Références bibliographiques du chapitre 3.....	122

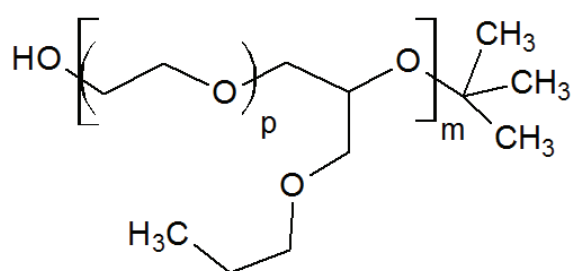
I. Les différents matériaux synthétisés

Les synthèses des différents polymères ont été détaillées dans le chapitre précédent. Il en résulte quatre blocs de POE modifié différents, deux PEG_x avec des oligomères PEG de $1,5 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $2 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ (notés $\text{PEG}_{1,5}$ et PEG_2 respectivement) donnant des copolymères de $19 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $23 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivement (figure 1.a). Et deux POE-PGE, issus de deux synthèses différentes aboutissant à des masses de $41 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $66 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ (figure 1.b).

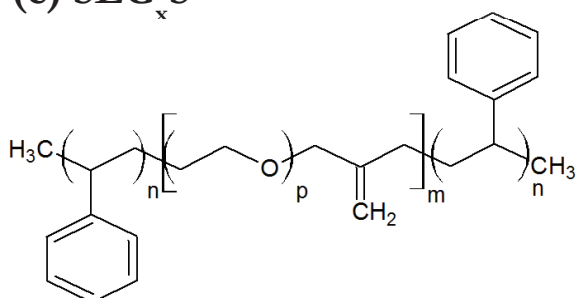
(a) PEG_x



(b) POE-PGE



(c) SEG_xS



(d) SOE-PGE

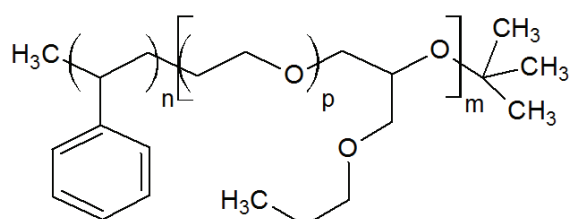


Figure 1 : Structures des différents blocs A à base de POE modifié et les copolymères à blocs correspondants. (a) $\text{PEG}_{1,5}$ avec $p=34$ et $m=12$; PEG_2 avec $p=45$ et $m=11$. (b) POE-PGE avec $p=22$ et $m=42$ pour le bloc de $41 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $m=68$ pour celui de $66 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. (c) SEG_xS et (d) SEO-PGE .

Ces quatre blocs A ont ensuite été attachés à un ou deux blocs de polystyrène (figure 1.c. et d.), différentes tailles de bloc B ont été synthétisées variant la composition des copolymères.

La liste des matériaux synthétisés qui vont être caractérisés dans ce chapitre est présentée dans le tableau 1. Un copolymère PS-POE-PS (noté SOE_{20}S) a été synthétisé à partir d'un POE de $20 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour servir de référence aux SEG_xS . Les caractéristiques élémentaires (déterminées en partie dans le chapitre 2) telles que les masses molaires moyennes en nombre (M_n), les proportions volumiques en phase POE des copolymères (Φ_{POE}) et les proportions volumiques en phase POE + sel (Φ_c) (calculées avec l'équation 1 de l'Annexes II.1.) pour les électrolytes, y sont également répertoriées.

Référence de l'échantillon	Nature du bloc A	$M_n A^a$ (kg.mol ⁻¹)	$M_n B^b$ (kg.mol ⁻¹)	M_n Copolymère ^b (kg.mol ⁻¹)	Φ_{PEO}^c (%vol)	Φ_c^c (%vol)
SEG _{1,5} S_87	PEG _{1,5}	19	2,95	21,9	84	87
SEG _{1,5} S_78	PEG _{1,5}	19	5,30	24,3	75	78
SEG _{1,5} S_71	PEG _{1,5}	19	7,70	26,7	67	71
SEG _{1,5} S_61	PEG _{1,5}	19	12,2	31,2	57	61
SEG ₂ S_88	PEG ₂	23	3,10	26,1	86	88
SEG ₂ S_79	PEG ₂	23	6,25	29,2	76	79
SEG ₂ S_68	PEG ₂	23	11,1	34,1	64	68
SEG ₂ S_67	PEG ₂	23	11,3	34,3	63	67
SEG ₂ S_65	PEG ₂	23	12,3	35,4	61	65
SOE-PGE ₄₁ _68	POE-PGE ₄₁	41	20,6	61,6	64	68
SOE-PGE ₆₆ _75	POE-PGE ₆₆	66	24,0	90,0	71	75
SOE ₂₀ S_66	POE ₂₀	20	10,8	30,8	62	66

Tableau 1 : Liste des différents copolymères synthétisés avec leurs caractéristiques principales, obtenues ^a par chromatographie, ^b par RMN et ^c par calcul (précisions *cf.* chapitre 2).

Dans les prochaines parties seront présentées l'analyse et la caractérisation des propriétés physico-chimique de ces matériaux : leurs morphologies par SAXS, leurs propriétés thermodynamiques par DSC, les propriétés mécaniques par essais de traction, et leurs propriétés de transport par EIS et RMN-PFG et enfin, leurs performances dans des accumulateurs de laboratoire seront évaluées.

II. Organisation structurale des électrolytes

Un des principaux objectifs de ces matériaux est d'obtenir une nanostructuration des différents domaines de sorte à obtenir une synergie des deux propriétés antagonistes et vitales pour les performances de l'électrolyte, la conductivité ionique et la tenue mécanique. Pour étudier la relation entre la composition de nos matériaux et leur nano-structuration, une étude approfondie par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS : *Small Angle X-rays Scattering*) a été menée (Annexes III.1).

Les résultats ont été comparés à des électrolytes équivalents avec un bloc central de POE non modifié d'une masse molaire de 20 kg.mol⁻¹.

II.1. Etude morphologique des SEG_xS

La figure 2 représente les courbes de diffusion aux petit angles d'un électrolyte $SEG_{1,5}S$, d'un électrolyte SEG_2S et d'un électrolyte $SOE_{20}S$ avec des Φ_c comparables ($\sim 65\%_{vol}$). Ces trois électrolytes présentent un premier pic de corrélation intense ($\hat{a} q=q_1$), il permet de confirmer que les domaines POE et PS sont bien nanoséparés. Le premier pic plus large dans le cas des SEG_xS s'explique par la polydispersité élevée des blocs PEG_x . Cependant sur les diffractogrammes des deux copolymères SEG_xS , un pic de second ordre ($\hat{a} q=q_2$) est observé alors que ce pic est absent sur le $SOE_{20}S$. Ce pic de second ordre indique une meilleure structuration de ces copolymères, qui peut être induite par l' I_p relativement large des blocs PEG_x ^[7]. Il nous renseigne, également, sur la morphologie adoptée par le matériau. Dans le cas de ces deux polymères on a $q_2=2*q_1$ ce qui traduit une morphologie lamellaire. En ce qui concerne le copolymère SOES, des études ont montré qu'il possédait également une structure lamellaire^[1]. L'absence de pic dans le cas de notre échantillon est probablement liée à la méthode de mise en forme.

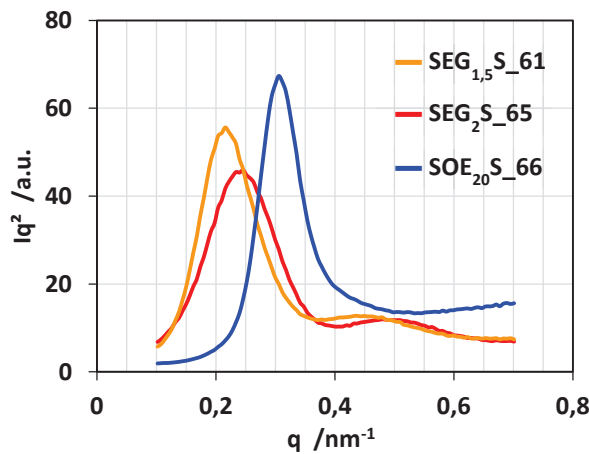


Figure 2 : Courbe de diffusion de deux copolymères avec des blocs A différents, à des proportions volumiques de PS équivalentes ($\sim 35\%_{vol}$).

Une autre information que l'on peut tirer de ces diffractogrammes est que le pic de corrélation des trois électrolytes se trouve à des valeurs de q_1 différentes. Cela traduit des périodes de tailles très différentes selon la nature du bloc central et la masse du copolymère.

Pour une meilleure lecture, les différentes valeurs caractéristiques de ces électrolytes sont répertoriées dans le tableau 2. Avec : la position du premier pic q_1 , celle du second pic lorsqu'il est présent q_2 , la période D ($D=2\pi/q_1$), la taille du bloc A D_{POE} ($D_{POE}=D*\Phi_c$) ainsi que la masse molaire de chaque copolymère M_n .

Electrolyte	M_n copolymère (kg.mol ⁻¹)	q_1 (nm ⁻¹)	q_2 (nm ⁻¹)	Morphologie	D (nm)	D_{PEO} (nm)
SOE ₂₀ S_66	30,8	0,305	-	lamellaire ^[8,1]	20,5	13,0
SEG _{1,5} S_78	24,3	0,303	-	indéterminée	20,0	15,5
SEG _{1,5} S_71	26,7	0,282	0,60	lamellaire	22,5	16,0
SEG _{1,5} S_61	31,2	0,246	0,49	lamellaire	25,5	16,0
SEG ₂ S_79	29,2	0,27	-	indéterminée	24,0	19,0
SEG ₂ S_68	34,1	0,222	0,46	lamellaire	28,5	19,0
SEG ₂ S_65	35,4	0,216	0,44	lamellaire	29,0	19,0

Tableau 2 : Caractéristiques morphologiques des SEG_xS obtenues par SAXS à température ambiante. Les caractéristiques du SOE₂₀S sont aussi précisées pour comparaison.

Le tableau 2 montre que la période D des copolymères augmente avec leurs masses molaires. De plus, lorsqu'on trace D en fonction de M_n (figure 3), on s'aperçoit que la dépendance est linéaire, et qu'elle est identique pour les deux SEG_xS.

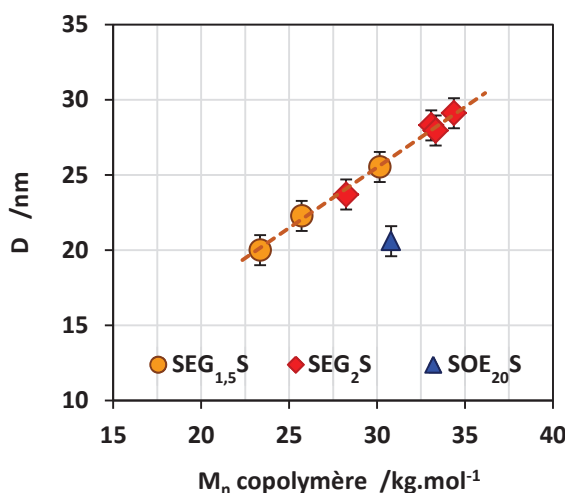


Figure 3 : Evolution de la période des SEG_{1,5}S (●) et des SEG₂S (◆) en fonction de la M_n totale des copolymères. Le SOE₂₀S de référence (▲) est aussi renseigné.

La figure 3 nous montre que les périodes obtenues avec les SEG_xS sont nettement supérieures à celles du SOE₂₀S à M_n équivalent. Lorsqu'on s'intéresse à la taille des domaines de POE de chacun des copolymères, on remarque que les domaines de PEG_{1,5} sont plus larges que le domaine de POE₂₀, pour un M_n inférieur (19 kg.mol⁻¹ contre 20 kg.mol⁻¹). Ainsi, cela met en évidence l'effet de I_p sur la taille des domaines. Les POE modifiés obtenus par polycondensation ont un I_p de 1,6 qui traduit une dispersion importante de masses molaires. En s'appuyant sur l'étude SAXS on peut supposer que les plus longues chaînes ont une plus forte

impact sur la taille de ces domaines ^[7]. Considérant des chaînes de POE, d'après le tableau 2, des masses molaires de 20 kg.mol^{-1} fixeraient une taille de domaine de 13 nm. Ce qui indiquerait que les domaines de POE dans le $\text{SEG}_{1,5}\text{S}$ seraient fixés par des chaînes de $24,6 \text{ kg.mol}^{-1}$ et les domaines de POE dans le SEG_2S par des chaînes de $29,2 \text{ kg.mol}^{-1}$. Ces valeurs ne correspondent ni aux valeurs de M_n , ni aux valeurs de M_w déterminées par chromatographie, mais elles correspondent exactement, dans le cas du $\text{PEG}_{1,5}$ comme dans celui du PEG_2 , à la masse molaire moyenne (prise au sommet du pic de chromatographie).

Graphiquement, l'organisation des SEG_xS peut être représentée par la figure 4, avec des petites et moyennes chaînes, majoritaires en nombre, étirées à cause de la présence de plus longues chaînes.

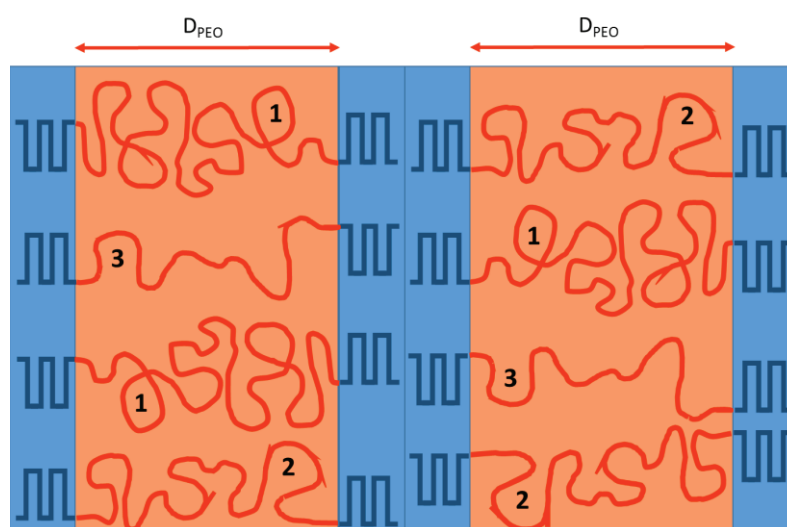


Figure 4 : Schéma montrant la configuration adoptée par les copolymères à base de PEG_x , avec les chaînes de grande taille notées 1, les chaînes de moyenne taille notées 2, et les petites chaînes notées 3.

De plus, nous pouvons noter que la taille des domaines de PEG_x est totalement indépendante de la composition des copolymères. Dans le cas des SOES, Bouchet *et al.*^[1] avaient montré que les domaines de POE étaient de plus en plus contraints lorsque la proportion en PS augmentait. Cette particularité des SEG_xS vient, elle aussi, de la dispersité importante des masses molaires. De la même manière que les chaînes de hautes masses imposent la taille des domaines, les quelques chaînes de très hautes masses molaires empêchent tous phénomènes de rétrécissement des domaines.

Pour conclure sur les morphologies des matériaux SEG_xS nous pouvons dire que les domaines de PEG_x et de PS sont bien nanoséparés. Ces domaines s'arrangent en lamelles, pour les compositions les plus riches en PS. En dessous de $25\%_{\text{vol}}$ de PS, le doute est permis quant à la morphologie adoptée. En ce sens, leur comportement est proche de ceux des SOES de la littérature^[1]. Néanmoins, du fait de leur synthèse, ils possèdent une large dispersité de masses

molaires qui ont une influence importante sur la taille des domaines, qui sera imposée et fixée par les longues chaînes polymères.

II.2. Etude morphologique des SOE-PGE

L'étude des SOE-PGE a été plus succincte que celle des SEG_xS car nous n'avons que deux compositions avec des tailles de bloc A différentes, peu de conclusions ont donc pu être tirées. Néanmoins étant donné l'intérêt de ces matériaux, une étude plus approfondie devra être menée avec un plus grand nombre de matériaux.

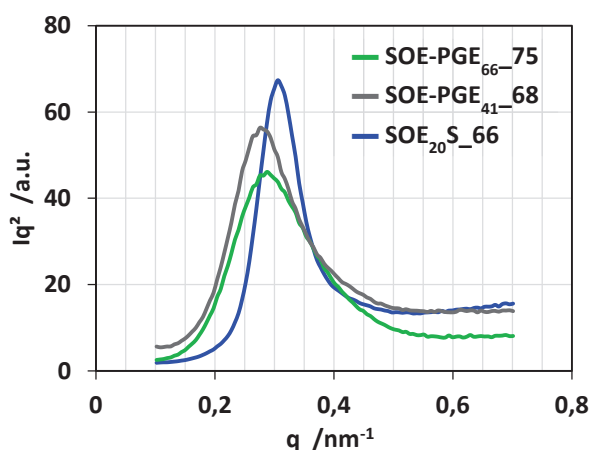


Figure 5 : Diffractogrammes de SOE-PGE_{66_75} (—) et de SOE-PGE_{41_68} (—) comparés au SOE_{20S_66} de référence (—).

La figure 5 illustre les diffractogrammes des copolymères SOE-PGE_{66_75} et de SOE-PGE_{41_68} comparés au SOE_{20S_66}. Il apparaît alors que les valeurs de q_1 et donc des périodes D sont très proches pour les trois copolymères. Les pics de structure des SOE-PGE sont également plus larges que celui du SOES. Or nous avons vu dans le chapitre 1 que les périodes des polymères diblocs sont plus élevées que pour les triblocs^[9]. D'autant que dans ce cas précis les masses molaires des SOE-PGE (61,6 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le SOE-PGE_{41_68} et 90 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le SOE-PGE_{66_75}) sont nettement supérieures à celle du SOE_{20S} (31 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ce qui devrait encore élargir les périodes des SOE-PGE selon les conclusions du paragraphe précédent. Cette anomalie de structure vient de la mise en forme des électrolytes, les masses molaires étant plus élevées la structuration des domaines est plus lente. Le protocole de laminage établi pour les SEG_xS n'est pas suffisant dans le cas des SOE-PGE. Il en résulte des polymères mal organisés avec des portées d'ordre courtes, illustrées par des pics de structure très larges.

L'étude de la structure de ces matériaux confirme la séparation des phases de POE-PGE et de PS. Cependant, elle nous indique aussi que la mise en forme de ces matériaux nécessite plus de temps à haute température ($\approx 90^\circ\text{C}$) pour une meilleure structuration des domaines.

III. Caractérisation thermodynamique des matériaux

Les matériaux synthétisés ont dans un premier temps été caractérisés par DSC (Annexes III.2.). En effet, trois facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur les grandeurs caractéristiques que sont la température de transition vitreuse (T_g), la température de fusion (T_f) et le taux de cristallinité (χ_c) : i) la présence d'un défaut structural au sein même de la chaîne POE (pour abaisser la température de fusion ainsi que la cristallinité), ii) La présence de blocs de PS (pour assurer la tenue mécanique), iii) L'ajout de LiTFSI. L'influence de ces trois facteurs sera étudiée dans les prochaines parties.

III.1. Influence de l'ajout de défauts structuraux

Il est primordial de connaître avant toute chose l'influence des défauts chimiques que nous avons choisi d'introduire pour casser la cristallinité du polymère. N'ont-ils une influence que sur la température de fusion et le taux de cristallinité ou la température de transition vitreuse s'en trouve, elle aussi, modifiée ?

Dans le tableau suivant sont répertoriés les T_g , T_f et χ_c des différents blocs A synthétisés ainsi que ces mêmes valeurs pour un POE non modifié :

Nature du bloc	Nombre de motifs OE par défaut	T_g (°C) \pm 4°C	T_f (°C) \pm 2°C	χ_c (%) \pm 1%
POE₂₀	Pas de défauts	-60	63	85
PEG₂	45,5	-68	43	57
PEG_{1,5}	34	-66	39	51
POE-PGE	22	-60	37	31

Tableau 3 : Influence de la densité de défauts dans la chaîne POE sur les T_g , T_f et χ_c des blocs A seuls.

On remarque dans le tableau 3 que cette T_g n'est pas négativement impactée par l'ajout de défauts au sein de la chaîne POE. Lorsqu'une chaîne éther saturée est fixée sur un motif OE, comme dans le cas du POE-PGE, la T_g est inchangée. Cette température est un des points clés des électrolytes polymères, il faut que cette dernière soit la plus basse possible, ce qui entrainera une dynamique moléculaire plus grande. Dans le cas des PEG_x, la T_g est un peu plus basse que dans le POE, probablement à cause de différents taux de cristallinité.

Concernant la cristallinité, nous voyons que plus il y a de défauts plus la T_f et la cristallinité sont basses. A cause des irrégularités les chaînes de POE ne peuvent s'organiser que sur de courtes distances, en résulte des cristallites moins nombreuses et de plus petite taille qui fondent à plus

basse température. Ces résultats sont en accord avec la littérature, notamment de Alloin *et al.* qui ont synthétisé des polymères similaires aux PEG_x^[10], et ceux de Hawker *et al.* qui traitent des matériaux similaires aux POE-AGE^[11].

III.2. Influence de l'ajout des blocs PS

La tenue mécanique des blocs A présentés dans le paragraphe précédent n'étant pas suffisante, nous y avons ajouté des blocs de polystyrène. Des travaux antérieurs^[4] ont montré que l'ajout de ces blocs rigides pouvait avoir un effet important sur la thermodynamique des copolymères.

Dans un premier temps nous nous sommes intéressés à l'évolution de la T_g en fonction de la composition des copolymères (figure 6).

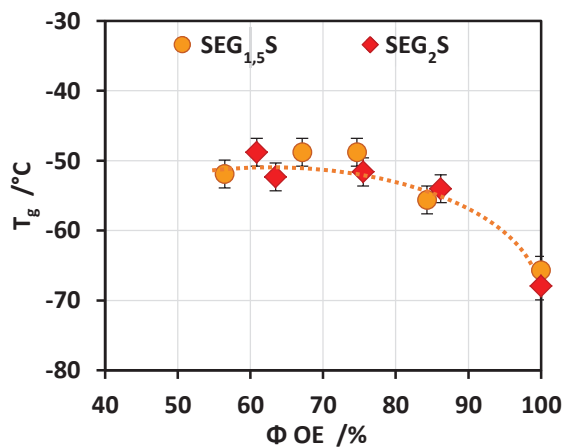


Figure 6 : Evolution de la température de transition vitreuse, T_g , en fonction de la fraction volumique en bloc A, Φ_{OE} , pour les deux types de copolymères : SEG_{1,5}S (●) et SEG₂S (◆).

La T_g évolue de la même façon avec les PEG_{1,5} et les PEG₂, elle augmente brutalement avec l'ajout des blocs PS et tend rapidement à se stabiliser autour de -50°C. Cette évolution est propre à nos copolymères, dans le cas de diblocs PS-POE aucune variation de la T_g n'avait été observée^[12]. Cela traduit une diminution de la dynamique moléculaire au moment du passage en copolymère tribloc. Or, dans le chapitre précédent, nous avons vu que la structuration de ces copolymères était pilotée par les longues chaînes PEG_x, avec pour conséquence l'étirement des chaînes plus courtes. L'augmentation de T_g avec l'ajout de bloc PS est causée par l'étirement des courtes chaînes de PEG_x qui perdent, de fait, en dynamique moléculaire.

Les POE-PGE étant obtenus par polymérisation anionique, ils possèdent une distribution de masses molaires quasiment nulle. Thermodynamiquement, cela se traduit par des T_g de SOE-PGE très proches de celle du bloc central seul (-60°C).

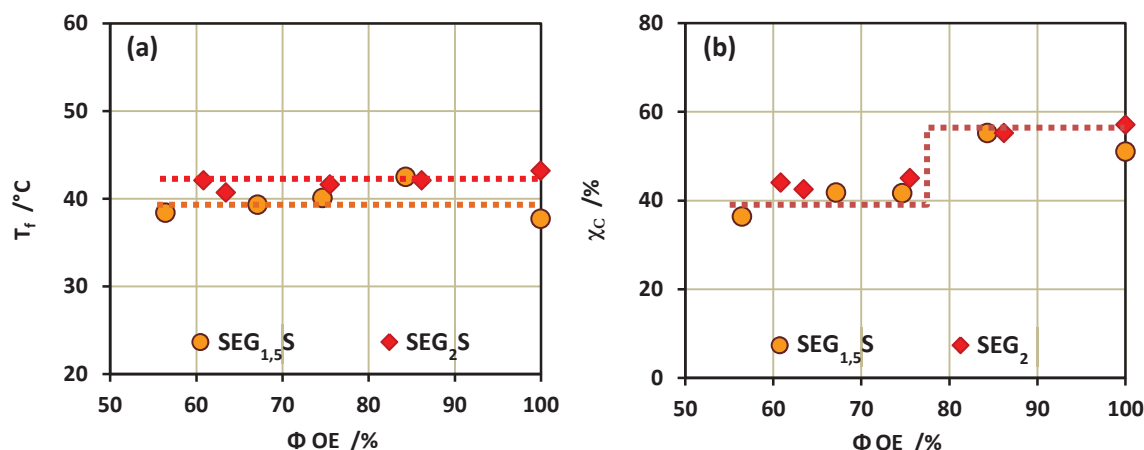


Figure 7 : (a) Evolution des températures de fusion, T_f , et (b) des taux de cristallinité, χ_c , en fonction de la composition des copolymères (Φ_{PEO}), $SEG_{1,5}S$ (●) et SEG_2S (◆).

Dans un second temps nous avons vérifié l'impact que les blocs de PS avaient sur la température de fusion (Figure 7.a.) et sur le taux de cristallinité (Figure 7.b.). Il apparaît que dans le cas des SEG_xS , la température de fusion reste inchangée par rapport au bloc central seul (Tableau 3). Cela nous indique que la taille des cristallites de POE n'est pas influencée par la composition des SEG_xS mais bien par le nombre de motifs OE disponible entre chaque double liaison. Ce comportement rappelle celui des copolymères branchés^[4], où la T_f dépend uniquement de la taille du segment de POE pendante.

Cependant, la composition des SEG_xS influe sur le taux de cristallinité, il semble stable dans un premier temps puis diminue brutalement lorsque Φ_{OE} est inférieur à 80%. Dans le cas de copolymère tribloc PS-POE-PS, une diminution constante de χ_c avec l'augmentation de la proportion en PS est observée. Elle est attribuée à la présence d'une « dead zone^[8,1] ». Cette « dead zone » représente une épaisseur constante de POE, à l'interface entre les domaines de PS et de POE, incapable de cristalliser à cause de la présence des domaines de PS. Or, l'étude morphologique de ces matériaux montre une diminution de la taille des lamelles de POE avec l'augmentation de la proportion de PS. Ainsi, la « dead zone » représente une fraction de POE de plus en plus importante, faisant baisser le taux de cristallinité global de la phase POE. Dans le cas présent, les lamelles de PEG_x ont une épaisseur constante, ce qui explique le taux de cristallinité stable pour les copolymères avec un Φ_{OE} inférieur à 80%. Le fait qu'il soit inférieur au PEG_x indique que ces polymères possèdent eux aussi une « dead zone » empêchant la cristallisation d'une partie des motifs OE. Le calcul de l'épaisseur de cette « dead zone » selon l'équation 1, nous indique 1,85 nm dans le cas des $SEG_{1,5}S$ et 2 nm pour les SEG_2S , ces valeurs sont cohérentes avec la littérature^[1].

$$\lambda = \left(1 - \frac{\chi_c}{\chi_c^0}\right) * \frac{d_{POE}}{2} \quad (1)$$

avec, χ_c le taux de cristallinité moyen des copolymères avec $\Phi_{OE} < 80\%$ et χ_c^0 le taux de cristallinité du PEG_x seul.

Pour les deux copolymères avec un $\Phi_{OE} > 80\%$ leur taux de cristallinité indique que leur morphologie est différente des autres copolymères, comme l'avait suggéré l'étude par SAXS. Les domaines de PS de ces copolymères peuvent être arrangés sous forme de colonnes, de gyroïdes ou de sphères^[13].

Dans le cas des SOE-PGE, la T_f est affectée par la composition au même titre que les copolymères à base de POE linéaires^[14,4]. L'effet de confinement prévaut sur la présence de défauts au sein de la chaîne en termes de tailles de cristallites donnant des T_f entre 25°C et 30°C. Concernant le taux de cristallinité, celui-ci, n'est nullement impacté par la composition, il reste globalement identique à celui de POE-PGE (31%). L'augmentation de la proportion de PS diminue donc la taille de cristallites, sans en diminuer le nombre global.

D'un point de vue applicatif, ces résultats sont encourageants, la température de fusion a bien été diminuée de plus de 20°C par rapport au POE. Le taux de cristallinité, inférieur de 30% à celui des SEOS pour des compositions équivalentes, est remarquable.

III.3. Influence de l'ajout de LiTFSI

Le fait d'ajouter un sel de lithium au sein du copolymère va changer complètement la thermodynamique de ce dernier. Du fait de sa polarité, on conviendra que l'ensemble du sel ajouté se trouvera dans le bloc A, n'ayant aucune affinité avec le PS.

L'évolution de la T_g en fonction de la composition est illustrée dans la figure 8. Les cas des copolymères et des électrolytes y sont comparés.

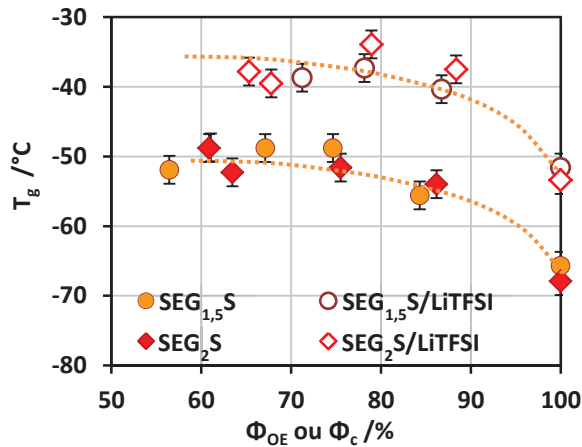


Figure 8 : Evolution de la T_g en fonction de la composition du copolymère, comparaison entre les copolymères purs (symboles pleins) et les électrolytes copolymères à OE/Li=25 (symboles vides).

L'évolution des deux courbes avec et sans sel sont similaires, on observe une augmentation de la T_g avec l'augmentation de la fraction volumique en polystyrène jusqu'à une valeur plateau autour de -50°C pour les copolymères purs et autour de -40°C pour les électrolytes. Il est connu que les ions Li^+ se coordinent avec 4 ou 5 éthers dans les électrolytes POE^[15,16]. Les liaisons faibles qui en résultent créent une réticulation physique du POE. Cela implique une diminution de la dynamique moléculaire. Cette différence de T_g entre les copolymères avec et sans sel est la conséquence de cette réticulation physique des chaînes de POE.

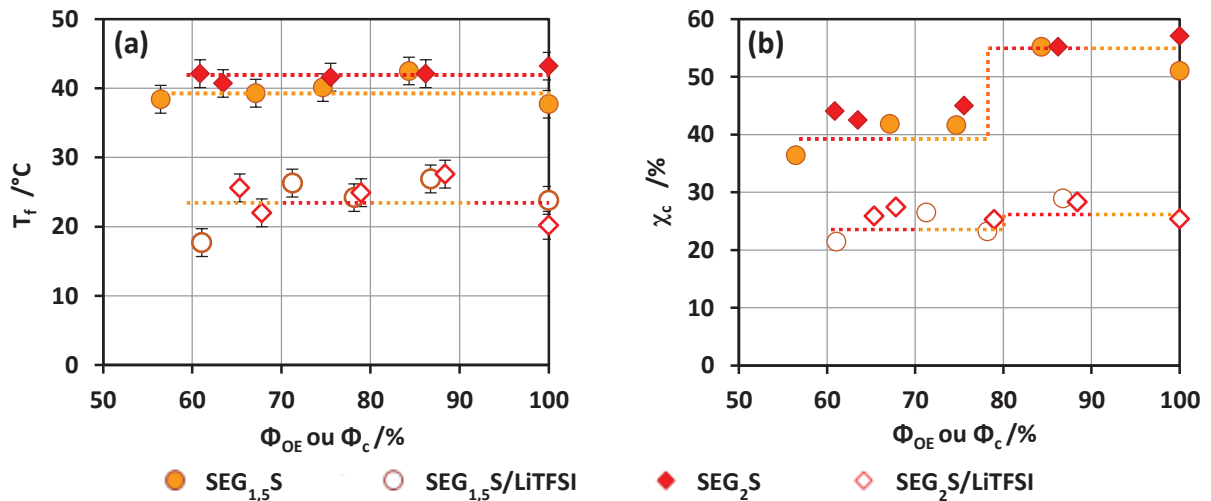


Figure 9 : Evolution (a) de la température de fusion et (b) du taux de cristallinité en fonction de la composition des SEG_xS . Comparaison entre les copolymères purs (symboles pleins) et les électrolytes copolymères à OE/Li=25 (symboles vides).

Dans le cas de la T_f comme pour la T_g l'évolution en fonction de la composition à la même allure avec ou sans sel, comme illustré sur la figure 9. La T_f reste indépendante de la composition du copolymère, elle se situe autour de 25°C , ce qui correspond à la température de fusion de l'homopolymère PEG_x chargé en sel. L'ajout de LiTFSI a aussi pour conséquence la diminution

du taux de cristallinité. Ces taux sont divisés par deux grâce à la présence de sel. On note aussi que la dépendance du taux de cristallinité des électrolytes à la composition s'est très nettement estompée. Cela nous indique que les épaisseurs des « dead zone » sont nettement diminuées par la présence de sel. L'ajout de sel n'a pas seulement un impact sur la T_g des matériaux, il représente une impureté dans le polymère, qui va perturber la cristallisation des chaînes de POE, diminuant ainsi la T_f et le χ_c du copolymère.

Cette température de fusion de 25°C est un très bon résultat, cela signifie que nous pourrions espérer avoir une conductivité sans chute brutale due à la cristallisation du POE jusqu'à cette température. Ce qui laisse entrevoir la possibilité de faire fonctionner une batterie à 30°C ou 40°C selon les valeurs de conductivité des électrolytes.

Pour les SOE-PGE, l'ajout de LiTFSI provoque aussi un abaissement de la T_f jusqu'à environ 10°C. Le taux de cristallinité diminue lui aussi pour atteindre 20%.

Le premier objectif de ces copolymères qui était d'obtenir des matériaux à base de POE linéaire en abaissant la température de fusion a été validé par cette étude thermodynamique. On obtient finalement des matériaux avec une T_g proche de celle du POE, donc avec une bonne dynamique moléculaire, et avec une fusion abaissée jusqu'à 25°C pour les SEG_xS et 10°C pour les SOE-PGE.

IV. Caractérisation mécanique des électrolytes

Dans cette partie, la tenue mécanique des électrolytes sera caractérisée par des essais traction. Les effets de la composition et du type de bloc A seront analysés.

Seuls quelques matériaux ont été testés, de sorte à ce que la gamme de composition soit complètement caractérisée. De plus mécaniquement aucune différence n'a pu être observée entre les SEG_{1,5}S et les SEG₂S, ils seront donc regroupés sous l'appellation SEG_xS.

Les résultats présentés en figure 10, ont été obtenus selon la procédure décrite en Annexes III.3 à une température de 40°C.

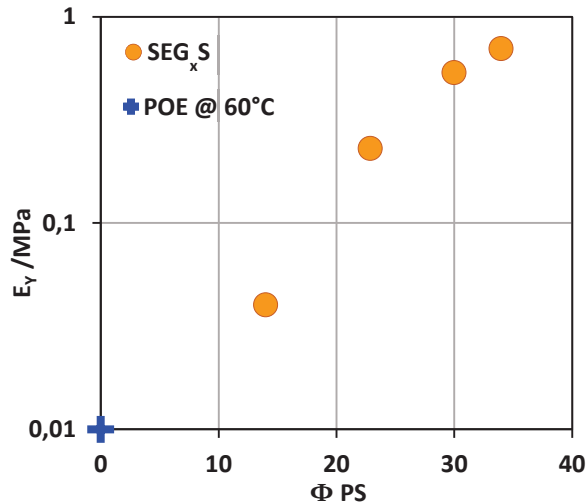


Figure 10 : Evolution du module d'Young, E_y , en fonction de la proportion volumique de PS, pour les SEG_xS (●) à l'état fondu à 40°C, la valeur du POE 35 kg.mol⁻¹ fondu à 60°C (+) est représentée à titre indicatif.

Les modules d'Young des SEG_xS augmentent avec l'augmentation de la proportion volumique de PS. La principale information étant que même pour les SEG_xS avec une faible proportion de PS un gain en tenue mécanique est obtenu. Cela nous indique que le seuil de percolation des domaines de PS est atteint pour les morphologies lamellaires mais aussi pour la morphologie inconnue. Ainsi, nous pouvons écarter la morphologie dans laquelle les domaines de PS sont des sphères réparties dans le POE.

L'évolution de la tenue mécanique est directement liée à la masse molaire des blocs de PS. Plus elles sont élevées plus leur T_g sera haute^[17], et plus les blocs seront rigides. Lorsqu'on trace l'évolution de la T_g du bloc PS^[17] et la tenue mécanique en fonction de la masse molaire en poids (M_w) d'un bloc PS (Figure 11) les deux courbes sont parfaitement corrélées.

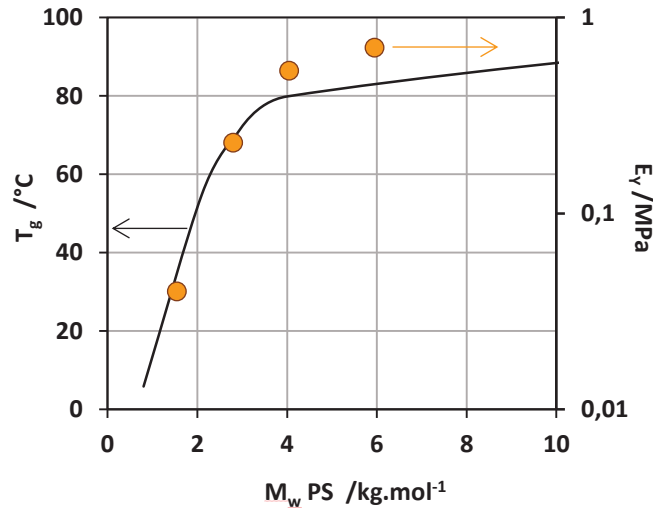


Figure 11 : Evolution de la T_g du bloc PS^[17] (—) et de la tenue mécanique (●) en fonction de la masse molaire en poids d'un bloc PS.

La figure 11 nous confirme l'existence d'une relation étroite entre la T_g du bloc PS et la tenue mécanique de l'électrolyte par l'intermédiaire de la masse molaire du PS.

Malgré une masse molaire de PS largement supérieure ($24 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) la rigidité du SOE-PGE₆₆₋₇₅ n'est pas aussi élevée qu'attendue, avec un E_Y de seulement 0,28 MPa à 40 $^{\circ}\text{C}$. La dépendance du module d'Young à la taille du PS n'est donc pas la même selon les copolymères. Néanmoins, cette faible rigidité est compensée par une élasticité impressionnante. Hélas, à cause des limites techniques de notre appareil, cette propriété ne peut être quantifiée. Cependant les photographies représentées en figure 12, donne une bonne idée, de l'importante élasticité que montrent ces matériaux.

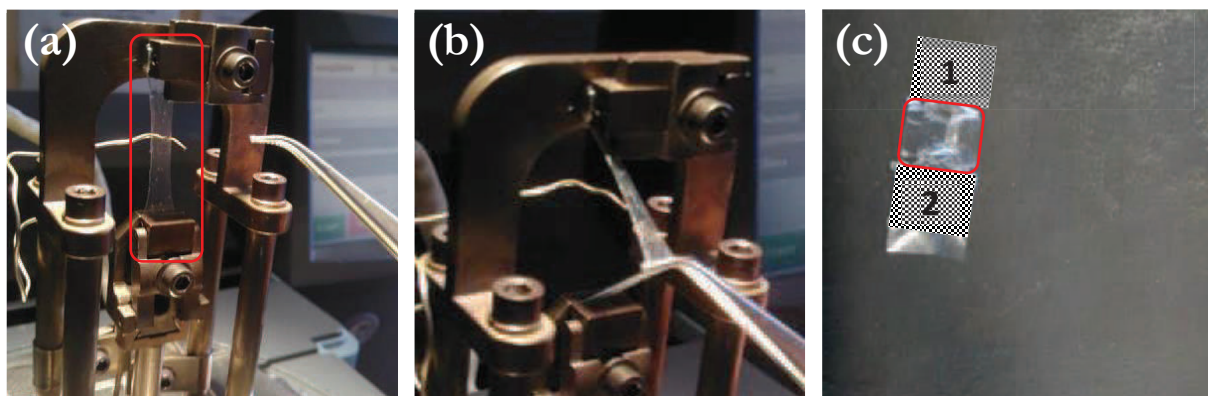


Figure 12 : Photographies d'un échantillon de SOE-PGE. Après un test de traction (a), mise en évidence de l'élasticité de l'échantillon (b) et après démontage de l'échantillon (c).

Sur les 3 photographies ci-dessus, on peut voir l'élasticité d'un SOE-PGE. La photographie (a) montre l'échantillon en fin de test de traction, le mors de l'appareil est arrivé en bout de course sans que l'échantillon ne se rompe, ce qui représente un allongement de 400%. Ensuite sur la

photographie (b) il s'agit du même échantillon sur lequel nous venons tirer à l'aide d'une pince augmentant encore l'allongement de quelques centaines de pourcents. Enfin sur la photographie (c) l'échantillon est enlevé de l'appareil, et l'on peut voir qu'il reprend à peu de choses près sa forme initiale (le mors supérieur de l'appareil étant représenté par la zone hachurée 1 et le mors inférieur par la zone 2).

Cette remarquable élasticité est un atout pour l'application, car ces matériaux pourront encaisser les déformations et variations de volume de matériaux d'électrodes de façon réversible.

Dans cette partie nous avons validé, la tenue mécanique de nos nouveaux électrolytes assurée par les blocs B. Grâce à la nanostructuration des domaines, les blocs B doivent pouvoir remplir leur rôle de renfort mécanique, tout en permettant au bloc A d'assurer la conductivité ionique de ces matériaux. Cette dernière sera largement discutée dans la partie suivante.

V. Conductivité ionique des électrolytes

Les mesures de conductivité ont été réalisées selon le protocole décrit en Annexes III.4.a. L'influence du rapport OE/Li dans ce type d'électrolyte étant déjà décrite dans la littérature^[18] il sera, ici, fixé à 25 qui est un bon compromis.

De plus, il est nécessaire de préciser que les conductivités n'étant pas suffisamment impactées par la différence de taille de maillons entre les $SEG_{1,5}S$ et les SEG_2S ces matériaux seront regroupés sous l'appellation SEG_xS .

V.1. Influence de l'ajout de défauts structuraux

Si les défauts structuraux ont été introduits dans la chaîne polymère pour en casser la cristallinité, ils peuvent également impacter la mobilité moyenne de cette dernière.

Dans un premier nous avons comparé sur la figure 13 les conductivités des homopolymères constituant les différents blocs A des copolymères étudiés, avec du POE 20 kg.mol^{-1} .

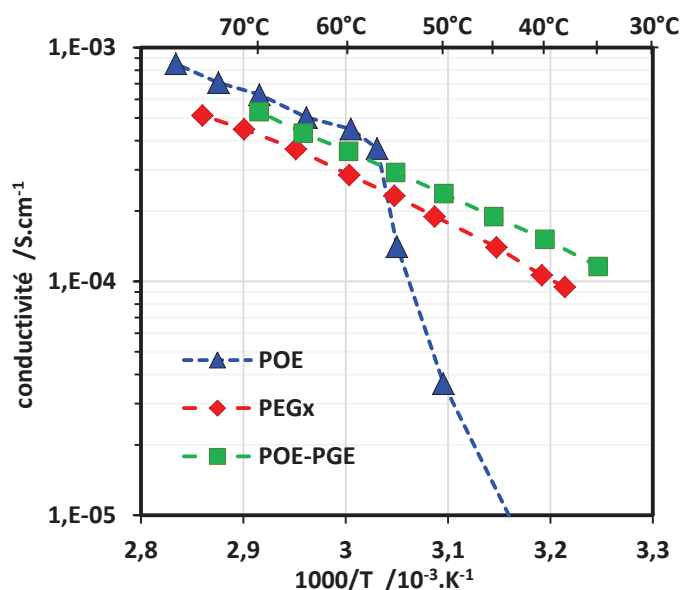


Figure 13 : Evolution des conductivités des différents blocs A étudiés le PEG_x (♦) et le POE-PGE (■), en fonction de la température. Le POE 20 kg.mol⁻¹ (▲) est indiqué en guise de référence.

La figure 13 peut être découpée en deux zones distinctes. Dans la première, au-dessus de 60°C les conductivités des POE modifiés sont moins élevées que celle du POE₂₀. Les défauts structuraux, insérés pour casser la cristallinité du POE, ne sont pas, ou peu, solvatants ils font donc baisser la conductivité. Dans le POE les ions Li⁺ se déplacent de proche en proche, solvatés par 4 ou 5 éthers^[15,16]. Ainsi, lorsque la régularité du POE est rompue, ce processus est perturbé. C'est d'autant plus vrai lorsque le défaut est rigide et non solvatant, c'est pourquoi la conductivité du PEG_x est moins bonne que celle du POE-PGE.

Néanmoins, grâce à ces défauts, les conductivités déclinent de manière linéaire dans la gamme de température étudiée, contrairement à celle du POE qui, par sa cristallisation, chute de quelques ordres de grandeurs. Dans le cas des POE modifiés, nous avons vu dans la partie II que leurs températures de fusion étaient fortement abaissées. Ainsi, les conductivités sont maintenues jusqu'à plus basses températures.

V.2. Influence de la composition des copolymères

V.2.a. Ajout d'un ou deux blocs PS, notion de tortuosité

Dans la figure 14, les conductivités des trois types de bloc A sont de nouveau représentées en fonction de la température, mais cette fois dans des copolymères présentant environ 75%_{vol} de phase conductrice.

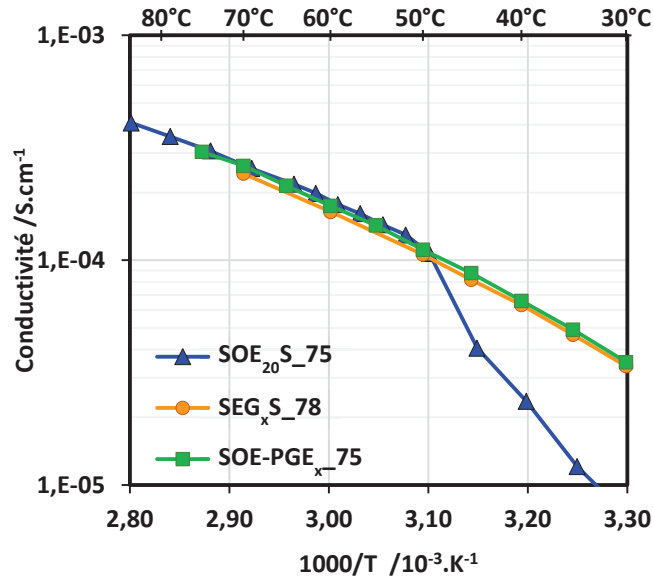


Figure 14 : Evolution des conductivités de trois copolymères avec trois blocs A différents (PEO (▲), PEG_x (●) et POE-PGE (■)) mais dans la même proportion volumique (~75%vol POE) en fonction de la température.

Les courbes de conductivité en fonction de la température présentée sur la figure 14 indiquent que les écarts de conductivité entre les différents blocs A (à $T > T_{f(POE)}$) n'existent quasiment plus en copolymères. En effet, les conductivités des trois copolymères au-dessus de 55°C sont très proches. Le fait que les différences soient lissées vient de l'introduction d'un nouveau paramètre, la tortuosité, notée τ , illustrée par la figure 15. Lorsque le ou les blocs de PS, complètement isolants, sont ajoutés ils modifient la trajectoire des ions lithium. La distance la plus courte entre les deux électrodes n'est désormais plus la ligne droite.



$$\tau = 1$$

$$\tau \ll 1$$

Figure 15 : Illustration de deux cas extrêmes de tortuosité nulle à gauche et importante à droite.

Si les lamelles de POE étaient parfaitement alignées et perpendiculaires aux électrodes alors la conductivité des copolymères serait égale à celle du bloc A correspondant, au paramètre Φ_c

près^[19]. L'orientation aléatoire des lamelles fait intervenir la tortuosité, plus τ est grand plus la quantité de phase conductrice inefficace au mécanisme de transport est importante, τ est défini par l'équation (2).

$$\sigma_{eff} = \frac{\sigma^0 \Phi_c}{\tau(\Phi_c)} \quad (2)$$

Avec σ la conductivité du copolymère, σ^0 la conductivité de la phase conductrice seule, Φ_c la proportion volumique en phase conductrice du copolymère et $\tau(\Phi_c)$ la tortuosité, inférieure ou égale à 1 pour une composition Φ_c donnée.

Ainsi il est possible de calculer la tortuosité de chacun de nos matériaux, diblocs ou triblocs. D'après les figures 13 et 14, pour les SEG_xS, à 60°C, la tortuosité est de 1,33, ce qui est en-dessous de la valeur généralement^[20] prise par défaut de 1,5. Et dans le cas des diblocs SOE-PGE, à 60°C, la tortuosité est de 1,55. Le fait que le copolymère dibloc affiche une tortuosité plus élevée, est sûrement le reflet de la moins bonne organisation constatée par les mesures SAXS. Le matériau est bien nanostructuré, mais les grains dans lesquels cette structuration est uniforme sont trop différemment orientés pour permettre une bonne conductivité^[21]. Les conductivités déjà élevées pour ce matériau peuvent donc être encore augmentée par une meilleure structuration nanoscopique du copolymère.

Dans ce paragraphe nous avons introduit la notion de tortuosité, en se basant sur deux copolymères de composition similaire. Mais il est aussi intéressant de voir l'influence de la composition sur un même copolymère, de voir de quelle manière la conductivité et la tortuosité sont impactées par le taux de phase conductrice.

V.2.b. Influence de la composition sur la conductivité des SEG_xS

Pour rappel, les compositions de ces matériaux vont de 88%_{vol} de bloc A à 61%_{vol} de phase conductrice. L'évolution de la conductivité en fonction de la composition est illustrée par les deux graphiques de la figure 16.

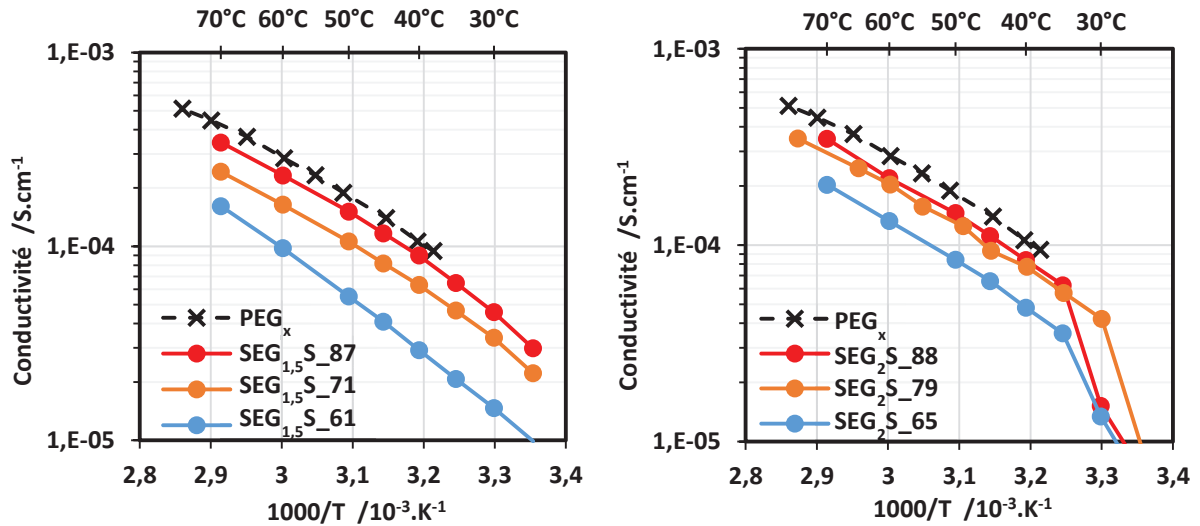


Figure 16 : Influence de la composition des copolymères $SEG_{1,5}S$ (à gauche) et SEG_2S (à droite) sur la conductivité en fonction de la température.

Les figures 16 montrent l'évolution de la conductivité en fonction de la température pour 3 compositions différentes de $SEG_{1,5}S$ et SEG_2S . Elles montrent que plus la proportion de phase conductrice est faible plus la conductivité est basse. Néanmoins, il est intéressant de noter que l'allure des courbes reste inchangé, la pente est globalement la même sur la plage de température étudiée, indiquant que le mécanisme de conductivité est le même quel que soit la composition.

Dans les cas des SEG_2S nous pouvons observer la cristallisation du bloc A autour de $30^\circ C$, ce qui n'est pas vrai pour les $SEG_{1,5}S$. Les mesures de conductivité étant faites sur des temps bien plus longs que dans le cas de la DSC, il est possible de discriminer les deux familles de copolymères. Comme nous pouvons l'attendre^[10], les température de fusion des SEG_2S sont plus hautes que celles des $SEG_{1,5}S$, bien que la DSC ne l'ait pas mis en évidence.

La figure 17 représente les valeurs de conductivité de chaque copolymère à $40^\circ C$ en fonction de leur composition. Sur cette figure, les évolutions théoriques de la conductivité en fonction de Φ_c ont été représentées :

- Hypothèse 1 : en pointillés noirs pour une tortuosité idéale (lamelles parfaitement orientées perpendiculaires aux électrodes, calculée selon l'équation (3) avec $\tau(\Phi_c) = 1$)
- Hypothèse 2 : en pointillés oranges pour une tortuosité calculée selon l'équation (3) avec $\tau(\Phi_c) = 1 - 0,5 \ln(\Phi_c)$, modèle proposé par Weissberg^[22], appliqué dans des milieux homogènes contenant des sphères dispersées^[20] et transposé dans le cas des copolymères SEOS avec succès^[8].
- Hypothèse 3 : en orange pour une tortuosité recalculée en prenant une épaisseur de « dead zone », $\lambda = 0,7$ nm dans une morphologie lamellaire^[8,1,12] (équation 4).

$$\sigma_{eff} = \frac{\sigma^0 * \phi_c}{\tau(\phi_c)} \quad (3)$$

$$\phi_c^{eff} = \phi_c * \left(1 - \frac{2\lambda}{d_{PEO}}\right) \quad (4)$$

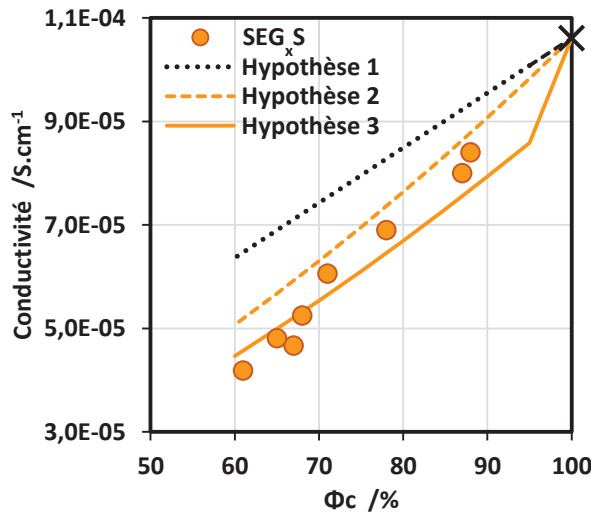


Figure 17 : Evolution des conductivités expérimentales des SEG_xS (●) à 40°C en fonction de Φ_c , et celles calculées par les hypothèses 1, 2 et 3.

Sur la figure 17 nous pouvons voir que les conductivités des SEG_xS diminuent avec la diminution de la proportion en phase conductrice. Le fait que les points expérimentaux soient très éloignés de la courbe calculée selon l'hypothèse 1 nous indique que la tortuosité joue un rôle important dans ces matériaux. Ensuite, la différence entre les hypothèses 2 et 3 est la prise en compte d'une zone à l'interface des domaines de POE et de PS qui ne participe pas aux mécanismes de transport. De cette manière, nous sommes en mesure de confirmer les observations faites à partir des études SAXS et DSC, à savoir que les SEG_xS ont des comportements différents selon si $\Phi_c > 80\%$ ou $\Phi_c < 80\%$. Ici, les $\Phi_c > 80\%$ sont proches des conductivités calculées selon l'hypothèse 2 (tortuosité sans zone inactive) alors que les $\Phi_c < 80\%$ sont plus proches de celles calculées selon l'hypothèse 3 (tortuosité + une zone inactive de 0,7 nm). L'épaisseur de zone inactive est cohérente avec les observations faites à partir des taux de cristallinité qui montraient une forte diminution de cette épaisseur avec l'ajout de LiTFSI (par rapport aux 2 nm environs calculés sur les copolymères seuls). De plus, la valeur de $\lambda = 0,7$ nm correspond à celle qui avait été calculée dans le cas de copolymères SOES^[8,1].

V.2.c. Relation entre conductivité et tenue mécanique

L'objectif numéro 1 qui était d'abaisser la température de fonctionnement a mené à des tenues mécaniques améliorées et des conductivités maintenues à plus basses températures. Il est important de montrer le lien étroit qu'il existe entre ces deux propriétés et à quel point la stratégie des copolymères à blocs permet d'allier ces deux propriétés.

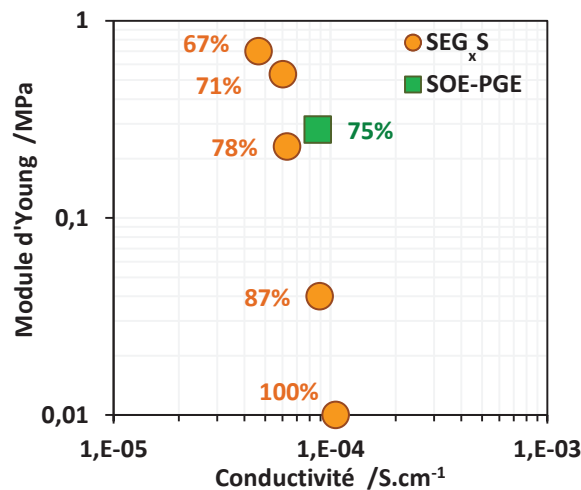


Figure 18 : Module d'Young des différents copolymères, SEG_xS (●) et SOE-PGE (■) en fonction de leur conductivité, à 40°C. Les proportions volumiques en phase conductrice sont précisées.

La figure 18 représente la tenue mécanique des matériaux en fonction de leur conductivité. Pour tous les matériaux la tenue mécanique diminue lorsque la conductivité augmente et inversement. Ce qu'il est important de noter dans ce graphique, c'est que les conductivités sont relativement peu impactées par l'augmentation de la fraction de PS alors que les modules d'Young augmentent rapidement. Ainsi, nous avons obtenu un panel assez large de matériaux. En variant les compositions de ces derniers il est possible d'obtenir de très bons compromis entre tenue mécanique et conductivité.

Seuls certains polymères tels que les polysiloxanes^[23,24] ou POE greffés^[25-27] permettent d'atteindre des conductivités plus élevées. Néanmoins, leurs tenues mécaniques sont très peu discutées, et lorsqu'elles sont caractérisées les résultats sont nettement en dessous^[23,25,27] de ce que nous avons obtenu. Le compromis entre tenue mécanique et conductivité obtenu avec ces copolymères, proche des valeurs obtenues par Niitani *et al.*^[28], permet de les classer parmi les meilleurs électrolytes polymères secs^[29].

VI. Mesure des nombres de transport

Le nombre de transport est un élément caractéristique important d'un électrolyte. Il permet de savoir qu'elle est la quantité d'électricité portée par les ions lithium. En effet, dans des électrolytes comme ceux décrits dans ce chapitre il existe deux porteurs de charge, les Li^+ et les TFSI $^-$. Or, seuls les ions Li^+ participent aux réactions d'oxydoréductions, c'est pour cette raison qu'un nombre de transport des Li^+ (t^+) élevé est recherché. Il a pu être caractérisé grâce à la mesure des coefficients de diffusion des espèces ^7Li et ^{19}F par RMN à gradient de champs pulsés (Annexes III.4.b).

Les expériences de diffusion par RMN à gradient de champs pulsés ont été menées à des températures comprises entre 50°C et 80°C. Des mesures ont été faites dès 40°C, mais la faible intensité du signal entraîne des erreurs trop importantes.

La détermination des t^+ commence donc par la mesure des coefficients de diffusion des espèces chargée positivement D_{Li^+} et négativement D_{TFSI^-} . Les résultats obtenus sont présentés en figure 19 en fonction de la température.

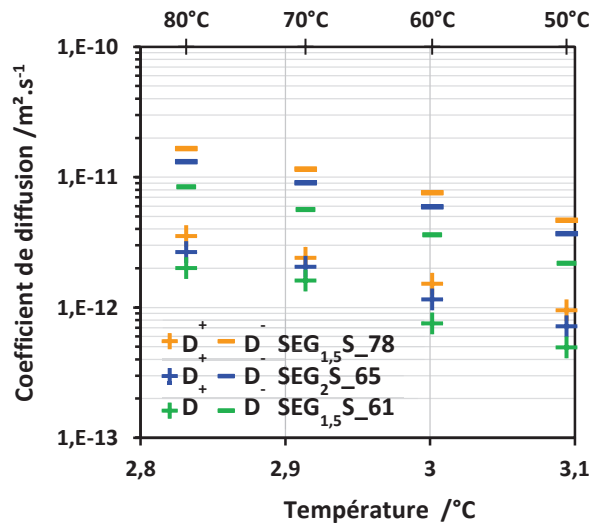


Figure 19 : Evolution des coefficients de diffusion du Li^+ (+) et du TFSI $^-$ (-) en fonction de la température pour 3 proportions en bloc A différentes, 78%vol en orange, 65%vol en bleu et 61%vol en vert.

La figure 19 représente l'évolution des coefficients de diffusion du lithium et du fluor en fonction de la température. Ainsi, nous pouvons voir que les deux coefficients de diffusion augmentent avec la température. Lorsque la température augmente la mobilité des espèces augmente, elles diffusent donc plus rapidement. Nous pouvons aussi noter que plus la proportion volumique en bloc A augmente, plus les coefficients de diffusion sont élevés. Ce qui est en accord avec les mesures de conductivité, lorsqu'on diminue la fraction de phase conductrice, les espèces se déplacent moins vite, la conductivité est donc plus faible. Enfin, la dernière observation que l'on

peut tirer de cette figure 19 est que les coefficients de diffusion des anions (-) sont 5 fois supérieurs à ceux des cations (+). Cette différence de coefficients de diffusion traduit des nombres de transport de l'ordre de 0,17 (figure 20).

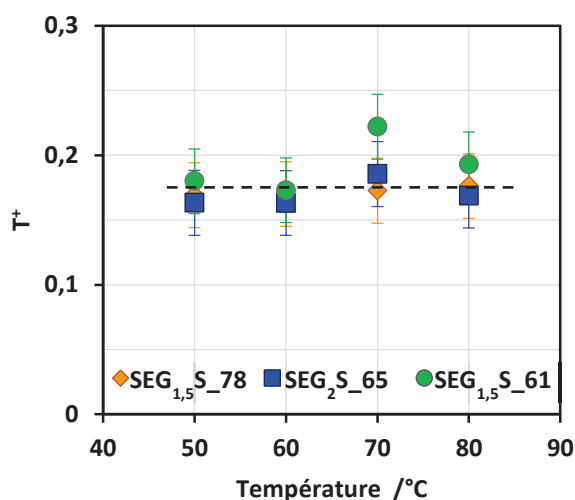


Figure 20 : Evolution des nombres de transport dans les copolymères SEG_xS en fonction de la température, pour 3 proportions en bloc A différentes, 78%_{vol} (◆), 65%_{vol} (■) et 61%_{vol} (●).

Sur la figure 20 ci-dessus on remarque que les nombres de transport de nos électrolytes sont compris entre 0,15 et 0,2. Ce sont des valeurs comparables à celles obtenues sur des électrolytes à base de POE^[30]. Un nombre de transport cationique si bas est dû à la coordination entre le POE et le Li⁺ qui freine la progression du cation alors que l'anion est beaucoup moins influencé^[31,32], ce qui se traduit par les coefficients de diffusion de la figure 20.

Ces mêmes mesures ont été réalisées sur un des copolymères SOE-PGE, donnant des résultats similaires, en termes de coefficient de diffusion et de nombre de transport.

VII. Stabilité électrochimique des copolymères neutres

Nous avons désormais validé toutes les caractéristiques intrinsèques à nos matériaux, qui semblent jusque-là très prometteurs pour une application en batterie au lithium. Cependant, il reste à déterminer leur stabilité électrochimique. En effet, pour être utilisés en tant qu'électrolyte il ne faut pas qu'ils se réduisent ou qu'ils s'oxydent dans la gamme de potentiels de la batterie, entre 2,5 V *vs.* Li⁺/Li et 3,8 V *vs.* Li⁺/Li dans le cas du LiFePO₄. L'étude de la stabilité électrochimique de ces matériaux a été réalisée selon le protocole décrit en Annexes III.4.c. De façon générale, tous les potentiels décrits dans cette partie seront donnés par rapport au couple Li⁺/Li.

VII.1. Cas des SEG_xS

La stabilité électrochimique d'un seul SEG_xS a été testée, considérant que celle-ci est indépendante de la composition du copolymère. Nous avons donc placé entre une électrode de lithium et une électrode d'acier inoxydable l'électrolyte SEG_{1,5}S₇₁ afin de mesurer sa stabilité électrochimique à 60°C.

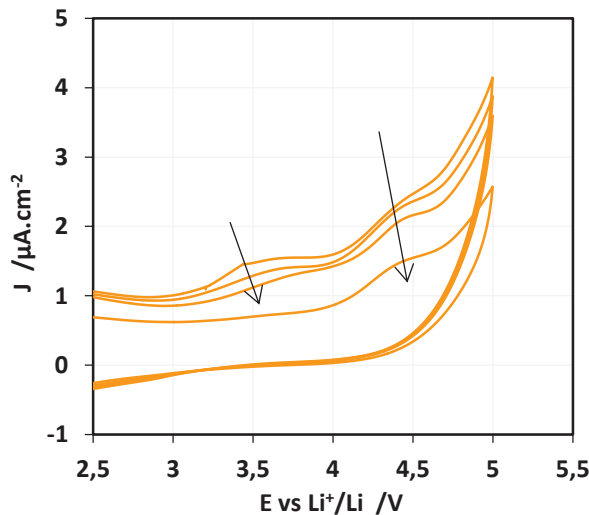


Figure 21 : Voltamogramme de la cellule Li/SEG_{1,5}S₇₁/Inox réalisé à 60°C entre 2,5 V et 5 V par rapport au couple Li⁺/Li à 1 mV.s⁻¹ de balayage.

Sur la figure 21 nous pouvons voir que le courant résiduel entre 2,5 V et 3,8 V est très faible avant un pic d'oxydation. Seul un pic d'oxydation est présent à 3,5 V, mais il diminue avec le nombre de cycle indiquant qu'il s'agit d'une impureté qui est consommée pendant l'analyse. Cela permet de conclure que ces copolymères sont stables électrochimiquement au sein d'une batterie LFP. Le pic d'oxydation de l'électrolyte apparaissant à 3,8 V correspond au potentiel d'oxydation des électrolytes à base de POE^[33].

Cela nous indique que la stratégie adoptée pour casser la cristallinité n'altère pas la stabilité électrochimique du POE. C'est un des points clés de ces matériaux. En effet, une autre stratégie suivie pour casser la cristallinité du POE est de greffer des courtes chaînes de POE sur un squelette polymère. Le polyméthacrylate est un squelette très utilisé dans la littérature^[34,35,25,27,28,36], or il n'est pas électrochimiquement stable au-delà de 3,4 V^[4]. De tels électrolytes ne peuvent donc pas être envisagés dans des systèmes fonctionnant à plus hauts potentiels.

VII.2. Cas des SOE-PGE

Dans le cas des SOE-PGE, la cristallinité n'est pas cassée en utilisant le même motif, il était donc indispensable de tester aussi la stabilité électrochimique de ces matériaux.

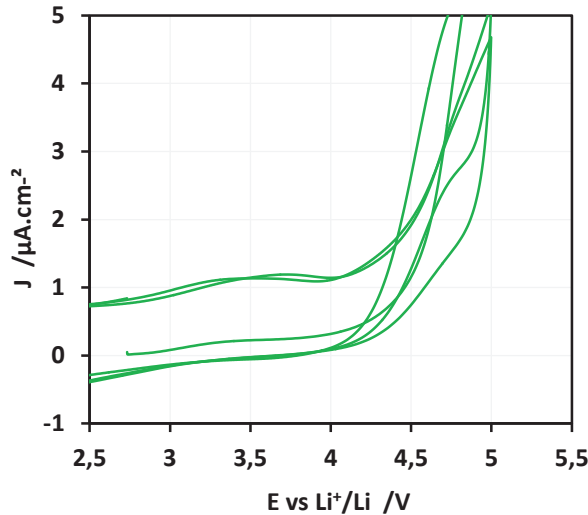


Figure 22 : Voltamogramme de la cellule Li/SOE-PGE_75/Inox réalisé à 60°C entre 2,5 V et 5 V par rapport au couple Li⁺/Li à 1 mV.s⁻¹ de balayage.

Sur le voltamogramme présenté en figure 24 un très faible courant d'oxydation de 1 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ est visible entre 2,5 V et 4 V avant un pic d'oxydation très intense. Cela nous indique que les SOE-PGE sont stables jusqu'à environ 4 V en accord avec la littérature^[37-39]. Ce qui permet de tirer les mêmes conclusions sur ces matériaux que sur les SEG_xS, à savoir une stabilité électrochimique validant leur utilisation en pile complète Li/el/LFP.

Les deux motifs utilisés pour casser la cristallinité de nos matériaux ne rendent pas les copolymères plus sensibles à l'oxydation qu'un copolymère à base de POE non modifié.

VIII. Application en batterie lithium métal

L'objectif final de ces matériaux est d'être utilisé comme électrolytes dans une batterie complète Lithium Métal Polymère, permettant ainsi à cette batterie de fonctionner à des températures plus basses que les 80°C habituels^[40].

Toutes les caractéristiques principales d'un électrolyte de LMP ont été validées dans les paragraphes précédents :

- Une température de fusion plus basse que celle d'un POE de haute masse molaire.

- Une nanostructuration des domaines de POE modifié et de PS, conférant à la fois une bonne tenue mécanique et une bonne conductivité.
- Une stabilité électrochimique permettant de travailler sur un domaine de potentiel compris entre 2,5 V et 3,8 V par rapport au couple Li^+/Li .

Suite à la validation de ce cahier des charges précis, nous avons choisi un électrolyte présentant un bon compromis entre tenue mécanique ($E_y=0,54 \text{ MPa @ } 40^\circ\text{C}$) et conductivité ($\sigma=6,3.10^{-5} \text{ S.cm}^{-1} @ 40^\circ\text{C}$), le SEG_{1,5}S₇₁, pour effectuer un test en batterie LMP. Pour cela l'électrolyte est laminé entre une électrode négative de lithium et une électrode positive. La procédure générale est décrite en Annexes III.5.

En termes d'électrode composite nous avons utilisé des électrodes de la composition suivante : 35%_m de liant (du POE 100 kg.mol⁻¹ dans le premier cas et du POE-PGE 44 kg.mol⁻¹ dans le second cas, tous deux dopés au LiTFSI à OE/Li=25), 55%_m de LiFePO₄ et 10%_m de C65. Les résultats obtenus avec l'un ou l'autre liant sont détaillés dans deux parties distinctes.

VIII.1. Cyclage à 60°C

Dans un premier temps nous avons formulé une électrode de 0,3 mAh.cm⁻² en utilisant du POE₁₀₀/LiTFSI en tant que liant d'électrode. L'inconvénient majeur de cette électrode positive est sa forte résistance à des températures inférieures à 60°C (T_f du liant). Nous n'avons donc pu faire cycliser notre batterie qu'au-dessus de cette température. Néanmoins, les performances à obtenues à 60°C et 80°C, présentées dans la figure 23 restent très intéressantes.

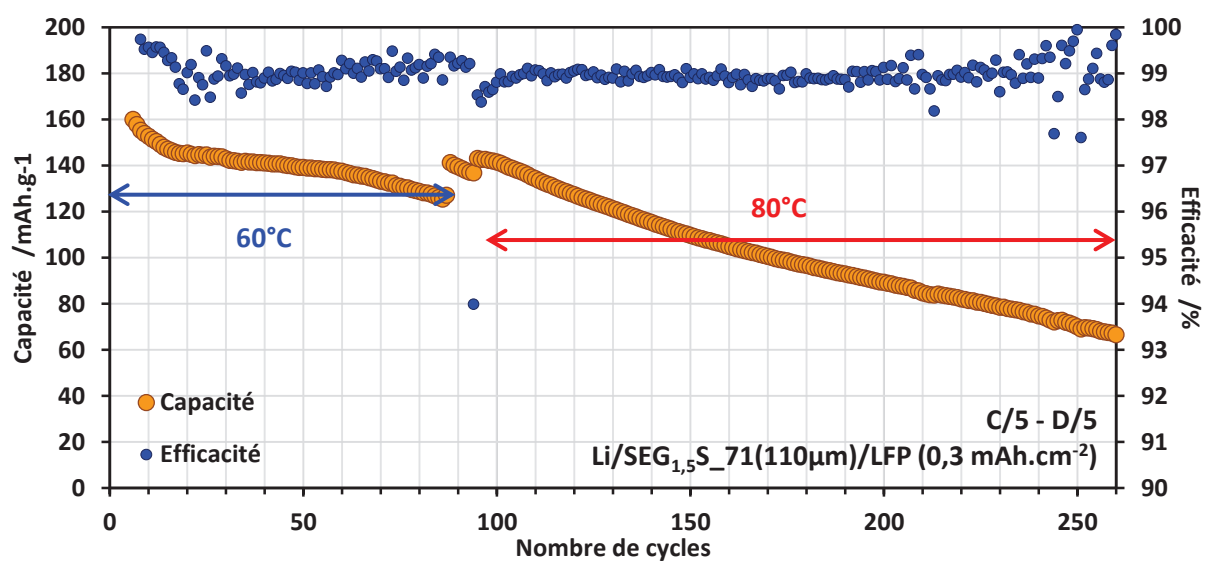


Figure 23 : Capacité massique (●) et efficacité (●) en fonction du nombre de cycles d'une batterie Li/SEG_{1,5}S₇₆/LFP.

La figure 23 représente le comportement en cyclage d'une batterie Li/SEG_{1,5}S₇₆/LFP à différentes températures pour des régimes C/5 – D/5.

La batterie fait 86 premiers cycles à 60°C. Lors de ces premiers cycles la capacité diminue, rapidement lors des 15 premiers cycles puis plus lentement par la suite. Sur ces 86 cycles, 75 se trouvent à des capacités supérieures à 80% de la capacité initiale, c'est ce qui définit la durée de vie d'un accumulateur. C'est un bon résultat pour un premier test, réalisé avec une électrode positive peu optimisée, couplée à un électrolyte épais (110 µm).

La chute brutale de capacité des 15 premiers cycles est imputable à la mise en forme de l'électrode positive. La figure 24 montre les mesures de spectroscopie d'impédance réalisées après la décharge du cycle 5, du cycle 15 et du cycle 80, à 60°C.

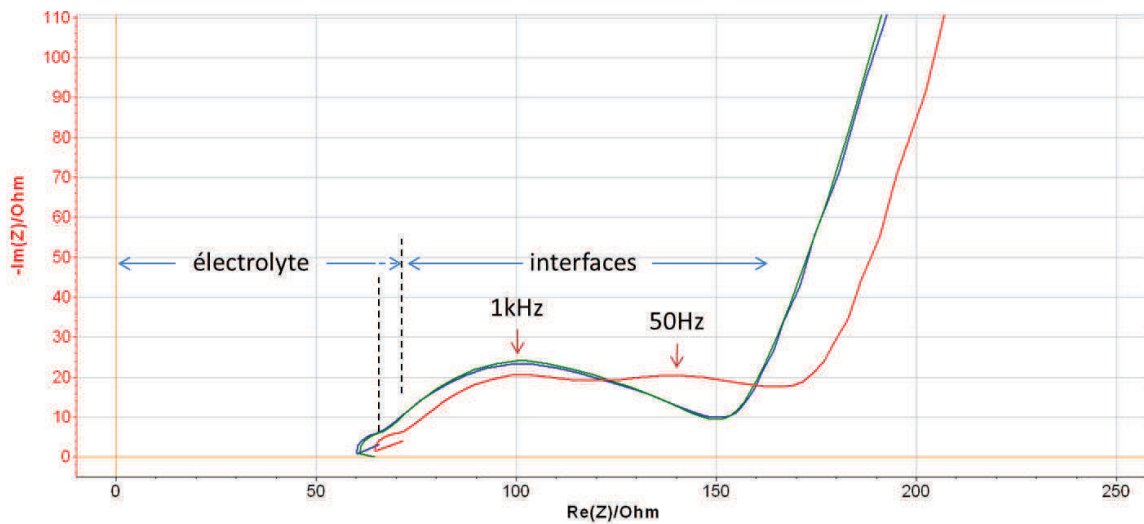


Figure 24 : Spectres d'impédance réalisés à 60°C après les décharges des cycles 5 (en vert), 15 (en bleu), et 80 (en rouge).

L'allure des spectres des cycles 5 et 15 est la même, cela signifie que la chute de capacité n'est pas due à la création d'une couche passive. Les résistances d'électrolyte et d'interface sont identiques au long de ces 15 premiers cycles indiquant que la chute des performances est causée par une perte de matériaux actifs. Lors des cycles de charge et décharge l'électrode positive voit son volume diminuer et augmenter, ainsi les grains de LFP mal connectés au réseau électronique, peuvent être complètement isolés. Une fois isolés, ils ne participent plus aux réactions électrochimiques, ce qui entraîne une baisse de la capacité.

En ce qui concerne le cycle 80 (en rouge), on peut voir une seconde contribution d'interface apparaître. Elle correspond à la création d'une couche résistive à la surface du lithium. Cette dernière, appelée SEI (Solid Electrolyte Interphase), est constituée de produits de dégradation. L'apparition de cette SEI si tôt, est due à un système qui n'est pas rigoureusement étanche. La

présence d'eau dans l'électrolyte entraîne la formation d'une couche passive de plus en plus épaisse à l'interface électrolyte/lithium. L'augmentation de cette SEI est responsable de l'augmentation de la polarisation du système. Si bien que certains grains de matière active ont des énergies d'activation trop importantes pour réagir dans les limites de potentiel initialement fixées. De fait, ces grains de matériau actif ne participent plus, faisant diminuer la capacité du système.

La figure 25 permet de suivre l'évolution de la SEI sur la suite du cyclage, après le passage à 80°C.

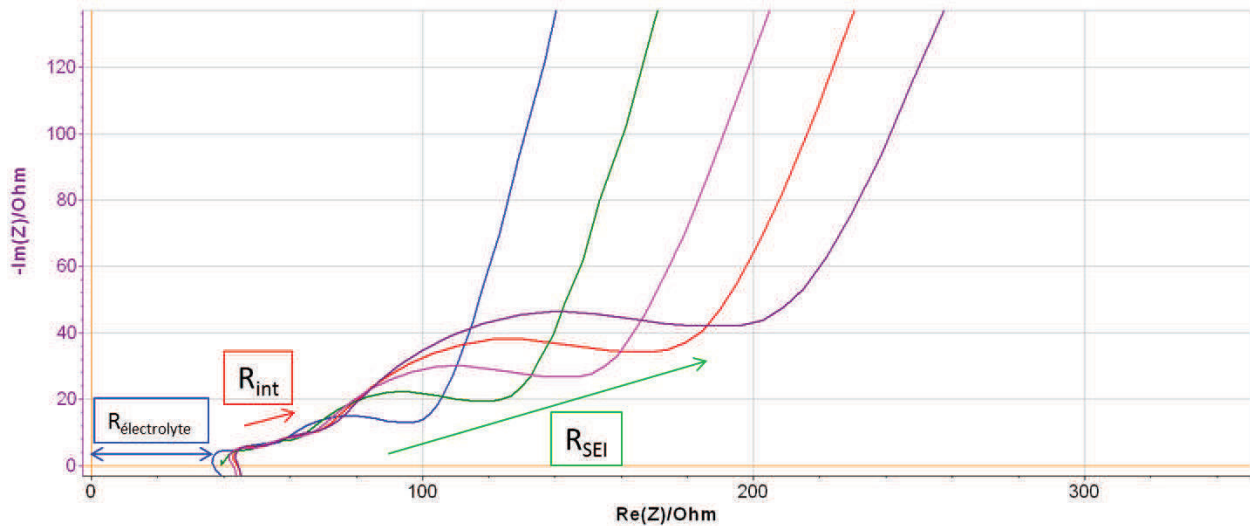


Figure 25 : Spectres d'impédance réalisés à 80°C tous les 20 cycles entre les cycles 100 et 260.

Sur les spectres d'impédance de la figure 25, on voit l'augmentation régulière de la résistance du système Li/SEG1,5S_71/LFP causée par l'augmentation de la résistance de la SEI. La SEI créée dès les premiers cycles à 60°C croît de manière linéaire augmentant la polarisation au fur et à mesure du cyclage entraînant une perte de capacité lente mais régulière (figure 26). Les résistances d'électrolyte et d'interface ont diminué avec l'augmentation de la température, mais restent stables entre les cycles 100 et 300.

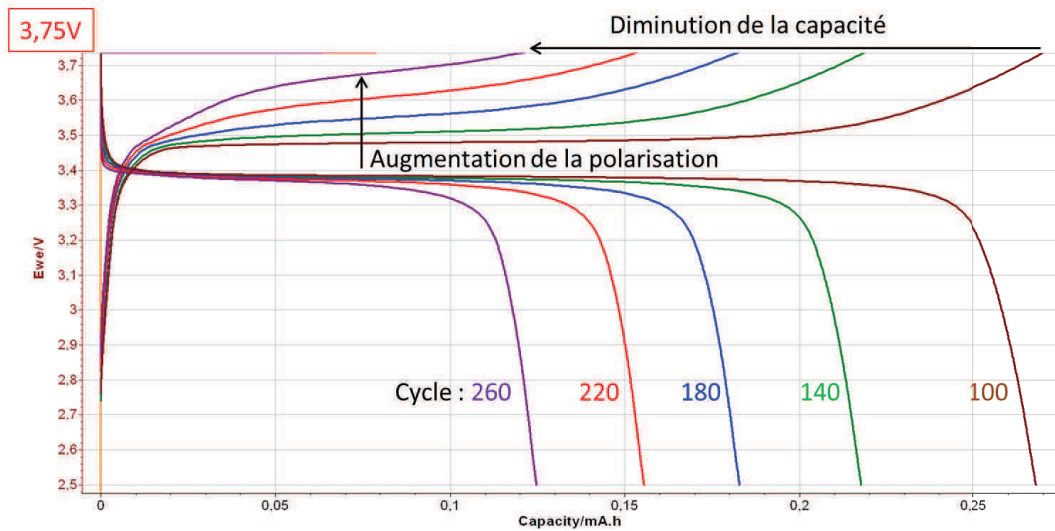


Figure 26 : Courbes de cyclage réalisées à 80°C pour les cycles 100 à 260.

La figure 26 montre l'impact de l'augmentation de la résistance de cellule sur les courbes de cyclage, avec une augmentation régulière de la polarisation de la batterie. Avec l'augmentation de polarisation, la limite haute en potentiel (3,75 V) est atteinte plus rapidement, faisant chuter la capacité.

VIII.2. Tests en puissance de 40°C à 80°C

Une seconde électrode positive composite à 0,3 mAh.g⁻¹ a été mise en forme, en utilisant un liant POE-PGE₄₄/LiTFSI. Cette batterie, a alors pu être cyclée à des températures plus basses, donnant des résultats intéressants.

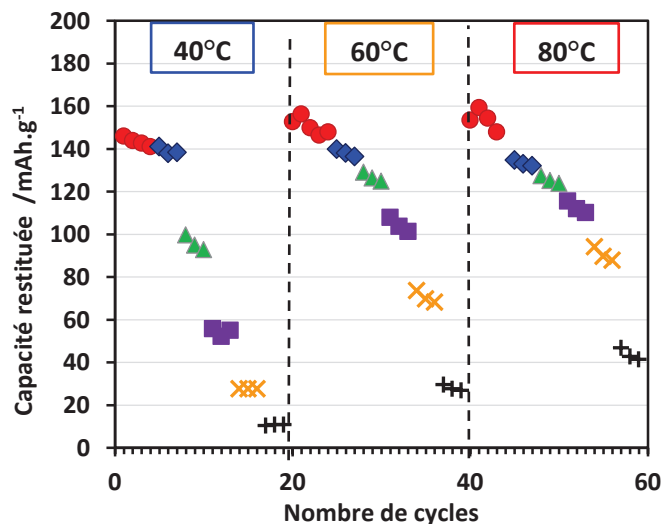


Figure 27 : Capacité restituée (recalculées à chaque changement de température) en fonction du nombre de cycles d'une batterie Li/SEG_{1,5}S₇₁/LFP(POE-PGE). Pour trois températures différentes et avec des régimes de charge de C/11 et des régimes de décharge variables, D/11 (●), D/5,6 (◆), D/2,8 (▲), D/1,7 (■), D (×) et 2D (+).

Cette nouvelle formulation d'électrode positive nous permet de faire cycloer notre batterie à 40°C avec de bonnes performances. Sur la figure 27 nous pouvons voir que pour des régimes de décharges de D/11 et D/5,6 les capacités restituées sont très proches de la capacité initiale. Pour des décharges plus rapides le système montre ses limites à 40°C. Les conductivités trop faibles entraînent une trop forte polarisation, et donc des capacités plus faibles. Néanmoins, avec près de 100 mAh.g⁻¹ restitués à 40°C en seulement 3 heures ce résultats est l'un des meilleur obtenu dans un système complètement solide^[4,41]. Il est aussi important de noter que la capacité est entièrement recouvrée lorsqu'on diminue le régime de décharge, preuve que le système n'a pas été dégradé par le test en puissance. Cela montre aussi que la baisse des performances de la première batterie était effectivement due à une mauvaise étanchéité de la pile bouton.

Les performances sont largement améliorées avec l'augmentation de la température, comme nous pouvons le voir sur la figure 28.

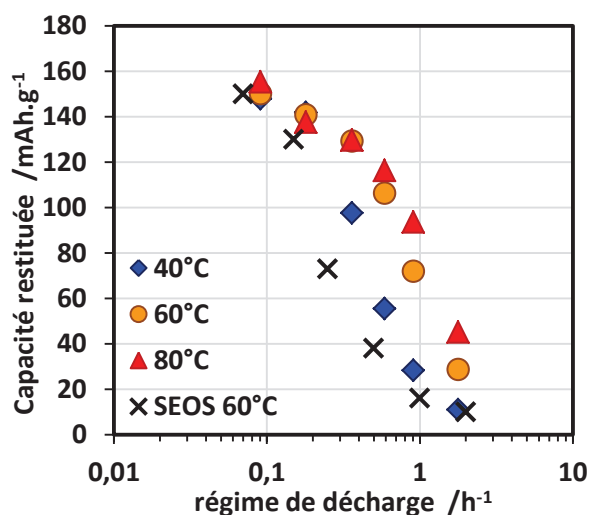


Figure 28 : Capacité restituée en fonction du régime de décharge D, à différentes températures, 40°C (◆), 60°C (●), et 80°C (▲). Les performances d'un SOES à 60°C^[4] (×) sont ajoutées pour comparaison.

Cette représentation permet de mettre en avant les avantages de ces copolymères. Grâce à l'abaissement de la température de fusion, de bonnes conductivités sont obtenues jusqu'à 40°C. Ces conductivités permettent de limiter la polarisation à basse température prodiguant aux SEG_xS des performances en batterie à 40°C supérieures que celles obtenues avec un électrolyte SOES à 60°C !

Néanmoins ces deux tests en pile ont été menés avec des cathodes composites élaborées par nos soins. L'inconvénient qu'elles présentent est leur grammage. Les deux formulations avaient des capacités surfaciques d'environ 0,3 mAh.cm⁻². Sachant que les cathodes industrielles ont des capacités surfaciques plus proches de 1 mAh.cm⁻². Des capacités plus faibles, implique que des

courants plus faibles sont utilisés pour un même régime de charge ou de décharge. Ainsi ces performances sont légèrement biaisées car les courants impliqués sont moins importants, ces tests en batteries devront donc être de nouveau menés avec des grammages de cathode plus importants.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés physicochimiques et électrochimiques de copolymères basés sur un bloc rigide de PS et un bloc de POE modifié pouvant assurer la conductivité ionique en présence d'un sel de lithium. Deux types de POE modifié ont été employés, donnant deux catégories de copolymères : les triblocs SEG_xS , avec neuf compositions réparties sur deux bloc $PEG_{1,5}$ et PEG_2 différents et deux diblocs SOE-PGE avec deux tailles de bloc POE et deux compositions différentes.

L'analyse morphologique effectuée par SAXS, a révélé que les deux catégories de copolymères présentaient une nanoséparation des phases PS et POE modifié. Dans le cas des SEG_xS une morphologie lamellaire a pu être mise en évidence pour les compositions les plus riches en PS. Cette analyse nous a aussi permis de voir que la taille des domaines de POE était uniquement dépendante de la masse molaire du PEG_x , la composition n'ayant aucun impact. Toutefois, la comparaison avec un copolymère SOES nous a révélé que le comportement morphologique de ces copolymères était piloté par la dispersion des masses molaires du bloc PEG_x ($I_p=1,6$). Ainsi, les chaînes de masse molaire moyenne fixent la taille du domaine de PEG_x contraignant les petites chaînes à adopter une conformation étirée.

Thermodynamiquement cela se traduit par une T_g plus élevée d'une dizaine de degré que celle du bloc A seul. Nous avons aussi pu mettre en évidence par DSC l'absence d'effet de confinement sur la T_f des copolymères, cette dernière étant principalement conditionnée par le nombre de motifs OE disponibles entre chaque double liaison. Enfin, l'analyse des taux de cristallinité des copolymères a montré la présence d'une « dead zone » d'environ 2 nm à l'interface entre PS et POE modifié. Ce comportement, observé uniquement pour des proportions de POE inférieures à 80%_{vol}, nous confirme un changement de morphologie à forte proportion de PEG_x déjà suspectée par l'étude SAXS. D'un point de vue application, les températures de fusion de 25°C pour les électrolytes SEG_xS et 10°C pour les électrolytes SOE-PGE sont des résultats très prometteurs.

Ensuite, l'étude des tenues mécaniques de ces matériaux a révélé de très bonnes performances des deux types de matériaux. La rigidité des SEG_xS étant directement liée aux masses molaires

des blocs de PS, les neuf compositions offrent un panel complet en termes de performances. Alors que les SOE-PGE grâce à des masses molaires bien plus élevées se distinguent par une élasticité intéressante.

Grâce à la séparation des phases PS et POE modifié ces matériaux peuvent être robustes mécaniquement et assurer une conductivité ionique remarquable. D'autant que l'abaissement de la température de fusion permet d'obtenir des valeurs de conductivité à basses températures proches des records. En termes de compromis entre conductivité et tenue mécanique, seuls les copolymères de Niitani *et al.*^[42] obtiennent d'aussi bons résultats. Néanmoins, leur stratégie pour abaisser la température de fusion du POE ne leur permet pas d'utiliser leurs copolymères dans une batterie au-delà de 3,4 V par rapport à Li^+/Li , tandis que la stabilité électrochimique de nos deux types de matériaux atteint 3,8 V. Cela nous a permis de faire cycler une batterie $\text{Li}/\text{SEG}_{1,5}\text{S}_{71}/\text{LFP}$ qui a donné des résultats remarquables notamment à 40°C.

Références bibliographiques du chapitre 3

- [1] E. Beaudoin, T.N.T. Phan, M. Robinet, R. Denoyel, P. Davidson, D. Bertin, R. Bouchet, Effect of Interfaces on the Melting of PEO Confined in Triblock PS-*b*-PEO-*b*-PS Copolymers, *Langmuir*. 29 (2013) 10874–10880.
- [2] M. Singh, O. Odusanya, G.M. Wilmes, H.B. Eitouni, E.D. Gomez, A.J. Patel, V.L. Chen, J. Park, P. Fragouli, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, D. Cookson, N.P. Balsara, M.J. Park, P. Fragouli, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, D. Cookson, N.P. Balsara, Effect of Molecular Weight on the Mechanical and Electrical Properties of Block Copolymer Electrolytes, *Macromolecules*. 40 (2007) 4578.
- [3] W.-S. Young, W.-F. Kuan, T.H. Epps, Block copolymer electrolytes for rechargeable lithium batteries, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 52 (2014) 1–16.
- [4] D. Devaux, D. Gle, T.N.T. Phan, D. Gignes, E. Giroud, M. Deschamps, R. Denoyel, R. Bouchet, Optimization of Block Copolymer Electrolytes for Lithium Metal Batteries, *Chem. Mater.* 27 (2015) 4682–4692.
- [5] A. Lassagne, E. Beaudoin, A. Ferrand, T.N.T. Phan, P. Davidson, C. Iojoiu, R. Bouchet, New approach to design solid block copolymer electrolytes for 40 °C lithium metal battery operation, *Electrochim. Acta*. 238 (2017) 21–29.
- [6] R.J. Spontak, M.C. Williams, Prediction of microstructures for polydisperse block copolymers, using continuous thermodynamics, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 28 (1990) 1379–1407.
- [7] N.A. Lynd, A.J. Meuler, M.A. Hillmyer, Polydispersity and block copolymer self-assembly, *Prog. Polym. Sci.* 33 (2008) 875–893.
- [8] R. Bouchet, T.N.T. Phan, E. Beaudoin, D. Devaux, P. Davidson, D. Bertin, R. Denoyel, Charge transport in nanostructured PS-PEO-PS triblock copolymer electrolytes, *Macromolecules*. 47 (2014) 2659–2665.
- [9] F.S. Bates, G.H. Fredrickson, Block Copolymers—Designer Soft Materials, *Phys. Today*. 52 (1999).
- [10] F. Alloin, C.R. Herrero, J.Y. Sanchez, D. Delabouglise, M. Armand, Ionic conductivity of polymer electrolytes obtained by polycondensation from PEGs; redox properties induced within a polyether-aryl, *Electrochim. Acta*. 40 (1993) 1907–1912.
- [11] K.P. Barteau, M. Wolffs, N.A. Lynd, G.H. Fredrickson, E.J. Kramer, C.J. Hawker, Allyl glycidyl ether-based polymer electrolytes for room temperature lithium batteries, *Macromolecules*. 46 (2013) 8988–8994.
- [12] R. Yuan, A.A. Teran, I. Gurevitch, S.A. Mullin, N.S. Wanakule, N.P. Balsara, Ionic Conductivity of Low Molecular Weight Block Copolymer Electrolytes, *Macromolecules*. 46 (2013) 914.
- [13] M.W. Matsen, R.B. Thompson, Equilibrium behavior of symmetric ABA triblock copolymer melts, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 7139–7146.
- [14] T.H. Epps, R.K. O'Reilly, Block copolymers: controlling nanostructure to generate functional materials – synthesis, characterization, and engineering, *Chem. Sci.* 7 (2016) 1674–1689.
- [15] I. Rey, J.C.C. Lassègues, J. Grondin, L. Servant, Infrared and Raman study of the PEO-LiTFSI polymer electrolyte, *Electrochim. Acta*. 43 (1998) 1505–1510.
- [16] O. Borodin, G.D. Smith, Mechanism of Ion Transport in Amorphous Poly(ethylene oxide)/LiTFSI from Molecular Dynamics Simulations, *Macromolecules*. 39 (2006) 1620–1629.
- [17] R. Claudy, J.M. L  toff  , Y. Camberlain, J.R. Pascault, Glass Transition of Polystyrene Versus Molecular Weight, *Polym. Bull.* 9 (1983) 208–215.
- [18] A. Panday, S. Mullin, E.D. Gomez, N. Wanakule, V.L. Chen, A. Hexemer, J. Pople, N.P. Balsara, Effect of molecular weight and salt concentration on conductivity of block copolymer electrolytes, *Macromolecules*. 42 (2009) 4632–4637.
- [19] S. Cheng, D.M. Smith, C.Y. Li, -How Does Nanoscale Crystalline Structure Affect Ion Transport in Solid Polymer Electrolytes?, *Macromolecules*. 47 (2014) 3978–3986.
- [20] M. Barrande, R. Bouchet, R. Denoyel, Tortuosity of Porous Particles, *Anal. Chem.* 79 (2007) 9115–9121.
- [21] M. Chintapalli, X.C. Chen, J.L. Thelen, A.A. Teran, X. Wang, B.A. Garetz, N.P. Balsara, Effect of grain size on the ionic conductivity of a block copolymer electrolyte, *Macromolecules*. 47 (2014) 5424–5431.
- [22] H.L. Weissberg, Effective Diffusion Coefficient in Porous Media Effective Diffusion Coefficient in Porous Media, *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 2636–2639.
- [23] P.E. Trapa, Y. Won, S.C. Mui, E.A. Olivetti, B. Huang, D.R. Sadoway, A.M. Mayes, S. Dallek, Rubbery Graft Copolymer Electrolytes for Solid-State, Thin-Film Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A1–A5.
- [24] M.C. Gon  alves, V. de Zea Bermudez, M.M. Silva, M.J. Smith, E. Morales, R.A.S. S   Ferreira, L.D. Carlos, Structure, thermal properties, conductivity and electrochemical stability of di-urethanesil hybrids doped with LiCF₃SO₃, *Ionics (Kiel)*. 16 (2010) 193–201.
- [25] P.E. Trapa, B. Huang, Y.-Y. Won, D.R. Sadoway, A.M. Mayes, Block Copolymer Electrolytes Synthesized by Atom Transfer Radical Polymerization for Solid-State, Thin-Film Lithium Batteries, *Electrochim. Solid-State Lett.* 5 (2002) A85–A88.
- [26] S. Murakami, K. Ueda, T. Kitade, Y. Ikeda, S. Kohjiya, Control on the structure of poly(oxyethylene) with tri(oxyethylene) side chains for a polymer solid electrolyte, *Solid State Ionics*. 154–155 (2002) 399–406.
- [27] A. Nishimoto, M. Watanabe, Y. Ikeda, S. Kohjiya, High ionic conductivity of new polymer electrolytes based on high molecular weight polyether comb polymers, *Electrochim. Acta*. 43 (1998) 1177–1184.
- [28] T. Niitani, M. Shimada, K. Kawamura, K. Kanamura, Characteristics of new-type solid polymer electrolyte controlling nano-structure, *J. Power Sources*. 146 (2005) 386–390.
- [29] L. Long, S. Wang, M. Xiao, Y. Meng, Polymer electrolytes for lithium polymer batteries, *J. Mater. Chem. A*. 4 (2016) 10038–10069.

- [30] K. Hayamizu, E. Akiba, T. Bando, Y. Aihara, H. Li, and 19 F nuclear magnetic resonance and ionic conductivity studies for liquid electrolytes composed of glymes and polyetheneglycol dimethyl ethers of $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3$ ($n=3-50$) doped with $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, *J. Chem. Phys.* 1171 (2002).
- [31] L. Edman, A. Ferry, G. Orädd, Analysis of diffusion in a solid polymer electrolyte in the context of a phase-separated system, *Phys. Rev. E.* 65 (2002) 42803.
- [32] G. Oradd, L. Edman, A. Ferry, Diffusion: a comparison between liquid and solid polymer LiTFSI electrolytes, *Solid State Ionics.* 152–153 (2002) 131–136.
- [33] L.J.A. Siqueira, M.C.C. Ribeiro, Molecular dynamics simulation of the polymer electrolyte poly(ethylene oxide)/LiClO₄. I. Structural properties, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 194911.
- [34] M. Watanabe, S. Nagano, K. Sanui, N. Ogata, Structure-conductivity relationship in polymer electrolytes formed by network polymers from poly(dimethylsiloxane-g-poly(ethylene oxide)) and lithium perchlorate, *J. Power Sources.* 20 (1987) 327–332.
- [35] N. Kobayashi, M. Uchlyama, E. Tsuchida, Poly[lithium methacrylate-co-oligo(oxyethylene)methacrylate] as a solid electrolyte with high ionic conductivity, *Solid State Ionics.* 17 (1985) 307–311.
- [36] H.R. Allcock, D.T. Welna, A.E. Maher, Single ion conductors—polyphosphazenes with sulfonimide functional groups, *Solid State Ionics.* 177 (2006) 741–747.
- [37] F. Alloin, J.-Y. Sanchez, New solvating polyether networks, *Electrochim. Acta.* 40 (1995) 2269–2276.
- [38] J.-Y. Sanchez, F. Alloin, J. Masson, Process for producing by hydrogenation a terpolymer of the poly(oxyalkylene) type, 1995, *WO 95/15991*.
- [39] F. Alloin, J.Y. Sanchez, Electrochemical comparison of several cross-linked polyethers, *Electrochim. Acta.* 43 (1998) 1199.
- [40] Bluecar, (2007). <http://www.bluecar.fr/>.
- [41] F. Croce, S. Sacchetti, B. Scrosati, Advanced, lithium batteries based on high-performance composite polymer electrolytes, *J. Power Sources.* 162 (2006) 685–689.
- [42] T. Niitani, M. Shimada, K. Kawamura, K. Kanamura, Characteristics of new-type solid polymer electrolyte controlling nano-structure, *J. Power Sources.* 146 (2005) 386–390.

Chapitre 4 : Caractérisations des nouveaux copolymères conducteurs cationiques

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à des électrolytes conducteurs cationiques (ECC) appelés aussi « *Single-Ion* ». Il s'agit de copolymères à bloc dans lesquels le sel de lithium est greffé sur le bloc rigide. Ainsi, l'anion est immobile, et seul le lithium peut se déplacer. L'avantage de ces matériaux est qu'ils présentent un t^+ théorique égal à 1, ce qui implique que les gradients de concentration, présents dans un électrolyte binaire usuel, n'existent plus. Or, selon le modèle de Chazalviel^[1], la nucléation de dendrites de lithium est causée principalement par ces gradients de concentration. Ainsi, le fait de fixer l'anion devrait alors ralentir, voire bloquer, le processus de croissance dendritique. De plus, la présence de ces gradients limite les performances des batteries LMP à des régimes de charge/décharge élevés^[2].

Il existe déjà de nombreux matériaux *single-ion*, et la recherche se concentre de plus en plus sur des matériaux de ce genre^[3]. Dans nos travaux, nous nous sommes inspirés du PSTFSI (poly(4-styrenesulfonyl(trifluorométhylsulfonyl)imide) présenté en figure 1.a) qui donne de très bons résultats^[4]. Néanmoins, dans le but d'améliorer ses performances, notamment en conductivité, nous avons imaginé une structure dans laquelle une chaîne perfluorée est ajoutée entre l'anion et le squelette PS (figure 1.b.). Cette chaîne perfluorée notée Rf, possède deux avantages. Le premier est l'augmentation du taux de dissociation de la paire d'ions grâce à l'électronégativité des fluors, le second est l'apport d'une certaine flexibilité grâce à l'écartement de l'anion du squelette rigide par une chaîne flexible de type perfluoroéther. Enfin, nous avons souhaité évaluer l'impact de la nature de l'anion en remplaçant le sulfonimide par un sulfonate (figure 1.c)

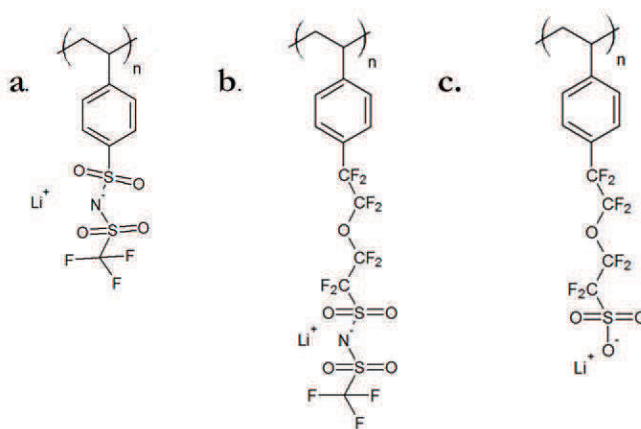


Figure 1 : Formules chimiques des différents blocs B étudiés, a. le PSTFSI, b. le PSRfTFSI et c. le PSRfSO₃.

Table des matières

I. Les différents matériaux synthétisés	127
II. Analyse morphologique des copolymères conducteurs cationiques	127
II.1. Analyse à température ambiante	128
II.2. Analyse en température	129
III. Caractérisation thermodynamique des électrolytes conducteurs cationiques	130
III.1. Evolution de la température de transition vitreuse.....	130
III.2. Evolution de la température de fusion	132
III.3. Evolution du taux de cristallinité.....	132
IV. Tenue mécanique.....	135
IV.1. Influence de la température.....	135
IV.2. Influence de l'anion	136
V. Conductivité ionique.....	137
V.1. Influence de la composition.....	138
V.1.a. Cas des PSTFSI	138
V.1.b. Cas des PSRfSO ₃	138
V.1.c. Cas des PSRfTFSI.....	140
V.2. Influence de la nanoséparation des domaines.....	141
V.3. Comparaison des blocs B.....	143
V.3.a. Rôle de l'anion	143
V.3.b. Rôle de la chaîne perfluorée.....	144
V.3.c. Rôle du squelette	146
V.3.d. Conclusions	148
VI. Mesure des nombres de transport.....	149
VI.1. Cas des PSRfSO ₃	150
VI.1.a. Mesures par EIS à basses fréquences	150
VI.1.b. Mesures par suivi de polarisation (méthode Bruce et Vincent).....	151
VI.1.c. Cas des PSRfTFSI.....	152

VII. Stabilité électrochimique	153
VIII. Tests en batterie.....	154
Conclusion.....	154
Références bibliographiques du chapitre 4.....	157

I. Les différents matériaux synthétisés

Les matériaux à bloc B sulfonate sont notés PSRfSO₃ et ceux à base de sulfonimidure perfluoré sont notés PSRfTFSI, leurs synthèses sont décrites dans le chapitre 2. Ils sont comparés au matériau de référence noté PSTFSI. Pour tous les copolymères étudiés dans cette partie le bloc central (A) est constitué d'un POE de 35 kg.mol⁻¹. Pour chaque type de copolymère, nous avons fait varier la fraction de bloc B, ils seront notés PSA_ Φ_{POE}, avec A la nature de l'anion (RfSO₃, RfTFSI ou TFSI) et Φ_{POE} la proportion volumique de POE.

La liste des matériaux synthétisés est présentée dans le tableau 1. Les caractéristiques élémentaires telles que les masses molaires moyennes en nombre (M_n), les proportions volumiques en phase POE des copolymères (Φ_{POE}) et les rapports OE/Li en découlant, y sont également répertoriés.

Référence de l'échantillon	Nature du bloc B	M _n ^b copolymère (kg.mol ⁻¹)	F _{bloc B} ^a (% _m)	OE/Li	Φ _{PEO} ^b (% _{vol})
PSRfSO ₃ _83	PSRfSO ₃	45,5	23	31	83
PSRfSO ₃ _81	PSRfSO ₃	47,0	25	28	81
PSRfSO ₃ _79	PSRfSO ₃	48,5	28	24	79
PSRfSO ₃ _72	PSRfSO ₃	55,5	35	17	72
PSRfTFSI_86	PSRfTFSI	44,0	19	52	86
PSRfTFSI_83	PSRfTFSI	46,5	23	41	83
PSRfTFSI_74	PSRfTFSI	54,0	34	24	74
PSRfTFSI_69	PSRfTFSI	58,5	39	19	69
PSTFSI_81	PSTFSI	46,0	23	24	81

Tableau 1 : Liste des différents copolymères *single-ion* synthétisés ainsi que leurs caractéristiques chimiques principales ^a obtenues par RMN et ^b obtenues par calcul (précisions *cf.* chapitre 2).

Dans les prochaines parties, la morphologie, les températures caractéristiques (T_g, T_f), la tenue mécanique et la conductivité ionique de ces matériaux seront analysées.

II. Analyse morphologique des copolymères conducteurs cationiques

Une étude SAXS a été réalisée sur un matériau de chaque catégorie dans le but de voir quel est l'impact de la structure du bloc B sur la morphologie des copolymères. Dans un deuxième temps,

nous étudierons l'évolution de cette morphologie avec la température. La procédure générale est décrite en Annexes III.1.

II.1. Analyse à température ambiante

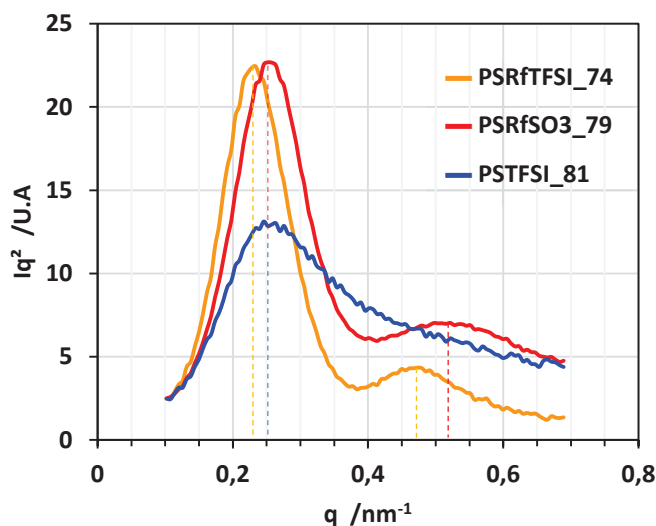


Figure 2 : Comparaison de diffractogrammes de PSRfTFSI_74 (—), PSRfSO₃_79 (—) et PSTFSI_81 (—), réalisés à 25°C.

Les diffractogrammes de la figure 2 présentent tous un pic intense de structure (à $q=q_1$) qui nous indique que quelle que soit la nature de l'anion, les trois copolymères présentent une nanoséparation de phase à température ambiante. La période calculée à partir de q_1 ($D=2\pi/q_1$) est identique pour PSRfSO₃ et PSTFSI (25 ± 1 nm) qui ont des masses molaires proches (respectivement $48,5 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $46 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$). Celle du PSRfTFSI est légèrement plus élevée (28 ± 1 nm), ce qui est cohérent avec sa masse molaire elle aussi plus élevée ($54 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$). La différence de positionnement des q_1 est donc induite par la différence de taille des blocs B.

Par ailleurs, les deux copolymères à blocs B portant des fonctions ioniques fluorées montrent un pic de second ordre (à $q=q_2$) qui indique un meilleur contraste entre les différentes phases. Ce second pic nous renseigne également sur la morphologie adoptée. Dans ces deux cas, $q_2=2*q_1$ ce qui traduit une morphologie lamellaire^[5]. L'échantillon de PSTFSI qui nous sert de référence a également été étudié dans les travaux de thèse de Louise Frenck^[6]. Un montage SAXS différent ainsi qu'une mise en œuvre différente de l'échantillon avait été utilisés dans le cadre de cette thèse. Cela avait montré qu'il adoptait une morphologie lamellaire à température ambiante.

II.2. Analyse en température

L'évolution de la morphologie en fonction de la température est une des caractéristiques clés de ces copolymères conducteurs cationiques^[7,8]. A température ambiante, il y a une séparation de phase, impliquant que les ions lithium et la matrice solvatante (le POE) ne sont en contact qu'à l'interphase, dans ce cas, la conductivité ionique ne peut s'opérer^[9,10]. De fait, la détermination de la température de transition ordre-désordre (ODT) est un point important dans ces matériaux^[7] puisque au-dessus de celle-ci les phases sont miscibles et la conductivité ionique peut avoir lieu.

L'évolution de la morphologie en fonction de la température a été suivie pour le PSRfTFSI₇₄, qui présentait un signal intense à température ambiante. Les diffractogrammes obtenus à différentes températures sont présentés en figure 3.a.

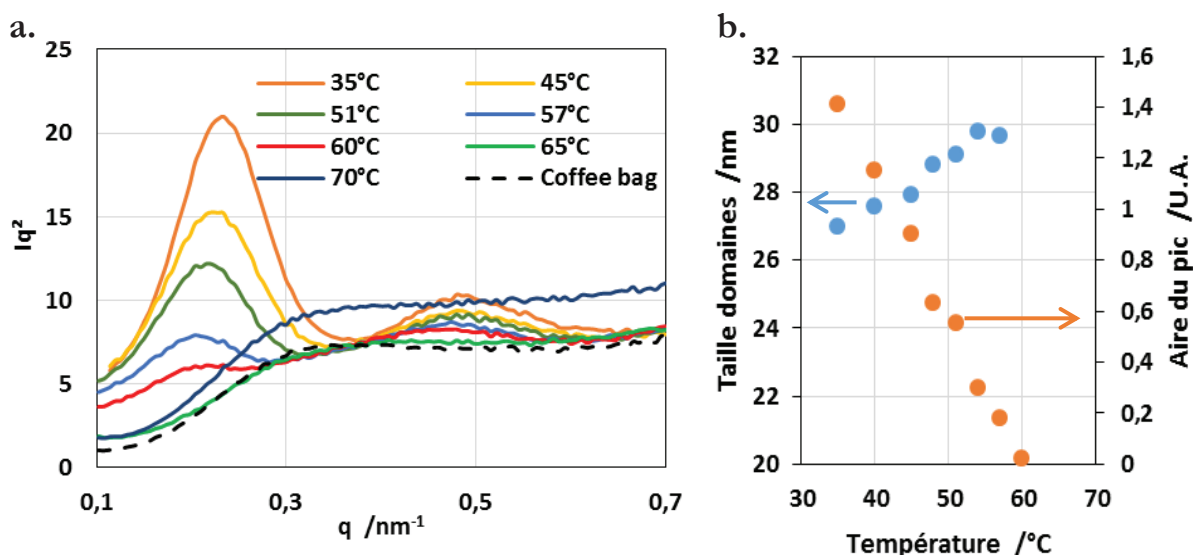


Figure 3 : (a) Diffractogrammes d'un copolymère PSRfTFSI₇₄ réalisés à différentes températures comparés au spectre du *coffee bag* vide et (b) Suivi de la taille des domaines et de l'aire du pic du premier ordre en fonction de la température.

La figure 3.a. montre que l'intensité des pics de structure s'effondrent rapidement avec la température jusqu'à n'avoir plus que la signature du *coffee bag* dès 65°C. Cela traduit une perte progressive du contraste entre les phases, indiquant que le bloc ionique est progressivement solubilisé par le POE. L'interphase entre les deux domaines, constituée d'un mélange PSRfTFSI/POE, est de plus en plus large, induisant une augmentation des tailles de domaines (figure 3.b). Enfin à 65°C la miscibilité entre les deux blocs est totale, ce qui signifie que l'ODT se situerait entre 60°C et 65°C, au même titre que la température de fusion du POE 35 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. La figure 3.b nous précise qu'à 60°C l'aire du pic de structure est quasiment nulle, situant l'ODT très proche de la fusion du POE autour de 60°C^[11]. Ce processus pourrait être illustré par la figure 4.

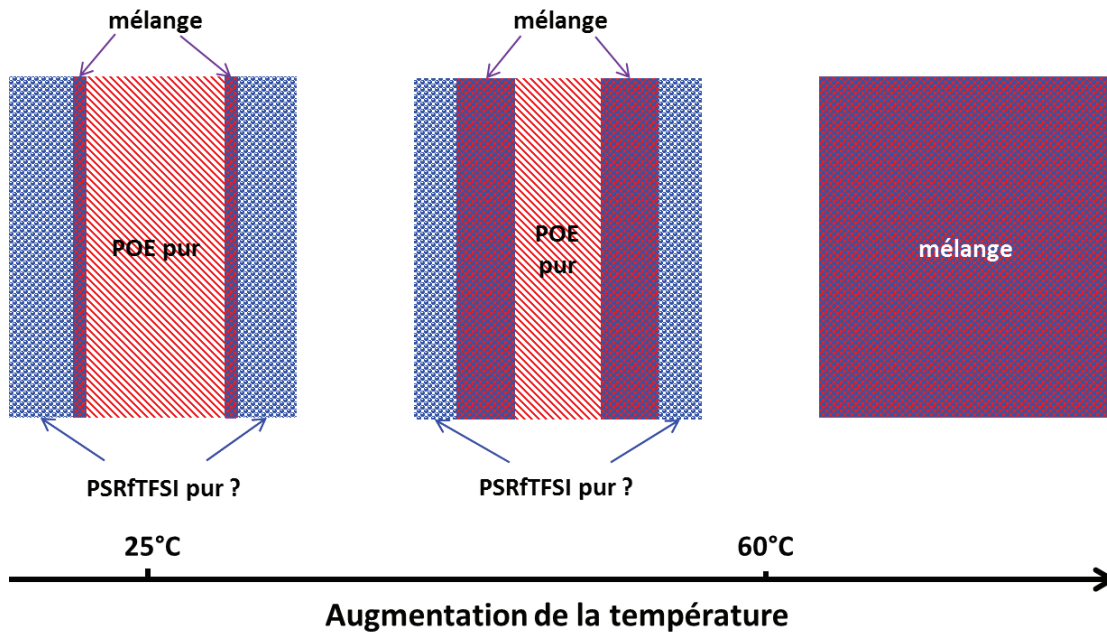


Figure 4 : Schéma illustrant l'évolution de la morphologie en fonction de la température dans les matériaux *single ion*.

Ce phénomène de transition ordre-désordre, est aussi décrit, dans le cas du PSTFSI, dans les travaux de Balsara *et al.*^[7,8] ainsi que dans la thèse de Louise French^[6]. Il n'est donc pas lié à la nature de l'anion, perfluoré ou non, ce phénomène semble intimement corrélé à la fusion du POE.

III. Caractérisation thermodynamique des électrolytes conducteurs cationiques

L'étude thermodynamique de ces matériaux consiste en la détermination de leurs températures caractéristiques, de leurs évolutions en fonction de la nature de l'anion greffé et de la composition du copolymère. La procédure suivie est décrite en Annexes III.2.

III.1. Evolution de la température de transition vitreuse

Dans des copolymères à blocs, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les T_g des deux blocs sont visibles (plus ou moins discernables selon la proportion volumique de chacun des blocs) dans la mesure où ces blocs sont immiscibles. Dans le cas contraire une seule T_g correspondant au mélange de polymère devrait être observée ($T_{g,m}$).

La courbe en pointillés, de la figure 5, correspond à la courbe théorique de l'évolution de la $T_{g,m}$ de mélange en fonction de la composition, selon l'équation de Fox^[12] (1) :

$$\frac{1}{T_g m} = \frac{F_A}{T_g A} + \frac{F_B}{T_g B} \quad (1)$$

avec F_A et F_B les fraction massiques des bloc A et B respectivement, et $T_g A$ et $T_g B$ les valeurs des T_g des bloc A et B en Kelvin ($T_g B = T_g \text{PSTFSI} = 150^\circ\text{C} = 423\text{K}^{[13]}$ et $T_g A = T_g \text{POE} = -60^\circ\text{C} = 213\text{K}^{[11]}$).

L'évolution des T_g des trois séries d'ECC en fonction de la proportion volumique de POE sont représentées sur la figure 5.

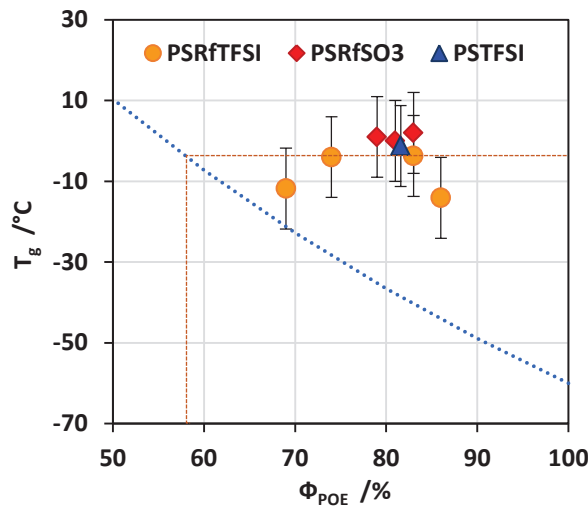


Figure 5 : Evolution de la température de transition vitreuse des électrolytes, PSRfTFSI (●), PSRfSO₃ (◆), en fonction de la composition, la valeur du PSTFSI_81 (▲) est indiquée en guise de référence. La courbe théorique de l'évolution de la T_g de mélange en fonction de la composition est ajoutée en pointillés.

La figure 5 nous indique que les valeurs de T_g de ces matériaux sont très disperses, elles sont globalement comprises entre 0°C et -20°C , ce qui est très différent des T_g des blocs purs. Malgré une précision sur ces valeurs assez médiocre (car les T_g de ces matériaux s'étalent sur une importante gamme de température), on peut remarquer qu'elles sont toutes supérieures aux valeurs théoriques de mélange (en pointillés bleus). Néanmoins, elles varient très peu avec la composition, ce qui indique que le rapport OE/Li dans ces zones est globalement indépendant de la composition, et de la nature du copolymère. Ainsi, plus la proportion en bloc B au sein du copolymère augmente, plus la zone de mélange s'étend, sans en changer la composition moyenne. D'après la courbe $T_g m$ théorique en fonction de Φ_{POE} , la composition moyenne de ces zones de mélange seraient proches de $58\%_{\text{vol}}$ de POE pour $42\%_{\text{vol}}$ de bloc B soit environ 50/50 en pourcentages massiques.

Les valeurs de T_g représentées sur la figure 5 sont les seules visibles sur les thermogrammes. Aucune T_g de POE pur n'a pu être observée rigoureusement, ce qui est probablement dû à une cristallinité élevée dans ces domaines.

III.2. Evolution de la température de fusion

L'évolution des températures de fusion des ECC en fonction de leurs compositions est représentée sur la figure 6.

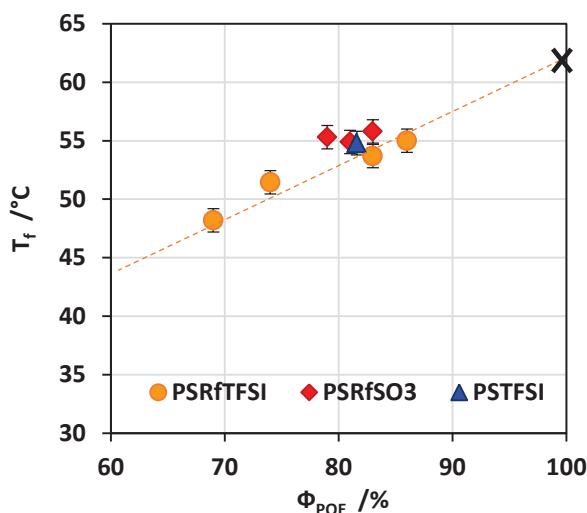


Figure 6 : Evolution de la température de fusion des électrolytes, PSRfTFSI (●), PSRfSO₃ (◆), en fonction de la composition, la valeur du PSTFSI_81 (▲) et celle du POE 35 kg.mol⁻¹ (X) sont indiquées en guise de références.

La première information découlant de cette figure 6 est la présence d'une température de fusion pour tous les copolymères. Celle-ci confirme la présence de domaines de POE pur qui n'avaient pas pu être mis en évidence par l'analyse des T_g . La seconde information est que cette T_f diminue, de la même manière pour les trois *single ion* étudiés, avec la proportion de bloc B. Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, la composition des zones de mélange semble globalement constante, ainsi lorsque la proportion de bloc B augmente, la proportion de mélange augmente aussi, faisant baisser la proportion de POE pur. Les domaines de POE pur étant plus étroits les cristallites aptes à se former sont plus petites, elles fondent donc à plus basse température.

III.3. Evolution du taux de cristallinité

L'analyse de la T_g et de la T_f de ces matériaux indique la présence de POE sous deux formes distinctes, une partie amorphe sous forme d'un mélange avec le bloc B, avec une composition donnée, et une autre partie plus pure, apte à cristalliser. La première augmente au détriment de la seconde lorsque la proportion de bloc B augmente. La figure 7 montre de quelle façon le taux de cristallinité est impacté par la composition dans les différents ECC.

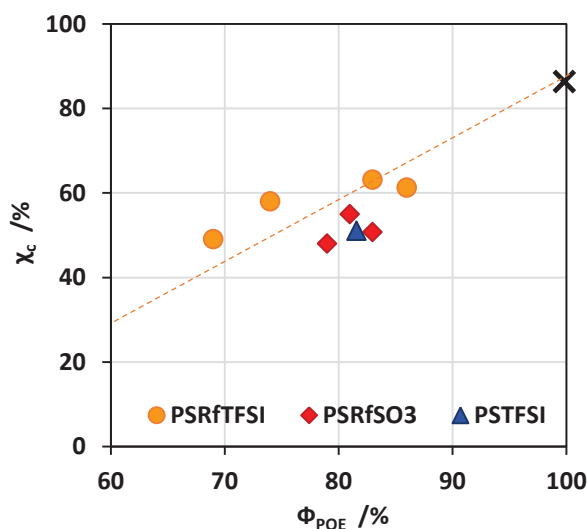


Figure 7 : Evolution du taux de cristallinité des électrolytes, PSRfTFSI (●), PSRfSO₃ (◆), en fonction de la température, la valeur du PSTFSI_81 (▲) et celle du POE 35 kg.mol⁻¹ (×) sont indiquées en guise de références.

La figure 7 indique que le taux de cristallinité des ECC diminue avec la diminution de la proportion volumique de POE. Ce qui est parfaitement en accord avec les conclusions tirées de l'analyse de la T_g et de la T_f . Lorsque Φ_{POE} diminue la proportion de POE apte à cristalliser diminue donc le taux de cristallinité diminue.

Ainsi, si on considère que le POE se partitionne entre une partie de POE pur cristallisé (déterminée par DSC) et une partie amorphe partiellement miscible avec le bloc B. Nous pouvons estimer la composition des zones de mélange grâce à l'équation de Fox^[12] (en faisant l'hypothèse que $T_{g,PSTFSI}=T_{g,PSRfSO_3}=T_{g,PSRfTFSI}=150^{\circ}C$ ^[14]) à partir de la T_g expérimentale. La figure 8 représente la quantité (en poids) calculée de bloc B impliquée dans les zones de mélange (symboles vides) comparée à la quantité réelle de bloc B dans le copolymère mesurée par RMN (symboles pleins).

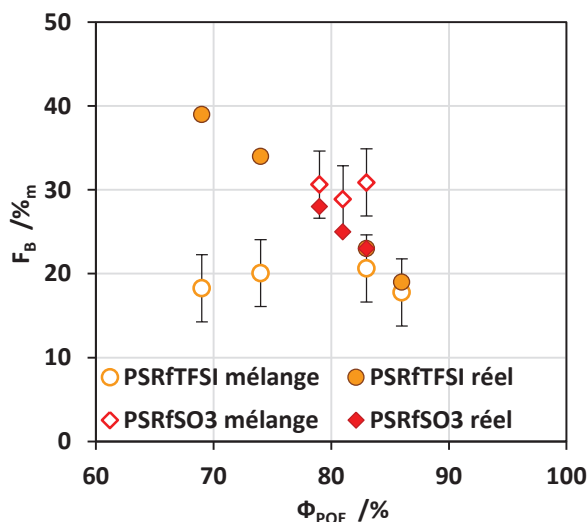


Figure 8 : Evolution de la proportion massique de bloc B contenue dans les zones de mélange (symboles vides) comparée à la proportion massique totale (symboles pleins) en fonction de la proportion volumique de POE, pour les PSRfTFSI (●○), les PSRfSO₃ (◆◇) et les PSTFSI (▲△).

Qualitativement pour des proportions supérieures à 78%_{vol} de POE, à l'incertitude près de la valeur de la T_g des blocs B que nous n'avons pas pu mesurer expérimentalement, l'ensemble du bloc B est miscible avec les zones amorphes du POE. Pour le PSRfTFSI, pour lequel nous avons des proportions de POE inférieures à 78%_{vol}, il apparaît que l'ensemble du bloc B n'est pas impliqué dans les zones de mélange. Cela impliquerait l'existence de zones de PSRfTFSI pures, dès 20%_{vol} de PSRfTFSI. Cela nous permet d'apporter quelques précisions au schéma de l'organisation de nos copolymères (figure 9).

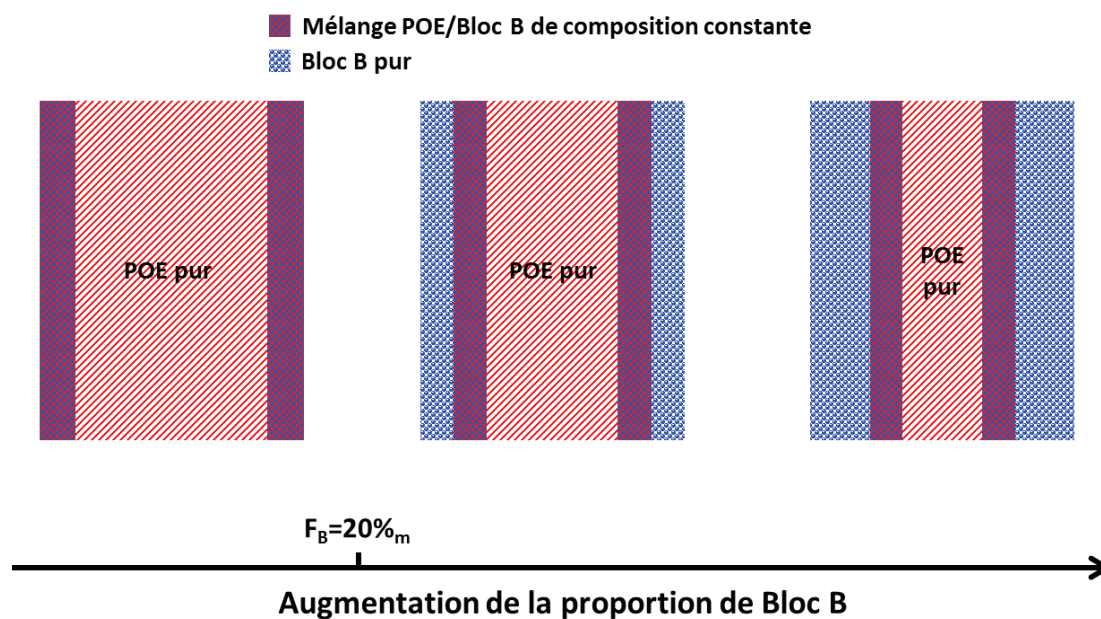


Figure 9 : Schéma illustrant l'évolution de la morphologie en fonction de la composition dans les matériaux *single ion* à température ambiante.

La figure 9 représente schématiquement l'évolution de la structuration des copolymères PSRfTFSI en fonction de leurs compositions. Grâce à l'analyse des grandeurs thermodynamiques, nous pouvons, à priori, valider la présence de zones ioniques, sans POE, à partir d'une certaine proportion, en dessous de la température de fusion. L'étude SAXS ayant montré que cette structuration n'était présente qu'en-dessous de 60°C. C'est la cristallisation du POE qui semble être à l'origine de la séparation des phases et non l'affinité chimique comme c'est le cas dans les copolymères neutres^[15].

IV. Tenue mécanique

La tenue mécanique des électrolytes est un critère important. Même si dans le cas des ECC elle n'est pas nécessaire pour stopper la croissance dendritique, selon les travaux de Chazalviel^[1]. L'obtention d'électrolytes mécaniquement stables facilite leur mise en œuvre et permet d'assurer le rôle de séparateur physique entre les deux électrodes.

IV.1. Influence de la température

Dans un premier temps nous avons effectué une mesure de DMA (*Dynamic Mechanical Analysis*) en température sur l'électrolyte PSRfSO₃_83 (figure 10). Cette étude nous a permis de sonder toute la gamme de température, afin de choisir une unique température qui nous permettrait de comparer tous les échantillons entre eux.

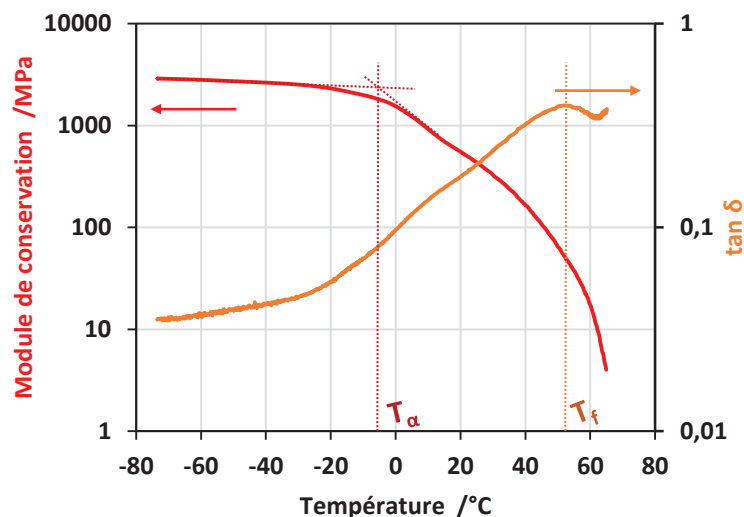


Figure 10 : Courbe de DMA du PSRfSO₃_83, réalisée entre -80°C et 80°C à 10°C/min et avec une amplitude de 15 μm à une fréquence de 1 Hz.

Sur cette courbe (figure 10) nous pouvons voir que le module de conservation de l'électrolyte subit une première chute à $T_{\alpha} \approx -5^{\circ}\text{C}$. La valeur de T_{α} est associée à T_g , elle est cohérente avec la valeur de T_g déterminée par DSC ($\approx 10^{\circ}\text{C}$). Cette transition est, elle aussi, étalée sur une dizaine de degrés, ce qui montre l'hétérogénéité de la composition des zones de mélange. Dès que la température de transition vitreuse est atteinte, les propriétés mécaniques ne cessent de chuter jusqu'à la fusion du POE à 50°C . La fin de la mesure ne correspond pas à la rupture de l'échantillon, mais à une chute trop brutale du module, interprétée par l'appareil comme une rupture, qui stoppe donc l'analyse. La figure 10 semble suggérer que la tenue mécanique de ces matériaux est assurée par les phases de mélange, jusqu'à leur T_g . Entre T_g et T_f , elle est maintenue par le POE pur qui est très cristallin. A la fusion du POE vers 50°C , les domaines de mélange et de POE pur deviennent progressivement miscibles jusqu'à former un mélange homogène à 65°C , température à laquelle le matériau perd sa structuration. Ce comportement est cohérent avec les conclusions tirées à la suite des études SAXS et DSC.

Pour la comparaison des différents polymères, nous avons choisi de nous placer à une température comprise entre la T_g et la T_f (40°C) dans le but d'avoir des modules suffisamment élevés pour être mesurés avec précision. Les résultats sont présentés dans la prochaine partie.

IV.2. Influence de l'anion

Nous nous sommes intéressés à l'impact de la composition des matériaux et de la nature de l'anion sur leurs comportements mécaniques. Les résultats des tests de traction effectués à 40°C sont représentés dans la figure 11.

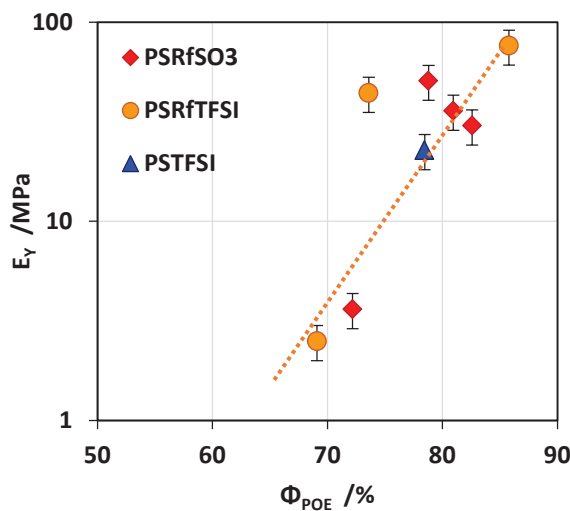


Figure 11 : Module d'Young (E_Y) en fonction de la composition pour les trois anions, PSRfTFSI (●), PSRfSO₃ (◆) et PSTFSI (▲).

Contrairement aux copolymères neutres étudiés dans le chapitre 3, dans les ECC plus la proportion de POE est importante, plus le module d'Young est élevé. Ce n'est toutefois pas un résultat surprenant. Comme nous l'avons vu précédemment, nous nous trouvons en-dessous de la température de fusion du POE, la tenue mécanique des électrolytes est donc principalement assurée par les zones cristallines. Ceci explique les valeurs de module d'Young des électrolytes riches en POE, de l'ordre du POE cristallin^[16]. Lorsqu'on trace l'évolution du module d'Young en fonction du taux de cristallinité (figure 12) nous voyons clairement cette dépendance.

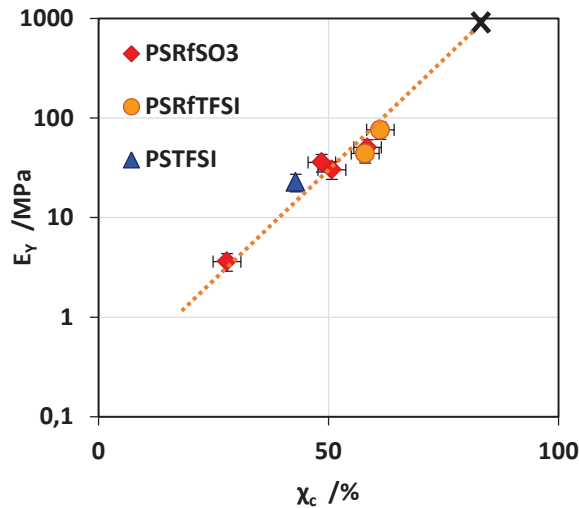


Figure 12 : Module d'Young (E_Y) en fonction du taux de cristallinité (χ_c) pour les trois anions, PSRfTFSI (●), PSRfSO₃ (◆) et PSTFSI (▲), la valeur du POE (X) sert de référence^[16].

La figure 12 démontre que les tenues mécaniques à 40°C sont intimement liées aux taux de cristallinité des électrolytes. En-dessous de la température de fusion du POE l'impact de la structure de l'anion sur la tenue mécanique des matériaux est négligeable devant celui de la cristallinité du POE.

V. Conductivité ionique

Dans cette partie nous étudierons l'influence de la composition sur les conductivités des PSRfSO₃ et des PSRfTFSI avant de comparer de manière plus générale l'influence de la nature du bloc B sur les performances en conductivité. Nous comparerons les différents ECC à des rapports OE/Li équivalents. Ce rapport est la grandeur la plus pertinente pour une comparaison de ces matériaux avec des densités et des masses molaires très différentes.

V.1. Influence de la composition

V.1.a. Cas des PSTFSI

Dans la littérature l'étude de l'influence de la composition sur la conductivité de tribloc PSTFSI-POE-PSTFSI a été menée^[4]. Elle a montré que la conductivité maximale était atteinte pour un Φ_{POE} de 84%_{vol.}. Les conductivités à 60°C de ces matériaux sont représentés en figure 13.b. en fonction du rapport OE/Li. Cette étude a aussi montré que les PSTFSI avaient des comportements différents selon leur composition. Ainsi, les matériaux avec un fort taux de PSTFSI sont complètement amorphes et la pente de leur courbe de conductivité est différente de celle des matériaux moins chargés, qui eux présentent une chute importante de conductivité à la fusion du POE, autour de 55°C (figure 13.a.).

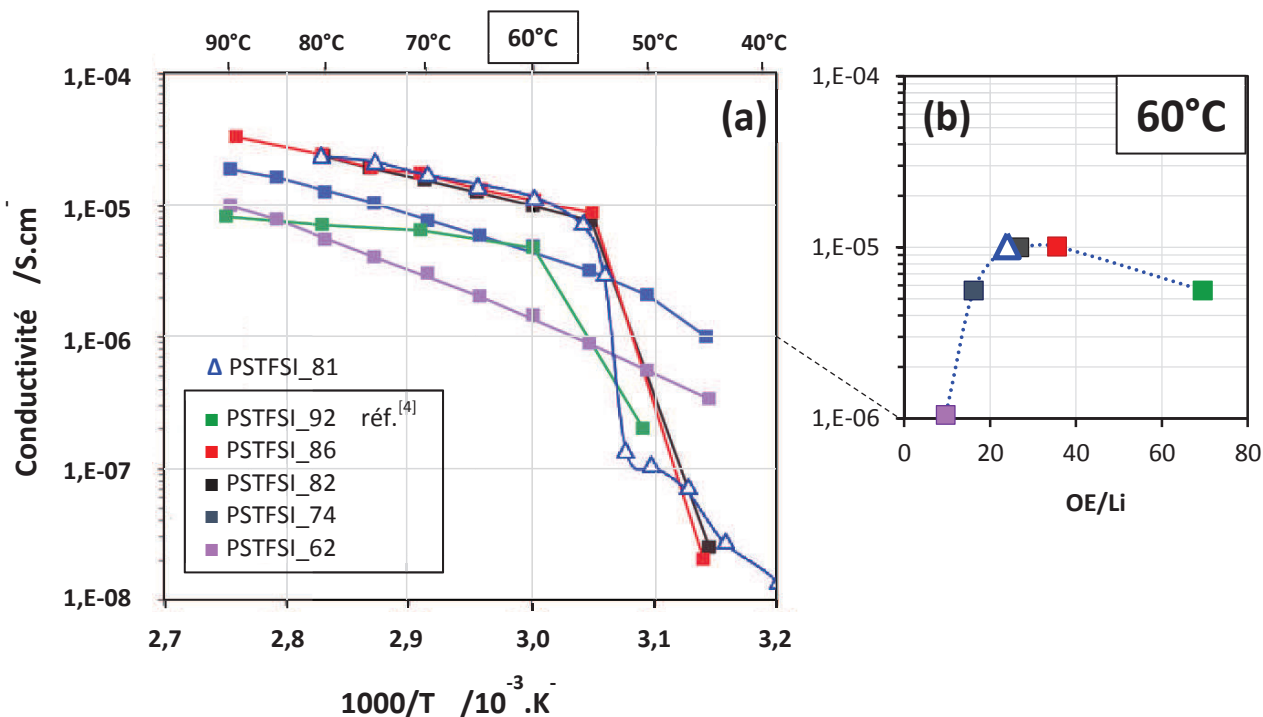


Figure 13 : (a) Evolution de la conductivité des PSTFSI en fonction de la température ref^[4]. (b) Evolution de la conductivité à 60°C des PSTFSI en fonction du rapport OE/Li ref^[4] (\blacktriangle), l'électrolyte PSTFSI_81 (\triangle) utilisé comme référence dans cette étude est ajouté pour comparaison.

La conductivité à 60°C du PSTFSI_81, qui nous sert de référence dans ces travaux, est représentée par le triangle vide, il est très proche du maximum de conductivité des matériaux de la littérature, justifiant son rôle de référence.

V.1.b. Cas des PSRfSO₃

Les courbes de conductivités en fonction de la température, des quatre PSRfSO₃, sont données dans la figure 14.a.

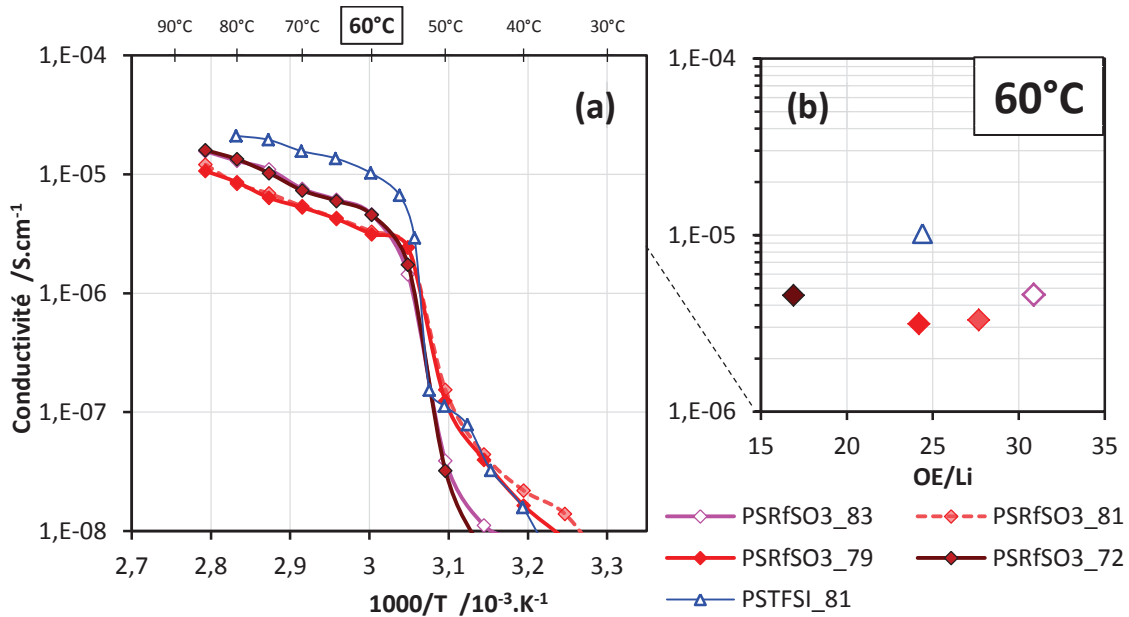


Figure 14 : (a) Evolution de la conductivité des PSRfSO₃ en fonction de la température. (b) Evolution de la conductivité à 60°C des PSRfSO₃ en fonction du rapport OE/Li. La valeur du PSTFSI_81 (Δ) est ajoutée pour comparaison.

Les courbes de conductivité en fonction de la température sont très proches les unes des autres. De plus, elles se situent toutes en dessous de la courbe du PSTFSI_81 au-dessus de T_f . Cela est clairement mis en évidence lorsqu'on représente la conductivité de ces matériaux à 60°C en fonction du rapport OE/Li (figure 14.b.). La figure 14.b. nous indique également que la composition des PSRfSO₃ n'a que peu d'influence sur la conductivité, dans la gamme de OE/Li que nous avons étudiée. A 60°C le meilleur PSRfSO₃ atteint $4,6 \cdot 10^{-6}$ S.cm⁻¹, cette conductivité est deux fois plus faible que celle d'un PSTFSI équivalent.

De plus, il est intéressant de noter que dans la gamme de composition dont nous disposons, les matériaux se comportent tous de la même manière, aucun phénomène d'« amorphisation » n'est observé.

Ces courbes de conductivité en fonction de la température obéissent à la loi de Vogel^[17]-Tamman^[18]-Fulcher^[19] (VTF), selon l'équation 1 :

$$\sigma = \frac{A}{\sqrt{T}} \exp\left(\frac{-B}{R * (T - T_0)}\right) \quad (1)$$

où, A est lié au nombre de charge libre et à la constante de temps qui régit la dynamique ionique, B est lié au volume libre critique permettant le déplacement des ions et T_0 est la température idéale de transition vitreuse, elle est généralement considérée comme étant égale à $T_g - 50$ K^[20]. Dans ce cas, nous avons considéré des ions Li⁺ se déplaçant dans une matrice du POE, B est donc fixé à 7,8 kJ/mol (valeur obtenue dans le cas d'un électrolyte POE/LiTFSI^[21]).

Ainsi, à partir de l'ajustement des courbes expérimentales avec la loi de VTF, au-dessus de 60°C, il est possible de remonter à la T_g des copolymères à l'état fondu. Dans le cas des PSRfSO₃, elle ne varie que très peu avec la composition et se situe autour de -15°C. Celle du PSTFSI_81 de référence est de -20°C. Cette différence peu marquée entre les T_g des deux anions, nous indique que les plus faibles conductivités obtenues avec les PSRfSO₃ ne sont pas uniquement dues à une plus faible dynamique moléculaire. L'utilisation d'un anion sulfonate dans ces matériaux entraîne donc une moins bonne dissociation de la paire d'ion que dans le cas du sulfonimide du PSTFSI.

V.1.c. Cas des PSRfTFSI

Ces ECC ont, eux aussi, été synthétisés avec quatre compositions différentes. Leurs courbes de conductivité en fonction de la température sont présentées dans la figure 15.

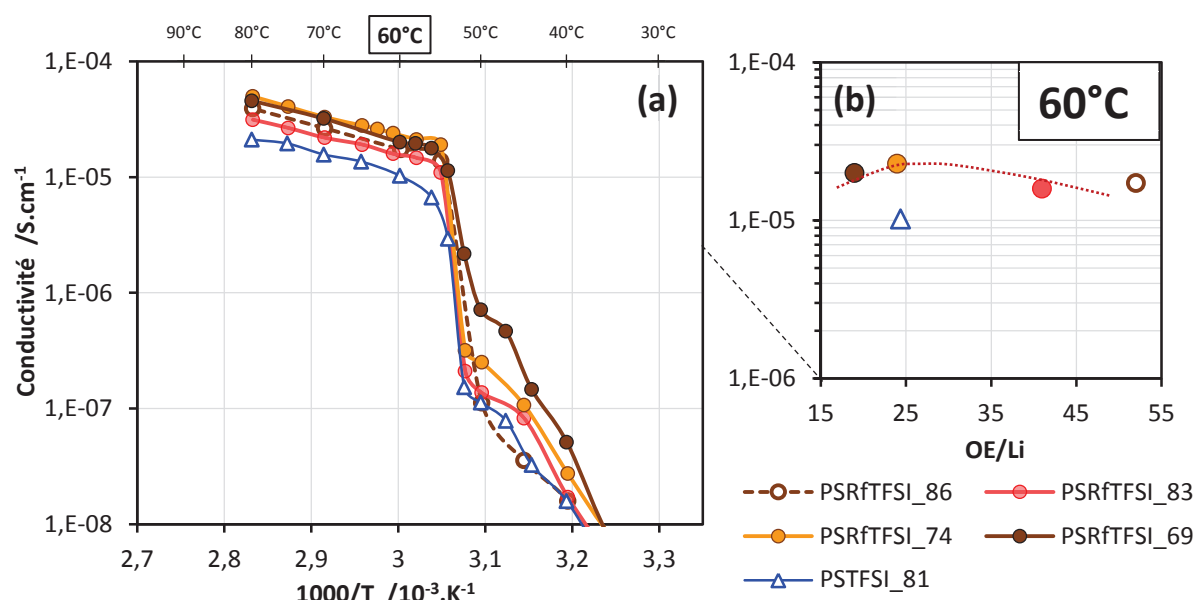


Figure 15 : (a) Evolution de la conductivité des PSRfTFSI en fonction de la température. (b) Evolution de la conductivité à 60°C des PSRfTFSI en fonction du rapport OE/Li. Les valeurs du PSTFSI_81 (Δ) sont ajoutées pour comparaison.

Les courbes de conductivité en fonction de la température des PSRfTFSI, présentées en figure 15.a., sont toutes proches les unes des autres mais, contrairement aux PSRfSO₃, elles sont au-dessus du PSTFSI_81. L'impact de la composition, représenté sur la figure 15.b., est très faible, un maximum de conductivité semble toutefois se dégager pour un rapport OE/Li de 25, mais les conductivités des autres compositions restent très élevées. L'ajout de la chaîne perfluorée a un effet bénéfique sur la conductivité. Avec un maximum à 60°C de $2,35 \cdot 10^{-5}$ S.cm⁻¹, elle est améliorée d'un facteur supérieur à 2 par rapport au copolymère PSTFSI, classant ces matériaux parmi les ECC les plus conducteurs^[3].

Comme dans le cas des PSRfSO₃, aucun changement de comportement n'est observé sur la gamme de composition étudiée. Toutes les courbes de conductivité en fonction de la température des PSRfTFSI ont le même aspect. Ainsi, la présence d'une chaîne flexible et hydrophobe entre le squelette du bloc B et l'anion semble contrarier le phénomène d'« amorphisation » observé dans les PSTFSI^[4,7,8].

Les courbes de conductivités de la figure 15.a. ont permis de recalculer les valeurs des T_g de mélange à partir de T_0 déterminées par l'équation VTF. Pour les PSRfTFSI, elles se situent toutes autour de -35°C. Ces valeurs inférieures de 15°C à celle calculée pour le PSTFSI semblent indiquer que le gain en termes de conductivité est apporté principalement par une meilleure dynamique moléculaire. Ainsi, la flexibilité apportée par la chaîne perfluorée jouerait un rôle plus important sur la conductivité que la meilleure délocalisation apportée par les fluors.

Enfin, l'étude des conductivités permet de confirmer la présence d'une transition au sein de tous ces matériaux autour de 55°C qui induit la chute brutale des conductivités en dessous de cette température, elle sera étudiée plus en détail dans la partie suivante.

V.2. Influence de la nanoséparation des domaines

Dans les trois catégories d'ECC présentées, nous observons la même chute de conductivité en dessous de 55°C. Cette chute est bien plus importante que pour un électrolyte à base de POE qui cristallise. La conductivité d'un PS-POE-PS avec un taux de cristallinité comparable ne chute que d'un facteur 2 lorsque le POE cristallise^[22]. Ici, la conductivité du PSRfTFSI_74 est divisée par 60 en l'espace de 3°C. Comme nous l'avons vu dans la partie I.2 de ce chapitre, ces matériaux présentent une nanoséparation de phase à température ambiante, qui disparaît avec l'augmentation de la température. Or, la séparation des domaines ioniques et des domaines de POE bloque presque entièrement la circulation des ions. Comme l'a illustré Balsara *et al.*^[7] (figure 16) cette transition qu'il qualifie d'ordre-désordre, qui correspond à la T_f du POE, est essentielle à la conductivité ionique.

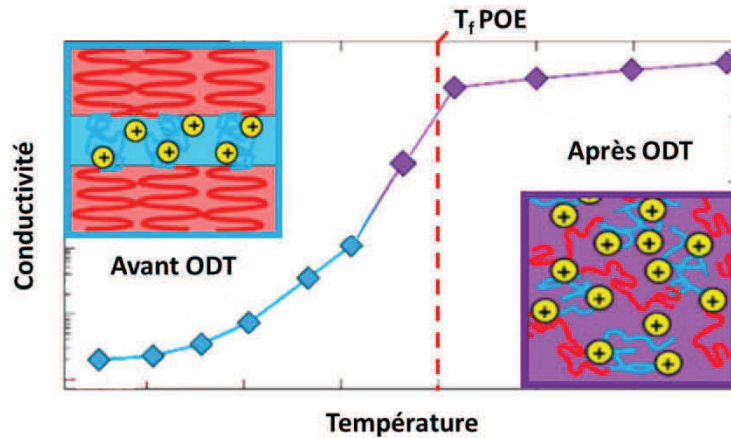


Figure 16 : Illustration de l'impact de l'ODT sur la conductivité ref^[7].

Tant que le POE qui est la matrice solvatante, n'est pas entièrement en contact intime avec les ions, la conductivité est très faible. Ces faibles valeurs de conductivité observées en dessous de la T_f correspondent à la conductivité des zones de mélange séparées par du POE cristallin qui est isolant.

Un second moyen de représenter l'impact de la structuration sur la conductivité est illustré par la figure 17. Nous y avons tracé les évolutions de la conductivité et de l'aire du pic de structure obtenu en SAXS en fonction de la température.

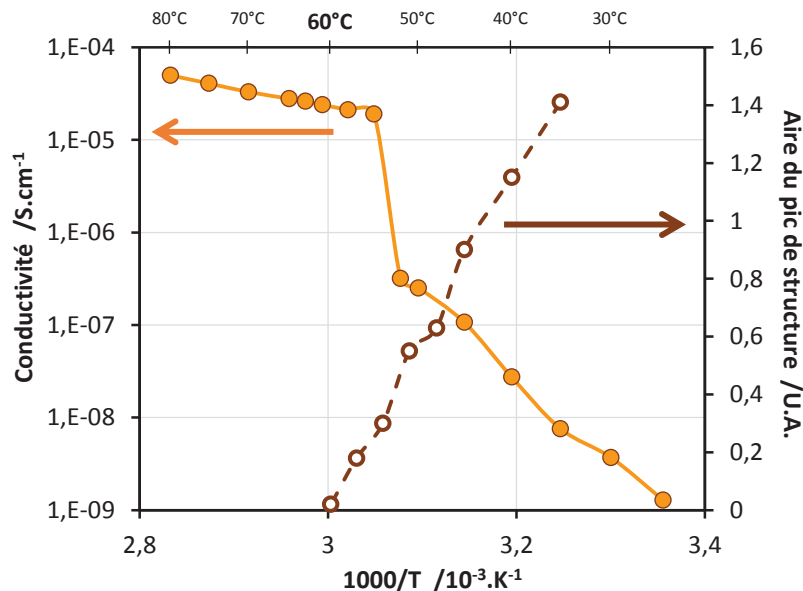


Figure 17 : Evolution de la conductivité et de l'aire du pic de structure en fonction de la température pour l'électrolyte PSRfTFSI_74.

La figure 17 illustre la corrélation entre l'augmentation de la conductivité et la perte de la nanostructuration des domaines. Les températures de chute de conductivité et de perte totale de l'ordre ne correspondent pas exactement car la conductivité est prise en diminuant la

température, avec des périodes d'équilibration de quelques heures, alors que les diffractogrammes SAXS sont effectués à température croissante avec des périodes d'équilibration de 20 minutes. L'écart observé n'est sans doute dû qu'à l'inertie de la cristallisation (surfusion).

V.3. Comparaison des blocs B

Nous avons vu que les conductivités étaient très différentes d'un anion à l'autre. Dans cette partie, nous verrons plus en détails quels sont les facteurs qui impactent cette conductivité.

V.3.a. Rôle de l'anion

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à deux monomères identiques, à la structure de l'anion près. Il est donc intéressant de voir quel est le rôle de cette structure dans le mécanisme de conductivité. Dans la figure 18, sont représentées les courbes de conductivité en fonction de la température de deux copolymères à des OE/Li équivalents, le PSRfSO₃_79 et le PSRfTFSI_74 qui présentent tous deux un rapport OE/Li de 24.

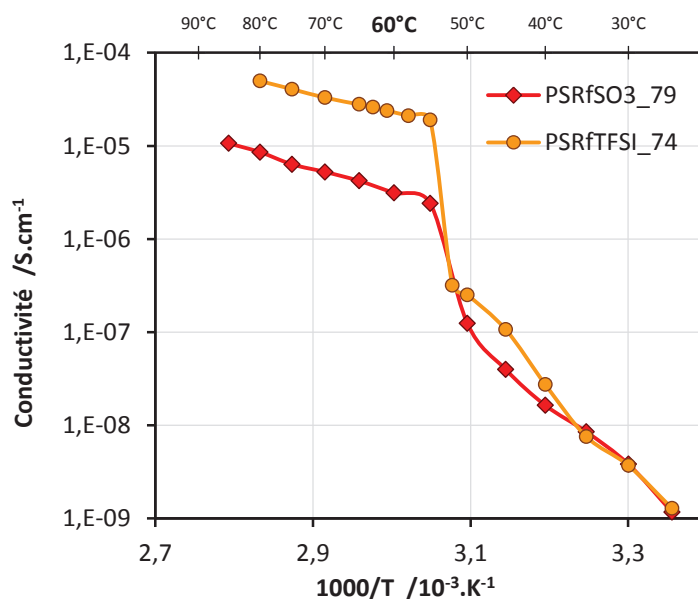


Figure 18 : Evolution de la conductivité en fonction de la température pour deux copolymères PSRfSO₃_79 (♦) et PSRfTFSI_74 (●) (OE/Li = 24).

La figure 18 montre que les deux matériaux ont un comportement similaire, à savoir une conductivité presque identique à l'état cristallin, une miscibilité des phases qui intervient à la même température et une conductivité nettement plus importante au-dessus de cette température. Néanmoins, à 60°C la conductivité est quasiment multipliée par 10 en passant du perfluorosulfonate au perfluorosulfonimide, ce qui illustre l'importante influence de la structure de l'anion sur la conductivité. Dans le cas du sulfonate la charge n'est répartie que sur trois

oxygènes et un soufre, contre quatre oxygènes, deux sulfures et un azote dans le cas du sulfonimidure (figure 19). Cette meilleure délocalisation entraîne un plus fort taux de dissociation et donc un plus grand nombre de porteur de charge.

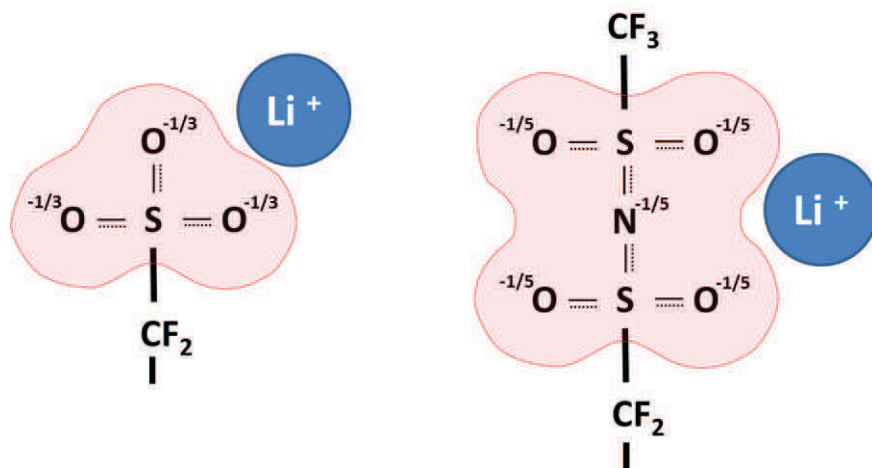


Figure 19 : Structures chimiques des deux anions, perfluorosulfonate à gauche et perfluorosulfonimidure à droite, ainsi que la charge négative délocalisée.

Les calculs de T_g de mélange par l'équation VTF ont montrés que l'anion avait aussi une influence sur la dynamique moléculaire, avec une T_g supérieure de 25°C dans le cas du sulfonate, pour des compositions équivalentes.

V.3.b. Rôle de la chaîne perfluorée

La distinction entre perfluorosulfonimidure et phénylsulfonimidure est également très nette. Tout d'abord, en termes de structuration, la présence de fluor dans le bloc B entraîne un contraste entre les phases riches en bloc B et celles riches en POE. Ce meilleur contraste semble contrarier le phénomène d'« amorphisation » qui a été reporté sur les PSTFSI à plus faible proportion de POE^[4,7].

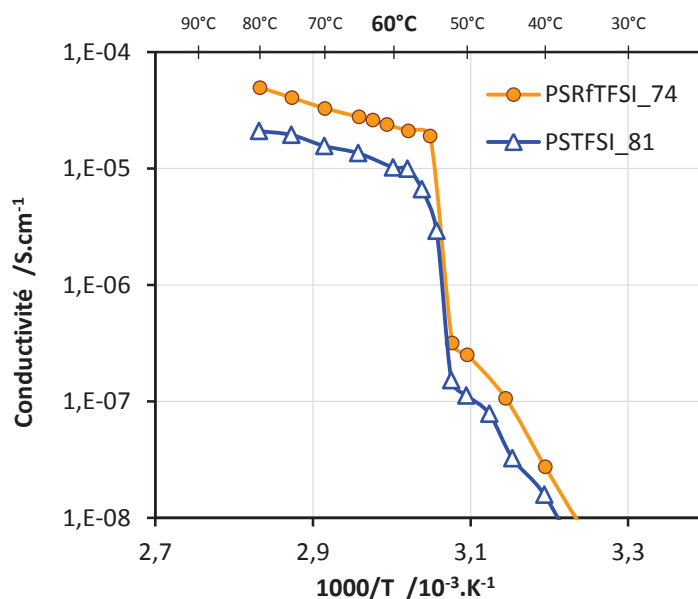


Figure 20 : Evolution de la conductivité en fonction de la température pour deux copolymères PSTFSI_81 (Δ) et PSRfTFSI_74 (\bullet) à OE/Li = 24.

Ensuite, en termes de conductivité, l'ajout de la chaîne perfluorée permet de plus que doubler la conductivité à 60°C (figure 20). La présence de fluor de part et d'autre de l'anion sulfonimide devrait stabiliser sa charge négative par effet inductif attracteur améliorant la dissociation de la paire d'ion.

De plus, la chaîne perfluorée va apporter plus de dynamique à l'anion, grâce à son éther et grâce à la distance qu'elle ajoute entre l'anion et le squelette PS rigide. Le calcul de T_g par l'équation de VTF a montré que le gain de flexibilité apporté par la chaîne perfluorée était prépondérant. Lorsqu'on trace la conductivité en fonction de $T-T_0$ (figure 21) cela nous permet de nous affranchir de la dynamique moléculaire. Ainsi, si l'on se place à une température similaire au-dessus de T_g les conductivités du PSTFSI_81 et celles du PSRfTFSI_74 sont quasiment les mêmes, ce qui confirme notre interprétation.

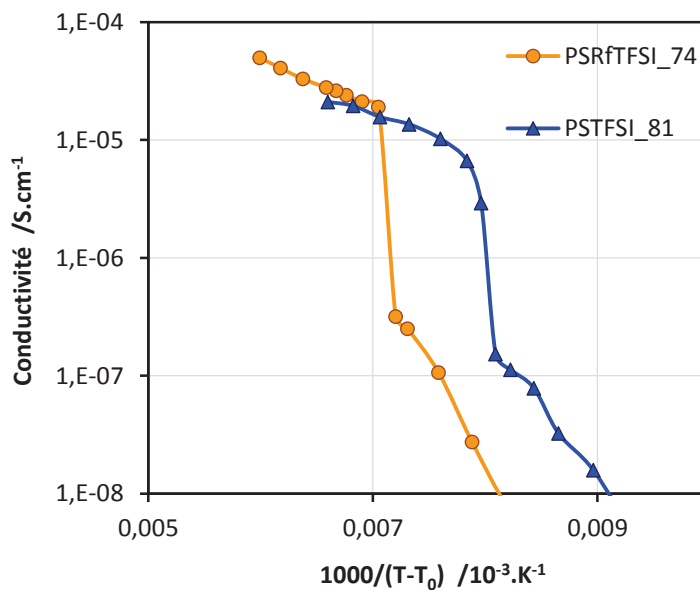


Figure 21 : Evolution des conductivités en fonction de $T-T_0$ pour le PSRfTFSI_74 (●) et le PSTFSI_81 (▲).

L'ajout d'une chaîne perfluorée permet donc d'augmenter légèrement la délocalisation de la charge négative, mais surtout, elle permet l'augmentation de la dynamique locale de l'anion, ce qui confère à l'électrolyte une meilleure conductivité.

V.3.c. Rôle du squelette

Dans le cadre du projet COPOLIBAT2 d'autres monomères ioniques ont été synthétisés par notre laboratoire partenaire (l'Institut de Chimie Radicalaire à Marseille). Le but de ces monomères était de greffer des anions type sulfonimide sur un motif acrylate ou méthacrylate plutôt que sur un motif styrène. La synthèse de ces molécules est largement détaillée dans la thèse d'Adèle Ferrand^[23], soutenue le 21 juin 2017.

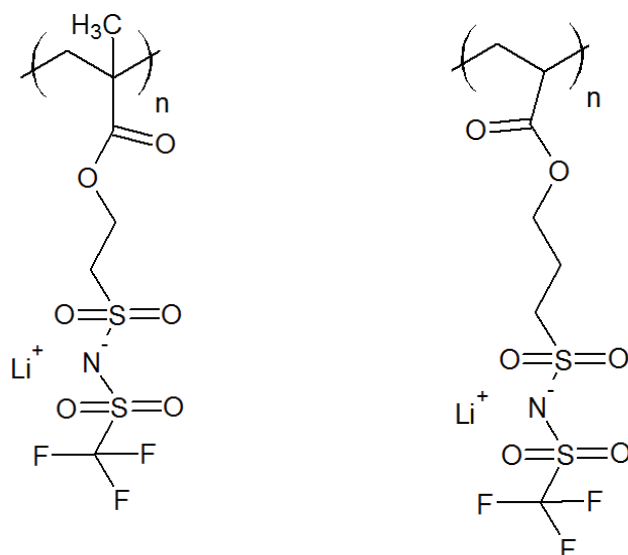


Figure 22 : Structure chimique du PMATFSI à gauche et du PATFSI à droite.

La synthèse de ces monomères a permis d'obtenir deux nouveaux blocs B ioniques, le polyméthacrylate de TFSI, appelé PMATFSI et le polyacrylate de TFSI, appelé PATFSI, leur structure sont données sur la figure 22. Des copolymères triblocs ont ensuite été produits avec un bloc central de POE de 35 kg.mol⁻¹ nous avons pu ainsi estimer l'impact du squelette porteur de l'ion sur les différentes propriétés de ces ECC.

Les caractérisations de ces polymères ont été effectuées dans notre laboratoire, mais sont détaillées dans la thèse d'Adèle Ferrand. De façon générale, les comportements thermodynamiques, mécaniques et structuraux sont très comparables à ceux présentés dans ce chapitre. Ces copolymères possèdent une structuration à température ambiante entre une phase de mélange POE/Bloc B et une phase de POE cristallin. Cette structuration disparaît, également, avec la fusion du POE cristallin.

Les performances en termes de conductivité méritent cependant d'être discutées. Sur la figure 23 l'évolution des conductivités en fonction de la température des meilleurs polymères PATFSI et PMATFSI est présentée.

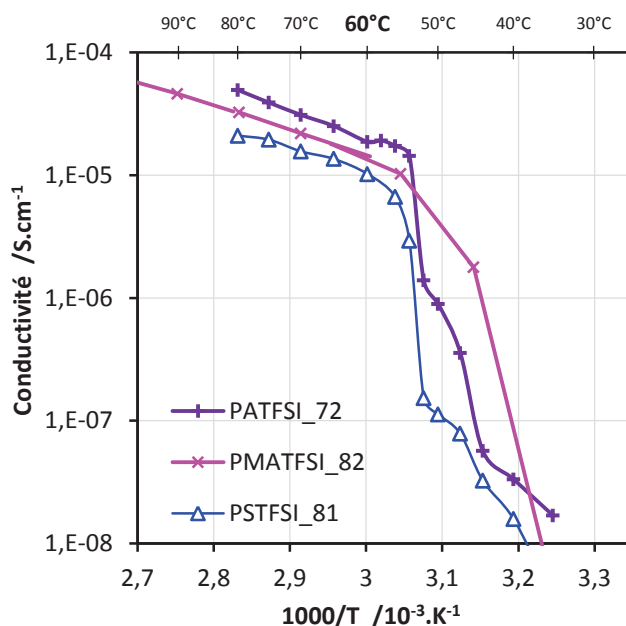


Figure 23 : Evolution de la conductivité en fonction de la température pour 3 ECC différents, un PATFSI, un PMATFSI et le PSTFSI_81 sert de comparaison.

La figure 23 nous montre que les conductivités obtenues avec ces ECC sont supérieures à celles du PSTFSI_81 de référence. A 60°C, les conductivités du PMATFSI et du PATFSI sont 1,4 et 1,85 fois supérieure à celle du PSTFSI, respectivement. En termes de structure de l'anion, l'effet inductif attracteur du noyau aromatique du PSTFSI est légèrement plus favorable à la délocalisation de la charge négative que l'effet inductif donneur des chaînes alkyles des acrylates. Néanmoins, ces deux blocs B possèdent une chaîne alkyle qui permet de séparer l'anion du squelette lui donnant plus de flexibilité. De plus, les oxygènes contenus dans ces squelettes les rendent plus solvatants que le cycle aromatique du polystyrène. Ainsi, la compatibilité avec le POE est améliorée de même que la dynamique moléculaire, encore supérieure dans le cas du PATFSI, qui possède un squelette polyacrylate plus souple^[11], donnant de meilleures conductivités.

On remarque que dans le cas de ces copolymères, la fusion du POE entraîne aussi une transition ordre-désordre, qui permet à la conductivité de gagner un facteur 100 en quelques degrés.

V.3.d. Conclusions

Dans ces trois paragraphes nous avons vu quels paramètres pouvaient influencer les performances en conductivité de ce type de matériaux. Ainsi, nous pouvons dire que l'utilisation d'un espaceur perfluoré favorise une meilleure dissociation de la paire d'ion, qui procure au matériau une meilleure conductivité. C'est aussi pour cette raison que l'utilisation d'un anion sulfonimide est préférable à un sulfonate. Enfin, le squelette principal du bloc ionique joue

aussi un rôle important. Un squelette plus souple et plus solvatant permet d'obtenir des conductivités plus importantes.

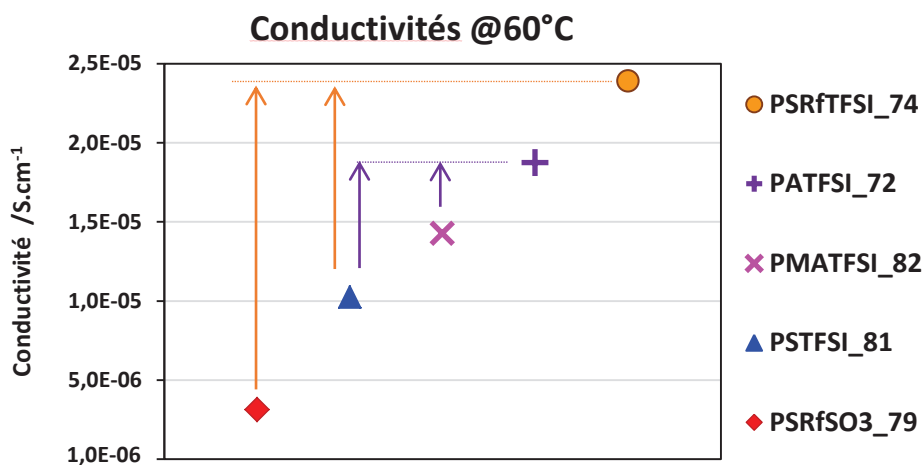


Figure 24 : Récapitulatif des conductivités à 60°C des meilleurs ECC de chaque catégorie.

La figure 24 représente les conductivités à 60°C des meilleurs polymères de chaque catégorie. Les flèches oranges montrent les performances qui peuvent être atteintes en changeant la structure de l'anion, notamment en augmentant sa délocalisation et sa flexibilité. Les flèches violettes illustrent l'augmentation de la conductivité obtenue par le changement de squelette.

Ainsi, pour compléter l'étude, il faudrait synthétiser un polymère dans lequel le squelette acrylate serait séparé d'un sulfonimide par une chaîne perfluorée, de manière à combiner tous les effets positifs sur la conductivité.

Toutefois, il est important de noter que la stabilité électrochimique du motif méthacrylate a déjà été remise en cause dans plusieurs études sur les POE branchés^[24-26].

VI. Mesure des nombres de transport

Le greffage de l'anion des ECC, sensé empêcher la formation de gradients de concentration, devrait entraîner un nombre de transport cationique de 1. Dans cette partie nous calculerons les t^+ de nos électrolytes à l'aide de deux techniques décrites dans l'Annexe III.4.b., à savoir la spectroscopie d'impédance à basse fréquence et le suivi de polarisation potentiostatique^[27] sur des cellules symétriques Li/électrolyte/Li.

VI.1. Cas des PSRfSO₃

VI.1.a. Mesures par EIS à basses fréquences

La mesure a été faite sur l'échantillon PSRfSO₃_72, qui présente un rapport OE/Li de 17. Le spectre d'impédance obtenu à 80°C entre 5 MHz et 50 μHz est présenté sur la figure 25.

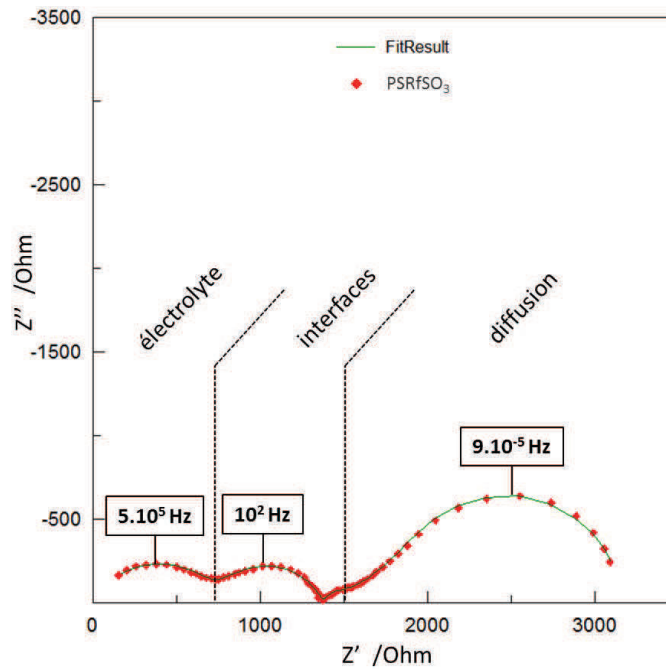


Figure 25 : Spectre d'impédance du polymère PSRfSO₃_72 obtenu à 80°C entre 5 MHz et 50 μHz.

La figure 25 montre la présence de trois contributions, celle de l'électrolyte à 500 kHz, celle de l'interface Li/électrolyte à 100 Hz et celle de la diffusion à 90 μHz. L'anion sulfonate étant greffé la contribution de la diffusion n'aurait pas dû apparaître, sa présence implique celle d'un gradient de concentration entre les deux électrodes de lithium. Le calcul du t^+ de cet électrolyte par l'équation 2 donne $t^+_{\text{PSRfSO}_3_{72}} = 0,29 \pm 0,03$.

$$t^+ = \frac{R_{el}}{R_{el} + R_d} \quad (2)$$

avec R_{el} la résistance de l'électrolyte mesurée à 650 Ω et R_d la résistance de diffusion mesurée à 1600 Ω.

Cette valeur de t^+ , est plus proche de celles obtenues dans des complexes type POE/LiTFSI^[28] que de celle que nous attendions.

Ces observations étant inattendues nous avons tenté de calculer le t^+ de ces matériaux par une seconde méthode.

VI.1.b. Mesures par suivi de polarisation (méthode Bruce et Vincent)

Les mesures ont été effectuées à 80°C sur les deux échantillons ayant été caractérisés par EIS. L'évolution de l'intensité en fonction du temps avec un potentiel de 0,06 V imposé à une cellule Li/PSRfSO₃_72/Li est présentée sur la figure 26.

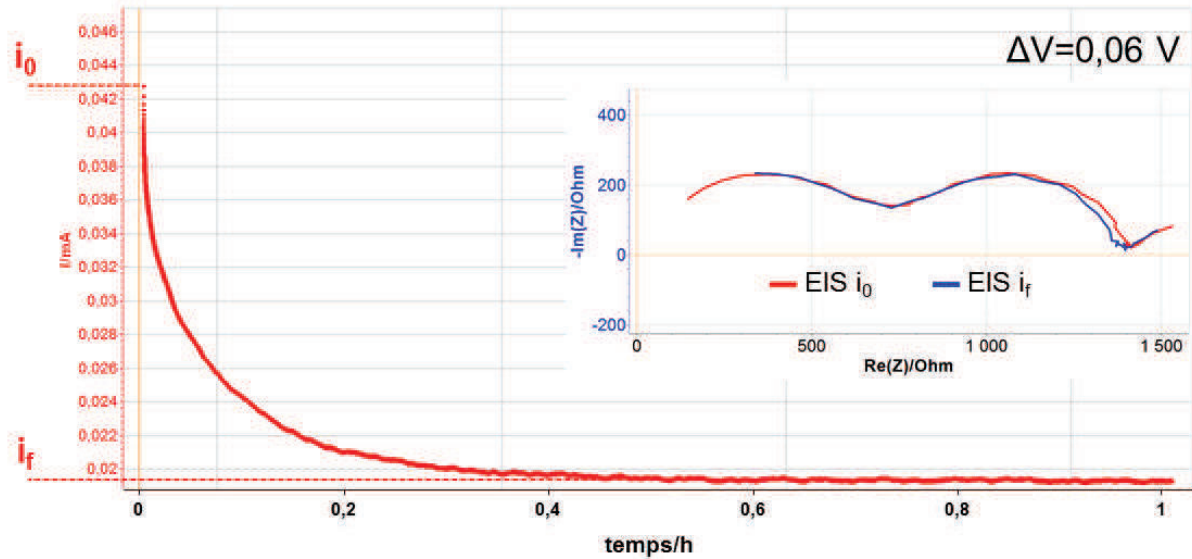


Figure 26 : Courbe de chronoampérométrie obtenue par imposition d'un potentiel de 0,06 V sur une cellule Li/PSRfSO₃_72/Li à 80°C, ainsi que les spectres d'impédance avant et après la mesure.

La figure 26 illustre la baisse progressive de l'intensité. Le potentiel étant constant cette baisse de courant ne peut s'expliquer que par l'augmentation de la résistance de la cellule. Des spectres d'impédance réalisés avant et après la mesure ont été effectués dans le but de déterminer les résistances d'électrolyte et d'interface. Ainsi, cette mesure a permis de déterminer $t^+_{\text{PSRfSO}_3\text{72}} = 0,3$ par l'équation 3^[27].

$$t^+ = \frac{i_f * (\Delta V - i_0 R_{int}^0)}{i_0 * (\Delta V - i_f R_{int}^f)} \quad (3)$$

avec i_0 le courant initial (0,0427 mA), i_f le courant final (0,0193 mA), R_{int}^0 la résistance d'interface initiale (670 Ω) et R_{int}^f la résistance d'interface finale (645 Ω).

La mesure effectuée sur le PSRfSO₃_79 montre un résultat similaire.

Les t^+ calculés par cette technique de suivi de polarisation sont en bon accord avec ceux obtenus par EIS mais restent très éloignés des valeurs attendues pour un électrolyte conducteur cationique. La seule explication est la présence résiduelle d'impuretés ioniques provenant de la synthèse des monomères. Pour rappel, l'analyse RMN ³¹P de ces polymères, détaillée dans le chapitre 2, avait montré la présence de traces de phosphonium. Nous avons alors lavés les

matériaux à l'éther grâce à un montage soxhlet. Ce lavage avait semblé efficace car la RMN ^{31}P ne montrait plus aucun pic. Mais les valeurs de t^+ sont cohérentes avec la présence d'une paire d'ion autre que le PSRfSO_3Li .

VI.1.c. Cas des PSRfTFSI

La mesure a été faite sur l'échantillon PSRfTFSI_74, qui présente un rapport OE/Li intermédiaire de 24. Le spectre d'impédance obtenu à 80°C entre 5 MHz et 50 μHz est présenté en figure 27.

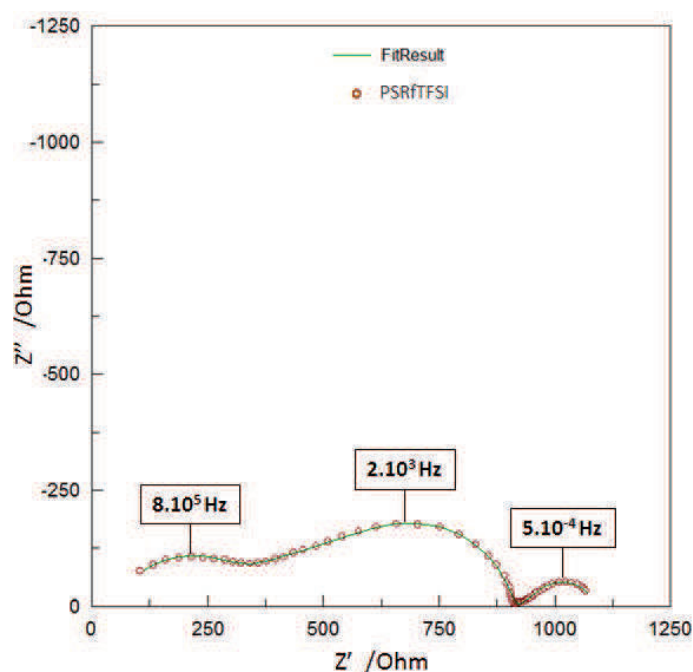


Figure 27 : Spectre d'impédance du polymère PSRfTFSI_74 réalisé à 80°C entre 5 MHz et 50 μHz .

Le spectre d'impédance de la figure 26 montre aussi une contribution à basse fréquence. Cette contribution est le signe de la création d'un gradient de concentration au sein des électrolytes PSRfTFSI. Néanmoins, la résistance de diffusion est moins importante, on calcule $t^+_{\text{PSRfTFSI}_74}=0,75$. La valeur de t^+ est plus cohérente avec un matériau *single-ion*, cependant elle n'est pas égale à 1 (contrairement au t^+ du PSTFSI_81, mesuré dans les mêmes conditions), ce qui peut indiquer la présence de quelques impuretés ou des processus diffusionnels dans les couches passives à la surface du lithium.

Cette mesure a été faite sur un second PSRfTFSI donnant des résultats similaires ($t^+_{\text{PSRfTFSI}_83}=0,72$). Nous avons aussi déterminé la valeur de t^+ de l'électrolyte PSRfTFSI_74 par suivi de polarisation à 80°C , cette méthode donne $t^+_{\text{PSRfTFSI}_74}=0,89$.

VII. Stabilité électrochimique

L'étude de la stabilité électrochimique de ces matériaux a pour but de s'assurer que l'ajout de la chaîne perfluorée n'entraîne pas de dégradation précoce de l'électrolyte. L'étude de la stabilité électrochimique du PSTFSI a déjà été menée^[4]. Les matériaux ont montré une stabilité remarquable. En effet, ces matériaux se sont avérés être stables jusqu'à haut potentiel (au-delà de 4,5V par rapport à Li^+/Li). Ce comportement a été attribué au fait que les anions de ces polymères sont fixés sur le squelette et, de fait, ne peuvent être dégradés qu'à l'interface. Partant de cette interprétation, nos copolymères devraient eux aussi résister jusqu'à haut potentiel.

La stabilité électrochimique ne dépendant a priori pas de l'anion ni de la composition, seul le copolymère PSRfTFSI_69 a été testé. Cette étude a été menée dans les conditions décrites dans la figure 28, à savoir, une vitesse de 1 mV/s à 80°C avec une cellule Li/PSRfTFSI_69/Inox.

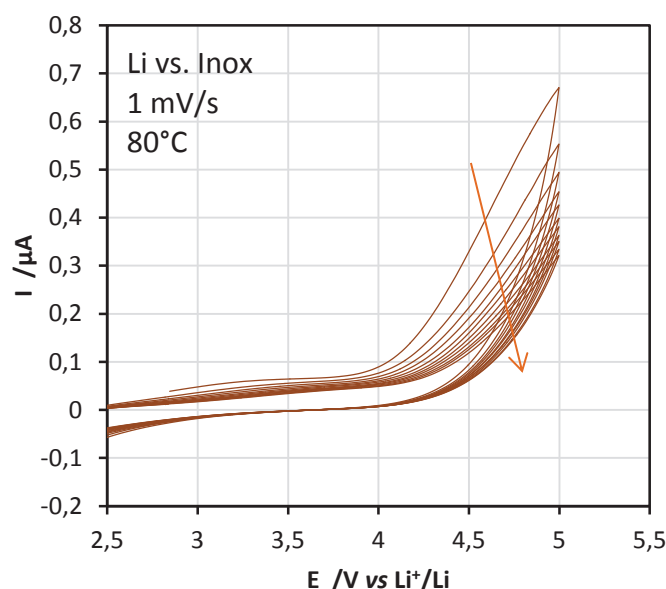


Figure 28 : Voltamogramme d'une cellule Li/PSRfTFSI_69/Inox à 80°C.

Les courants mis en jeu dans le voltamogramme présenté dans la figure 28 sont très faibles jusqu'à 4 V *vs.* Li^+/Li , au-delà un pic d'oxydation est visible. Nous pouvons donc conclure que ces électrolytes montrent une bonne stabilité jusqu'à 4 V *vs.* Li^+/Li , ce qui est tout à fait en accord avec un électrolyte contenant du POE^[29]. Ensuite, le fait que le courant d'oxydation au-delà de 4 V *vs.* Li^+/Li diminue avec le nombre de cycle est de bon augure. Cela indique que ce sont les domaines de POE qui limitent la stabilité de l'électrolyte. Une fois que le POE, présent à l'interface électrolyte/inox est dégradé la stabilité augmente, et tend vers les stabilités exceptionnelles annoncées pour le PSTFSI^[4]. Nous pouvons ainsi envisager d'utiliser ces électrolytes dans des applications à plus haut potentiel.

VIII. Tests en batterie

Dans cette partie nous avons utilisé un matériau de chaque famille en tant qu'électrolyte dans une batterie complète. Grâce à l'étude complète de toutes les caractéristiques physiques de ces matériaux nous avons sélectionné les paramètres les mieux adaptés. Premièrement, la température de fonctionnement a été fixée à 80°C pour être certain d'avoir un mélange des phases ioniques et POE permettant d'obtenir une conductivité optimale. Néanmoins, au vu des tenues mécaniques de ces matériaux à cette température, nous avons assemblé ces batteries en *coffee bag*, sans appliquer de pression.

Pour minimiser l'impact de l'interface entre l'électrode positive et l'électrolyte, l'électrode composite a été formulée en utilisant le PSRfTFSI_74 en tant que liant. Nous nous assurons ainsi d'une bonne compatibilité chimique car les structures des PSRfSO₃ et celle du PSRfTFSI sont assez proches. Enfin, ce matériau a été choisi en tant que liant car c'est celui qui possède la conductivité la plus élevée. Les études de cyclabilité présentées dans cette partie ont été faites en utilisant une électrode de la composition suivante : 65%*m* de LiFePO₄, 31%*m* de liant, 2%*m* de carbone (C65), 2%*m* de fibre de carbone (VGCF).

Pour que la résistance globale du système soit la plus faible possible (étant donné les faibles conductivités des ECC) nous avons travaillé avec des épaisseurs d'électrolytes les plus faibles possibles (environ 20 µm).

Hélas, la diminution des épaisseurs d'électrolyte entraîne des propriétés mécaniques très faibles. L'électrolyte n'assure plus son rôle de séparateur physique entre les deux électrodes et de nombreux court-circuit se forment. Ces court-circuit répétés dégradent fortement l'électrolyte (températures locales très élevées^[30]) ce qui entraîne la chute rapide des performances de la batterie. Les résultats obtenus avec les deux batteries montées ne seront donc pas présentés.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié des électrolytes conducteurs cationiques obtenus à partir de monomères ioniques fluorés originaux. Les caractéristiques morphologiques, thermodynamiques et électrochimiques des quatre PSRfSO₃ et des quatre PSRfTFSI ont été étudiés et comparés à un électrolyte PSTFSI déjà décrit dans la littérature^[4]. Cela a permis de mettre en évidence l'influence de la chaîne perfluorée et celle de la structure de l'anion.

L'ajout d'une chaîne perfluorée entre le motif styrène et l'anion permet une meilleure délocalisation de la charge négative de l'anion grâce aux effets inductifs attracteurs des fluors. Ensuite, elle permet d'éloigner l'anion du squelette rigide, lui donnant plus de dynamique locale. Ces deux effets combinés permettent d'obtenir des ions lithiums plus mobiles et plus dissociés qui induisent de meilleures conductivités. Cela semble, également, empêcher le phénomène d'« amorphisation » observé dans les PSTFSI à fort taux de bloc B^[4,7,8].

Ensuite, le changement du sulfonimide pour un sulfonate diminue fortement le taux de dissociation de la paire d'ions qui engendre des conductivités 8 fois plus faibles.

Les propriétés thermodynamiques et mécaniques de ces deux nouveaux ECC sont comparables à celles d'un PSTFSI. De la même façon, il existe toujours une transition dans ces matériaux, qui s'opère à température de fusion du POE. Nous avons pu voir que cette « ODT » ne fait pas intervenir des phases pures, mais qu'il existe une certaine miscibilité entre les phases POE et les phases ioniques même à température ambiante, indiquant que la séparation des phases serait essentiellement forcée par la cristallisation du POE.

La synthèse de ces deux nouveaux monomères ioniques (décrite dans le chapitre 2) a permis d'obtenir deux nouveaux types d'ECC avec des propriétés intéressantes. Notamment en termes de conductivité avec un maximum de $2,35 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ qui est plus de deux fois supérieure à la conductivité maximale obtenue avec un PSTFSI. Ces très bonnes conductivités couplées à une stabilité électrochimique jusqu'à 4 V *vs.* Li⁺/Li placent ces matériaux parmi les meilleurs ECC déjà décrits^[3]. Cependant, la procédure de test en batterie LMP reste à être optimisée pour confirmer tout l'intérêt de ces matériaux.

Enfin, en comparant ces électrolytes avec le PSTFSI_81 de référence et les ECC à base d'acrylates et de méthacrylates élaborés par Adèle Ferrand^[23] dans le cadre de ce projet (figure 29), nous avons pu mieux comprendre l'impact des anions, de la distance qui les sépare du squelette et de la nature de ce dernier. Montrant ainsi le chemin à suivre pour l'amélioration de ce type d'électrolyte.

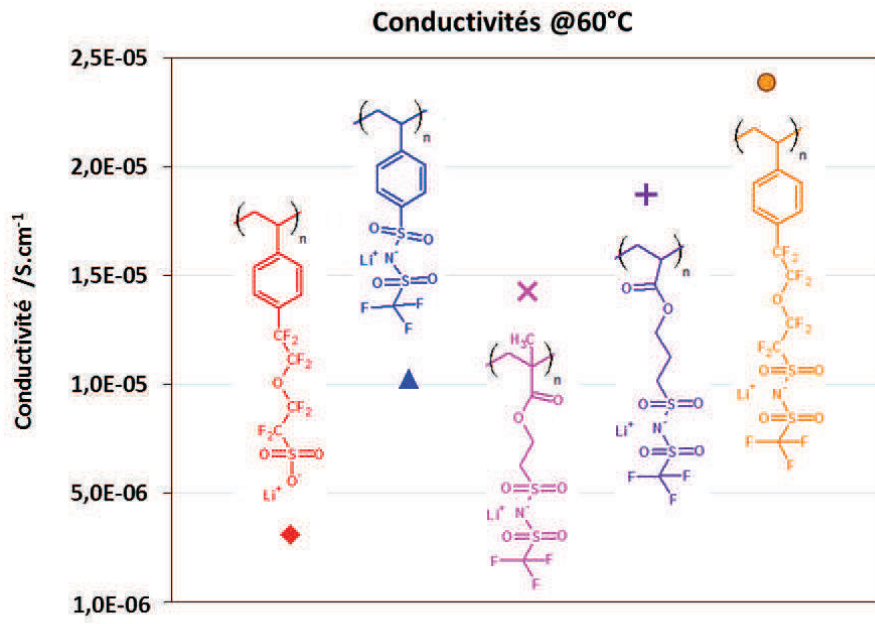


Figure 29 : Récapitulatif des conductivités à 60°C des meilleurs ECC de chaque catégorie.

Références bibliographiques du chapitre 4

- [1] J.N. Chazalviel, Electrochemical aspects of the generation of ramified metallic electrodeposits, *Phys. Rev. A* 42 (1990) 7355–7367.
- [2] J.S. Newman, K.E. Thomas-Alyea, *Electrochemical systems*, J. Wiley, 2004.
- [3] H. Zhang, C. Li, M. Piszcz, E. Coya, T. Rojo, L.M. Rodriguez-Martinez, M. Armand, Z. Zhou, Single lithium-ion conducting solid polymer electrolytes: advances and perspectives, *Chem. Soc. Rev.* (2017).
- [4] R. Bouchet, S. Maria, R. Meziane, A. Aboulaich, L. Lienafa, J. Bonnet, T.N.T. Phan, D. Bertin, D. Gignes, D. Devaux, R. Denoyel, M. Armand, efficient electrolytes for lithium-metal batteries, *Nat. Mater.* 12 (2013) 1–6.
- [5] M.J. Hollamby, Practical applications of small-angle neutron scattering, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 10566–10579.
- [6] L. Frenck, Etude d'une couche tampon à base d'électrolytes copolymères à blocs entre le lithium métal et un électrolyte céramique pour des batteries Lithium-air aqueuses, 2016.
- [7] A.A. Rojas, S. Inceoglu, N.G. Mackay, J.L. Thelen, D. Devaux, G.M. Stone, N.P. Balsara, Effect of Lithium-Ion Concentration on Morphology and Ion Transport in Single-Ion-Conducting Block Copolymer Electrolytes, *Macromolecules*. 48 (2015) 6589–6595.
- [8] S. Inceoglu, A.A. Rojas, D. Devaux, X.C. Chen, G.M. Stone, N.P. Balsara, Morphology-conductivity relationship of single-ion-conducting block copolymer electrolytes for lithium batteries, *ACS Macro Lett.* 3 (2014) 510–514.
- [9] W.-S. Young, W.-F. Kuan, T.H. Epps, Block copolymer electrolytes for rechargeable lithium batteries, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 52 (2014) 1–16.
- [10] E.D. Gomez, A. Panday, E.H. Feng, V. Chen, G.M. Stone, A.M. Minor, C. Kisielowski, K.H. Downing, O. Borodin, G.D. Smith, N.P. Balsara, Effect of ion distribution on conductivity of block copolymer electrolytes, *Nano Lett.* 9 (2009) 1212–1216.
- [11] J.E. Mark, *Polymer Data Handbook*, OXFORD Univ. Press Oxford. (1999) 542–552.
- [12] T.G. Fox, Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system, *Bull. Am. Phys. Soc.* (1956).
- [13] R. Meziane, J.P. Bonnet, M. Courty, K. Djellab, M. Armand, Single-ion polymer electrolytes based on a delocalized polyanion for lithium batteries, in: *Electrochim. Acta*, 2011.
- [14] R. Meziane, J.-P. Bonnet, M. Courty, K. Djellab, M. Armand, Single-ion polymer electrolytes based on a delocalized polyanion for lithium batteries, *Electrochim. Acta*. 57 (2011) 14–19.
- [15] M.W. Matsen, R.B. Thompson, Equilibrium behavior of symmetric ABA triblock copolymer melts, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 7139–7146.
- [16] M. Takayanagi, K. Imada, T. Kajiyama, Mechanical properties and fine structure of drawn polymers, *J. Polym. Sci. C*. 15 (1967) 263–281.
- [17] H. Vogel, The law of the relation between the viscosity of liquids and the temperature., *Phys. Z.* 22 (1921) 645–646.
- [18] G. Tamman, W. Hesse, *GS Fulcher Phys. Z.*, 22 (1921). , 156, 245., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 156 (1926) 245–257.
- [19] G.S. Fulcher, Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses., *J. Am. Ceram. Soc.* 8(6) (1925) 339–355.
- [20] J. Souquet, M. Duclos, M. Levy, Salt-polymer complexes: strong or weak electrolytes?, *Solid State Ionics*. 85 (1996) 149–157.
- [21] D. Devaux, R. Bouchet, D. Glé, R. Denoyel, Mechanism of ion transport in PEO/LiTFSI complexes: Effect of temperature, molecular weight and end groups, *Solid State Ionics*. 227 (2012) 119–127.
- [22] R. Bouchet, T.N.T. Phan, E. Beaudoin, D. Devaux, P. Davidson, D. Bertin, R. Denoyel, Charge transport in nanostructured PS-PEO-PS triblock copolymer electrolytes, *Macromolecules*. 47 (2014) 2659–2665.
- [23] A. Ferrand, Synthèse et caractérisations de copolymères à blocs anioniques utilisés en tant qu'électrolyte solide pour les batteries au lithium métallique, 2017.
- [24] L. Porcarelli, A.S. Shaplov, F. Bella, J.R. Nair, D. Mecerreyes, C. Gerbaldi, A.N. Nesmeyanov, Single-Ion Conducting Polymer Electrolytes for Lithium Metal Polymer Batteries that Operate at Ambient Temperature, *ACS Energy Lett.* 1 (2016) 678–682.
- [25] F. Alloin, J.-Y. Sanchez, M. Armand, Triblock copolymers and networks incorporating oligo (oxyethylene) chains, *Solid State Ionics*. 60 (1993) 3–9.
- [26] D. Devaux, D. Gle, T.N.T. Phan, D. Gignes, E. Giroud, M. Deschamps, R. Denoyel, R. Bouchet, Optimization of Block Copolymer Electrolytes for Lithium Metal Batteries, *Chem. Mater.* 27 (2015) 4682–4692.
- [27] P.G. Bruce, M.T. Hardgrave, C.A. Vincent, The determination of transference numbers in solid polymer electrolytes using the Hittorf method, *Solid State Ionics*. 53–56 (1992) 1087–1094.
- [28] K. Hayamizu, E. Akiba, T. Bando, Y. Aihara, H. Li, and 19 F nuclear magnetic resonance and ionic conductivity studies for liquid electrolytes composed of glymes and polyethenoglycol dimethyl ethers of CH₃O(CH₂CH₂O)_nCH₃ (n=3–50) doped with LiN (SO₂CF₃)₂, *J. Chem. Phys.* 1171 (2002).
- [29] L.J.A. Siqueira, M.C.C. Ribeiro, Molecular dynamics simulation of the polymer electrolyte poly(ethylene oxide)/LiClO₄. I. Structural properties, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 194911.
- [30] M. Rosso, C. Brissot, A. Teyssot, M. Dollé, L. Sannier, J.M. Tarascon, R. Bouchet, S. Lascaud, Dendrite short-circuit and fuse effect on Li/polymer/Li cells, *Electrochim. Acta.* (2006).

Chapitre 5 : Caractérisation d'électrolytes conducteurs cationiques à base de POE modifié

L'objectif de ce chapitre est d'obtenir les propriétés singulières des électrolytes conducteurs cationiques à plus basse température. Pour cela, des copolymères diblocs et triblocs ont été synthétisés combinant un bloc B de PSTFSI, disponible en plus grande quantité, grâce à une synthèse mieux maîtrisée, et un bloc A de POE modifié, dont la synthèse est décrite dans le chapitre 2. Ainsi, la température de fusion plus basse des POE modifiés devrait entraîner une diminution de la température de fonctionnement de ces électrolytes.

En termes de matériaux, nous aurons donc deux catégories d'ECC : une première constituée de triblocs PSTFSI-PEG₂-PSTFSI, notés SIEG₂SI-Φ_{POE}, et une seconde constituée de copolymères diblocs PSTFSI-POE-PGE₆₆, notés SIOE-PGE-Φ_{POE}. Leurs structures chimiques sont rappelées en figure 1.

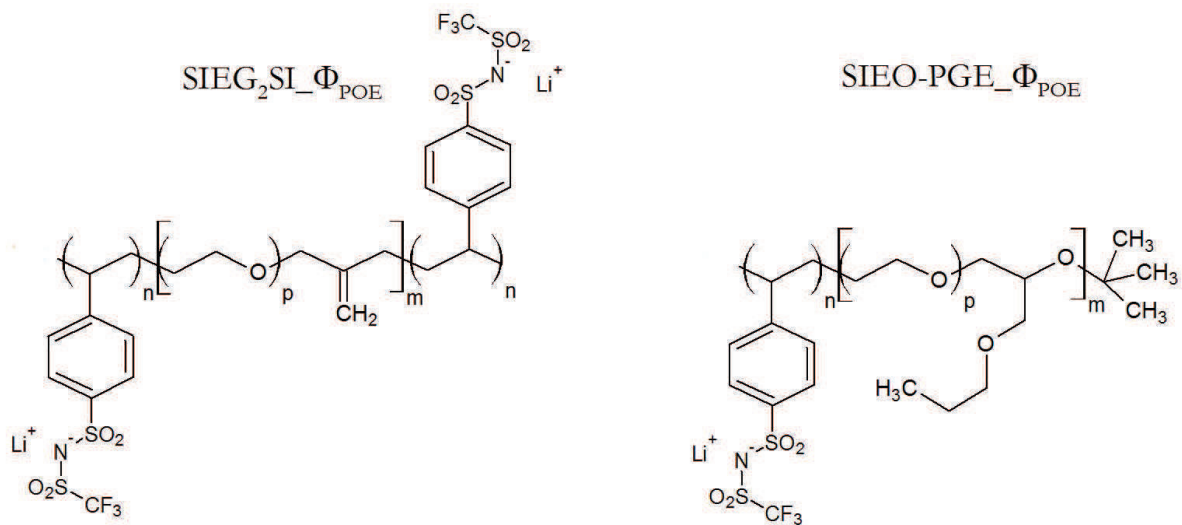


Figure 1 : Structures chimiques des deux catégories d'électrolytes étudiés dans ce chapitre.

Table des matières

I. Les matériaux synthétisés	160
II. Propriétés thermodynamiques des électrolytes.....	160
II.1. Evolution de la température de transition vitreuse	161
II.2. Evolution de la température de fusion.....	162
II.3. Evolution du taux de cristallinité	163
III. Analyse morphologique.....	165
IV. Analyse de la tenue mécanique	167
V. Analyse des conductivités ioniques	169
V.1. Influence de la composition.....	169
V.1.a. Cas des SIEG ₂ SI.....	169
V.1.b. Cas des SIOE-PGE	170
V.2. Influence de la modification du POE	171
VI. Mesure des nombres de transports	173
VI.1. Cas des SIEG ₂ SI	173
VI.2. Cas des SIOE-PGE.....	174
VII. Tests en batterie	174
VII.1. Cas du SIEG ₂ SI_76.....	175
VII.2. Cas du SIOE-PGE_77	178
Conclusion.....	179
Références bibliographiques du chapitre 5.....	181

I. Les matériaux synthétisés

La synthèse de ces électrolytes étant détaillée dans le chapitre 2, nous récapitulons dans le tableau 1 les caractéristiques principales des sept matériaux élaborés.

Référence de l'échantillon	Nature du bloc A	M_n^a bloc A (kg.mol ⁻¹)	M_n^b copolymère (kg.mol ⁻¹)	F_B^a (%m)	OE/Li	Φ_{PEO}^c (%vol)
SIEG ₂ SI_89	PEG ₂	23	26,3	13	48	89
SIEG ₂ SI_82	PEG ₂	23	29,2	22	26	82
SIEG ₂ SI_76	PEG ₂	23	31,7	28,5	18	76
SIOE-PGE_82	POE-PGE ₆₆	66	84,5	21	27	82
SIOE-PGE_77	POE-PGE ₆₆	66	90,8	27,5	19	77
SIOE-PGE_68	POE-PGE ₆₆	66	104,4	37	13	68
SIOE-PGE_62	POE-PGE ₆₆	66	116,2	43	10	62
PSTFSI_81	POE ₃₅	35	45,5	23	24	81

Tableau 1 : Liste des différents ECC synthétisés à partir de POE modifié ainsi que leurs caractéristiques principales, obtenues ^a par chromatographie, ^b par RMN et ^c par calcul (précisions *cf.* chapitre 2).

Dans la suite de ce chapitre nous analyserons les propriétés physicochimiques, morphologiques, mécaniques et électrochimiques de ces matériaux. Nous verrons ainsi quels sont les avantages de l'utilisation du POE modifié en tant que bloc A.

II. Propriétés thermodynamiques des électrolytes

L'utilisation de POE modifié comme bloc conducteur ionique dans ces électrolytes va avoir des répercussions sur les températures caractéristiques comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, pour les copolymères neutres^[1]. Dans le cas des ECC, l'abaissement de la température de fusion du bloc A, va permettre d'obtenir un matériau dans lequel les blocs A et B seront mélangés de manière homogène à plus basse température.

Dans cette partie nous nous intéresserons à l'évolution des températures de transition vitreuse, de fusion et du taux de cristallinité de ces copolymères en fonction de leurs compositions.

II.1. Evolution de la température de transition vitreuse

Nous avons vu que les valeurs des T_g dans les électrolytes *single-ion* étaient dispersées à cause de la miscibilité partielle des deux blocs. La tendance (figure 2) est beaucoup plus claire dans ces matériaux à base de POE modifié, moins cristallins (l'étude de χ_c sera décrite dans une prochaine partie).

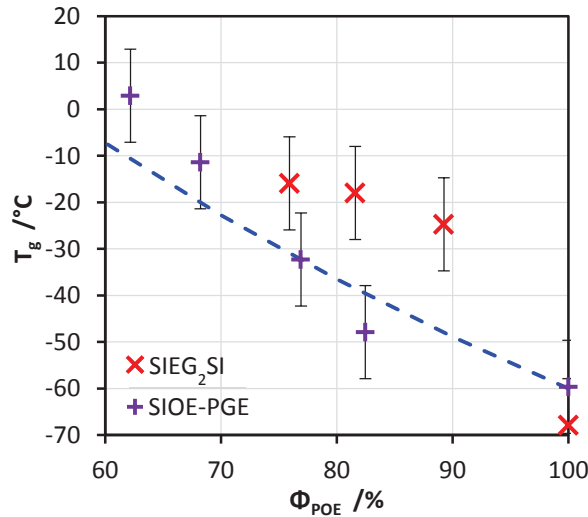


Figure 2 : Evolution de la température de transition vitreuse des copolymères SIEG₂SI (x) et des SIOE-PGE (+) en fonction de la proportion volumique de POE modifié. La courbe de l'évolution théorique de la T_g de mélange est représentée en pointillés.

Sur la figure 2 nous pouvons voir que la T_g augmente avec la diminution de la fraction volumique de POE. L'évolution des T_g est différente selon la nature du POE modifié utilisé. Dans le cas des diblocs SIOE-PGE elle est proche de la valeur de T_{gm} calculée à partir de l'équation de Fox^[2] (1) (avec $T_{gPSTFSI}=150^\circ C$ ^[3]).

$$\frac{1}{T_{gm}} = \frac{1 - F_B}{T_{gA}} + \frac{F_B}{T_{gPSTFSI}} \quad (1)$$

Les triblocs SIEG₂SI ont des valeurs de T_g élevées et qui augmentent légèrement avec la diminution de Φ_{POE} . Dans les deux cas les T_g traduisent une miscibilité entre les blocs, qui semble même totale dans le cas des diblocs. Contrairement aux ECC étudiés dans le chapitre 4, les rapports OE/Li des domaines de mélanges ne sont pas constants. Le fait que les T_g augmentent semble indiquer que les concentrations en sel dans ces zones de mélanges augmentent aussi. Ainsi, en cassant la cristallinité du POE on augmente la proportion de POE miscible avec le PSTFSI. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Zhou *et al.*^[4], dans lesquels le bloc A est un POE branché complètement amorphe. Ils montrent dans ces travaux que la T_g de ce type de

copolymères augmente avec la proportion de PSTFSI de la même que dans nos copolymères, à savoir, selon la loi de Fox.

II.2. Evolution de la température de fusion

L'évolution de la température de fusion en fonction de la composition est représentée en figure 3.

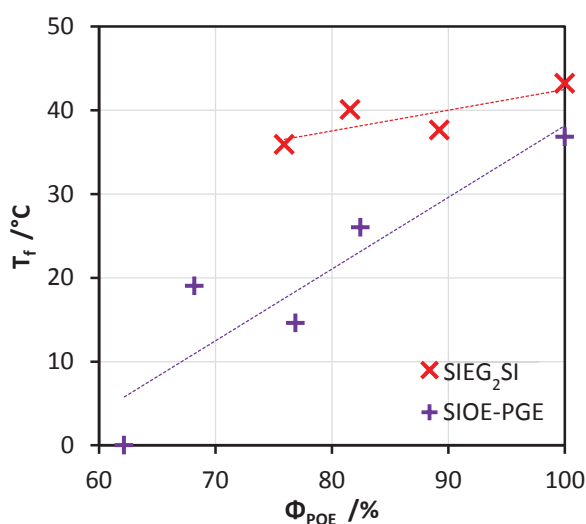


Figure 3 : Evolution de la température de fusion des copolymères SIEG₂SI (x) et des SIOE-PGE (+) en fonction de la proportion volumique de POE modifié.

La figure 3 nous montre que la température de fusion de ces ECC diminue avec la proportion de PSTFSI, celle des SIOE-PGE diminue plus rapidement que celle des SIEG₂SI. Ce comportement est différent de celui des copolymères neutres du chapitre 3, où la T_f était indépendante de la composition. Cela avait été attribué à une taille de cristallite ne dépendant que du nombre de motif OE disponible entre chaque défaut. Ici, la miscibilité qui existe entre les blocs interfère. Plus la concentration en bloc ionique est importante, plus les domaines de mélange PSTFSI/POE sont importants, plus le POE a de « difficultés » pour cristalliser. Au-dessous de 65%_{vol} de POE, la phase POE pure n'est même plus du tout capable de cristalliser donnant un matériau complètement amorphe.

II.3. Evolution du taux de cristallinité

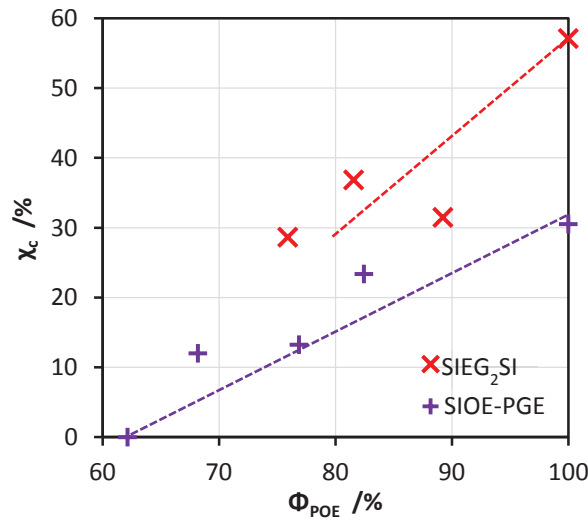


Figure 4 : Evolution du taux de cristallinité des copolymères SIEG₂SI (x) et des SIOE-PGE (+) en fonction de la proportion volumique de POE modifié.

Les taux de cristallinité représentés sur la figure 4 diminuent avec la proportion de PSTFSI. Cela confirme les observations faites sur la T_f : plus la concentration en PSTFSI est importante plus le taux de cristallinité est bas. La phase POE pure, apte à cristalliser est fortement impactée par le taux de PSTFSI, jusqu'à totalement disparaître dans le cas du SIOE-PGE₆₂. On peut remarquer que la masse molaire, qui est trois fois plus élevée dans le cas du POE-PGE₆₆ que dans celui du PEG₂, joue un rôle discret. La diminution de la cristallinité est plus rapide pour les SIEG₂SI. Ceci semble pertinent, comme les masses molaires sont beaucoup plus petites les domaines de POE sont plus étroits et, de fait, plus rapidement impactés, par l'augmentation des domaines de mélanges.

Si l'on fait la même hypothèse que dans le chapitre 4, à savoir que le POE amorphe se situe uniquement dans les zones de mélange et que la composition de ces zones sont données par la valeur de T_g . Nous sommes en mesure de comparer les proportions massiques de PSTFSI contenues dans les zones de miscibilité (symboles vides) aux proportions massiques réelles de PSTFSI (symboles pleins) déterminées par RMN (figure 5).

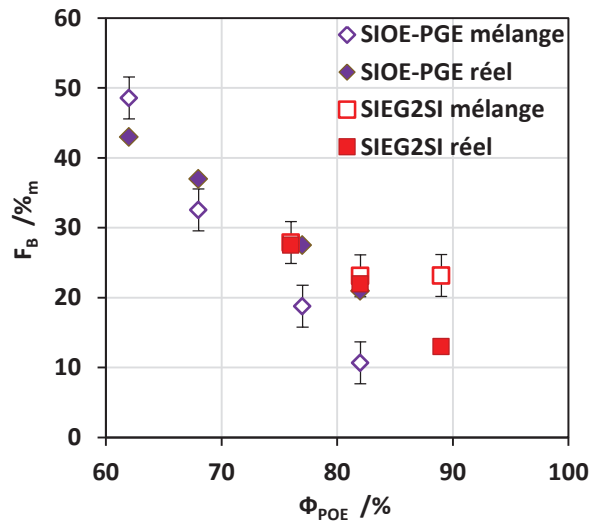


Figure 5 : Evolution de la proportion massique de bloc B contenue dans les zones de mélanges (symboles vides) comparée à la proportion massique totale (symboles pleins) en fonction de la proportion volumique de POE, pour les SIOE-PGE (◆◇) et les SIEG₂SI (■□).

Sur la figure 5 nous pouvons voir que les proportions de PSTFSI théoriques contenues dans les zones de mélange correspondent très bien aux proportions de PSTFSI réelles. Cette observation confirme que tout le PSTFSI du copolymère est solubilisé par du POE, quelle que soit la température, dans le domaine de composition étudié. La notion d'ODT dans ces matériaux n'existe donc pas. La séparation de phase est uniquement due à la cristallisation du POE, lorsque la quantité de PSTFSI est suffisamment faible pour ne pas l'empêcher.

Les conclusions tirées de l'analyse des grandeurs thermodynamiques de ces matériaux sont résumées, de manière schématique dans la figure 6. Dans ce schéma non avons fait l'hypothèse d'une morphologie lamellaire, qui est la morphologie adoptée par des matériaux similaires^[5,6]. Cela sera confirmé par les analyses de morphologies qui ont été faites par SAXS et qui seront détaillées dans la prochaine partie.

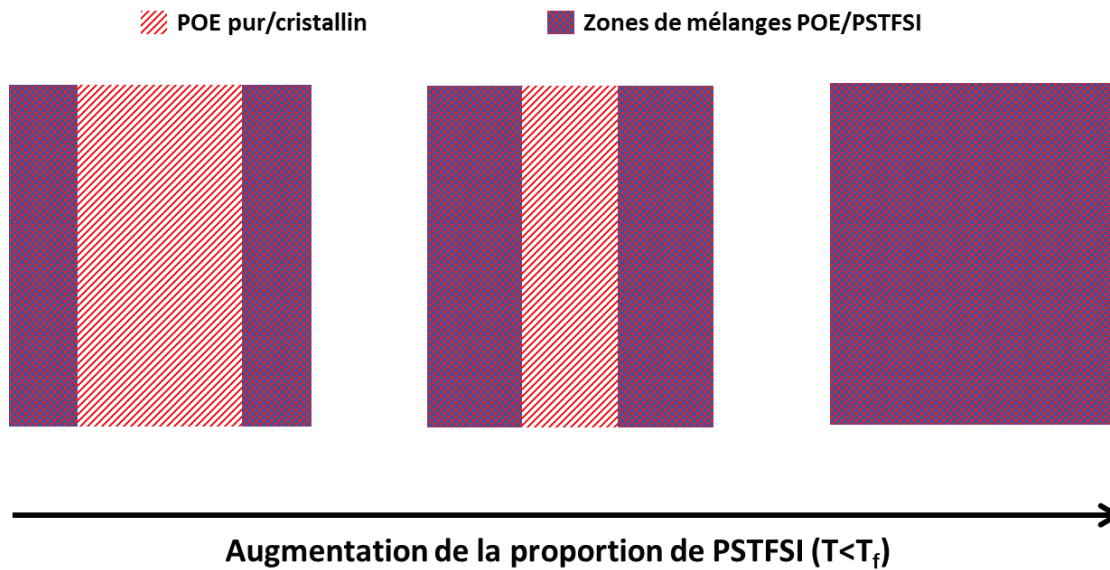


Figure 6 : Evolution schématique de la structure des ECC à base de POE modifié avec l'augmentation de la proportion de PSTFSI.

La figure 6 résume l'évolution de la situation microscopique lorsque la concentration en bloc ionique augmente. Les domaines de POE pur diminuent au profit des domaines de mélange, si bien que la taille des cristallites ainsi que leur quantité diminuent jusqu'à ne plus pouvoir se former pour des fortes concentrations de PSTFSI.

III. Analyse morphologique

L'analyse de la structure microscopique des copolymères a été réalisée par SAXS dans les conditions décrites en Annexes III.1. Elle permettra d'apporter des précisions sur les conclusions tirées à partir des données thermodynamiques.

Sur la figure 7, sont représentés les diffractogrammes d'un matériau de chaque catégorie réalisés à température ambiante.

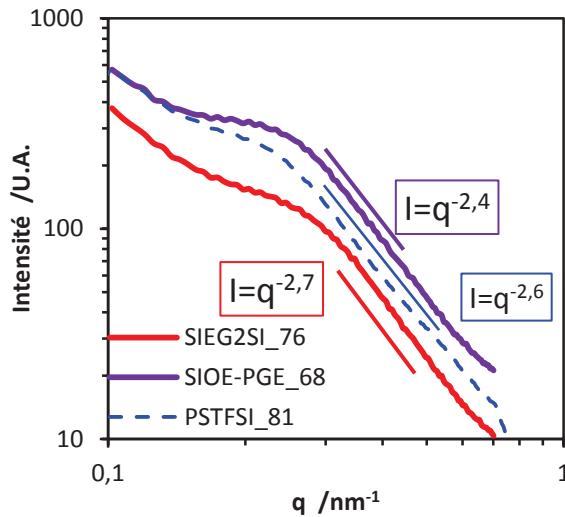


Figure 7 : Diffractogrammes SAXS réalisés à température ambiante sur le SIEG₂SI_76 (—), le SIOE-PGE_68 (—) et le PSTFSI_81 (---).

La figure 7 montre les diffractogrammes de deux ECC à base de POE modifié comparés au PSTFSI_81 (avec un bloc A de 35 kg.mol⁻¹). Dans les trois cas un pic de structure apparaît, peu intense, ce qui montre qu'il existe des phases de densités électroniques légèrement différentes, séparées à température ambiante. Ceci est en accord avec les mesures DSC. Ces trois électrolytes présentent une certaine cristallinité indiquant une séparation des phases de mélange et de POE cristallin en dessous de la T_f . Les pentes des pics en $q^{-2,5}$ environ, nous indiquent des interfaces mal définies entre les domaines^[7]. Ainsi, à température ambiante ces ECC à base de POE modifié semblent encore structurés. Dans le but de vérifier la corrélation entre séparation de phase et T_f dans ces matériaux nous avons effectué une mesure à 45°C sur le SIEG₂SI_76 ($T_f + 10^\circ\text{C}$), les diffractogrammes avant et après T_f sont représentés sur la figure 8.

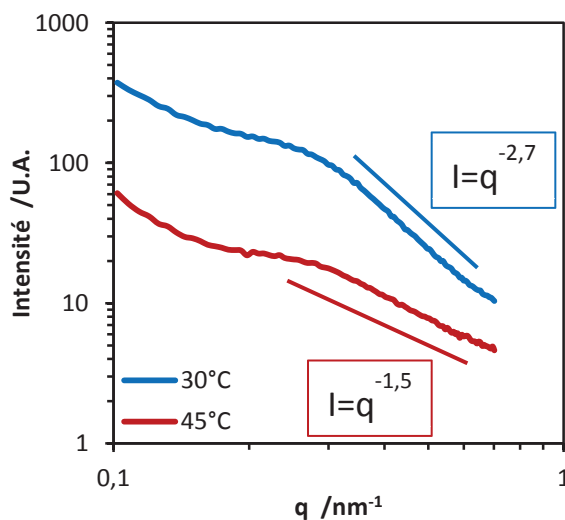


Figure 8 : Diffractogrammes SAXS de l'électrolyte SIEG₂SI_76 réalisés à deux températures différentes, à savoir 30°C (—) et 45°C (—).

La figure 8 nous montre que le pic de structure perd en intensité entre 30°C et 45°C, la pente du pic de structure qui évoluait en $q^{-2,7}$ à 30°C n'évolue plus qu'en $q^{-1,5}$. Cela nous indique une perte significative du contraste entre ces deux températures. Cependant, le contraste n'a pas encore complètement disparu. La mesure étant réalisée seulement 20 minutes après la mise en température, la présence de ce léger pic est certainement due à l'inertie importante de l'homogénéisation des domaines.

Ces mesures confirment que la séparation de phase visible à température ambiante n'existe plus après la fusion du bloc POE, qu'il soit modifié ou non. C'est un point très positif en termes d'application, la modification du POE devrait ainsi permettre de diminuer la température de fonctionnement des batteries utilisant ces électrolytes.

IV. Analyse de la tenue mécanique

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que la tenue mécanique en dessous de la T_f était directement liée au taux de cristallinité des domaines de POE. Elle augmente avec la proportion de POE et s'effondre complètement après la fusion des cristallites de POE.

Dans le cas des ECC à base de POE modifié le taux de cristallinité des domaines de POE est largement abaissé par l'ajout des défauts chimiques.

La figure 9 montre les résultats des tests de traction réalisés à 40°C. Or, à cette température les SIOE-PGE sont à l'état fondu, et les SIEG₂SI sont très proches de leur température de fusion mais toujours cristallins.

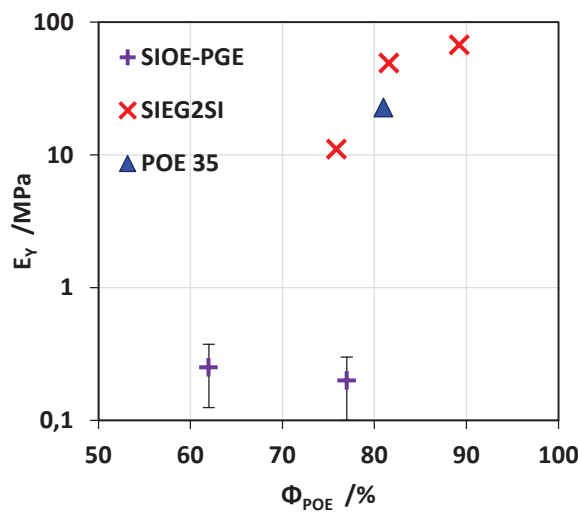


Figure 9 : Evolution du module d'Young à 40°C en fonction de la proportion volumique de POE pour les électrolytes SIEG₂SI (x), SIOE-PGE (+) et la valeur obtenue pour le PSTFSI₈₁ est ajoutée pour comparaison (▲).

Sur la figure 9 on peut voir que les tenues mécaniques des polymères SIOE-PGE sont très nettement inférieures à celles obtenues avec les autres blocs A. Ce qui prouve une nouvelle fois l'importance des cristallites de POE dans la tenue mécanique de ces matériaux. Néanmoins, les SIEG₂SI ont des modules d'Young similaires, voire supérieurs, à ceux des copolymères à base de POE₃₅ malgré des cristallinités inférieures.

Dans le but de pouvoir comparer les matériaux, nous avons réalisés les tests de traction des SIEG₂SI à plus haute température (50°C) pour qu'ils soient eux aussi dans un état fondu. Nous avons fait de même pour les copolymères à base de POE₃₅ (à 60°C).

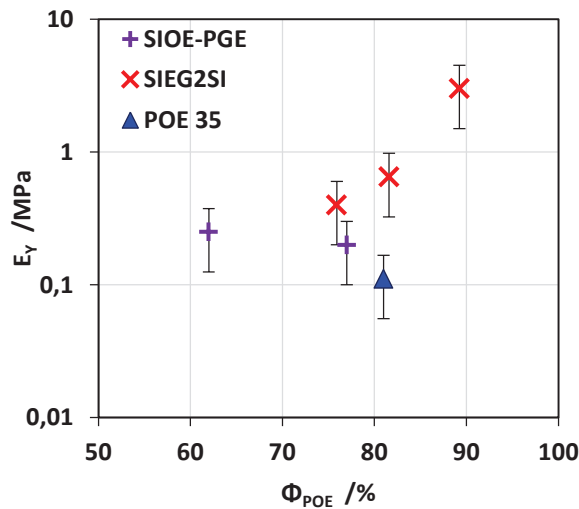


Figure 10 : Evolution du module d'Young à l'état fondu en fonction de la proportion volumique de POE pour les électrolytes SIEG₂SI (x) à 50°C, SIOE-PGE (+) à 40°C et la valeur obtenue pour le PSTFSI_81 à 60°C est ajoutée pour comparaison (▲).

La figure 10 représente les tenues mécaniques des ECC dans un état fondu. Dans cet état les modules d'Young perdent un ordre de grandeur par rapport aux électrolytes cristallisés, ce qui rend la mesure très imprécise. On remarque alors qu'à l'état fondu les copolymères basés sur un POE modifié semblent avoir de meilleures propriétés mécaniques. Comme dans le cas des copolymères neutres du chapitre 3, le fait d'abaisser la température de fonctionnement permet d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques. Le système étant plus proche de sa T_g il est plus rigide. C'est un aspect essentiel du cahier des charges de l'électrolyte dans un système LMP, même dans le cas des ECC, cela permet d'assurer le rôle de séparateur entre les deux électrodes.

V. Analyse des conductivités ioniques

Dans cette partie nous verrons l'influence de la composition sur la conductivité de ces deux nouvelles catégories d'ECC. Puis nous comparerons les conductivités obtenues avec différents blocs A, pour voir quel est l'impact de ce dernier sur les performances.

La conductivité en fonction de la température a été étudiée dans les conditions présentées en Annexes III.4.a.

V.1. Influence de la composition

V.1.a. Cas des SIEG₂SI

L'évolution de la conductivité des SIEG₂SI en fonction de la température pour les trois compositions différentes est présentée dans la figure 11.

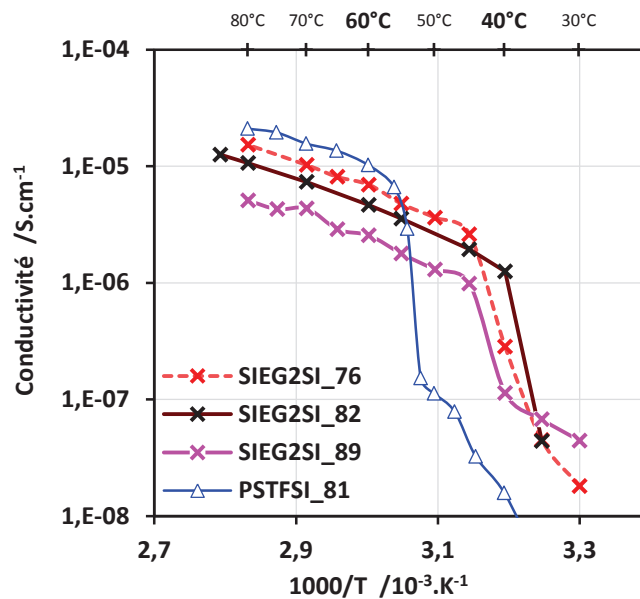


Figure 11 : Evolution de la conductivité en fonction de la température pour les trois différentes compositions de SIEG₂SI. La courbe du PSTFSI_81 est ajoutée pour comparaison.

Contrairement aux ECC à base de POE 35 kg.mol⁻¹ étudiés dans le chapitre 4, ici, la composition joue un rôle important sur la conductivité (comme sur la T_g), on passe de 2,55.10⁻⁶ S.cm⁻¹ à 60°C pour le SIEG₂SI_89 (OE/Li=48) à 6,94.10⁻⁶ S.cm⁻¹ à 60°C pour le SIEG₂SI_76 (OE/Li=18). On observe aussi que les conductivités de tous ces matériaux chutent rapidement entre 45°C et 40°C ce qui correspond bien à la température de fusion des domaines de POE pur.

Ces matériaux permettent donc d'obtenir une conductivité cationique, sans chute significative jusqu'à 50°C. Soit un gain de 10°C supplémentaires comparés aux électrolytes à base de POE commercial, ce qui est une avancée conceptuelle importante.

V.1.b. Cas des SIOE-PGE

Ces matériaux ont pu être synthétisés avec quatre compositions différentes, leurs courbes de conductivité en fonction de la température sont présentées en figure 12.

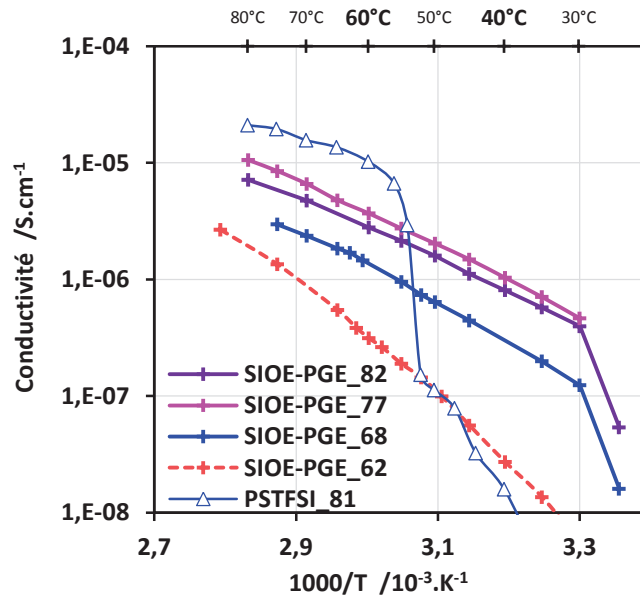


Figure 12 : Evolution de la conductivité en fonction de la température pour les quatre différentes compositions de SIOE-PGE.

Comme dans le cas des SIEG₂SI, la conductivité des SIOE-PGE est fortement dépendante de la composition du copolymère (comme leurs T_g), avec cette fois plus d'un ordre de grandeur à 60°C entre le plus conducteur et le moins conducteur. Néanmoins, ici le copolymère avec les moins bonnes performances est le plus concentré en PSTFSI, à savoir le SIOE-PGE_62 avec un rapport OE/Li de 10. Ce copolymère est complètement amorphe et sa courbe de conductivité en fonction de la température possède une pente plus élevée que ces homologues. Ce comportement rappelle les copolymères très chargés en PSTFSI avec un bloc A de POE₃₅, déjà reporté dans la littérature^[5,8].

Cette pente plus prononcée n'est pas un bon point en termes de performances à basse température car la conductivité de ce matériau chute rapidement avec la température, plus que celle des autres matériaux. Pour tous les matériaux avec une proportion de PSTFSI plus faible les conductivités restent bonnes jusqu'à 30°C. Le SIOE-PGE_82 ainsi que le SIOE-PGE_68 montrent une chute de conductivité entre 25°C et 30°C, ce qui correspond à leur température de fusion.

V.2. Influence de la modification du POE

Nous avons vu que la modification du POE entraînait une diminution de la température de fusion des copolymères permettant de conserver de bonnes conductivités à plus basse température. Néanmoins, du fait des motifs peu, ou pas, solvatants ajoutés au sein de la chaîne POE, nous avons observé une baisse des conductivités sur les homopolymères dans le chapitre 3. Dans cette partie nous allons voir ce qu'il en est sur les systèmes à conduction cationique.

Dans un premier temps, nous allons voir l'impact de la composition sur la conductivité et si il dépend du bloc A utilisé. Pour cela, nous avons tracé, en figure 13, l'isotherme de conductivité à 60°C en fonction du rapport OE/Li pour les ECC étudiés dans ce chapitre, que nous avons comparé aux valeurs de la littérature^[8] avec un bloc de POE 35 kg.mol⁻¹.

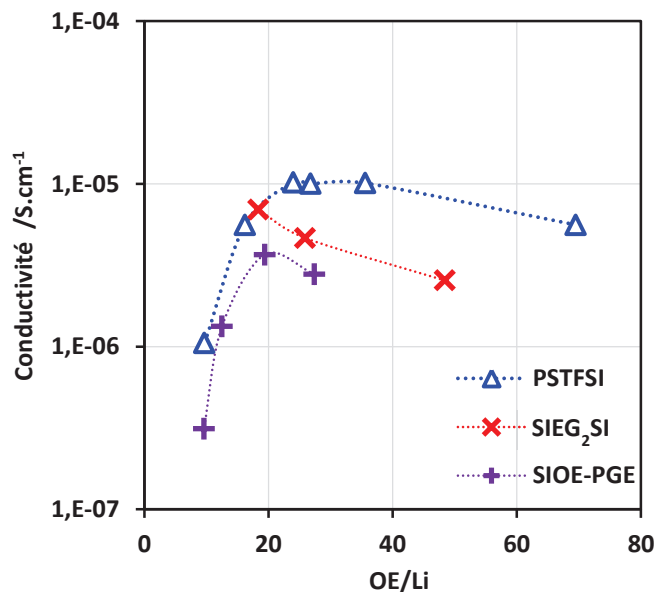


Figure 13 : Evolution de la conductivité à 60°C en fonction du rapport OE/Li, pour les ECC à base de POE modifié SIEG₂SI (x) et SIOE-PGE (+) et non modifié PSTFSI (Δ).

La figure 13 illustre un comportement similaire de la conductivité en fonction de la concentration ionique pour les trois blocs A. Le maximum de conductivité semble toutefois décalé à des OE/Li plus bas, autour de 20, pour les copolymères à base de POE modifié. Les compositions variées des SIOE-PGE permettent d'observer la chute des conductivités pour des fortes concentrations en PSTFSI. A ces concentrations la T_g est très importante (3°C), cela induit des conductivités beaucoup plus basses à une même température. Tandis que les compositions des SIEG₂SI mettent en évidence l'effet de dilution pour des rapports OE/Li élevés.

A 60°C les conductivités maximales des trois types d'ECC ne sont pas équivalentes. Celle des PSTFSI avec un bloc A de POE₃₅ est supérieure à celle des SIEG₂SI qui est supérieure à celle des

SIOE-PGE. Cela est dû à la masse molaire des blocs de PSTFSI qui sont plus importantes dans le cas des SIOE-PGE et entraîne probablement un mélange moins intime du POE et du PSTFSI diminuant la solvataion des Li^+ par le POE.

Cependant, les conductivités présentées sur cette figure 13 sont celles obtenues à 60°C , or, le but de ces électrolytes est de permettre un fonctionnement à plus basse température. Ainsi, sur la figure 14, ont été tracées les courbes de conductivité en fonction de la température pour les meilleurs électrolytes de chaque famille, à savoir le $\text{SIEG}_2\text{SI}_{76}$, le SIOE-PGE₇₇ et le PSTFSI₈₁.

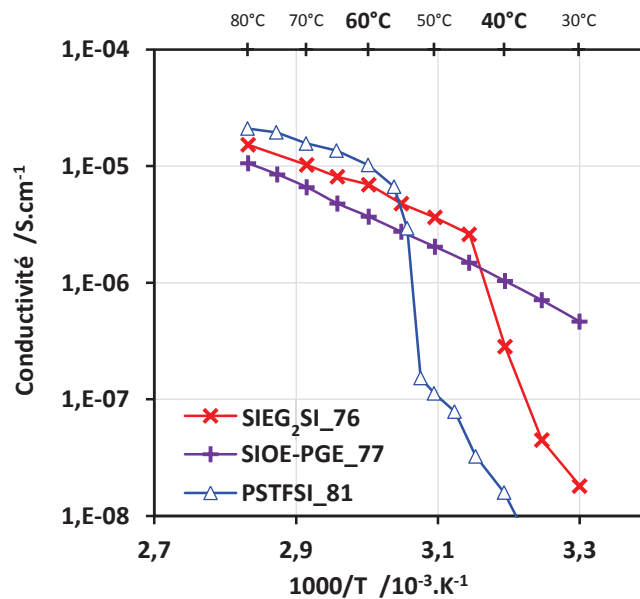


Figure 14 : Evolution de la conductivité en fonction de la température pour des ECC avec des blocs A de nature différentes, $\text{SIEG}_2\text{SI}_{76}$ (x), SIOE-PGE₇₇ (+) et PSTFSI₈₁ (▲).

Les courbes de conductivité de ces trois matériaux ont la même allure au-dessus de 60°C , malgré des conductivités plus faibles pour les ECC basés sur un POE modifié (figure 13). Ils se différencient par leurs comportements à plus basse température. La conductivité du PSTFSI₈₁ chute autour de 55°C alors que celle du $\text{SIEG}_2\text{SI}_{76}$ chute 10°C en dessous à 45°C et que celle du SIOE-PGE₇₇ ne montre aucune transition jusqu'à 30°C . Les valeurs de conductivités obtenues avec ces matériaux sont légèrement inférieures à celles obtenues par Zhou *et al.*^[4]. Cependant notre stratégie permet de s'affranchir des problèmes de stabilité électrochimique reportés avec l'utilisation de POE branchés^[9-11] sur un squelette méthacrylate.

Dans cette partie nous avons caractérisé les performances en conductivité ionique de nos ECC à base de POE modifié. Cette étude nous permet de conclure que l'utilisation d'un POE modifié en tant que bloc A permet de déplacer la chute brutale de conductivité, attribuée à la

crystallisation du POE, à plus basse température. Cependant, cela se fait au détriment de la valeur de conductivité.

VI. Mesure des nombres de transports

VI.1. Cas des SIEG₂SI

Les mesures de nombre de transport ont été effectuées par spectroscopie d'impédance à basses fréquences (Annexes III.4.b.i), à 80°C, sur l'électrolyte possédant la meilleure conductivité, à savoir le SIEG₂SI₇₆.

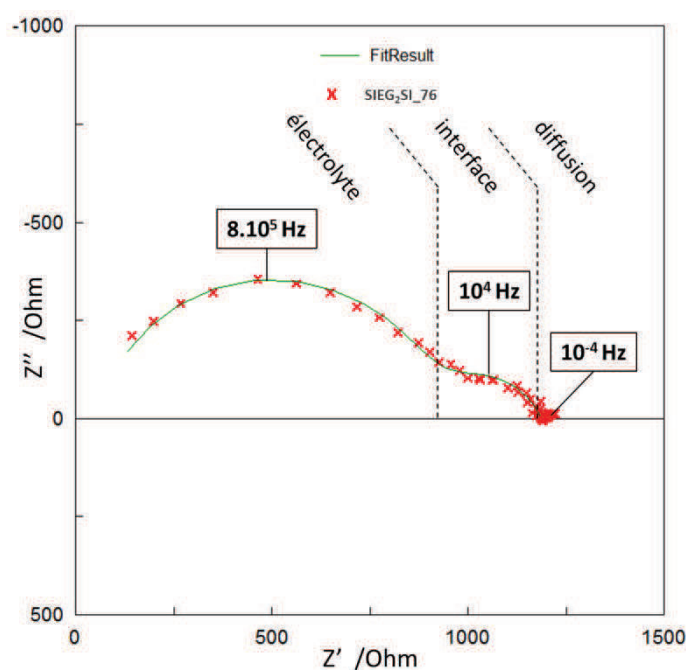


Figure 15 : Spectre d'impédance réalisé à 80°C entre 5 MHz et 100 µHz sur l'électrolyte SIEG₂SI₇₆.

Le spectre présenté en figure 15 est celui de l'électrolyte SIEG₂SI₇₆ obtenu à 80°C entre 5 MHz et 100 µHz. On y voit la contribution de l'électrolyte à haute fréquence (800 kHz) et la contribution de l'interface Li/électrolyte à moyenne fréquence (10 kHz), ensuite, tous les points compris entre 1 Hz et 100 µHz sont situés sur l'axe des réels, aucune résistance de diffusion n'est donc mesurable. Cela indique que le t^+ est proche 1, d'après l'équation 1, car R_d est quasiment nulle.

$$t^+ = \frac{R_{el}}{R_{el} + R_d} \quad (1)$$

avec, R_{el} et R_d les résistances d'électrolyte et de diffusion, respectivement.

VI.2. Cas des SIOE-PGE

Nous avons effectué la même mesure sur le SIOE-PGE_82 à 80°C, pour s'assurer que le changement de bloc A n'avait pas d'influence. Cette mesure est présentée dans la figure 16.

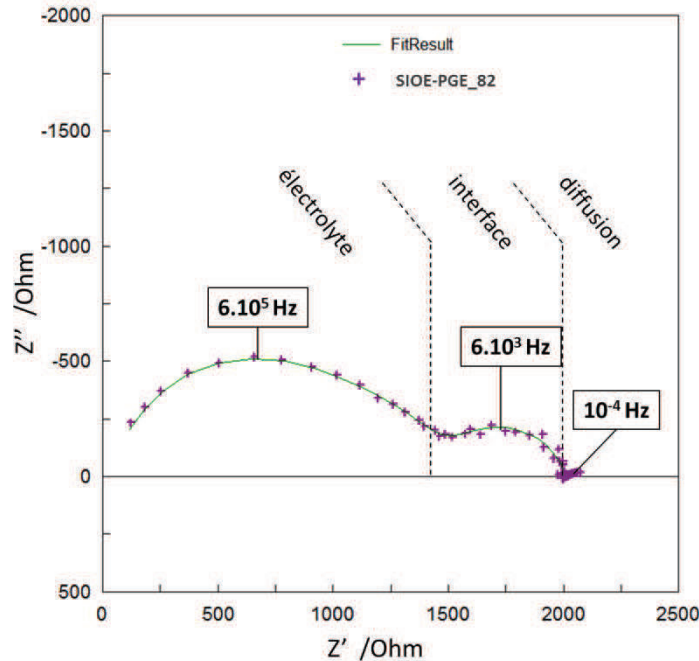


Figure 16 : Spectre d'impédance réalisé à 80°C entre 5 MHz et 100 μ Hz sur l'électrolyte SIOE-PGE_82.

Le spectre d'impédance du SIOE-PGE_82 est très similaire à celui du SIEG₂SI_76 de la figure 15. On peut voir la contribution de l'électrolyte à haute fréquence (600 kHz) et celle de l'interface Li/électrolyte à moyenne fréquence (6 kHz). En dessous de 1 Hz, on observe une très petite boucle, indiquant une résistance de diffusion très faible. Le t^+ de ces matériaux est évalué à environ 0,94.

VII. Tests en batterie

Après l'étude complète des caractéristiques physicochimiques de nos matériaux, tout semble valider leur utilisation en tant qu'électrolyte au sein d'une batterie lithium métal polymère. La stabilité électrochimique du bloc PSTFSI a été validée dans le chapitre 4 et celle des deux blocs POE modifié dans le chapitre 3. Ainsi, nous savons que la stabilité des deux blocs associés est limitée à 3,8 V par rapport au couple Li⁺/Li par le POE du bloc A^[12]. Nous utiliserons donc le LiFePO₄ comme matériau actif d'électrode positive.

Pour ces électrolytes « basse » température, nous avons dû réaliser une nouvelle électrode positive composite en utilisant le SIOE-PGE_77 en tant que liant. Nous avons choisi ce matériau car il

combine l'absence de sel libre, une T_f basse et la meilleure conductivité ionique de sa catégorie. Une seule électrode composite a été réalisée dans les proportions suivantes : 65%_m de LFP, 31%_m de SIOE-PGE_77, 2%_m de carbone (C65), 2%_m de fibre de carbone (VGCF) en suivant le protocole décrit en Annexes III.5. Cependant, lors de la formulation de cette électrode nous avons souhaité nous rapprocher d'un grammage industriel, nous avons donc réalisé une électrode épaisse délivrant 1,3 mAh.cm⁻². Elle sera utilisée pour tester l'électrolyte de chaque catégorie possédant la meilleure conductivité, à savoir le SIEG₂SI_76 et le SIOE-PGE_77.

VII.1. Cas du SIEG₂SI 76

Nous avons vu qu'avec ce type d'électrolyte, grâce à l'abaissement de la T_p , nous pouvions gagner 10°C de température de fonctionnement. Cependant, les conductivités de ce matériau à 50°C sont inférieures d'un facteur 3 à celles d'un PSTFSI combiné à un bloc POE₃₅ à 60°C. Cette différence de conductivité entraîne des résistances de cellules plus importantes, voire rédhibitoires, si les épaisseurs d'électrolytes ne sont pas très fines. D'autant plus dans le cas d'une électrode fortement grammée donnant des courants élevés même à bas régime.

La figure 17 montre les courbes des 11 premiers cycles de charges/décharges (C/20-D/10) réalisés à 80°C sur une cellule Li/SIEG₂SI_76/LFP assemblée en *coffee bag* avec un électrolyte de 80 μm d'épaisseur. Au cours des recharges, nous observons systématiquement de fortes fluctuations du potentiel (↑) due à des dendrites, qui disparaissent aussitôt par effet fusible^[13]. Malgré un nombre de transport cationique rigoureusement unitaire sur ce matériau des dépôts irréguliers de lithium se forment lors de la charge, traversant l'électrolyte et créent des courts-circuits. L'origine de ces croissances dendritiques peut être l'hétérogénéité des électrodes ou de l'épaisseur de l'électrolyte qui favorisent des dépôts de lithium irréguliers.

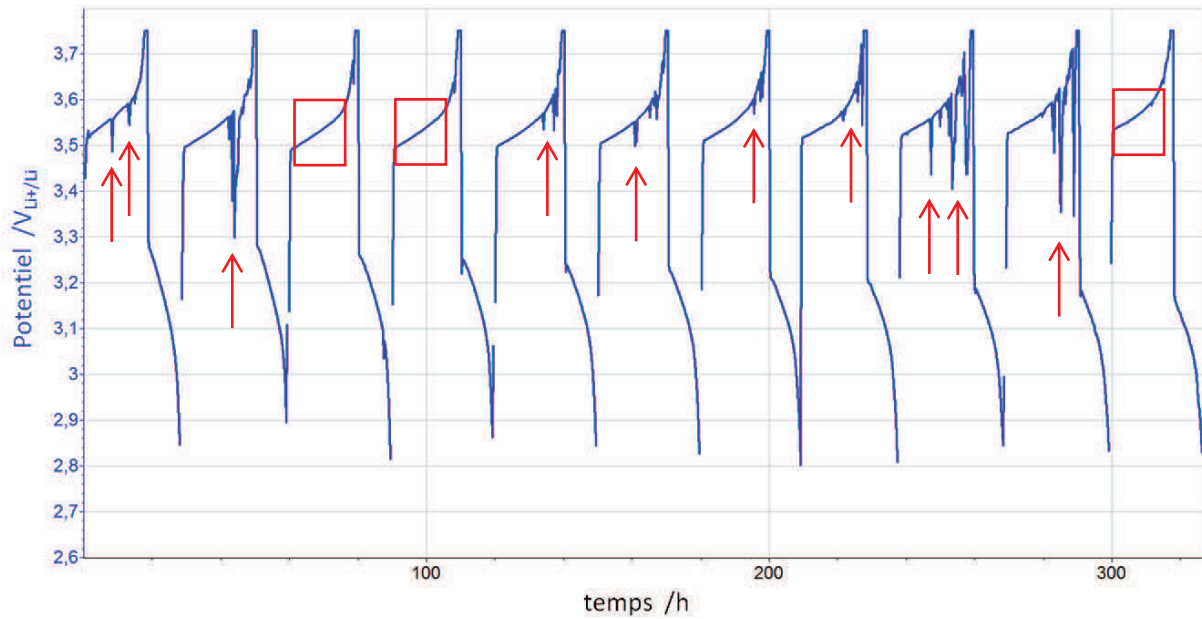


Figure 17 : Evolution de la tension de batterie par rapport au couple Li^+/Li lors des 11 premiers cycles à 80°C en fonction du temps sur une cellule $\text{Li}/\text{SIEG}_2\text{SI}_{76}/\text{LFP}$.

L'aspect des courbes de cyclage présentées en figure 17 nous permet aussi de voir que la formulation de l'électrode positive n'est pas optimale, car le plateau du LFP est fortement incliné (\square). Enfin, le potentiel de ce « plateau » augmente considérablement au cours du cyclage. Cette augmentation de polarisation traduit l'augmentation de la résistance de la cellule, et plus particulièrement de la résistance d'interface (figure 18) au sein de l'électrode positive.

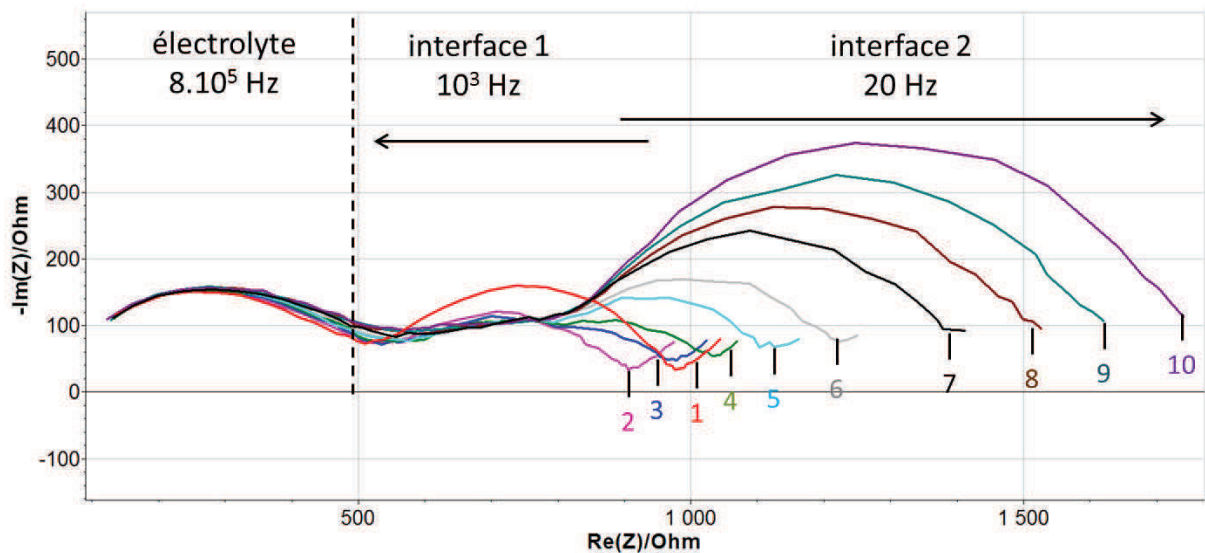


Figure 18 : Evolution de l'impédance de la batterie $\text{Li}/\text{SIEG}_2\text{SI}_{76}/\text{LFP}$ au cours des premiers cycles à 80°C . Spectres réalisés en fin de décharge entre 3 MHz et 1 Hz.

Sur les spectres d'impédance présentés sur la figure 18 nous pouvons voir la contribution de trois éléments. A 8.10^5 Hz, la contribution de l'électrolyte qui reste parfaitement stable cycle après

cycle. A 10^3 Hz, la contribution de l'interface 1 qui diminue fortement lors des 4 premiers cycles, puis qui reste stable par la suite. Et à 20 Hz, la contribution d'une seconde interface qui ne cesse d'augmenter tout au long des 10 premiers cycles. C'est l'augmentation de cette seconde contribution interfaciale due probablement à une évolution de la qualité des contacts électroniques et/ou ioniques dans l'électrode composite qui va faire augmenter la polarisation de la batterie, diminuant progressivement sa capacité (figure 19).

La figure 19 montre le cycle de vie de la batterie Li/SIEG₂SI₇₆/LFP. Dans un premier temps nous avons réalisés 11 cycles de charge/décharge (C/20-D/10) à 80°C, puis 5 cycles à 50°C.

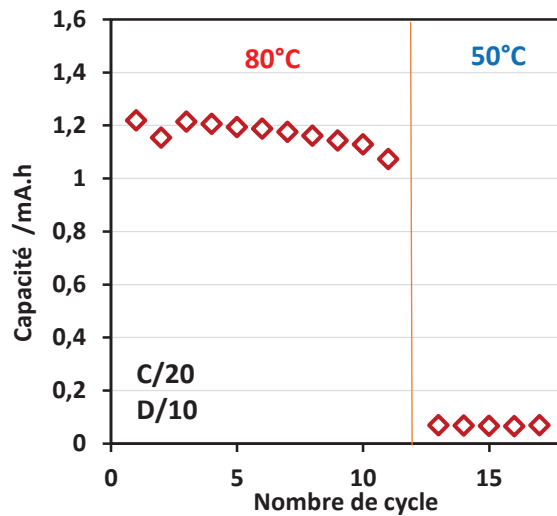


Figure 19 : Evolution des capacités de décharge (\diamond) en fonction du nombre de cycle d'une batterie Li/SIEG₂SI₇₆/LFP à 80°C puis à 50°C.

La figure 19, montre que les capacités restituées à 80°C sont en accord avec celles attendues (1,3 mAh.cm⁻² calculée par pesée). Ces capacités ne diminuent que légèrement au cours des 11 premiers cycles à cause de l'augmentation de la polarisation détectée sur la figure 16. Mais celles-ci s'effondrent dramatiquement lorsque l'on diminue la température à 50°C. Cela rend compte de l'impact prédominant de la faible température sur les performances d'une batterie LMP. En effet, le passage de 80°C à 50°C entraîne une augmentation importantes des résistances de l'électrolyte et des interfaces (figure 20). Ainsi, la résistance de la cellule augmente de près de 3000 Ω ce qui, avec les courants appliqués, entraîne une augmentation rédhibitoire de la polarisation.

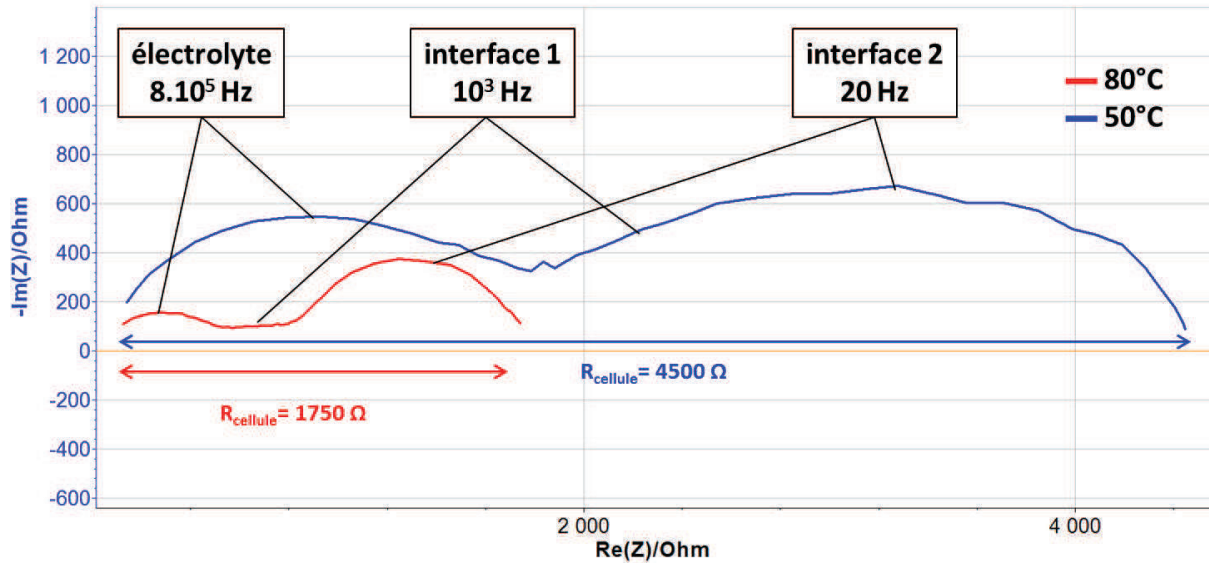


Figure 20 : Evolution de la résistance globale de la cellule ($R_{cellule}$) aux différentes températures de cyclage, 80°C (—) et 50°C (—). Impédances réalisées entre 3 MHz et 1 Hz.

Pour conclure, la conductivité à basse température de ces matériaux étant faible, il est nécessaire de diminuer l'épaisseur de l'électrolyte pour un fonctionnement optimal. Dans ce cas, l'électrolyte avait une épaisseur de 80 μm , ce qui a entraîné des résistances de cellules trop importantes pour un fonctionnement à 50°C. Toutefois, les résultats obtenus à 80°C sont encourageants. Des tests devront être refaits avec un électrolyte plus fin (30 μm) afin de permettre un cyclage efficace dès 50°C.

Néanmoins, l'apparition de dendrites à haute température malgré : un $t^+ = 1^{[14]}$, un électrolyte épais et des densités de courant relativement faibles est surprenant. L'hétérogénéité de l'électrode composite ainsi que de l'épaisseur de la batterie dans nos cellules en *coffee bag* peuvent être une source de croissance dendritique en jouant sur les densités de courant locales. Quoi qu'il en soit, toutes ces conditions n'étant pas suffisantes pour annihiler la formation et la croissance de dendrites, l'augmentation du module d'Young de ces matériaux semble nécessaire.

VII.2. Cas du SIOE-PGE 77

Ces matériaux, devraient permettre une baisse de la température de fonctionnement de 25°C par rapport aux polymères basés sur un bloc POE₃₅. Cependant, comme nous l'avons vu avec les SIEG₂SI cela s'accompagne d'une baisse de la conductivité entraînant une augmentation de la résistance du système qui peut s'avérer dramatique. Un premier test a été réalisé avec un électrolyte épais (90 μm) et l'électrode fortement grammée (1,3 mAh.cm⁻²) présentée en introduction. Cette configuration a induit des résistances de cellule de l'ordre de 15 k Ω à 60°C absolument rédhibitoires pour la suite.

Nous avons donc réalisé une seconde cellule avec un électrolyte de 30 μm d'épaisseur et nous avons diminué la capacité de l'électrode positive à 0,3 $\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$. Malgré ces dispositions, la température a été maintenue à 80°C pour assurer une meilleure cyclabilité.

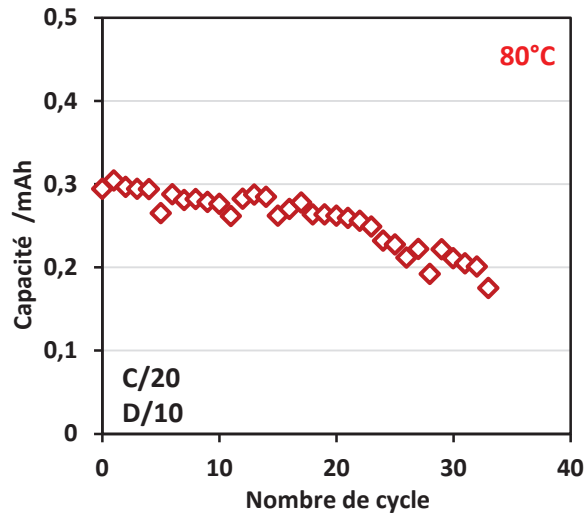


Figure 21 : Evolution des capacités de charge (◆) et de décharge (◇) en fonction du nombre de cycle d'une batterie Li/SIOE-PGE_77/LFP à 80°C.

La figure 21 montre le cycle de vie de la batterie Li/SIOE-PGE_77/LFP à 80°C. Les capacités en décharge sont « relativement » stables sur les 20 premiers cycles puis s'effondrent progressivement. Malheureusement, comme dans le cas du SIEG₂SI_76, de nombreux courts-circuits sont observés et causent la fluctuation importante des capacités de charge. Ils sont probablement à l'origine de la chute de capacité observée après une dizaine de cycles.

Les performances en demi-teinte de cette batterie sont toutefois encourageantes. La stabilité des 20 premiers est très intéressante. Néanmoins, pour atteindre de meilleures performances une amélioration de la tenue mécanique de ces électrolytes est indispensable.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié des électrolytes conducteurs cationiques à base de PSTFSI et d'un bloc de POE modifié. L'analyse de leurs propriétés thermodynamiques, morphologiques, mécaniques et de transport, nous a permis de voir l'influence de la modification du POE sur ce type d'électrolyte.

Nous avons pu mettre en évidence que l'abaissement de la cristallinité du POE avait pour conséquence l'augmentation de la solubilité du bloc PSTFSI dans le bloc POE en dessous de sa T_f . Cela nous a permis de conclure que le phénomène de « transition ordre-désordre » évoqué dans la littérature^[5,15] n'était qu'une démixtion de phases pilotée par la cristallisation du POE,

plutôt que par un paramètre d'affinité chimique^[16,17] (χ). L'avantage de cela est que l'abaissement de la température de fusion du bloc A permet de diminuer la température de fonctionnement des électrolytes. De cette manière, la chute de conductivité intervient à plus basse température permettant au SIEG₂SI_76 d'atteindre une conductivité de $3.6 \cdot 10^{-6}$ S.cm⁻¹ à 50°C et au SIOE-PGE d'atteindre une conductivité de 10^{-6} S.cm⁻¹ à 40°C. Ces résultats sont intéressants dans la mesure où cette conductivité ionique est uniquement assurée par les ions Li⁺.

Ces matériaux ont finalement été assemblés en batterie LMP. Ces tests en batterie ont montré que les conductivités de ces matériaux nécessitent l'utilisation de films très minces d'électrolyte. Hélas, la tenue mécanique des copolymères en film mince n'est pas suffisante pour empêcher la formation de courts-circuits lors du fonctionnement de la batterie. L'amélioration des propriétés mécaniques des électrolytes conducteurs cationiques est donc primordiale, elle fait partie des perspectives directes de ces travaux.

Références bibliographiques du chapitre 5

- [1] A. Lassagne, E. Beaudoin, A. Ferrand, T.N.T. Phan, P. Davidson, C. Iojoiu, R. Bouchet, New approach to design solid block copolymer electrolytes for 40 °C lithium metal battery operation, *Electrochim. Acta.* 238 (2017) 21–29.
- [2] T.G. Fox, Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system, *Bull. Am. Phys. Soc.* (1956).
- [3] R. Meziane, J.-P. Bonnet, M. Courty, K. Djellab, M. Armand, Single-ion polymer electrolytes based on a delocalized polyanion for lithium batteries, *Electrochim. Acta.* 57 (2011) 14–19.
- [4] S. Feng, D. Shi, F. Liu, L. Zheng, J. Nie, Wengfang Feng, X. Huang, M. Armand, Z. Zhou, Single lithium-ion conducting polymer electrolytes based on poly[(4-styrenesulfonyl)(trifluoromethanesulfonyl)imide] anions, *Electrochim. Acta.* 93 (2013) 254–263.
- [5] A.A. Rojas, S. Inceoglu, N.G. Mackay, J.L. Thelen, D. Devaux, G.M. Stone, N.P. Balsara, Effect of Lithium-Ion Concentration on Morphology and Ion Transport in Single-Ion-Conducting Block Copolymer Electrolytes, *Macromolecules.* 48 (2015) 6589–6595.
- [6] L. Frenck, Etude d'une couche tampon à base d'électrolytes copolymères à blocs entre le lithium métal et un électrolyte céramique pour des batteries Lithium-air aqueuses, 2016.
- [7] I.W. Hamley, V. Castelletto, Small-angle scattering of block copolymers in the melt, solution and crystal states, 2004.
- [8] R. Bouchet, S. María, R. Meziane, A. Aboulaich, L. Lienafa, J. Bonnet, T.N.T. Phan, D. Bertin, D. Gigmes, D. Devaux, R. Denoyel, M. Armand, efficient electrolytes for lithium-metal batteries, *Nat. Mater.* 12 (2013) 1–6.
- [9] F. Alloin, J.-Y. Sanchez, M. Armand, Triblock copolymers and networks incorporating oligo (oxyethylene) chains, *Solid State Ionics.* 60 (1993) 3–9.
- [10] D. Devaux, D. Gle, T.N.T. Phan, D. Gigmes, E. Giroud, M. Deschamps, R. Denoyel, R. Bouchet, Optimization of Block Copolymer Electrolytes for Lithium Metal Batteries, *Chem. Mater.* 27 (2015) 4682–4692.
- [11] L. Porcarelli, A.S. Shaplov, F. Bella, J.R. Nair, D. Mecerreyes, C. Gerbaldi, A.N. Nesmeyanov, Single-Ion Conducting Polymer Electrolytes for Lithium Metal Polymer Batteries that Operate at Ambient Temperature, *ACS Energy Lett.* 1 (2016) 678–682.
- [12] L.J.A. Siqueira, M.C.C. Ribeiro, Molecular dynamics simulation of the polymer electrolyte poly(ethylene oxide)/LiClO₄. I. Structural properties, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 194911.
- [13] M. Rosso, C. Brissot, A. Teyssot, M. Dollé, L. Sannier, J.M. Tarascon, R. Bouchet, S. Lascaud, Dendrite short-circuit and fuse effect on Li/polymer/Li cells, *Electrochim. Acta.* (2006).
- [14] J.N. Chazalviel, Electrochemical aspects of the generation of ramified metallic electrodeposits, *Phys. Rev. A.* 42 (1990) 7355–7367.
- [15] S. Inceoglu, A.A. Rojas, D. Devaux, X.C. Chen, G.M. Stone, N.P. Balsara, Morphology-conductivity relationship of single-ion-conducting block copolymer electrolytes for lithium batteries, *ACS Macro Lett.* 3 (2014) 510–514.
- [16] V. Abetz, T. Goldacker, Formation of superlattices via blending of block copolymers, *Macromol. Rapid Commun.* 21 (2000) 16–34.
- [17] M.W. Matsen, R.B. Thompson, Equilibrium behavior of symmetric ABA triblock copolymer melts, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 7139–7146.

Conclusions générales

Dans le premier chapitre nous avons vu que l'utilisation du lithium métal en tant qu'électrode dans un accumulateur secondaire permettait un gain de performances par rapport aux technologies Li-ion. Son utilisation au sein de systèmes LMP (*Lithium Metal Polymer*) permet même de s'affranchir des problèmes de sécurité que posent l'utilisation de solvants liquides^[1]. Cependant, pour cela, il est nécessaire que l'électrolyte polymère soit suffisamment robuste pour empêcher la formation de dendrites, souvent synonymes de court-circuit de la batterie^[2]. Un des moyens d'y parvenir est l'utilisation d'électrolytes copolymères.

Ces matériaux permettent de combiner la conductivité ionique d'un polymère A, généralement du POE (linéaire pour éviter des problèmes de stabilité électrochimique^[3,4]), et la tenue mécanique d'un polymère B. Grâce à la nanoséparation des différentes phases il est possible d'obtenir une véritable synergie des propriétés.

L'objectif de ces travaux de thèse était l'amélioration des performances de copolymères utilisés comme électrolytes dans des batteries lithium métal polymère. L'axe majeur de recherche a été l'amélioration des propriétés de transport de charge notamment à basse température, tout en conservant une bonne tenue mécanique. Par ailleurs, l'objectif général de ces électrolytes est la lutte contre la croissance dendritique qui est le problème principal de la technologie LMP^[5,6]. Pour cela nous avons suivi deux voies différentes. La première consiste en l'amélioration de la tenue mécanique des matériaux par l'abaissement de leur température de fonctionnement (donc de la T_f du POE), dans le but de créer une barrière physique à la croissance dendritique. La seconde consiste en l'élaboration de nouveaux copolymères conducteurs cationiques, qui permettent d'éviter la nucléation des dendrites de lithium selon le modèle de Chazalviel^[7].

Ces deux stratégies ont nécessité un travail important de synthèse (*cf.* Chapitre 2). La première stratégie passe par l'élaboration de POE linéaires modifiés. En ajoutant des défauts structuraux au sein de l'enchaînement des motifs oxyde d'éthylène, nous sommes parvenus à casser la stéréorégularité du POE abaissant ainsi sa température de fusion et son taux de cristallinité. Et, dans le cas des électrolytes conducteurs ioniques, deux nouveaux monomères ioniques perfluorés ont été élaborés au travers de synthèses complexes. Ensuite, blocs A et blocs B ont été copolymérisés, pour la plupart, par Adèle Ferrand à l'ICR de Marseille, laboratoire partenaire du projet.

Dans un premier temps, nous avons couplé un bloc POE modifié avec un ou deux blocs de polystyrène garantant des propriétés mécaniques. La modification du POE a pour conséquence

l'abaissement de la température de fusion de celui-ci, qui entraîne l'abaissement de la température de fonctionnement des batteries. Cela permet, en plus d'une économie d'énergie précieuse, une meilleure tenue mécanique de l'électrolyte, car le polystyrène est plus robuste à 40°C qu'à 80°C.

L'étude complète de ces matériaux en fonction de leurs compositions est présentée dans le chapitre 3. Elle a montré qu'ils permettaient d'obtenir un compromis très intéressant entre propriétés mécaniques, conductivités et température, notamment grâce à une nanostructuration homogène des différents domaines. L'un de ces matériaux, présentant une conductivité de 6.10^{-5} S.cm⁻¹ à 40°C combinée à un module d'Young de 5.10^5 Pa, a donné des résultats remarquables en batterie LMP. L'une des deux séries de copolymères étudiés dans le chapitre 3 a fait l'objet de deux posters lors de conférences internationales (IBA et ISPE), l'un d'eux étant accompagné d'une courte présentation orale (ISPE). Ces résultats ont finalement été compilés dans une publication^[8].

La seconde stratégie qui consiste en l'élaboration d'électrolytes conducteurs cationiques a été menée selon deux objectifs.

S'inspirant des propriétés remarquables obtenues avec des copolymères PSTFSI-*b*-POE-*b*-PSTFSI^[9], nous avons cherché dans un premier temps à augmenter la conductivité ionique de l'électrolyte. Pour cela une chaîne perfluorée a été ajoutée entre le motif styrène et l'anion, deux monomères, un perfluorosulfonate et un perfluorosulfonimide, ont ainsi pu être synthétisés. Ainsi, l'anion est plus délocalisé grâce à l'action des fluors et il beaucoup plus flexible, car éloigné de la chaîne polystyrène. La copolymérisation du monomère perfluorosulfonimide avec un POE de 35 kg.mol⁻¹ a donné de très bons résultats en termes de conductivité ($2,3.10^{-5}$ S.cm⁻¹ @ 60°C), le classant parmi les meilleures électrolytes conducteurs cationiques^[10]. La comparaison de ces matériaux avec d'autres copolymères *single-ion* élaborés dans ce projet nous a aussi permis de mieux comprendre les notions de miscibilité de phases, ainsi que l'importance de la T_g dans ces systèmes.

Dans un second temps, nous avons synthétisé des copolymères avec un ou deux blocs PSTFSI et avec un bloc conducteur ionique de POE modifié. Cela nous a permis de décaler les propriétés des PSTFSI-*b*-POE-*b*-PSTFSI à plus basses températures. Ces matériaux, d'un point de vue fondamental sont importants. En effet, ils nous ont permis de montrer que la notion d'ODT qui est rapportée dans les travaux du groupe de Balsara, n'était en fait que le reflet de la cristallisation du POE, qui force la démixtion de phase. Dans ces matériaux, ce n'est pas un changement de paramètre d'affinité chimique χ qui intervient lors de cette « transition ordre-désordre ».

L'inconvénient majeur de ces polymères conducteurs cationiques est que leur tenue mécanique au-dessus de la fusion du POE est médiocre, du fait de la miscibilité des blocs. Même si dans le cas de ces matériaux elle n'est pas essentielle pour lutter contre la croissance dendritique, elle reste tout de même nécessaire pour que l'électrolyte remplisse son rôle de séparateur physique entre les deux électrodes. Ainsi, nous avons cherché dans un dernier temps à explorer les perspectives directes de ces travaux en renforçant la tenue mécanique de ces matériaux, par l'élaboration d'électrolytes conducteurs cationiques composites à partir du PSTFSI_81 de référence et des nanocristallites de celluloses. Les premiers résultats obtenus avec ces matériaux, bien que n'étant pas décrits dans ces travaux, sont encourageants. Des tests plus approfondis, seront rapidement menés.

De nombreux matériaux ont pu être synthétisés durant ce projet, grâce à la collaboration avec le laboratoire ICR à Marseille. Les résultats que nous avons obtenus sont très intéressants, mais pour être encore améliorés il faudra approfondir notre compréhension de ces systèmes complexes. Ainsi, nous pourrons plus facilement choisir quelle voie suivre pour obtenir des électrolytes performants, dans des systèmes LMP réels.

Références bibliographiques des perspectives et conclusions

- [1] J.B. Goodenough, Y. Kim, Challenges for Rechargeable Li Batteries, *Chem. Mater.* 22 (2010) 587–603.
- [2] C. Monroe, J. Newman, The Impact of Elastic Deformation on Deposition Kinetics at Lithium/Polymer Interfaces, *J. Electrochem. Soc.* "152 (2005) A396.
- [3] D. Devaux, D. Gle, T.N.T. Phan, D. Gignes, E. Giroud, M. Deschamps, R. Denoyel, R. Bouchet, Optimization of Block Copolymer Electrolytes for Lithium Metal Batteries, *Chem. Mater.* 27 (2015) 4682–4692.
- [4] F. Alloin, J.-Y. Sanchez, M. Armand, Triblock copolymers and networks incorporating oligo (oxyethylene) chains, *Solid State Ionics.* 60 (1993) 3–9.
- [5] M. Rosso, C. Brissot, A. Teyssot, M. Dollé, L. Sannier, J.M. Tarascon, R. Bouchet, S. Lascaud, Dendrite short-circuit and fuse effect on Li/polymer/Li cells, *Electrochim. Acta.* (2006).
- [6] M.L. Dollé, L. Sannier, B. Beaudoin, M. Trentin, J.-M. Tarascon, Live Scanning Electron Microscope Observations of Dendritic Growth in Lithium/Polymer Cells, *Electrochem. Solid-State Lett.* 5 (2002) A286–A289.
- [7] J.N. Chazalviel, Electrochemical aspects of the generation of ramified metallic electrodeposits, *Phys. Rev. A.* 42 (1990) 7355–7367.
- [8] A. Lassagne, E. Beaudoin, A. Ferrand, T.N.T. Phan, P. Davidson, C. Iojoiu, R. Bouchet, New approach to design solid block copolymer electrolytes for 40 °C lithium metal battery operation, *Electrochim. Acta.* 238 (2017) 21–29.
- [9] R. Bouchet, S. Maria, R. Meziane, A. Aboulaich, L. Lienafa, J. Bonnet, T.N.T. Phan, D. Bertin, D. Gignes, D. Devaux, R. Denoyel, M. Armand, efficient electrolytes for lithium-metal batteries, *Nat. Mater.* 12 (2013) 1–6.
- [10] H. Zhang, C. Li, M. Piszcz, E. Coya, T. Rojo, L.M. Rodriguez-Martinez, M. Armand, Z. Zhou, Single lithium-ion conducting solid polymer electrolytes: advances and perspectives, *Chem. Soc. Rev.* (2017).

Annexes

I. Synthèses des copolymères (effectuées à l'ICR de Marseille)	187
I.1. Synthèses des copolymères	187
I.1.a. Fonctionnalisation des alcools terminaux en acrylates	187
I.1.b. Greffage du « BlocBuilder » MAMA-SG1	188
I.1.c. Polymérisation du styrène par NMP	188
I.1.d. Polymérisation des styrènes ioniques par NMP	188
II. Elaboration des films d'électrolytes.....	189
II.1. Electrolytes à base de copolymères neutres et LiTFSI	189
II.2. Electrolytes conducteurs cationiques	190
III. Présentation des techniques de caractérisations utilisées.....	190
III.1. Caractérisation morphologique.....	190
III.2. Caractérisation thermodynamique.....	193
III.3. Caractérisation mécanique.....	196
III.4. Caractérisation électrochimique.....	197
III.4.a. Mesures des conductivités	197
III.4.b. Mesure des nombres de transport cationique	200
i. Par EIS à basses fréquences.....	200
ii. Par suivi de polarisation potentiostatique ^[21]	200
iii. Par RMN à gradient de champ pulsé.....	201
III.4.c. Evaluation de la stabilité électrochimique	202
III.5. Tests en batterie LMP	204
III.5.a. L'électrode positive	204
i. Choix du matériau actif.....	204
ii. Réalisation de l'électrode positive composite.....	205
Références bibliographiques des annexes	206

I. Synthèses des copolymères (effectuées à l'ICR de Marseille)

La majeure partie des synthèses présentées dans cette annexe ont été mises au point et réalisées par l'ICR de Marseille. Les protocoles plus détaillés se trouvent dans les travaux de thèse d'Adèle Ferrand^[1], Bérangère Pelletier^[2] ou encore David Glé^[3].

I.1. Synthèses des copolymères

La synthèse des copolymères se déroule selon trois étapes principales : a. modification des alcools terminaux en acrylates, b. greffage du « BlocBuilder » MAMA-SG1 sur les acrylates et c. polymérisation du styrène, ou du styrène ionique par NMP.

Ces trois étapes sont identiques pour les différents blocs A. Le schéma réactionnel est résumé par la figure 1.

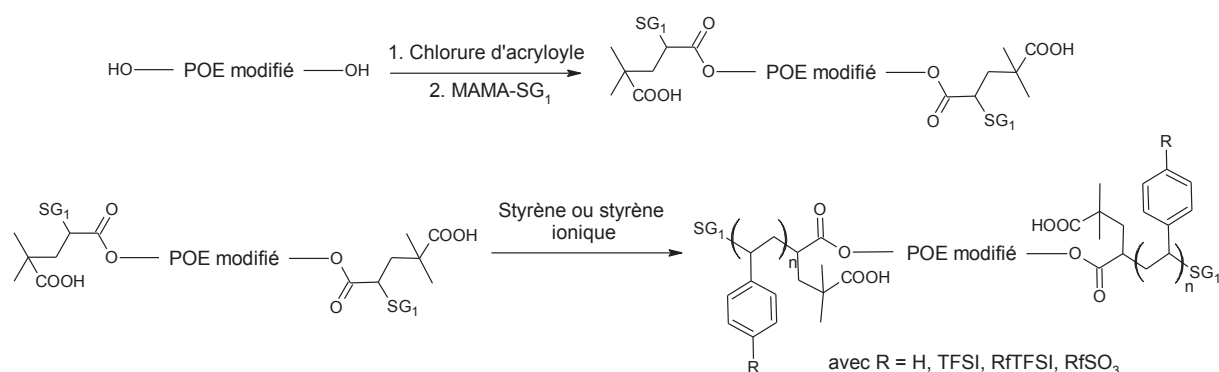


Figure 1 : Schéma réactionnel général pour la synthèse de copolymères à blocs neutres.

I.1.a. Fonctionnalisation des alcools terminaux en acrylates

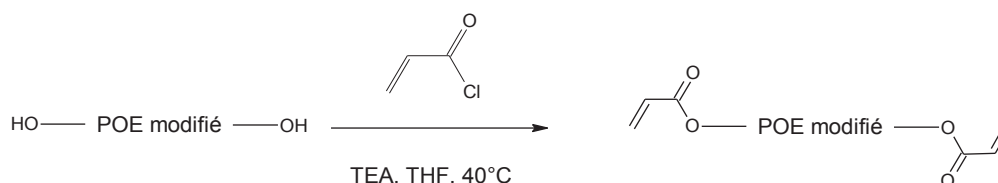


Figure 2 : Fonctionnalisation des alcools terminaux en acrylates.

L'estérification des fonctions hydroxyles terminaux a été effectuée à 40°C, dans le THF, en présence de chlorure d'acryloyle et de triéthylamine, pendant 15 heures. La purification consiste en une précipitation dans l'éther diéthylique froid. Le composé diacrylate est ensuite récupéré par filtration puis séché sous vide avec un rendement proche de 100%.

I.1.b. Greffage du « BlocBuilder » MAMA-SG1

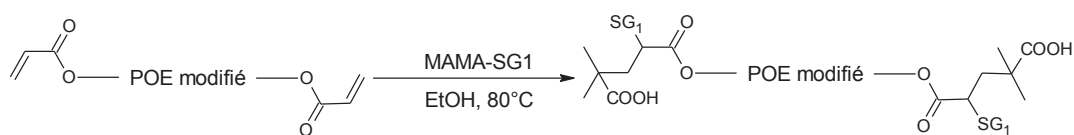


Figure 3 : Greffage du « BlocBuilder » MAMA-SG1.

L'addition de la MAMA-SG1 sur le ou les acrylates est réalisée à 80°C dans l'éthanol pendant 4 heures sous atmosphère inerte. Le macroamorceur ainsi obtenu est purifié par précipitation dans l'éther diéthylique puis séché sous vide. La réaction d'addition est quasiment quantitative ce qui est confirmé par l'analyse en RMN¹H et en RMN³¹P, avec la disparition du pic correspondant à la MAMA-SG₁ et l'apparition du pic caractéristique du SG₁ greffé.

I.1.c. Polymérisation du styrène par NMP

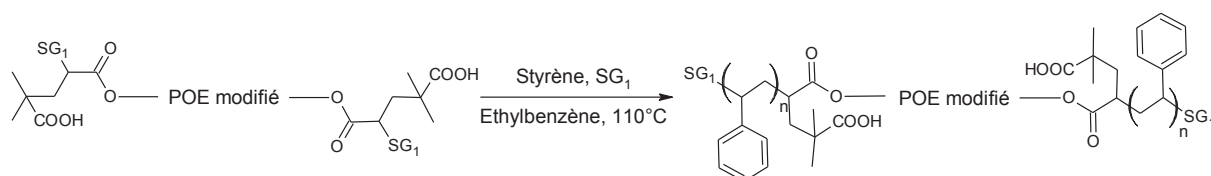


Figure 4 : Polymérisation du styrène par NMP.

La réaction de polymérisation du styrène, est réalisée dans l'éthylbenzène à 110°C, en présence de SG₁ pour tirer l'équilibre vers la polymérisation. Des prélèvements sont réalisés pour suivre l'avancement de la réaction. Lorsque la réaction atteint le taux de conversion souhaité (en-dessous de 80% pour conserver la maîtrise des masses molaires), elle est stoppée et le copolymère à blocs obtenu est récupéré par filtration après précipitation dans le pentane.

I.1.d. Polymérisation des styrènes ioniques par NMP

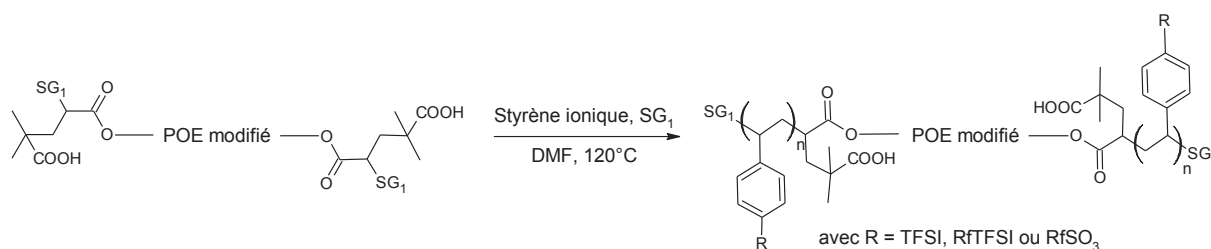


Figure 5 : Polymérisation des styrènes ioniques par NMP.

Lorsque le macro-amorceur est obtenu, il est introduit dans les bonnes quantités avec l'un des monomères ioniques dans quelques millilitres de DMF de sorte à obtenir une solution à 20 g.L⁻¹. On y ajoute aussi 5%_{mol} de SG₁ pour tirer légèrement l'équilibre vers la formation du copolymère.

Le milieu réactionnel est ensuite porté à 120°C pendant 16 heures. Le copolymère est ensuite récupéré grâce à une étape de précipitation dans l'éther, avant d'être purifié par une dialyse.

II. Elaboration des films d'électrolytes

II.1. Electrolytes à base de copolymères neutres et LiTFSI

Dans ce cas, les électrolytes sont obtenus à partir des copolymères neutres, en ajoutant du sel de LiTFSI de sorte à ce que le rapport du nombre de motifs oxyde d'éthylène (OE) des copolymères sur le nombre de Li^+ du sel soit égal à 25. L'influence de la concentration en sel sur la conductivité des électrolytes ne sera pas étudiée dans ces travaux. Ainsi, le terme électrolyte fera systématiquement référence à un copolymère dopé en sel à un ratio OE/Li égal à 25. Ce ratio permet d'obtenir des matériaux avec de bonnes conductivités et de bonnes propriétés mécaniques^[4,5]. Cela permet en outre de limiter les phénomènes de séparation de phase, induits par les fortes concentrations en lithium à la cathode lors du fonctionnement sous courant.

En pratique, la quantité de LiTFSI est calculée au préalable en fonction de la masse de copolymère. Le sel et le polymère sont mis dans un même flacon, on y ajoute ensuite un solvant. Ce solvant est généralement un mélange dichlorométhane : acétonitrile (3:7). Le dichlorométhane a pour but de solubiliser la partie hydrophobe du copolymère (le ou les blocs de PS) et l'acétonitrile grâce à une constante diélectrique plus élevée, va permettre la mise en solution des parties hydrophiles de l'électrolyte, à savoir le bloc A et le sel. La quantité de solvant est ajustée de sorte à avoir une solution à environ 10%_m d'électrolyte dans le solvant. La solution est ensuite agitée magnétiquement jusqu'à solubilisation complète du copolymère (environ 30 minutes). Lorsque la solubilisation est lente, le mélange de solvant peut être ajusté en fonction du copolymère (plus de dichlorométhane pour les copolymères riches en PS, plus d'acétonitrile pour les copolymères riches en bloc A). Dès qu'une solution limpide est obtenue, cette dernière est mise sous vide pendant 2 à 3 minutes puis sous ultrasons pendant 10 minutes afin de retirer tout le gaz dissout, et ainsi d'éviter l'apparition de bulles dans l'électrolyte au cours de l'évaporation du solvant.

La solution est ensuite coulée dans une boîte de pétri en PTFE. Nous avons choisi le PTFE car étant extrêmement hydrophobe, il est plus aisé de décoller le film d'électrolyte du fond de la boîte de pétri. Des films d'environ 100 μm d'épaisseur sont ainsi obtenus après évaporation du solvant. Cette étape est réalisée à température ambiante pour limiter la vitesse d'évaporation du solvant,

permettant une meilleure séparation des phases^[6]. Une fois les films d'électrolytes formés, ils sont séchés sous vide (à température ambiante), puis placés en boîte à gants sous atmosphère d'argon. Cette opération est essentielle car la nature hydrophile du mélange POE/LiTFSI implique une importante teneur en eau au sein de la membrane.

Finalement, le rapport OE/Li est validé par une RMN en utilisant du trifluoroéthanol comme étalon interne. Tous les électrolytes ont donc un OE/Li de 25 ± 1 soit un rapport r (Li/OE) de 0,04. La fraction volumique de phase conductrice des électrolytes (Φ_c) est ensuite estimée en prenant en compte un mélange idéal (équation 1) et des masses volumiques^[7] de POE de $1,11 \text{ g.cm}^{-3}$, de PS de $1,05 \text{ g.cm}^{-3}$ et de LiTFSI de $2,15 \text{ g.cm}^{-3}$.

$$\Phi_c = \frac{\%_m POE / d_{POE} + \%_m LiTFSI / d_{LiTFSI}}{\%_m POE / d_{POE} + \%_m PS / d_{PS} + \%_m LiTFSI / d_{LiTFSI}} \quad (1)$$

II.2. Electrolytes conducteurs cationiques

Dans le cas des ECC l'anion du sel de lithium est greffé directement sur le monomère du bloc B, il n'est donc pas nécessaire d'ajouter de LiTFSI. Pour obtenir un film d'électrolyte, 0,5 g de polymère, rigoureusement sec, sont pesés et mis en solution dans un mélange acétonitrile/eau (5/1) ou acétonitrile/éthanol (1/1), de sorte à obtenir une concentration de 50 g.L^{-1} . Cette solution doit être limpide et dépourvue de bulles d'air, ces dernières sont éliminées en mettant sous vide la solution et en l'exposant aux ultrasons si nécessaire. On coule ensuite le mélange dans une boîte de pétri en Téflon[®] de 7 cm de diamètre, posée bien à plat, le solvant s'évapore alors lentement à température ambiante. De cette manière, on obtient un film homogène d'une centaine de micromètres d'épaisseur, qui est placé en boîte à gant sous atmosphère sèche et inerte. Une dernière étape de laminage à 80°C sous 3,5 bars de pression est réalisée avant les différentes caractérisations physicochimiques ou électriques.

III. Présentation des techniques de caractérisations utilisées

III.1. Caractérisation morphologique

L'organisation des domaines en nanostructures permet aux copolymères neutres de combiner les propriétés de chacun des blocs en un seul matériau^[8], alors qu'elle bloque la mobilité des ions

lithium dans le cas des électrolytes conducteurs cationiques^[9]. Il est donc essentiel d'étudier cette nanostructuration afin de comprendre les caractéristiques qui en découlent, de sorte à concevoir un matériau qui convienne parfaitement à l'utilisation que nous souhaitons en faire.

Cette étude a été réalisée par diffusion de rayons-X aux petits angles (SAXS : *Small Angle X-rays Scattering*). Elle s'est faite dans le cadre du projet COPOLIBAT 2 grâce à une collaboration avec le Laboratoire de Physique des Solides (UMR8502). Les morphologies des électrolytes sont déterminées à l'aide d'un montage de laboratoire constitué d'un générateur de rayons X à anode de cuivre (longueur d'onde 0,154 nm) et d'un optique multicouche Osmic^[10]. Le porte échantillon est placé à 114 cm du capteur Princeton CCD, et le temps moyen d'acquisition était de 10 min. Les données sont ensuite traitées à l'aide d'un logiciel maison. J'ai pu passer une semaine dans leur laboratoire afin de réaliser un grand nombre des expériences discutées dans cette partie, les autres ont été réalisées par Dr Emmanuel Beaudoin.

L'organisation des domaines est fortement impactée par la mise forme de l'électrolyte^[11]. Dans notre cas nous avons décidé de mettre en forme des électrolytes sous forme de film par coulée évaporation. Ces films sont ensuite séchés en boîte à gants, avant d'être laminés dans le but d'exalter l'organisation^[12]. La présence d'eau jouant un rôle important dans l'obtention d'un matériau structuré, les films sont scellés en boîte à gant entre deux feuilles de tricouche polypropylène/aluminium/polypropylène (appelées *coffee bag*). L'inconvénient majeur de ce *coffee bag*, d'une épaisseur non négligeable (100 μm), est sa signature SAXS. En effet, lorsque nous utilisons une monocouche d'électrolyte nous avons deux fois plus de *coffee bag* que d'électrolyte, le signal était donc fortement altéré. Pour pallier ce problème plusieurs couches d'électrolyte étaient laminées séparément puis les unes sur les autres de sorte à ce que chaque couche soit orientée comme la précédente. Nous obtenons ainsi des épaisseurs d'électrolytes de l'ordre de 400 μm , ce qui nous a permis d'augmenter significativement le rapport signal sur bruit, donnant ainsi des résultats plus exploitables. Néanmoins, la préparation de ces échantillons reste encore une étape limitante pour obtenir des résultats plus précis (reproductibilité, résolution...).

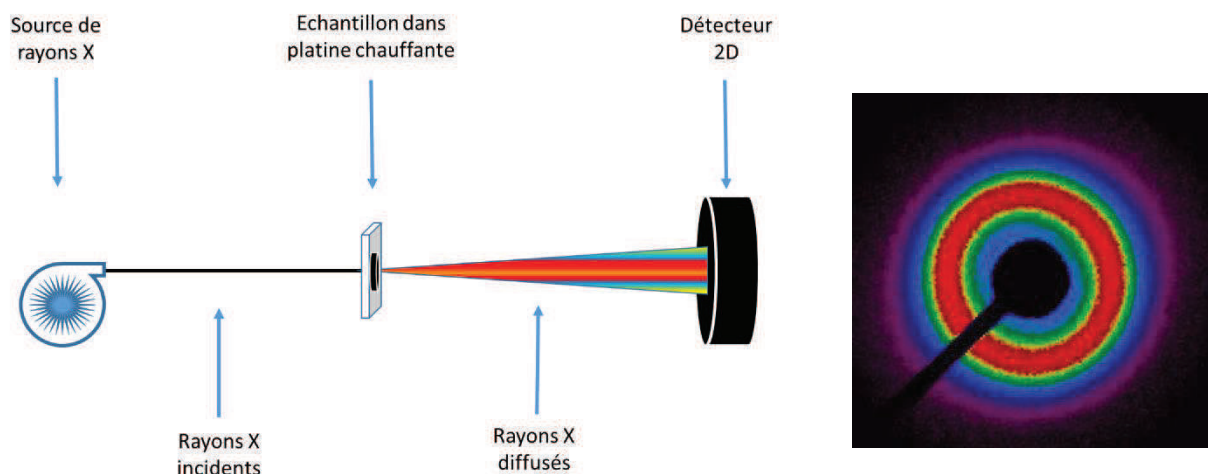


Figure 6 : Schéma d'une ligne de SAXS et l'image 2D obtenue sur le détecteur.

En fonction de l'organisation présente au sein de l'échantillon l'image obtenue comporte plus ou moins d'anneaux isotropes contrastés. Cette image est ensuite angulairement moyennée de sorte à obtenir une courbe de la forme $I=f(q)$ avec I , l'intensité et q , le vecteur d'onde exprimé en nm^{-1} . Cette courbe à l'aspect de la courbe présentée en figure 7. Dans notre cas, limité par le montage la fenêtre de q accessible se situe entre $0,1 \text{ nm}^{-1}$ (en dessous la mesure est fortement altérée par la présence du faisceau direct de rayons X) et $0,7 \text{ nm}^{-1}$ (le détecteur étant trop petit, ou étant à une distance trop grande de l'échantillon pour donner accès à des valeurs de q plus élevées). Cependant, malgré ces quelques limites techniques l'étude de nos copolymères n'a pas souffert d'une fenêtre de diffusion trop étroite.

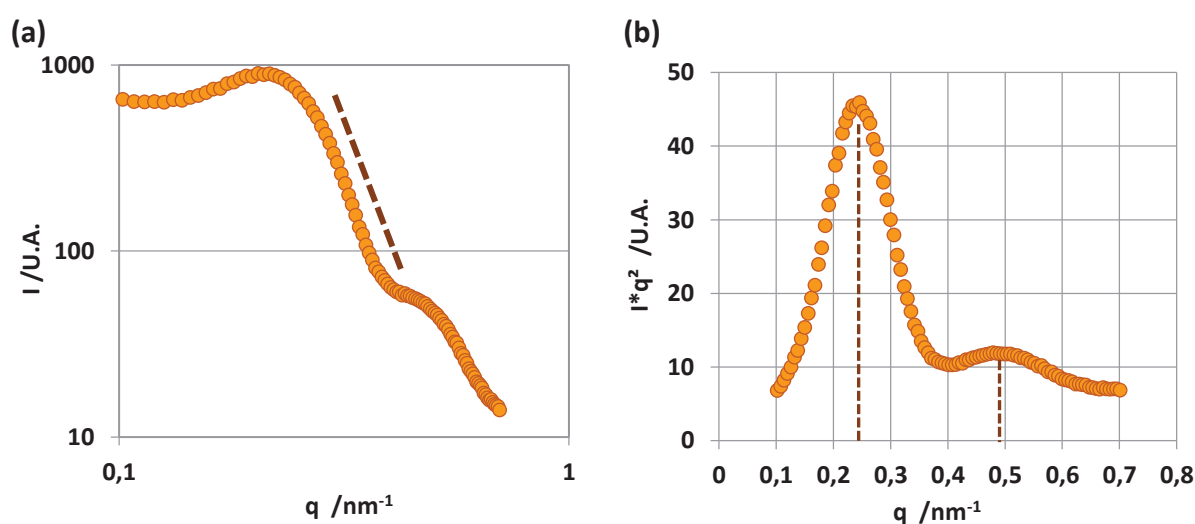


Figure 7 : Diffractogrammes obtenus après traitement des images 2D dans le cas d'un copolymère SEG₂S₆₅. (a) Courbe brute $I=f(q)$ et (b) après soustraction de la ligne de base $I \cdot q^2=f(q)$.

La première courbe est la courbe présentée le plus souvent lorsqu'une analyse SAXS est faite. A partir de cette courbe il est possible de tirer des informations sur la nature des interfaces, grâce à

la pente du pic (représentée par la ligne en pointillés sur la figure 7.a.). Par exemple, une pente en q^4 indiquerait des objets bien définis aux interfaces franches, alors qu'une pente en q^2 indique des objets aux interfaces diffuses. Néanmoins dans le cas de nos copolymères les courbes ne sont jamais en q^4 ou q^2 , nous admettrons donc que plus la pente est prononcée plus l'interface est nette. Dans le cas des polymères neutres les phases POE et PS sont clairement séparées, ainsi, pour faciliter la lecture de ces graphiques et pour s'affranchir de la ligne de base nous utiliserons la seconde représentation. En effet, la courbe exprimée en $I^*q^2=f(q)$ permet une exaltation des pics de structure.

Un grand nombre d'informations se trouvent dans ces pics de structures. Le premier pic nous renseigne sur la taille des objets, dans notre cas on parlera de période avec $D=2\pi/q_1$. Ce premier pic, ainsi que les suivants nous renseignent aussi sur la portée de l'ordre dans nos copolymères plus ils sont fins et bien définis plus la structure est organisée à longue échelle. De plus, dans le cas d'organisation à plus longue échelle on verra apparaître des pics de second, troisième ou quatrième ordres. Ces pics d'ordre multiple vont ensuite nous servir à déterminer la morphologie adoptée par les domaines, en fonction de la valeur de q auxquelles ces pics apparaissent. Par exemple si $q_1=q_2/2=q_3/3 \dots$ cela indique que nous sommes dans une configuration lamellaire^[13]. Ce qui est le cas, par exemple, pour la figure 7.b, où le q_1 se trouve aux environs de $0,25 \text{ nm}^{-1}$ et le q_2 aux environs de $0,5 \text{ nm}^{-1}$.

III.2. Caractérisation thermodynamique

Les électrolytes copolymères présentés dans ces travaux ont tous été caractérisés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC : *Differential Scanning Calorimetry*). Les thermogrammes ont été obtenus grâce à un calorimètre Mettler Toledo STARe. La procédure classique consiste en une première montée en température jusqu'à 130°C , dans le but de faire fondre tous les cristaux de POE et d'effacer l'histoire thermique de l'échantillon^[14], suivie d'une descente en température jusqu'à -110°C à $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Après 5 minutes d'isotherme, la température est augmentée jusqu'à 130°C à $10^\circ\text{C}/\text{min}$, cette vitesse de chauffe permet de voir correctement les T_g et la T_f de nos copolymères. Toutes ces expériences sont effectuées en plaçant environ 10 mg d'échantillon dans un creuset en aluminium scellé en boîte à gant, sous atmosphère inerte, pour éviter toute dégradation due à l'oxygène, ainsi que tout phénomène de plastification du matériau par d'éventuelles traces d'eau.

Après la première montée en température, nous obtenons un thermogramme semblable à celui présenté en figure 8.

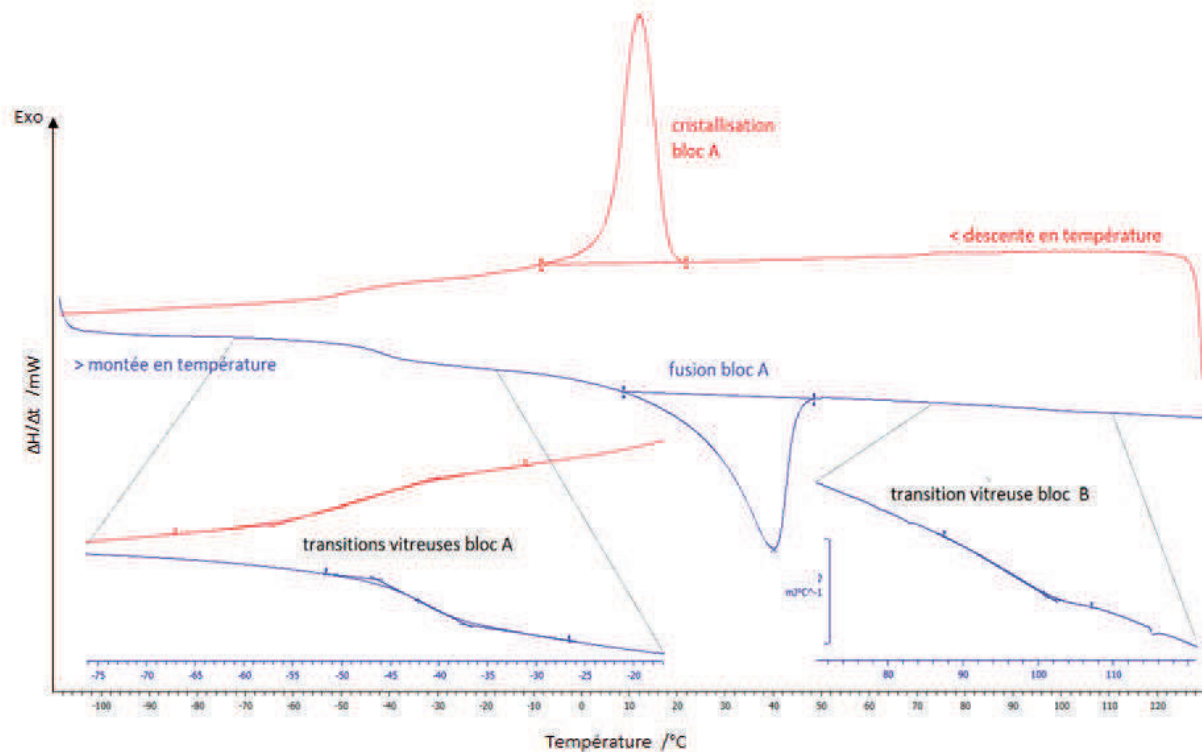


Figure 8 : Thermogramme d'un copolymère SEG_xS à 34%_m de PS obtenu avec des vitesses de 10 °C.min⁻¹.

Ce thermogramme nous permet d'obtenir les grandeurs thermodynamiques caractéristiques des copolymères, elles sont prises lors de la montée en température. La première grandeur est la température de transition vitreuse (T_g) du bloc POE, qui donne une indication sur la dynamique moléculaire de ce bloc. Une T_g basse dans le bloc A est une bonne chose pour la conductivité des ions lithium^[4]. Elle se situe en générale autour de -60°C (valeur de la T_g du POE) mais peut augmenter de près de 20°C à cause de la réticulation physique apparaissant avec l'ajout de sel de lithium^[15]. La T_g du bloc B n'est visible que dans le cas des copolymères neutres à fort taux de PS, elle est alors situé autour de 100°C ^[16] et varie avec la masse molaire du bloc selon l'équation 2. N'étant pas visible sur les thermogrammes de tous les copolymères elle n'est pas analysée.

$$T_g = T_g^\infty - \frac{K}{M_n} \quad (2)$$

La T_g du bloc POE est mesurée au milieu du saut en énergie, comme cela est illustré sur la figure 9, avec une incertitude de 4°C .

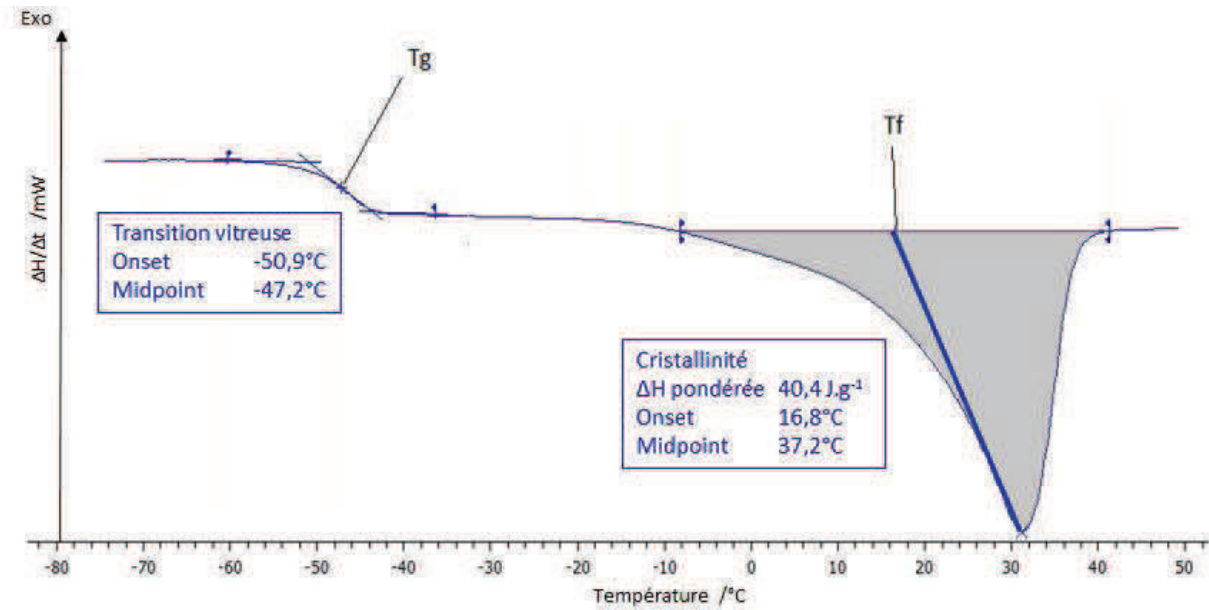


Figure 9 : Illustration de la détermination des valeurs de T_g , T_f et de χ_c .

La seconde température importante pour nos études est la température de fusion (T_f) du bloc A, on sait que la conductivité est très faible dans les zones cristallisées^[17], la T_f nous renseigne donc sur la température minimale à laquelle l'électrolyte pourra être utilisé. La T_f est l'expression thermodynamique de la taille des cristallites de POE, plus les cristallites sont grosses plus il faut d'énergie pour les faire fondre, plus la T_f est haute. Elle nous renseigne donc sur les contraintes spatiales présentes dans les domaines de POE. Dans le cas de nos copolymères ces contraintes ne sont pas homogènes (problèmes de confinement, I_p larges des blocs de POE modifiés...) les cristallites de POE n'ont donc pas rigoureusement pas les mêmes tailles et donc des T_f légèrement différentes. Graphiquement cela se traduit par un pic de fusion étalé sur une large plage de température, comme sur la figure 9. Pour s'affranchir au mieux de cette hétérogénéité et de la vitesse de chauffe, la T_f est mesurée à l'intersection entre la ligne de base du thermogramme et la tangente du pic lors que l'énergie décroît, comme illustré sur la figure 9, avec une incertitude de 2°C.

Enfin la dernière grandeur importante est le taux de cristallinité (χ_c) des polymères, qui donne la proportion de polymères apte à cristalliser. Ce taux de cristallinité nous renseigne sur la quantité de cristallites présente dans les domaines de POE. Il est impacté par plusieurs paramètres comme le confinement des domaines ou la présence d'impuretés (gélifiant, renfort, sel...). C'est une information complémentaire à la valeur de la T_f . Le χ_c est déterminé à partir de l'aire du pic de fusion (figure 9). L'aire nous donne l'enthalpie de fusion (ΔH_f), qui est ensuite pondérée par la quantité d'échantillon et par sa composition. Le taux de cristallinité est ensuite calculé selon l'équation 3, à 1% près.

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f \text{ pondéré} * \varphi_{POE} \text{ ou } \varphi_c}{\Delta H_f^0} \quad (3)$$

Avec ΔH_f^0 l'enthalpie de fusion d'un POE 100% cristallin d'une valeur de 195 J/g^[16].

III.3. Caractérisation mécanique

La tenue mécanique est une propriété essentielle pour un électrolyte polymère, dans le cadre d'un fonctionnement en batterie lithium métal. Comme cela a été décrit dans le chapitre 1 le lithium métal, utilisé en tant qu'électrode pose le problème de l'électrodéposition irrégulière du lithium lors de la recharge de la batterie. Ce dépôt irrégulier, aussi appelé dendrite, est un problème car si il entre en contact avec la seconde électrode il forme un court-circuit, entraînant souvent la mort de la batterie, quand la surchauffe produite par ce court-circuit n'engendre pas de problèmes plus graves. Une solution simple pour empêcher la croissance des dendrites est d'utiliser un électrolyte plus résistants mécaniquement que le lithium, ainsi même si un dépôt irrégulier se forme il n'aura aucune possibilité de déformer l'électrolyte et finir par le traverser^[18].

La tenue mécanique de nos matériaux est caractérisée par des tests en traction à une température donnée. Le principe de la mesure est très simple, l'échantillon est préparé en boite à gants sous atmosphère d'argon, grâce à l'utilisation d'emporte-pièces rectangulaires, réalisés sur mesure, pour n'avoir aucun problème lié à la géométrie. L'échantillon est conservé sous atmosphère inerte jusqu'à être placé dans l'appareil, un DMA TA.Q800 utilisé en mode « controlled force ». Une fois placé dans l'appareil le four est fermé et l'échantillon est chauffé à la température souhaitée sous un balayage constant d'air sec. Le balayage d'air sec permet de désorber l'eau qui se serait adsorbée sur l'échantillon dans le court laps de temps de sa mise en place de l'échantillon. Cette étape de séchage dure 30 minutes, ensuite le test de traction commence. L'appareil tire sur l'échantillon avec une force croissante (0,1 N.min⁻¹), et trace la contrainte (en MPa) en fonction de l'allongement (%). On obtient alors une courbe similaire à celle présentée en figure 10.

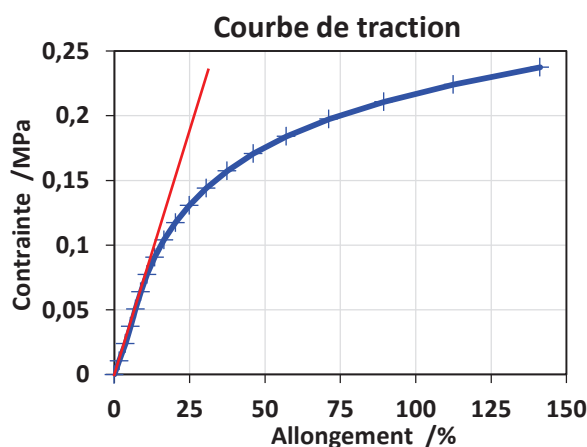


Figure 10 : Courbe de traction d'un copolymère SEG_xS à 40°C.

De cette courbe nous pouvons extraire le module d'Young (E_Y) en prenant simplement la pente de la tangente (en rouge) de la courbe dans sa partie linéaire, en général, pour de faibles allongements. Le module d'Young est le seul paramètre qu'il est possible d'extraire de toutes les courbes de traction. En effet, en utilisant une DMA (*Dynamic Mechanical Analysis*) pour faire ces tests de tractions, la course des mors est limitée. La rupture du matériau n'est pas systématiquement atteinte. Ainsi les valeurs de contrainte et d'allongement à la rupture ne sont disponibles que pour certains matériaux.

Nous avons dû nous résoudre à ne caractériser nos matériaux que par un simple test de traction, car la DMA dont nous disposions n'était pas capable de mesurer en dynamique une perte de module aussi importante que celle observée lors de la fusion du bloc POE. C'est pour cette raison que les mesures de modules n'ont pas été réalisées en dynamique sur une plage de température plus étendue.

III.4. Caractérisation électrochimique

III.4.a. Mesures des conductivités

Les mesures de conductivité ionique ont été menées par spectroscopie d'impédance (EIS : *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) grâce à l'utilisation d'un multi-potentiostat impédancemètre VMP3 de Bio-Logic®.

Pour pouvoir réaliser les mesures de conductivité il a fallu dans un premier temps réaliser la cellule électrochimique en boîte à gant. Ce montage est un simple sandwich, lithium/électrolyte/lithium avec un collecteur de cuivre apposé sur chaque feuille de lithium et un cache isolant de 8 μm d'épaisseur entre un lithium et l'électrolyte. Ce cache comporte un trou d'un diamètre connu, ce qui nous permet de connaître précisément la géométrie de la cellule.

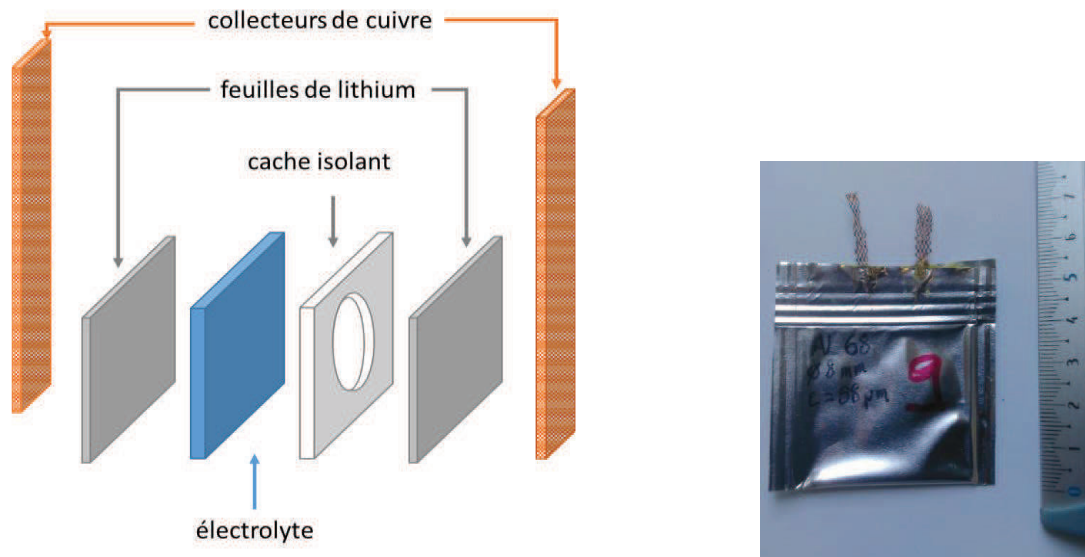


Figure 11 : Représentation schématique d'une cellule symétrique Li/EI/Li assemblée en boîte à gants (à gauche) et photographie d'une cellule scellée (à droite).

Une fois l'assemblage ci-dessus réalisé sous atmosphère inerte il est laminé à chaud (80°C) sous 3,5 bars de pression, de façon à optimiser les interfaces entre chaque composant de la cellule. Cela permet aussi d'ordonner la nanostructuration selon la direction du laminage (cf. Chapitre 3.II), et d'homogénéiser l'épaisseur de l'électrolyte. Ensuite la cellule est scellée à l'aide dans un *coffee bag*. Lorsque le *coffee bag* est scellé sur les collecteurs de cuivre, la cellule, étanche, peut être sortie de boîte à gant pour être placée dans une enceinte thermorégulée, dans le but de réaliser les mesures de conductivité à différentes températures. La rampe de température classique est une montée en température jusqu'à 80°C avec un pas de 10°C puis une descente jusqu'à 25°C , voire 10°C pour certains électrolytes, avec un pas de 5°C . Enfin, une remontée jusqu'à 80°C est effectuée pour vérifier la stabilité géométrique de l'électrolyte (confirmer l'absence de fluage des matériaux en température).

Enfin, à chaque palier de température un spectre d'impédance est réalisé via un signal d'excitation entre 30 mV à 60 mV sur un intervalle de fréquence variant de $3 \cdot 10^6$ Hz à 1 Hz. Ainsi il est possible d'observer plusieurs phénomènes sur un seul spectre, dans la mesure où leurs fréquences caractéristiques sont suffisamment distinctes.

L'allure d'un spectre d'impédance caractéristique est illustrée par la figure 12.

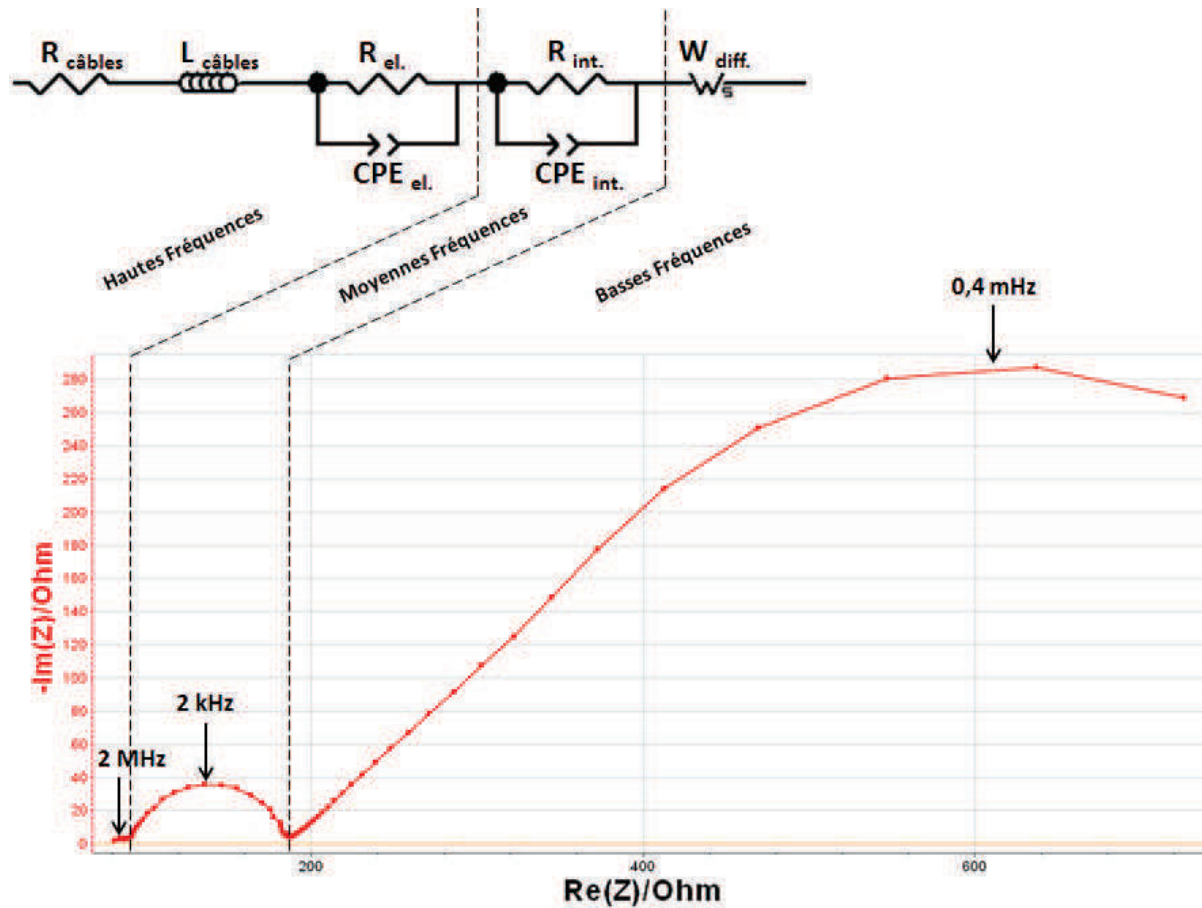


Figure 12 : Spectre d'impédance d'un électrolyte SEGxS à 60°C ainsi que son circuit électrique équivalent.

Ainsi à haute fréquence ($>10^5$ Hz), on observe les contributions électriques de l'électrolyte, à savoir sa pseudo capacité notée CPE_{el} et sa résistivité notée R_{el} qui donne accès à sa conductivité selon l'équation 4. Il faut aussi noter, que la contribution des connectiques (résistance et inductance), se trouve elle aussi à des fréquences caractéristiques très hautes, bien qu'elle soit généralement négligeable devant celle de nos électrolytes.

$$\sigma_{el} = \frac{l}{S} * \frac{1}{R_{el}} \quad (4)$$

A moyenne fréquence apparaissent les contributions interfaciales (R_{int} et CPE_{int}), en l'occurrence, dans le cas de cellules symétriques il s'agit uniquement de l'interface entre le lithium et l'électrolyte. Il est important de caractériser cette interface et de suivre son évolution afin de vérifier si une éventuelle dégradation de l'électrolyte a lieu au contact du lithium.

Enfin, à basses fréquences (<1 Hz) apparaissent les gradients de concentration entraînant une résistance de diffusion R_{d} . Ces mesures demandent beaucoup de temps, elles ne sont donc réalisées que sur certains électrolytes à certaines températures.

La mesure de l'impédance donne un spectre à l'aspect similaire à celui présenté en figure 10, en coordonnées Nyquist. Ce spectre est ensuite « *fitte* » à l'aide du logiciel Zview[®] pour en extraire les grandeurs caractéristiques.

III.4.b. Mesure des nombres de transport cationique

Le nombre de transport cationique (t^+) est une valeur importante, elle donne la proportion de conductivité assurée par les ions lithium, seules espèces électrochimiquement active dans une batterie LMP. Il existe plusieurs techniques pour mesurer ce t^+ , trois d'entre elles ont été utilisées dans ces travaux.

i. Par EIS à basses fréquences

Comme nous l'avons abordé dans la partie précédente, les mesures de spectroscopie d'impédance, si elles sont réalisées à des fréquences suffisamment basses, permettent de mesurer une résistance de diffusion. En effet, à basses fréquences les ions lithiums sont transportés d'une électrode à l'autre. Ainsi, les gradients de concentration peuvent se former entraînant une résistance de diffusion. C'est cette résistance de diffusion qui, mesurée par EIS, permet de mesurer le t^+ grâce à l'équation 5^[19,20].

$$t^+ = \frac{R_{el}}{R_{el} + R_d} \quad (5)$$

ii. Par suivi de polarisation potentiostatique^[21]

Cette méthode n'est utilisée dans ces travaux que dans certains cas pour vérifier les valeurs de t^+ obtenues par la méthode précédente. Basée sur la loi d'Ohm, cette méthode consiste à appliquer une tension constante entre deux électrodes (de lithium dans notre cas) et de suivre l'intensité au court du temps jusqu'à sa stabilisation. Comme la tension est constante, la variation de l'intensité ne peut être due qu'à un changement de résistance de la cellule. Pour s'affranchir de la variation de résistance des interfaces, une mesure d'impédance est réalisée avant et après la mesure. Ainsi, il est possible d'obtenir la valeur du t^+ grâce à l'équation 6^[22].

$$t^+ = \frac{I_f R_f (\Delta V - I_i R_{int}^i)}{I_i R_i (\Delta V - I_f R_{int}^f)} \quad (6)$$

Avec I_i et I_f les courants initial et final, R_i et R_f les résistances de cellule initiale et finale, ΔV la tension appliquée et R_{int}^i et R_{int}^f les résistances d'interfaces initiale et finale.

iii. Par RMN à gradient de champ pulsé

La RMN à gradient de champs pulsés, aussi appelée RMN PFG, permet, en imposant un gradient de champ magnétique, de « coder » des espèces, ici lithium ou fluor. Ensuite, il est possible de voir sur quelle distance ces espèces ont diffusées en un temps donné. L'avantage de cette technique est de mesurer directement la diffusion d'un noyau donné, contrairement aux autres techniques qui mesurent un gradient de concentration d'espèces ioniques.

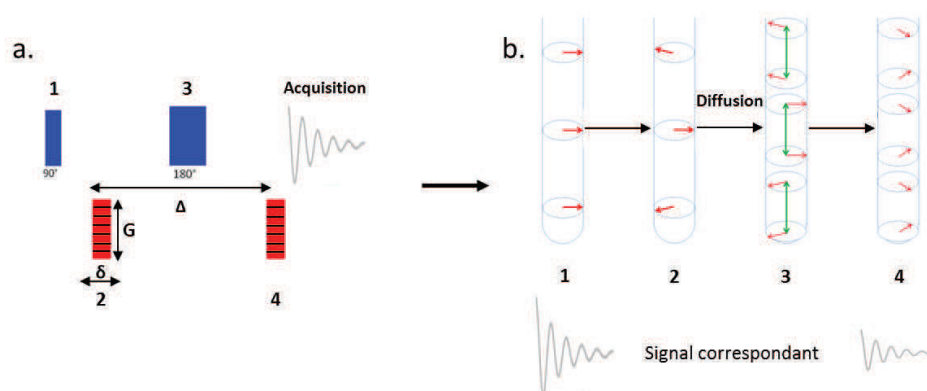


Figure 13 : Représentation schématique de a. le programme de pulsation en bleu et de gradient en rouge et b. l'orientation des spins des noyaux durant chacune des étapes inspiré par [23].

La figure 13.a. représente la séquence d'impulsion et de gradient subies par l'échantillon et la figure 13.b. montre l'impact de chaque étape (notées 1,2,3,4) sur les spins des noyaux. Lors de l'étape 1 l'échantillon subi une impulsion à 90°, ce qui oriente tous les spins dans le même sens. Lors de l'étape 2, les noyaux sont « codés » par un gradient de durée δ , et de puissance G variables. L'étape 3 correspond à la période de diffusion, cette période Δ est elle aussi variable. Enfin dans l'étape 4, les spins sont « décodés » et le signal après diffusion est récupéré.

Une fois les délais δ et Δ et la puissance du gradient G trouvés, l'acquisition consiste en une répétition des quatre étapes par pas de G déterminé. En général, l'acquisition est faite en 16 scans en augmentant donc le gradient de 0 à G avec un pas de $G/16$. Cela donne 16 spectres avec des intensités décroissantes, cette décroissance est « *fittée* » et l'on en déduit la valeur du coefficient de diffusion de l'espèce étudiée.

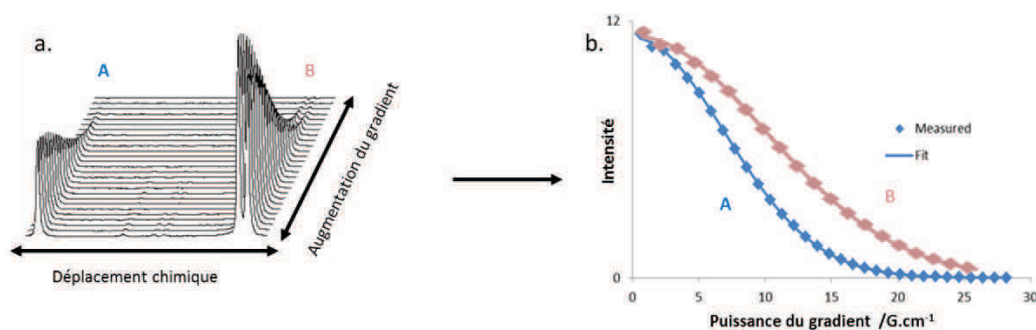


Figure 14 : : Exemple d'un traitement d'une expérience de diffusion avec en a. la représentation en 2D des spectres en fonction du déplacement chimique et du gradient et en b. le "fit" de l'intensité en fonction du gradient inspiré par^[23].

La figure 14 est un exemple de la façon dont sont traitées les expériences de diffusion, avec dans ce cas précis deux espèces en présence qui ne diffusent pas à la même vitesse. Dans notre cas une espèce lithiée diffuse et une espèce fluorée diffuse.

Une fois les coefficients de diffusion du fluor et du lithium extraits, le T^+ est calculé simplement à l'aide de l'équation (7) :

$$T^+ = \frac{D^+}{D^+ + D^-} \quad (7)$$

III.4.c. Evaluation de la stabilité électrochimique

La stabilité électrochimique, est une caractéristique essentielle d'un électrolyte. Il ne faut en aucun cas que la plage de potentiel de la batterie soit plus large que la fenêtre de stabilité de l'électrolyte, sinon en réduction ou en oxydation, l'électrolyte sera partiellement consommé, et la batterie aura une durée de vie très limitée. Dans le cas des électrolytes basés sur du POE, la limite de stabilité vient des groupements éther qui s'oxydent^[24] dès 3,8 V par rapport au couple Li^+/Li . Dans notre cas, il faudra donc vérifier que les groupements ajoutés pour casser la cristallinité ne s'oxydent ou ne se réduisent pas dans la fenêtre de stabilité du POE.

Pour vérifier cela la technique généralement utilisée est la voltamétrie cyclique. Le principe est assez simple : dans un montage similaire à celui utilisé pour les mesures de conductivités, une des feuilles de lithium est remplacée par un métal qui s'oxyde à plus haut potentiel comme le fer (acier inoxydable) ou idéalement du platine. Ensuite grâce à un potentiostat, un potentiel est imposé entre les deux électrodes, ce potentiel varie à une vitesse donnée, et le courant est mesuré. Lorsque le courant est nul rien ne se passe aux électrodes (pas d'oxydation, ni de réduction), lorsqu'il est négatif une espèce est réduite et lorsque il est positif une espèce est oxydée. La fenêtre de stabilité est donc définie par la plage de potentiel où le courant est nul. La vitesse de balayage est un paramètre important, dans la mesure où l'on étudie un électrolyte qui va subir des

potentiels pendant plusieurs heures, il faut que la vitesse de balayage soit la plus lente possible. De cette manière la moindre trace d'oxydation (ou de réduction) sera exaltée. La vitesse standard des voltamétries cycliques présentées dans ces travaux est de 1 mV.s^{-1} et plusieurs cycles sont effectués de sorte à consommer les impuretés qui pourraient réagir lors des premiers cycles. De plus, la température jouant un rôle important dans les cinétiques de dégradation, elle est fixée 20°C au-dessus de la température d'application visée. Un voltamogramme caractéristique est présenté en figure 15.

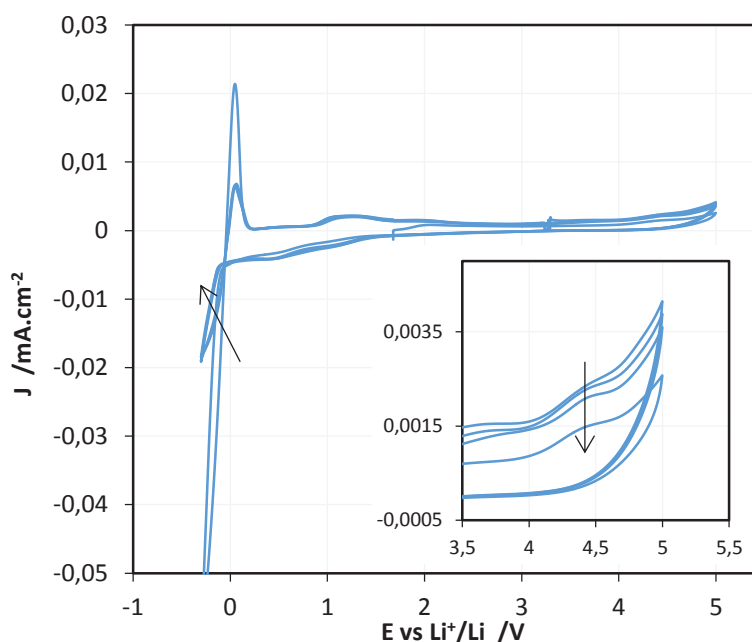


Figure 15 : Voltamogramme du copolymère $\text{SEG}_{1,5}\text{S}_{71}$ entre $-0,3 \text{ V}$ et 5 V par rapport au couple Li^+/Li , obtenu à 60°C à 1 mV.s^{-1} .

La figure 15 illustre un voltamogramme réalisé à 60°C entre $-0,3 \text{ V}$ et 5 V par rapport au couple Li^+/Li à 1 mV.s^{-1} sur le copolymère $\text{SEG}_{1,5}\text{S}_{71}$. Il est caractéristique des électrolytes étudiés dans ces travaux. En effet, il présente deux pics à 0 V par rapport au couple Li^+/Li , un négatif qui représente la réduction des Li^+ à la surface de l'inox, et l'autre positif qui représente l'oxydation de ce lithium métallique fraîchement déposé. Entre $0,5 \text{ V}$ et $1,5 \text{ V}$ (*vs.* Li^+/Li) quelques pics positifs et négatifs apparaissent, ils sont stables dans le temps et réversibles. Ils sont attribués aux oxydes de surface de l'inox (chrome, nickel) qui ne sont pas stables à bas potentiels. Enfin, à $3,8 \text{ V}$ par rapport à Li^+/Li débute l'oxydation de l'électrolyte et plus particulièrement des groupements éthers du POE^[24]. De manière générale, nous nous intéresserons à cette limite haute de stabilité des électrolytes. Ainsi l'étude de stabilité se fera, en général, entre 2 V et 5 V (*vs.* Li^+/Li), ce qui permet de couvrir les potentiels d'une batterie LiFePO_4 en fonctionnement. De plus, cela permet d'utiliser l'inox comme électrode de travail sans être gêné par l'oxydoréduction des oxydes de surface.

III.5. Tests en batterie LMP

L'objectif final de ces matériaux est d'être utilisé comme électrolytes dans une batterie complète Lithium Métal Polymère.

Pour cela l'électrolyte est laminé entre une électrode négative de lithium et une électrode positive, la nature de cette dernière sera déterminée dans le prochain paragraphe. La procédure est similaire à celle suivie pour la réalisation de cellule de conductivité, assemblage en boîte à gants et scellage sous atmosphère inerte.

Une fois la batterie assemblée, elle est mise à la température souhaitée puis des cycles de charges/décharges sont effectués à différents régimes. Un régime de charge est noté C/n (D/n pour la décharge) n étant le temps en heure nécessaire à la charge de la totalité de la capacité nominale de l'accumulateur.

III.5.a. L'électrode positive

L'électrode positive est constituée de plusieurs éléments remplissant chacun un objectif précis. Tout d'abord, il faut un composé électrochimiquement actif qui aura le rôle de réservoir d'énergie chimique. Ensuite il faut relier ce matériau actif au circuit électrique extérieur à l'aide d'un conducteur électronique, le carbone est couramment utilisé. Il faut aussi permettre aux ions lithium d'être en contact avec le matériau actif, ceci est rendu possible grâce à l'ajout d'électrolyte dans la cathode qui permet, en plus, la cohésion des éléments. Les réactions se produisant à l'interface de ces trois composés, la taille des particules du matériau actif, l'homogénéité et la porosité du composite sont des paramètres essentiels à contrôler.

i. Choix du matériau actif

Le matériau actif va fixer la borne positive de la batterie, il faut donc choisir un matériau actif avec le plus haut potentiel possible. En effet, plus la différence de potentiel entre l'électrode positive et l'électrode négative est importante plus le système aura d'énergie. Néanmoins, cette différence de potentiels est limitée par la fenêtre de stabilité électrochimique des autres éléments, notamment celle de l'électrolyte.

Heureusement le choix de matériaux actifs est très large^[25], ils peuvent être classés selon deux grandes catégories^[26]. D'un côté les matériaux lamellaires, constitués d'oxydes de métaux tels que le nickel, le manganèse ou le cobalt dans lesquels les ions Li^+ sont capables de s'intercaler. Cette catégorie de matériaux actifs a notamment vu émerger le LiCoO_2 ^[27] qui sera utilisé dans les systèmes Li-ion commercialisés par Sony^{®[28]}. La seconde catégorie est constituée de matériaux à structure polyanionique de formules XO_4^{n-} ou X peut correspondre à des éléments plus

abordables comme le silicium, le soufre ou le phosphore. On peut noter dans cette catégorie le LiFePO_4 ^[29] (noté LFP) qui permet, grâce à une optimisation de sa conductivité électronique par un « coating » de carbone sur sa surface^[30], de délivrer 170 mAh.g^{-1} à $3,4 \text{ V vs. Li/Li}^+$ ^[31]. Son faible coût et sa faible nocivité couplés à une bonne stabilité^[25] ont permis à ces matériaux d'être désormais présents dans les systèmes commerciaux LMP de BlueSolutions[®] par exemple. BlueSolutions[®] étant partenaire de ce projet, nous avons réalisé la plupart de nos tests en batterie en utilisant du LFP comme matériau actif.

ii. Réalisation de l'électrode positive composite

Comme nous l'avons évoqué, l'électrode n'est pas uniquement constituée du matériau actif. Pour réaliser une électrode complète il faut donc ajouter un liant conducteur ionique et un conducteur électronique.

Dans notre cas le liant utilisé sera choisi en fonction de l'électrolyte, de sorte à avoir des propriétés de transport semblables entre la positive et l'électrolyte. La conductivité ionique de ce liant est une donnée importante, si elle n'est pas bonne la polarisation au sein de l'électrode sera trop importante.

Pour assurer un bon contact électronique entre les grains de LFP (préenduits de carbone) et le collecteur de courant, on ajoute du carbone du grade C65. Il est possible d'ajouter des fibres de carbone (VGCF) assurant une meilleure percolation électronique.

Pour finir la cathode est enduite sur un collecteur de courant électrochimiquement stable dans la gamme de potentiel visée. De façon générale l'acier inoxydable est préféré à l'aluminium qui se corrode en présence de l'anion TFSI⁻^[32].

En pratique, le LFP et le carbone sont pesés et broyés ensemble à l'aide d'un mortier et d'un pilon, puis ils sont ajoutés à la solution de liant à 20% dans le DMF. Cette solution est agitée magnétiquement pendant 2 heures, ensuite du DMF peut être ajouté pour obtenir une viscosité optimale. Lorsque la solution à la bonne viscosité, elle est coulée sur une feuille d'acier inoxydable (achetée chez Goodfellow[®]), puis enduite à l'aide d'un doctor blade. L'épaisseur est optimisée en fonction de la viscosité de l'encre mais aussi de la capacité attendue. Une fois l'encre enduite de manière homogène elle est mise à sécher lentement dans une étuve à 30°C , dans le but de limiter la porosité. Enfin, lorsque l'électrode composite est sèche, elle est stockée sous atmosphère inerte. Avant toute utilisation elle sera pesée pour déterminer la capacité théorique et laminée à chaud sous 3,5 bars pour éliminer un maximum de porosité résiduelle.

Références bibliographiques des annexes

- [1] A. Ferrand, Synthèse et caractérisations de copolymères à blocs anioniques utilisés en tant qu'électrolyte solide pour les batteries au lithium métallique, **2017**.
- [2] B. Pelletier, Caractérisation approfondie de copolymères triblocs PS-b-POE-b-PS utilisés en tant qu'Electrolytes Polymères Solides pour les batteries Lithium-Métal-Polymère., **2015**.
- [3] D. Glé, Synthèse de copolymères à architectures complexes à base de POE utilisé en tant qu'électrolytes polymères solides pour une application dans les batteries Lithium-Métal-Polymère, **2012**.
- [4] S. Lascaud, M. Perrier, A. Vallke, S. Besner, J. Prud 'homme, M. Armand, Phase Diagrams and Conductivity Behavior of Poly(ethylene oxide)-Molten Salt Rubbery Electrolytes, *Macromolecules*. 27 (1994) 7469–7477.
- [5] A. Panday, S. Mullin, E.D. Gomez, N. Wanakule, V.L. Chen, A. Hexemer, J. Pople, N.P. Balsara, Effect of molecular weight and salt concentration on conductivity of block copolymer electrolytes, *Macromolecules*. 42 (2009) 4632–4637.
- [6] T.H. Epps, R.K. O'Reilly, Block copolymers: controlling nanostructure to generate functional materials – synthesis, characterization, and engineering, *Chem. Sci.* 7 (2016) 1674–1689.
- [7] J.E. Mark, Polymer Data Handbook, *OXFORD Univ. Press Oxford*. (1999) 542–552.
- [8] B.-K. Cho, Nanostructured organic electrolytes, *RSC Adv.* 4 (2014) 395–405.
- [9] A.A. Rojas, S. Inceoglu, N.G. Mackay, J.L. Thelen, D. Devaux, G.M. Stone, N.P. Balsara, Effect of Lithium-Ion Concentration on Morphology and Ion Transport in Single-Ion-Conducting Block Copolymer Electrolytes, *Macromolecules*. 48 (2015) 6589–6595.
- [10] M. Impéror-Clerc, P. Davidson, An X-ray scattering study of flow-aligned samples of a lyotropic liquid-crystalline hexagonal phase, *Eur. Phys. J. B.* 9 (1999) 93–104.
- [11] M. Luo, T.H. Epps, Directed Block Copolymer Thin Film Self-Assembly: Emerging Trends in Nanopattern Fabrication, *Macromolecules*. 46 (2013) 7567–7579.
- [12] S. Pujari, M.A. Keaton, P.M. Chaikin, R.A. Register, Alignment of perpendicular lamellae in block copolymer thin films by shearing, *Soft Matter*. 8 (2012) 5358–5363.
- [13] B. Chu, B.S. Hsiao, Small-Angle X-ray Scattering of Polymers, *Chem. Rev.* 101 (2001) 1727–1762.
- [14] M. Marzantowicz, F. Krok, J.R. Dygaa, Z. Florjańczyk, E. Zygadlo-Monikowska, The influence of phase segregation on properties of semicrystalline PEO:LiTFSI electrolytes, *Solid State Ionics*. 179 (2008) 1670–1678.
- [15] A. Vallée, S. Besner, J. Prud 'homme, Comparative study of poly(ethylene oxide) electrolytes made with LiN(CF₃SO₂)₂, LiCF₃SO₃ and LiClO₄: thermal properties and conductivity behaviour, *Electrochim. Acta*. 37 (1992) 1579–1583.
- [16] C.E. (Charles E.. Wilkes, J.W. (James W.. Summers, C.A. (Charles A. Daniels, M.T. Berard, PVC handbook, Hanser, **2005**.
- [17] S. Cheng, D.M. Smith, C.Y. Li, -How Does Nanoscale Crystalline Structure Affect Ion Transport in Solid Polymer Electrolytes?, *Macromolecules*. 47 (2014) 3978–3986.
- [18] C. Monroe, J. Newman, The Impact of Elastic Deformation on Deposition Kinetics at Lithium/Polymer Interfaces, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A396.
- [19] P.R. Sorensen, T. Jacobsen, Conductivity, charge transfert and transport number-AN AC-investigation of the polymer electrolyte LiSCN-poly(ethyleneoxide), *Electrochim. Acta*. 27 (1982) 1671.
- [20] J.R. Macdonald, Impedance/Admittance response of a binary electrolyte, *Electrochim. Acta*. 37 (1992) 1007–1014.
- [21] P.G. Bruce, M.T. Hardgrave, C.A. Vincent, The determination of transference numbers in solid polymer electrolytes using the Hittorf method, *Solid State Ionics*. 53–56 (1992) 1087–1094.
- [22] S. Feng, D. Shi, F. Liu, L. Zheng, J. Nie, Wengfang Fenga, X. Huang, M. Armand, Z. Zhou, Single lithium-ion conducting polymer electrolytes based on poly[(4-styrenesulfonyl)(trifluoromethanesulfonyl)imide] anions, *Electrochim. Acta*. 93 (2013) 254–263.
- [23] Diffusion NMR, (n.d.). <http://chem.ch.huji.ac.il/nmr/techniques/other/diff/diff.html>.
- [24] L.J.A. Siqueira, M.C.C. Ribeiro, Molecular dynamics simulation of the polymer electrolyte poly(ethylene oxide)/LiClO₄. I. Structural properties, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 194911.
- [25] J.M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*. 414 (2001) 359–367.
- [26] M.S. Whittingham, Lithium Batteries and Cathode Materials, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4271–4301.
- [27] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, Li_xCoO₂ A New Cathode Materials For batteries of High Energy Density, *Mat. Res. Bull.* 15 (1980) 783–789.
- [28] Y. Nishi, Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future, *J. Power Sources*. 100 (2001) 101–106.
- [29] A.K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries A., *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2–8.
- [30] N. Ravet, Y. Chouinard, J.F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier, M. Armand, Electroactivity of natural and synthetic triphylite, *J. Power Sources*. 97–98 (2001) 503–507.
- [31] S. Franger, C. Bourbon, F. Le Cras, Optimized Lithium Iron Phosphate for High-Rate Electrochemical Applications, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1024.

- [32] L.J. Krause, W. Lamanna, J. Summerfield, M. Engle, G. Korba, R. Loch, R. Atanasoski, Corrosion of aluminum at high voltages in non-aqueous electrolytes containing perfluoroalkylsulfonyl imides; new lithium salts for lithium-ion cells, *J. Power Sources*. 68 (1997) 320–325.

Résumé

Ces travaux ont pour objet la synthèse et la caractérisation de nouveaux électrolytes polymères pour batterie Lithium Métal Polymère (LMP). L'objectif principal de ces électrolytes est de combiner une conductivité ionique élevée jusqu'à basse température et une résistance efficace contre les dendrites de lithium. Pour y parvenir, trois catégories de copolymères à blocs ont été élaborés, ils permettent d'obtenir une synergie de propriétés a priori antagonistes au sein d'un même matériau. Premièrement, la rigidité du polystyrène (PS) a été combinée à la conductivité du polyoxyéthylène (POE) dopé avec un sel de lithium (LiTFSI). Le POE a été préalablement modifié pour en abaisser la température de fusion (T_f) initialement située à 60°C, permettant d'atteindre de hautes conductivités (7.10^{-5} S.cm⁻¹) à 40°C, associées à un module d'Young de 0,3 MPa. Cependant, les bonnes conductivités de ces matériaux ne sont assurées que par une petite fraction de Li⁺ ($t^+=0,15$). Cela crée des gradients de concentration qui limitent les performances des batteries. Pour pallier cela, l'anion TFSI a été greffé sur le bloc PS (PSTFSI), augmentant le t^+ à 1. Le bloc PSTFSI combiné à du POE modifié a permis d'obtenir des conductivités remarquables à 40°C (10^{-6} S.cm⁻¹). Dans un second temps, l'ajout d'une chaîne perfluorée entre le PS et l'anion a permis un gain supplémentaire de conductivité par rapport au PSTFSI (2.10^{-5} S.cm⁻¹ @ 60°C), uniquement assurée par les Li⁺. Dans chacune des trois catégories d'électrolytes plusieurs compositions ont été synthétisées, nous permettant de suivre l'impact de cette composition sur les morphologies, les propriétés thermodynamique et mécanique ainsi que sur les propriétés de transport. Finalement, des batteries LMP de laboratoire ont été assemblées avec les meilleurs électrolytes.

Mots clés : Batterie lithium métal, électrolyte polymère, copolymère à bloc, nanostructuration, single-ion, conductivité ionique, propriété mécanique, POE, LiTFSI, PSTFSI.

.....

Abstract

This work deals with synthesis and characterization of new polymer electrolytes for Lithium Metal Polymer (LMP) batteries. The main challenge of polymer electrolytes is to combine both high ionic conductivity at low temperature and good mechanical properties. To overcome these issues, block copolymers have been designed. Remarkable properties are reached thanks to the self-assembly of these triblock copolymers. Mechanical properties are given by stiff polystyrene (PS) domains whereas ionic mobility operates in an ionophilic phase, polyoxyethylene (POE) with a lithium salt (LiTFSI). By introducing chemical defects in the POE backbone, melting temperature of the copolymer has been considerably lowered leading to conductivities of about 7.10^{-5} S.cm⁻¹ and a Young's modulus of 0.3 MPa at 40°C. If interesting properties are obtained thanks to this strategy, the small fraction of conductivity insured by lithium ions ($t^+=0.15$) remains an issue. The low t^+ leads to large concentration gradients limiting the performances of the system. In a second approach, TFSI anions have been covalently tethered on the PS backbone, raising the t^+ to 1. An important increase of Li⁺ conductivity was obtained by adding a perfluorinated spacer between PS and TFSI moieties, with an ionophilic phase based on PEO (2.10^{-5} S.cm⁻¹ @ 60°C). The chemical modification of the PEO block leads to Li⁺ conductivities of 10^{-6} S.cm⁻¹ at 40°C. The composition of these different copolymers have been varied and their structural, thermal, mechanical and transport properties have been studied. Finally best electrolytes of each category have been assessed in a full cell configuration.

Keywords: lithium metal batteries, polymer electrolyte, block copolymer, nanostructuration, single-ion, ionic conductivity, mechanical properties, PEO, LiTFSI, PSTFSI.

Résumé

Ces travaux ont pour objet la synthèse et la caractérisation de nouveaux électrolytes polymères pour batterie Lithium Métal Polymère (LMP). L'objectif principal de ces électrolytes est de combiner une conductivité ionique élevée jusqu'à basse température et une résistance efficace contre les dendrites de lithium. Pour y parvenir, trois catégories de copolymères à blocs ont été élaborés, ils permettent d'obtenir une synergie de propriétés a priori antagonistes au sein d'un même matériau. Premièrement, la rigidité du polystyrène (PS) a été combinée à la conductivité du polyoxyéthylène (POE) dopé avec un sel de lithium (LiTFSI). Le POE a été préalablement modifié pour en abaisser la température de fusion (T_f) initialement située à 60°C, permettant d'atteindre de hautes conductivités (7.10^{-5} S.cm⁻¹) à 40°C, associées à un module d'Young de 0,3 MPa. Cependant, les bonnes conductivités de ces matériaux ne sont assurées que par une petite fraction de Li⁺ ($t^+=0,15$). Cela crée des gradients de concentration qui limitent les performances des batteries. Pour pallier cela, l'anion TFSI a été greffé sur le bloc PS (PSTFSI), augmentant le t^+ à 1. Le bloc PSTFSI combiné à du POE modifié a permis d'obtenir des conductivités remarquables à 40°C (10^{-6} S.cm⁻¹). Dans un second temps, l'ajout d'une chaîne perfluorée entre le PS et l'anion a permis un gain supplémentaire de conductivité par rapport au PSTFSI (2.10^{-5} S.cm⁻¹ @ 60°C), uniquement assurée par les Li⁺. Dans chacune des trois catégories d'électrolytes plusieurs compositions ont été synthétisées, nous permettant de suivre l'impact de cette composition sur les morphologies, les propriétés thermodynamique et mécanique ainsi que sur les propriétés de transport. Finalement, des batteries LMP de laboratoire ont été assemblées avec les meilleurs électrolytes.

Mots clés : Batterie lithium métal, électrolyte polymère, copolymère à bloc, nanostructuration, single-ion, conductivité ionique, propriété mécanique, POE, LiTFSI, PSTFSI.

.....

Abstract

This work deals with synthesis and characterization of new polymer electrolytes for Lithium Metal Polymer (LMP) batteries. The main challenge of polymer electrolytes is to combine both high ionic conductivity at low temperature and good mechanical properties. To overcome these issues, block copolymers have been designed. Remarkable properties are reached thanks to the self-assembly of these triblock copolymers. Mechanical properties are given by stiff polystyrene (PS) domains whereas ionic mobility operates in an ionophilic phase, polyoxyethylene (POE) with a lithium salt (LiTFSI). By introducing chemical defects in the POE backbone, melting temperature of the copolymer has been considerably lowered leading to conductivities of about 7.10^{-5} S.cm⁻¹ and a Young's modulus of 0.3 MPa at 40°C. If interesting properties are obtained thanks to this strategy, the small fraction of conductivity insured by lithium ions ($t^+=0.15$) remains an issue. The low t^+ leads to large concentration gradients limiting the performances of the system. In a second approach, TFSI anions have been covalently tethered on the PS backbone, raising the t^+ to 1. An important increase of Li⁺ conductivity was obtained by adding a perfluorinated spacer between PS and TFSI moieties, with an ionophilic phase based on PEO (2.10^{-5} S.cm⁻¹ @ 60°C). The chemical modification of the PEO block leads to Li⁺ conductivities of 10^{-6} S.cm⁻¹ at 40°C. The composition of these different copolymers have been varied and their structural, thermal, mechanical and transport properties have been studied. Finally best electrolytes of each category have been assessed in a full cell configuration.

Keywords: lithium metal batteries, polymer electrolyte, block copolymer, nanostructuration, single-ion, ionic conductivity, mechanical properties, PEO, LiTFSI, PSTFSI.