



HAL
open science

Copolymères en peigne à greffons éthers et carbonates : du design macromoléculaire à leur utilisation comme électrolyte de batterie au lithium

Thomas Clément

► To cite this version:

Thomas Clément. Copolymères en peigne à greffons éthers et carbonates : du design macromoléculaire à leur utilisation comme électrolyte de batterie au lithium. Polymères. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2021. Français. NNT : 2021GRALV014 . tel-03267786

HAL Id: tel-03267786

<https://theses.hal.science/tel-03267786>

Submitted on 22 Jun 2021

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Sciences des polymères**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Thomas CLEMENT

Thèse dirigée par **Patrice RANNOU**, Directeur de Recherche au **CNRS, UMR5819-SyMMES (CNRS/CEA/UGA)**,
et encadrée par **Lionel PICARD**, ingénieur-chercheur au **CEA, CEA/DRT/Liten/DEHT/STB/LM**

préparée au sein de l'**UMR5819-SyMMES (CNRS/CEA/UGA)**,
Laboratoire des systèmes moléculaire et nanomatériaux pour l'énergie et la santé (SyMMES)

et du commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA) de Grenoble, laboratoire d'innovation pour les technologies des énergies nouvelles et des nanomatériaux (Liten)
dans l'**École Doctorale Chimie et Sciences du Vivant**

Copolymères en peigne à greffons éthers et carbonates : du design macromoléculaire à leur utilisation comme électrolytes de batterie au lithium

Thèse soutenue publiquement le **26 mars 2021**

devant le jury composé de :

M. Didier GIGMES

Directeur de recherche au CNRS, Institut de Chimie Radicalaire (ICR),
rapporteur

Mme Cristina IOJOIU

Directrice de recherche au CNRS, Laboratoire d'Electrochimie et de
Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI),
présidente/examinatrice

Mme Margaud LECUYER

Responsable innovation, Blue solutions, examinatrice

M. David MECERREYES

Professeur à University of the basque country, The institute for polymer
materials of the university of the basque country and the basque center for
macromolecular design and engineering (PolyMAT), rapporteur

M. Philippe POIZOT

Professeur à L'université de Nantes, Institut des Matériaux Jean Rouxel-Nantes
(IMN), examinateur



Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mes encadrants Dr. L. PICARD et Dr. P. RANNOU pour leur soutien, leurs conseils et toutes les discussions scientifiques qui ont pu faire progresser ce projet de recherche durant ces trois années.

Pour avoir accepté de suivre mon travail durant trois années et pour la qualité des discussions scientifiques pendant mes comités de suivi individuel, j'aimerais remercier les Dr. C. IOJOIU et Dr. P. MAILLEY.

Je remercie par avance les membres du jury d'avoir accepté de juger mon travail, Dr. D. GIGMES et Pr. D. MECERREYES en tant que rapporteurs et Dr. C. IOJOIU, Dr. M. LECUYER et Pr. P. POIZOT en tant qu'examineurs.

Je tiens à remercier tous les collègues de l'UMR5819-SyMMES (CNRS/CEA/UGA) des laboratoires du CEA-Liten, ainsi que les personnes extérieures qui ont pu participer de prêt ou de loin à ma thèse, me permettant de progresser. Je remercie notamment le groupe de doctorants avec qui j'ai passé ces trois années et qui sont devenus des amis. J'aimerais particulièrement remercier P-A. BAYLE pour son aide et les discussions concernant la RMN ainsi que L. FORT qui a été d'une précieuse pour l'interprétation des spectres MALDI-TOF. Je remercie aussi les assistantes Kim, Sarah et Rachel qui ont été un soutien considérable.

Un remerciement tout particulier à A. LASSAGNE pour les discussions enrichissantes professionnellement que nous avons pu avoir sur tous les aspects de ma thèse, et pour sa compagnie tant au laboratoire qu'à l'extérieur.

Mon séjour à UPenn n'aurait pas été possible sans l'accueil du Pr. K. WINEY dans son laboratoire, je tiens donc spécialement à la remercier ainsi que le personnel et les étudiants du LRSM qui m'ont accueilli et avec qui j'ai pu interagir. Je pense notamment au Pr. P. HEINEY qui m'a formé sur le DEXS et B. PAREN qui m'a accueilli et accompagné pendant ces 10 semaines.

Pour finir, je remercie mes amis ainsi et ma famille qui ont été un soutien psychologique indispensable tout au long de cette thèse. Ils se reconnaîtront s'ils arrivent jusqu'ici.

Table des matières

<u>Introduction générale</u>	1
<u>Références de l'introduction générale :</u>	9
<u>Chapitre I</u>	
<u>Etude bibliographique : Développement et progrès des électrolytes polymères pour applications batteries</u>	11
<u>Introduction</u>	12
1. <u>La référence PEO (PolyEthylene Oxyde)</u>	16
1.1. <u>La genèse des électrolytes polymères basés sur le PEO</u>	16
1.2. <u>Propriétés des électrolytes polymères basés sur le PEO</u>	17
1.2.1. Propriétés électrochimiques des électrolytes basés sur le PEO.....	17
1.2.2. Comportement des électrolytes PEO/sels de lithium en cyclage.....	21
1.2.2.1. Cyclage galvanostatique en cellule symétrique $\text{Li}^0\text{-Li}^0$	21
1.2.2.2. Cyclage en cellule complète.....	23
1.2.3. Mécanisme de transport dans les électrolytes basés sur le PEO.....	26
1.3. <u>La seule approche 'tout-solide' existante à l'échelle industrielle</u>	28
2. <u>D'autres familles de polymères étudiées</u>	30
2.1. <u>Polycarbonates</u>	30
2.1.1. Poly (Vinylene Carbonate).....	30
2.1.2. Poly (TriMéthylène Carbonate).....	31
2.1.3. Poly(Ethylène Carbonate).....	33
2.1.4. Dérivés du PTMC et du PEC.....	34
2.2. <u>Polyesters</u>	37
2.3. <u>Polycétones</u>	38
2.4. <u>Polyalcools</u>	39
2.5. <u>Polymères azotés</u>	40

2.5.1.	Polyimines	40
2.5.2.	Polynitriles	41
3.	<u>Electrolytes copolymères</u>	44
3.1.	<u>Copolymères statistiques</u>	44
3.2.	<u>Copolymères à blocs</u>	46
3.3.	<u>Copolymères à architecture en peigne</u>	49
4.	<u>Polymères ioniques</u>	55
4.1.	<u>Poly(liquide ionique)s</u>	55
4.2.	<u>Electrolytes polymères à conduction unipolaire : SIPES</u>	57
	<u>Conclusion</u>	62
	Références du chapitre I :	67
 Chapitre II		
	<u>Synthèses et caractérisations (physico)chimiques, structurales et thermiques d'oligo et poly(triméthylène carbonate)</u>	77
	 <u>Introduction</u>	78
1.	<u>Synthèse des blocs conducteurs ioniques PTMCs</u>	79
1.1.	<u>ROP du TMC : état de l'art</u>	79
1.2.	<u>Synthèse des PTMCs</u>	81
1.2.1.	ROP organocatalysée du TMC amorcée avec le 3-phenylpropan-1-ol.....	81
1.2.2.	ROP organocatalysée du TMC amorcée avec des phénols	88
1.2.3.	Déclinaison de la ROP organocatalysée à d'autres amorceurs.....	91
2.	<u>Caractérisations des PTMCs et leurs électrolytes</u>	95
2.1.	<u>Analyse infrarouge des électrolytes</u>	95
2.2.	<u>Analyses thermogravimétriques</u>	96
2.2.1.	Thermostabilité des PTMCs.....	96

2.2.2.	Thermostabilité des électrolytes.....	97
2.3.	<u>Calorimétrie différentielle à balayage</u>	99
2.3.1.	Calorimétrie différentielle à balayage des PTMCs	99
2.3.2.	Calorimétrie différentielle à balayage des électrolytes	100
2.3.2.1.	Calorimétrie différentielle à balayage des électrolytes PTMCs/LiTFSI	100
2.3.2.2.	Calorimétrie différentielle à balayage des électrolytes PTMCs/sels de lithium..	101
2.4.	<u>Diffusion des rayons X aux petits et grands angles (SAXS/WAXS)</u>	102
2.4.1.	Analyses SAXS/WAXS des PTMCs.....	102
2.4.2.	Analyses SAXS/WAXS des électrolytes PTMCs/LiTFSI	104
2.5.	<u>Analyses rhéologiques</u>	105
	<u>Conclusion</u>	107
	<u>Références du chapitre II :</u>	108

Chapitre III :

Synthèse et caractérisations (physico)chimiques, thermiques et structurales de copolymères à architecture macromoléculaire en peigne basés sur un squelette PPFS et des chaînes latérales conductrices ioniques PTMC et PEO.....

	<u>Introduction</u>	112
1.	<u>Synthèse du squelette Poly(2,3,4,5,6-pentafluorostyrène)</u>	113
1.1.	<u>Polymérisation du PFS : état de l'art</u>	113
1.2.	<u>Polymérisation du PFS par catalyse Ziegler-Natta</u>	113
1.2.1.	Catalyse Ziegler-Natta : état de l'art.....	113
1.2.2.	Protocole de polymérisation du PFS par catalyse Ziegler-Natta	115
1.3.	<u>Analyse thermogravimétrique du PPFS</u>	118
1.4.	<u>Calorimétrie différentielle à balayage</u>	119
1.5.	<u>Diffusion des rayons X aux petits et grands angles</u>	119

2. <u>Synthèse de copolymères à architecture macromoléculaire en peigne par substitution nucléophile aromatique du PPFS</u>	121
2.1. <u>Substitution nucléophile aromatique : état de l'art</u>	121
2.2. <u>Synthèse des copolymères à architecture macromoléculaire en peigne PPFS-<i>g</i>-PEO</u>	122
2.2.1. Analyses thermogravimétriques.....	125
2.2.1.1. Analyses thermogravimétriques des copolymères à architecture macromoléculaire en peigne PPFS- <i>g</i> -PEO	125
2.2.1.2. Analyse thermogravimétrique des électrolytes PPFS- <i>g</i> -PEO/LiTFSI.....	126
2.2.2. Calorimétrie différentielle à balayage.....	127
2.2.2.1. Calorimétrie différentielle à balayage des copolymères à architecture macromoléculaire en peigne PPFS- <i>g</i> -PEO	127
2.2.2.2. Calorimétrie différentielle à balayage des électrolytes PPFS- <i>g</i> -PEO/LiTFSI.....	128
2.2.3. <u>Diffusion des rayons X aux petits et grands angles (SAXS/WAXS)</u>	130
2.2.3.1. Analyses SAXS/WAXS des copolymères à architecture macromoléculaire en peigne PPFS- <i>g</i> -PEO	130
2.2.3.2. Analyses SAXS/WAXS des électrolytes PPFS- <i>g</i> -PEO/LiTFSI.....	132
2.3. <u>Synthèse des copolymères à architecture macromoléculaire en peigne PPFS-<i>g</i>-PTMC</u>	134
2.3.1. Analyses thermogravimétriques.....	136
2.3.1.1. Analyses thermogravimétriques des PPFS- <i>g</i> -PTMC	136
2.3.1.2. Analyses thermogravimétriques des électrolytes PPFS- <i>g</i> -PTMC/LiTFSI.....	136
2.3.2. Calorimétrie différentielle à balayage.....	137
2.3.2.1. Calorimétrie différentielle à balayage des copolymères à architecture macromoléculaire en peigne PPFS- <i>g</i> -PTMC.....	137
2.3.2.2. Calorimétrie différentielle à balayage des électrolytes copolymères PPFS- <i>g</i> -PTMC/LiTFSI.....	138
2.3.3. Diffusion des rayons X aux petits et grands angles (SAXS/WAXS).....	138
2.3.3.1. Analyses SAXS/WAXS des copolymères en peigne PPFS- <i>g</i> -PTMC	138
2.3.3.2. Analyses SAXS/WAXS des électrolytes PPFS- <i>g</i> -PTMC/LiTFSI	140
<u>Conclusion</u>	141
<u>Références du chapitre III :</u>	143

Chapitre IV :

Caractérisations électrochimiques des homopolymères et copolymères à architecture macromoléculaire en peigne 145

Introduction..... 146

1. Caractérisations électrochimiques des électrolytes homopolymères PTMCs/sel de lithium 151

1.1. Stabilité électrochimique des PTMC/LiTFSI 151

1.2. Mesure de la conductivité ionique des électrolytes PTMC/sels de lithium 152

1.2.1. Influence de la nature du sel sur la conductivité des électrolytes PTMC/Sels de lithium..... 152

1.2.2. Influence de la masse molaire sur la conductivité ionique des électrolytes PTMC/LiTFSI..... 154

1.2.3. Influence de la concentration en LiTFSI sur la conductivité des électrolytes PTMC/LiTFSI 157

1.3. Caractérisations des électrolytes PTMC/LiTFSI en cellules symétriques Li-Li..... 159

1.3.1. Détermination du nombre de transport..... 159

1.3.1.1. Influence de la nature du sel sur le nombre de transport des électrolytes PTMC/LiTFSI 159

1.3.1.2. Influence de la masse molaire des matrices sur le nombre de transport des électrolytes PTMC/LiTFSI 160

1.3.1.3. Influence de la concentration en LiTFSI sur le nombre de transport des électrolytes PTMC/LiTFSI 162

1.3.2. Cyclage galvanostatique..... 163

1.4. Caractérisations électrochimiques des électrolytes PTMC/LiTFSI en cellules Li-NMC..... 165

1.5. Discussion sur le mécanisme de transport ionique dans une matrice PTMC 166

2. Caractérisations électrochimiques des électrolytes copolymères à architecture en peigne 168

2.1. Mesure de la conductivité ionique des électrolytes copolymères à architecture en peigne 168

2.1.1. Mesure de la conductivité ionique des copolymères PPFS-*g*-PTMC/LiTFSI 168

2.1.2. Mesure de la conductivité ionique des copolymères PPFS-*g*-PEO/LiTFSI 169

2.2. Caractérisations des électrolytes en cellules symétriques Li-Li 172

2.2.1.	Mesure du nombre de transport.....	172
2.2.1.1.	Mesures du nombre de transport des électrolytes PPFS- <i>g</i> -PTMC/LiTFSI	172
2.2.1.2.	Mesures du nombre de transport des électrolytes PPFS- <i>g</i> -PEO/LiTFSI.....	173
2.2.2.	Cyclage galvanostatique.....	174
2.2.2.1.	Cyclage galvanostatique des électrolytes PPFS- <i>g</i> -PTMC/LiTFSI.....	174
2.2.2.2.	Cyclage galvanostatique des électrolytes PPFS- <i>g</i> -PEO/LiTFSI	175
2.3.	<u>Caractérisation des électrolytes copolymères à architecture en peigne en cellules complètes</u>	179
2.3.1.	Caractérisation des électrolytes PPFS- <i>g</i> -PTMC/LiTFSI en cellules Li/NMC.....	179
2.3.2.	Caractérisation des électrolytes PPFS- <i>g</i> -PEO/LiTFSI en cellules Li/LFP	180
	<u>Conclusion</u>	182
	<u>Références du chapitre IV :</u>	185
	<u>Conclusion générale</u>	187
	<u>Partie expérimentale</u>	193
	<u>Annexes</u>	203
	<u>Productions scientifiques</u>	213

Glossaire :

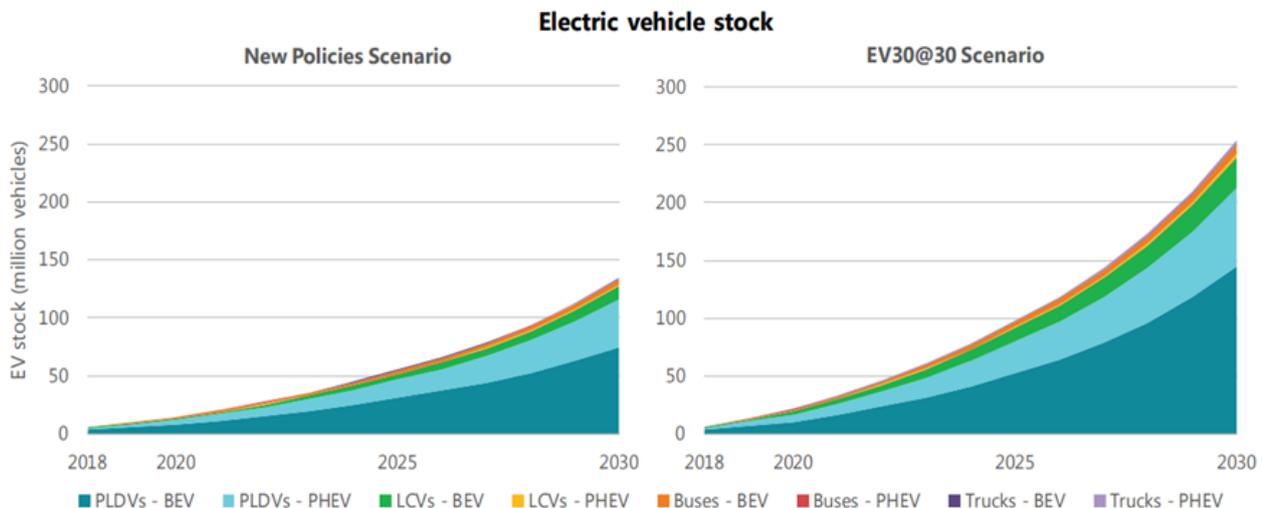
ACE : Activated **C**hain-**E**nd mechanism
AM : Activated **M**onomer mechanism
BEV : **B**attery **E**lectric **V**ehicles
CA : Chrono**A**mpérométrie
CPE : Constant **P**hase **E**lement
CV : Cyclic **V**oltammétrie
DBU : Diaza**B**icyclo**U**ndecene
DFT : Density **F**unctional **T**heory
DMA : Dynamic **M**echanical **A**nalysis
DMSO : Di**M**ethyl**S**ulf**O**xide
DSC : Differential **S**canning **C**alorimetry
DMC : Di**M**ethyl **C**arbonate
DPP : Di**P**henyl **P**hosphate
EC : Ethylene **C**arbonate
EIS : Electrochemical Impedance **S**pectroscopy
ESW : Electrochemical **S**tability **W**indow
FTIR : Fourrier **T**ransformed **I**nfra**R**ed
GCPL : Galvanostatic **C**ycling with **P**otential **L**imitation
IEA : International **E**nergy **A**gency
IL : Ionic **L**iquid
IR : Infra**R**ouge
LiB : Lithium ion **B**attery
LiBETI : Lithium **B**is(pentafluoro**E**Thanesulfonyl) **I**mide
LiFSI : Lithium **B**is(**F**luoro**S**ulfonyl) **I**mide
LiTf : Lithium **T**riflate
LiTFSI : Lithium bis(**T**ri**F**luoromethane**S**ulfonyl) **I**mide
LiTTP : Lithium **T**etra(**T**ri**F**luoromethanesulfonyl)**P**ropene
LMB : Lithium **M**etal **B**attery
LMP : Lithium **M**etal **P**olymer
MAO : **M**ethyl**A**lumin**O**xame
MSA : **M**ethane**S**ulfonic **A**cid
NHC : **N**-**H**eterocyclic **C**arbene

NHO : **N**-Heterocyclic **O**lefin
PAN : Poly**A**crylo**N**itrile
PBA : Poly (1,4-**B**utylène**A**dipate)
PCL : Poly (**C**apro**L**actone)
PEA : Poly (**E**thylene**A**dipate)
PEO : Poly (**E**thylene **O**xyde)
PEC : Poly (**E**thylene **C**arbonate)
PEM : Poly (**E**thylene**M**alonate)
PESe : Poly (**E**thylene**S**ebacate)
PESu : Poly (**E**thylene**S**uccinate)
PHA : Poly (1,6-**H**examethylene**M**alonate)
PHEV : **P**lug-in **H**ybrid **E**lectric **V**ehicles
PIL : Poly(**I**onic**L**iquid)
PPFS : Poly(2,3,4,5,6-**P**enta**F**luoro**S**tyrène)
PPC : Poly(**P**ropylene **C**arbonate)
PPL : Poly(**P**ropio**L**actone)
PPO : Poly(**P**ropylene **O**xyde)
PPOH : **P**henyle **P**ropanol
PTMC : Poly(**T**ri**M**éthylene **C**arbonate)
PVIC : Poly(**V**inylene **C**arbonate)
RMN : Résonance **M**agnétique **N**ucléaire
ROP : **R**ing **O**pening **P**olymerization
SAXS : **S**mall **A**ngle **X**-**R**ay **S**cattering
SPE : **S**olid **P**olymer **E**lectrolyte
T_g : Température de transition vitreuse
TFA : **T**ri**F**lic **A**cid
TGA : **T**hermo**G**ravimetric **A**nalysis
THF : **T**etra**H**ydro**F**urane
t_{Li+} : nombre de transport du cation Li⁺
TMC : **T**ri**M**éthylene **C**arbonate
VTF : **V**ogel-**T**amman-**F**ulcher
WAXS : **W**ide **A**ngle **X**-**R**ay **S**cattering

Introduction générale

En 1970, M. Stanley Wittingham découvre la possibilité d'intercaler des cations lithium (Li^+) dans un sulfure métallique (TiS_2). En 1980, John B. Goodenough met également en évidence l'intercalation de cations Li^+ dans un oxyde métallique (CoO_2) permettant d'augmenter la différence de potentiel de sa cellule. Ces deux matériaux (TiS_2 et CoO_2) sont utilisés comme matériaux actifs d'électrode positive face à une électrode négative en lithium métal. Akira Yoshino, quant à lui, décrit l'intercalation des cations Li^+ dans un matériau pouvant être utilisé comme électrode négative : le graphite, permettant ainsi de développer le premier accumulateur lithium-ion commercial. Le 9 octobre 2019, la fondation Nobel leur décerne le prix Nobel de chimie, en reconnaissance de leurs contributions pionnières au développement des batteries lithium-ion. Cette distinction accordée par le comité Nobel, en plus de récompenser la qualité des découvertes scientifiques, met en évidence l'importance de cette technologie dans notre quotidien depuis la commercialisation des premiers accumulateurs en 1991 par Sony.^[1]

Depuis 1991, les batteries lithium-ion n'ont cessé de susciter un intérêt grandissant pour tous types d'applications. Grâce à leurs nombreux avantages, tels que leur longue durée de vie associée à des profondeurs de décharges importantes, ou encore leur haute densité d'énergie et de puissance, cette technologie s'est répandue dans de nombreuses applications de notre quotidien. Ce type d'accumulateur rechargeable se retrouve désormais dans des objets de grande consommation dans le domaine de l'électronique portable, de la mobilité électrique ainsi que dans des applications de stockage stationnaire de l'énergie.^[2, 3]



Note: PLDVs = passenger light-duty vehicles; LCVs = light-commercial vehicles; BEV = battery electric vehicle; PHEV = plug-in hybrid vehicle.

Source: IEA analysis developed with the IEA Mobility Model (IEA, 2019a).

Fig. 1 : Prédiction des stocks de véhicules électriques selon les nouvelles politiques et selon le scénario EV30@30^[4, 5]

L'évolution de ces technologies entraîne une hausse de la demande, notamment pour les véhicules électriques BEV et PHEV.^[5, 6] A l'échelle mondiale, on observe une augmentation des ventes de voitures électriques de 65% entre 2017 et 2018 (+68% entre 2016 et 2017). De la même manière la production de bus électriques suit cette tendance avec une augmentation du parc de 25%.^[4, 7] Les coûts de fabrication des cellules ont, quant à eux, fortement diminué ces dernières années, grâce aux économies d'échelles réalisées par la production en masse de ces accumulateurs. Cette

technologie a pu voir son coût réduit de 1183 \$/kWh en 2010 à 156 \$/kWh en 2019 favorisant ainsi son déploiement.^[8] (Source : BloombergNEF).

L'IEA (International Energy Agency), dans son rapport sur la mobilité électrique,^[4, 5] prévoit une croissance du parc automobile électrique de 30% par an, atteignant 135 millions de véhicules en 2030 (250 millions de véhicules dans le cadre de l'initiative EV30@30) : cf. Fig.1. L'avenir du marché de la batterie lithium-ion est donc, de toute évidence, voué à suivre cette tendance comme le confirme une étude AVICENNE Energy 2018^[9] où, dans un scénario optimiste, la production des cellules lithium-ion atteindra 1,2 TWh en 2030, notamment grâce à la croissance du marché du véhicule électrique (Fig. 2).

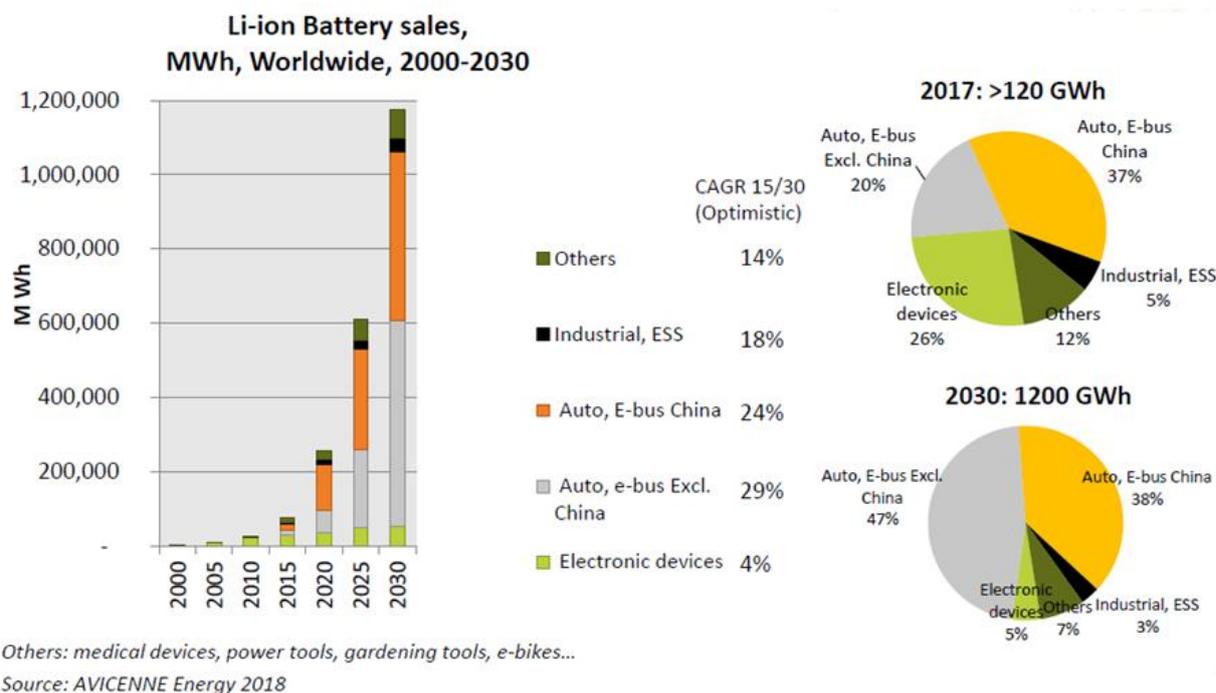


Fig. 2 : Prévisions de la production mondiale de batteries lithium-ion^[9]

Ce marché, aujourd'hui principalement localisé en Asie, est considéré comme stratégique en Europe. Des investissements massifs de la part de consortiums industriels, soutenus par l'Union Européenne (UE), sont mis en place pour développer cette industrie au sein la zone UE. L'alliance entre SAFT et PSA-Opel prévoit un investissement de 5 milliards d'euros pour la construction de deux Gigafactories, situées en France et en Allemagne, permettant la production d'accumulateurs lithium-ion à hauteur de 48 GWh. Ce projet, dans les prévisions, envisage de répondre à 10-15% de la demande européenne d'ici à 2030.^[10] (source : Total.com)

Malgré cet engouement pour les véhicules électriques, certaines barrières restent à franchir pour rendre accessible au grand public les véhicules électriques.

- Tout d'abord le prix des accumulateurs : celui-ci a un très fort impact sur le prix final du véhicule et le rend peu compétitif comparé à un véhicule thermique, et ce malgré une très forte baisse au cours de ces dernières années. Le prix sera encore amené à diminuer fortement dans les années à venir : selon BloombergNEF^[8], le prix de 100 \$.kWh⁻¹ pourrait être atteint dès 2023 permettant d'aligner le prix des véhicules électriques sur celui des véhicules thermiques.

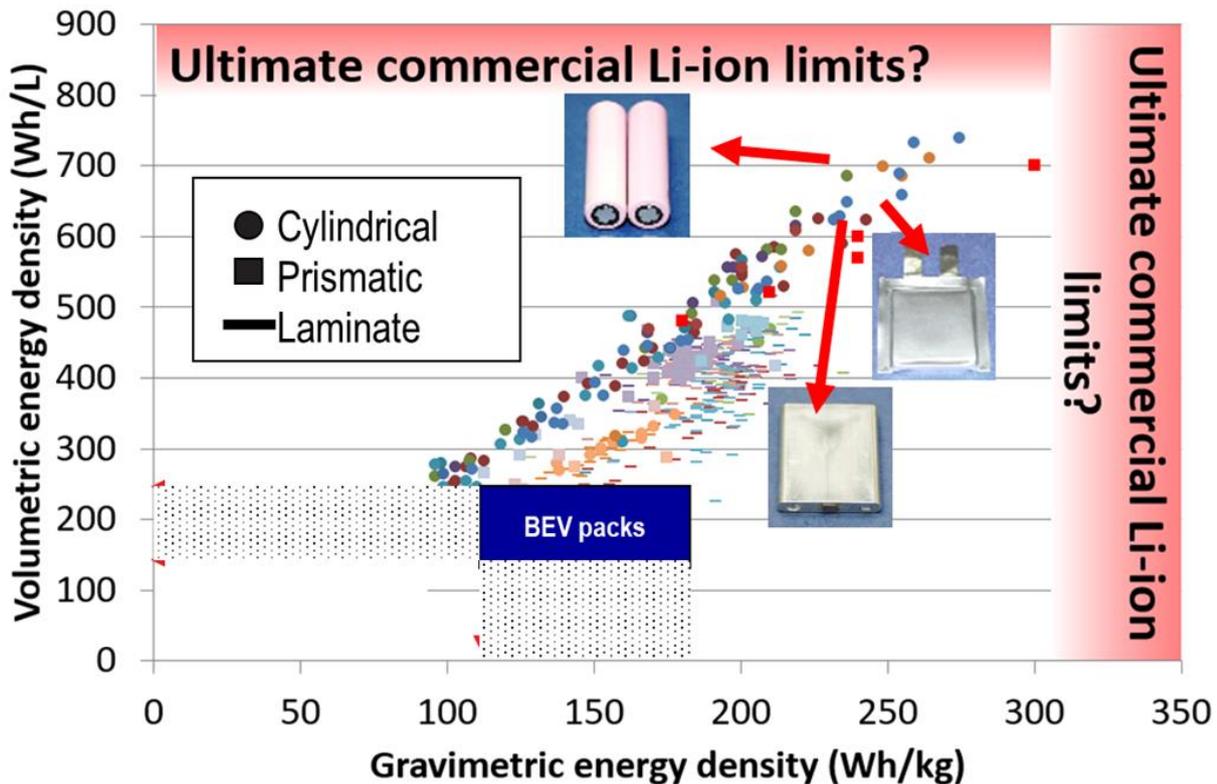
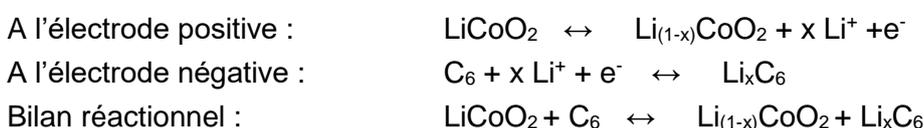


Fig. 3 : Evolution des densités d'énergies de cellules commerciales comparées aux packs commerciaux

- D'autre part l'autonomie des véhicules électriques : elle reste limitée car même si l'évolution des cellules a permis d'atteindre quasiment les densités d'énergie théoriques de la technologie, l'assemblage de ces cellules en module ou en pack restreint encore les densités d'énergie du système. La Fig. 3 montre qu'à l'échelle de la cellule, les limites de densités d'énergie théoriques des matériaux d'électrodes utilisés ont quasiment été atteintes ces dernières années (800 Wh.l⁻¹, 300 Wh.kg⁻¹). Cependant, l'assemblage de ces accumulateurs en module ou en pack, fait fortement chuter les densités d'énergie qui atteignent difficilement 250 Wh.l⁻¹ et 180 Wh.kg⁻¹.
- Cette limite est notamment due au design et au poids du packaging et des organes de sécurité nécessaires. Malgré les améliorations des densités d'énergie et de puissance observées depuis quelques années, liées principalement à l'optimisation du design des cellules, des modules et des packs batterie, la densité d'énergie reste intrinsèquement limitée.

Les accumulateurs utilisant la technologie lithium-ion atteignent donc leur limite. Le fonctionnement de ces accumulateurs est basé sur des réactions électrochimiques réversibles d'oxydation/réduction des matériaux actifs menant à l'insertion/désinsertion du cation Li⁺ dans la structure des électrodes (Fig. 4 (A)).^[11, 12] Lors de la charge, les cations Li⁺ intercalés dans la structure de l'électrode positive se désinsèrent de cette structure puis migrent au sein d'un milieu conducteur de cations Li⁺, appelé électrolyte, pour venir s'intercaler dans l'électrode négative. Lors de la décharge, les cations Li⁺ font le chemin inverse de l'électrode négative à l'électrode positive.

Les réactions associées à ces phénomènes peuvent être décrites par les demi-équations (en prenant l'exemple d'une électrode positive en LiCoO₂) :



L'électrolyte joue un rôle essentiel dans le fonctionnement de la batterie qui permet de faire migrer les cations lithium d'une électrode à l'autre. Il est habituellement composé d'un sel de lithium, LiPF_6 (hexafluorophosphate de lithium), dissous dans un mélange de solvants organiques composé de carbonates, classiquement l'éthylène carbonate (EC) et le diméthyle carbonate (DMC). Ces électrolytes liquides, malgré leurs bonnes propriétés électrochimiques, notamment leur conductivité ionique élevée ($\sigma \approx 10 \text{ mS.cm}^{-1}$ à température ambiante), présentent des désavantages du point de vue de la sécurité. Ils souffrent d'une faible stabilité chimique notamment due au sel de lithium utilisé, qui peut réagir avec l'eau en formant du fluorure d'hydrogène (HF). De plus, certains solvants organiques utilisés (comme le DMC) sont volatiles et inflammables et peuvent engendrer des problèmes lors de l'emballage thermique d'une batterie en fonctionnement.

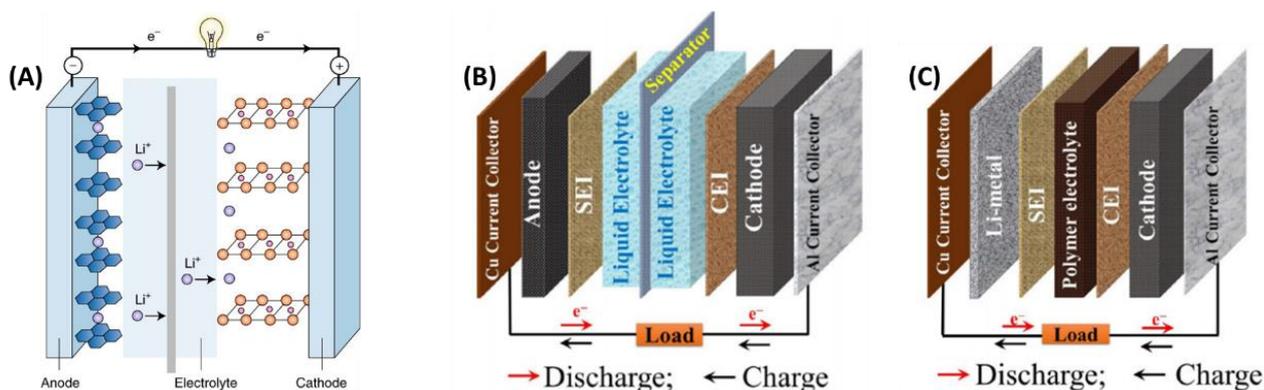


Fig. 4 : (A) Schéma de principe du fonctionnement d'une batterie^[12] (B) vue éclatée d'une batterie lithium-ion 'conventionnelle'^[21] (C) vue éclatée d'une batterie tout-solide^[21]

Pour le fonctionnement des accumulateurs commerciaux, d'autres éléments sont indispensables (Fig. 4 (B)) :

- des collecteurs de courant en cuivre et en aluminium sur lesquels sont déposés respectivement les électrodes négative et positive. Ils permettent d'assurer la conductivité électronique vers le circuit électrique extérieur.
- un séparateur microporeux en polymère (polyéthylène ou polypropylène) ayant un rôle d'isolation physique et électrique entre les deux électrodes. Le milieu séparateur + électrolyte permet donc de transporter les ions d'une électrode à l'autre tout en maintenant une isolation électrique.

La technologie lithium-ion étant arrivée proche de ses limites théoriques, pour augmenter les densités d'énergie des accumulateurs, modules et packs batteries et *in fine* l'autonomie d'un véhicule (ou de tout autre système), une rupture technologique devient nécessaire.^[13, 14]

Une des voies prometteuses étudiée depuis plusieurs années est l'utilisation de lithium métal comme électrode négative.^[15, 16] L'avantage majeur du lithium métal, en plus d'avoir le potentiel électrochimique le plus faible pour un métal ($E^0_{\text{Li}^+/\text{Li}} = -3,04\text{V vs. ESH}$) et une densité très faible ($d_{\text{Li}} = 0,534$), est d'augmenter significativement la capacité spécifique de l'électrode (passant ainsi d'environ 360 mAh.g^{-1} pour le graphite à 3860 mAh.g^{-1} pour le lithium métal). A masse d'électrode équivalente, le gain d'énergie est donc considérable à l'échelle de la cellule.

Comme précédemment décrit, les premières cellules électrochimiques lithium-ion développées par M. Stanley Wittingham et John B. Goodenough, utilisaient le lithium métal comme électrode

négative. Ils ont cependant été confronté à un problème lors du cyclage : la croissance hétérogène d'un électro-dépôt de lithium métal à la surface de l'électrode appelé dendrite.^[17] Ce phénomène pouvant entraîner un court-circuit au cours de la vie de la batterie limite clairement l'utilisation de lithium métal dans les accumulateurs pour des raisons de sécurité.

L'utilisation de lithium métal comme électrode négative étant très prometteuse, de nombreuses recherches visant à comprendre et supprimer la croissance dendritique lors de la phase d'utilisation sont menées.^[18, 19] Outre des approches comme le lithium-air ou le lithium-soufre, intéressantes grâce à leur haute densité d'énergie théorique (respectivement 13 kWh.g⁻¹ et 2,5 kWh.g⁻¹), une troisième approche se démarque : les batteries dites 'tout-solides' (Fig. 4 (C)).^[20-23] Cette technologie consiste à utiliser un électrolyte solide entre une électrode négative en lithium métal et une électrode positive composée d'un matériau d'intercalation conventionnel. L'utilisation d'un électrolyte solide permet de s'affranchir des solvants usuels instables sur le lithium métal ; elle peut aussi également apporter un aspect sécuritaire supplémentaire car ces électrolytes ne sont pas inflammables. Cette solution semble se démarquer et est aujourd'hui un axe de recherche de plus en plus important dans le domaine des batteries au lithium métal.

Parmi les candidats au remplacement des électrolytes liquides conventionnels, la distinction peut être faite entre les matériaux inorganiques et les matériaux organiques (polymères) : La Fig. 5 donne une vue globale de l'état de l'art des matériaux inorganiques étudiés en tant qu'électrolytes. Trois sous-familles de matériaux peuvent être distinguées.

- **Les oxydes**

L'exemple le plus étudié d'oxyde métallique conducteur ionique, est probablement le LLZO (Li₇La₃Zr₂O₁₂) issu de la famille des Grenats. Ce matériau présente l'avantage d'avoir une large fenêtre de stabilité électrochimique (0-5 V vs. Li⁺/Li) et d'avoir une conductivité ionique élevée atteignant $\sigma \approx 1 \text{ mS.cm}^{-1}$ à température ambiante. En revanche, l'inconvénient principal de ce type de matériaux réside dans la difficulté de mise en œuvre qui nécessite pression et haute température (frittage) pour obtenir un matériau dense. La fabrication à grande échelle de ces matériaux est donc difficilement réalisable. La forte densité du matériau ($d_{\text{LLZO}} \approx 5$), impactant la densité d'énergie finale du système, et la faible abondance du lanthane induisant un coût élevé s'ajoutent aux facteurs limitant son utilisation.^[20, 24]

Dans cette catégorie, on peut aussi citer le LiPON (Lithium Phosphorus Oxynitrile). Ce matériau bien qu'ayant une conductivité relativement faible ($\approx 10^{-3} \text{ mS.cm}^{-1}$ à température ambiante), est utilisé en couche mince dans le domaine des microbatteries. Il est cependant peu adapté à des cellules de dimension supérieure en raison de sa faible conductivité.

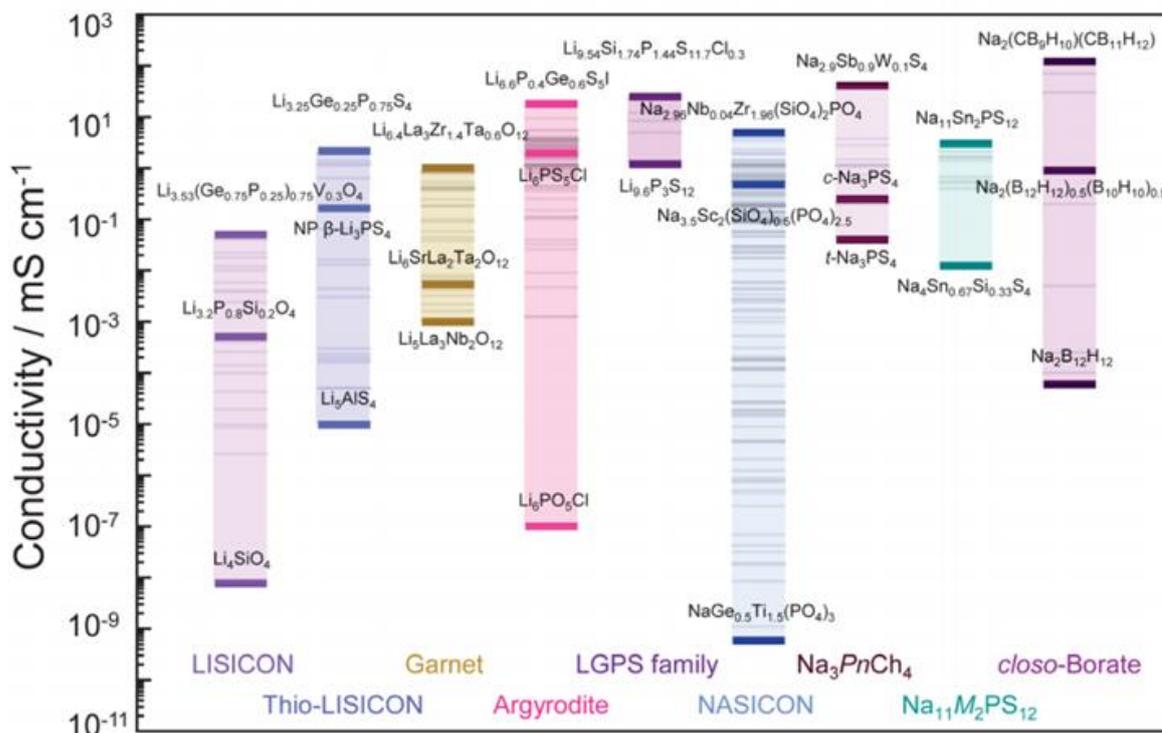


Fig. 5 : Comparaison de la conductivité de différentes familles d'électrolytes inorganiques^[27]

• Les sulfures

Ces matériaux de la famille des argyrodites ou des LGPS (Li₁₀GeP₂S₁₂) sont des matériaux capables de rivaliser en terme de conductivité avec les électrolytes liquides conventionnels, en atteignant une conductivité supérieure à 10 mS.cm⁻¹ à température ambiante pour les meilleurs. Ces performances records pour des électrolytes solides permettent l'utilisation de ces matériaux dans des applications de puissance ou à basses températures. En revanche, ces électrolytes ont généralement une stabilité électrochimique et chimique limitée et peuvent potentiellement être dangereux en cas de dysfonctionnement de l'accumulateur notamment avec un relargage de sulfure d'hydrogène (H₂S).^[25, 26]

• Les polymères

Cette famille de matériaux très étudiée comme électrolytes solides est abordée plus en détails dans le chapitre I de cette thèse.

C'est donc dans cette volonté d'augmentation des densités d'énergie des accumulateurs au lithium que se positionne nos travaux. Dans ce contexte, ce manuscrit détaille les travaux que j'ai menés durant trois années et visant à évaluer la pertinence d'électrolytes polymères basés sur des polycarbonates dans le fonctionnement des nouvelles générations de batteries lithium métal.

La première partie de ce manuscrit fait le bilan de l'état de l'art des électrolytes polymères, de la découverte de la conductivité des cations Li⁺ dans le PEO (Poly(Ethylene Oxyde)), aux différentes familles étudiées visant à surpasser les performances de ce dernier. Les différentes approches étudiées dans la littérature telles que les copolymères (statistiques, à blocs et à architecture en peigne) et les polymères ioniques (poly(liquide ionique) et électrolyte de type 'single-ion) utilisés en

tant qu'électrolyte polymère, seront aussi développées. Lorsqu'elles sont disponibles, les considérations mécanistiques du transport ionique dans ces matrices et les paramètres pouvant avoir un impact sur celui-ci seront détaillés. Cette étude bibliographique permettra de positionner cette thèse vis-à-vis de l'état de l'art et de justifier la stratégie adoptée.

Le deuxième chapitre se consacre au développement de la synthèse de l'homopolymère poly(triméthylène carbonate) (PTMC) utilisée comme matrice hôte de sels de lithium. Le détail de la synthèse et des caractérisations physico-chimiques, thermiques et structurales des PTMCs et des électrolytes PTMCs/sels de lithium est présenté.

Le troisième chapitre traite, dans une première sous-partie, de la synthèse et de la caractérisation du poly(2,3,4,5,6-pentafluorostyrène). Ce polymère est utilisé dans une deuxième sous-partie comme chaîne principale pour le développement de copolymères à architecture en peigne ayant pour chaînes latérales des chaînes PEOs et PTMCs. Les caractérisations physico-chimiques, thermiques et structurales sont présentées.

Le quatrième chapitre décrit les caractérisations électrochimiques des matériaux synthétisés dans les chapitres II et III. La stabilité électrochimique, la conductivité ionique, le nombre de transport ainsi que des premiers tests en cyclage symétrique et en demi-cellule des électrolytes basés sur des homopolymères PTMCs sont discutés nous permettant de proposer un mécanisme de transport ionique dans cette matrice. De la même façon, les propriétés de transport ionique dans les électrolytes copolymères à architecture en peigne sont détaillées jusqu'à l'intégration de ces électrolytes en demi-cellule permettant une première preuve de concept pour ces matériaux.

Références de l'introduction générale :

- [1] Nobel Foundation, « The Nobel Prize in Chemistry 2019 », Stockholm, Sweden, 2019.
- [2] B. Owens, *Nature*, **526**, S89, (2015), DOI: **10.1038/526S89a**.
- [3] G. Crabtree, *Nature*, **526**, S92, (2015), DOI: **10.1038/526S92a**.
- [4] International energy agency, *IEA*, Consulté le: mars 10, 2020. [En ligne]. Disponible sur: https://webstore.iea.org/download/direct/2807?fileName=Global_EV_Outlook_2019.pdf.
- [5] E. Fan *et al.*, *Chem. Rev.*, **120**, 7020-7063, (2020), DOI: **10.1021/acs.chemrev.9b00535**.
- [6] X. Zeng *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, **9**, 1900161, (2019), DOI: **10.1002/aenm.201900161**.
- [7] International energy agency, Consulté le: sept. 18, 2018. [En ligne]. Disponible sur: <https://webstore.iea.org/download/direct/1242?filename=wei2018.pdf>.
- [8] « Battery Pack Prices Fall As Market Ramps Up With Market Average At \$156/kWh In 2019 », *BloombergNEF*, déc. 03, 2019. <https://about.bnef.com/blog/battery-pack-prices-fall-as-market-ramps-up-with-market-average-at-156-kwh-in-2019/> (consulté le mars 30, 2020).
- [9] Avicenne Energy, « Impact of the xEV market growth on Li-Ion batteries and raw materials supply 2018-2030 », présenté à AABC 2019, Strasbourg, France, janv. 30, 2019.
- [10] Total, « Launch of a Pilot Plant to Manufacture European Batteries for Electric Vehicles », *total.com*, janv. 2020. <https://www.total.com/en/media/news/press-releases/launch-pilot-plant-manufacture-european-batteries-electric-vehicles> (consulté le mars 30, 2020).
- [11] J. B. Goodenough, *Nat. Electron.*, **1**, 204, (2018), DOI: **10.1038/s41928-018-0048-6**.
- [12] R. Borah *et al.*, *Mater. Today Adv.*, **6**, 100046, (2020), DOI: **10.1016/j.mtadv.2019.100046**.
- [13] Y. Liu *et al.*, *Nat. Energy*, **4**, 540-550, (2019), DOI: **10.1038/s41560-019-0405-3**.
- [14] E. C. Evarts, *Nature*, **526**, S93-S95, (2015), DOI: **10.1038/526S93a**.
- [15] S. Xia *et al.*, *Chem*, **5**, 753-785, (2019), DOI: **10.1016/j.chempr.2018.11.013**.
- [16] J. Liu *et al.*, *Nat. Energy*, **4**, 180, (2019), DOI: **10.1038/s41560-019-0338-x**.
- [17] J. Xiao, *Science*, **366**, 426-427, (2019), DOI: **10.1126/science.aay8672**.
- [18] Z. Lin *et al.*, *Nat. Commun.*, **9**, 5262, (2018), DOI: **10.1038/s41467-018-07599-8**.
- [19] K. Bourzac, *Nature*, **526**, S105, (2015), DOI: **10.1038/526S105a**.
- [20] J. R. Nair *et al.*, *Electrochem. Soc. Interface*, **28**, 55-61, (2019), DOI: **10.1149/2.F05192if**.
- [21] A. Manthiram *et al.*, *Nat. Rev. Mater.*, **2**, 16103, (2017), DOI: **10.1038/natrevmats.2016.103**.
- [22] J. Motavalli, *Nature*, **526**, S96-S97, (2015), DOI: **10.1038/526S96a**.
- [23] P. Albertus *et al.*, *Nat. Energy*, **3**, 16-21, (2018), DOI: **10.1038/s41560-017-0047-2**.
- [24] O. Hajndl. "Batterie tout solide pour application automobile : processus de mise en forme et étude des interfaces". Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes, 2019. Français. ffNNT : 2019GREAI026ff. fftel-02171564
- [25] Y. Kato *et al.*, *Nat. Energy*, **1**, 1-7, (2016), DOI: **10.1038/nenergy.2016.30**.
- [26] S. Ohno *et al.*, *Prog. Energy*, **2**, 022001, (2020), DOI: **10.1088/2516-1083/ab73dd**.



Chapitre I :

Etude bibliographique : Développement et progrès des électrolytes polymères pour applications batteries

Introduction

Les électrolytes liquides utilisés commercialement dans les batteries lithium-ion (LiBs: Lithium ion Batteries) soulèvent plusieurs problèmes. Certains solvants utilisés pour dissoudre les sels de lithium sont volatiles et inflammables : il existe donc intrinsèquement un risque au niveau de la sécurité en cas de défaillance de la batterie. Ce type d'électrolytes induit également un plafonnement de la densité d'énergie en raison de l'utilisation d'électrode négative en graphite dont la capacité est limitée (372 mAh.g^{-1}). En effet, leur stabilité sur le lithium métal (Li^0) est limitée et engendre une croissance hétérogène du lithium (dendrite, mousse^[1]) qui restreint la durée de vie et la sécurité de la batterie (un court-circuit peut être induit par la mise en contact électronique des deux électrodes via la croissance dendritique).

Une des stratégies adoptées pour l'utilisation du lithium métal comme anode (dans une LMB : Lithium Metal Battery), est donc se tourner vers des électrolytes solides. Trois familles de matériaux sont susceptibles de jouer le rôle d'électrolytes solides : **i)** les oxydes conducteurs ioniques, **ii)** les verres conducteurs ioniques (sulfures) et **iii)** les polymères conducteurs ioniques.^[2-8] Parmi ces candidats, les polymères conducteurs ioniques font l'objet d'un intérêt particulier, comme le montre la croissance rapide (depuis la fin des années 1970s) du nombre de publications qui leur sont consacrées chaque année (Fig. 1)

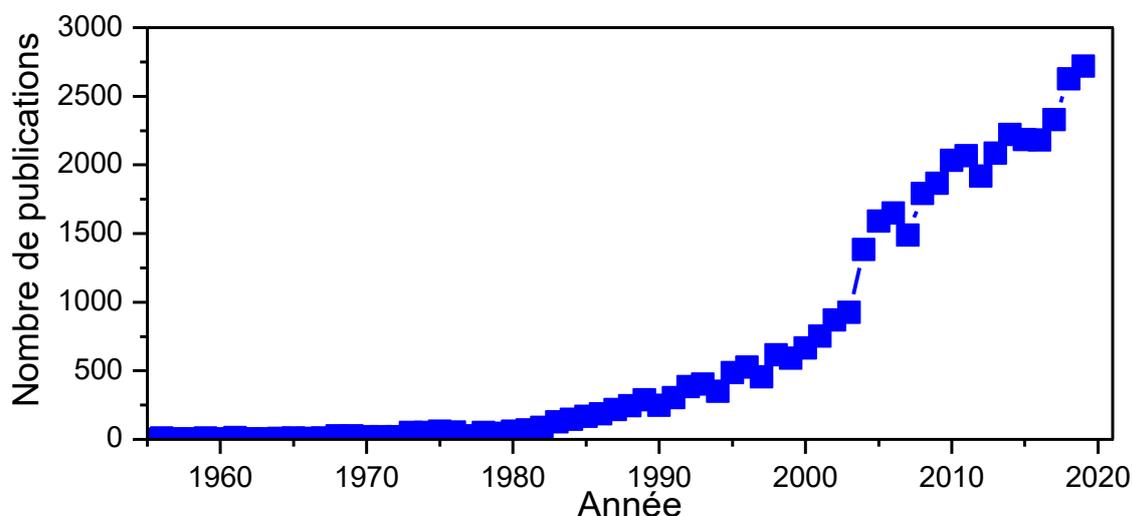


Fig. 1 : Nombre de publications par année ayant pour thématique 'polymer electrolyte' (source : Scopus)

Ces matériaux organiques possèdent de nombreux avantages vis-à-vis des électrolytes inorganiques.

- Les procédés de mise en œuvre des polymères sont généralement plus simples et beaucoup moins énergivores que ceux utilisés pour les matériaux inorganiques. La mise en œuvre de films minces est aussi maîtrisée dans de nombreux autres domaines de l'industrie. Pour les matériaux inorganiques, il est souvent nécessaire de passer par une étape de densification à haute température et haute pression (frittage). Par exemple, le frittage du LLZO est réalisé à 1000°C pendant une heure sous 40 MPa .^[9] Un matériau de type sulfure peut être compressé à 'froid', à 280°C pendant 2h sous 94 MPa .^[10]

- Les contacts aux interfaces entre l'électrolyte et les électrodes sont souvent meilleurs dans le cas des polymères. Dans le cas du LLZO il est nécessaire de presser le lithium métal sur l'électrolyte à 170°C pour avoir une interface de bonne qualité.^[11, 12]
- Ils permettent d'assurer un milieu conducteur ionique continu entre les particules de matériaux actifs dans les formulations d'électrodes.
- La masse volumique des polymères est notoirement plus faible que celles des matériaux inorganiques. Elle est généralement de l'ordre de 1 kg.l⁻¹ pour un polymère contre environ 5 kg.l⁻¹ pour le LLZO et environ 2 kg.l⁻¹ pour le LGPS. Cette caractéristique a un fort impact sur la densité d'énergie finale de la cellule électrochimique.

Quelle que soit la nature de l'électrolyte (liquide ou solide), la principale caractéristique recherchée pour assurer la fonction d'électrolyte est sans aucun doute la conductivité ionique. Cette grandeur caractérise la capacité du matériau à transporter les ions en présence d'un champ électrique. Elle est directement proportionnelle au nombre de porteurs de charge (n_i), leur charge (q_i) et leur mobilité (μ_i) dans le milieu (équation (1)).^[13]

$$\sigma = \sum_i n_i q_i \mu_i \quad (1)$$

La mobilité de l'ion est quant à elle proportionnelle au coefficient de diffusion de l'ion dans le solvant D_i , de sa charge q_i et inversement proportionnelle à la température T (équation (2))

$$\mu_i = \frac{D_i q_i}{k_b T} \quad (2)$$

La fenêtre de stabilité électrochimique (ESW: Electrochemical Stability Windows) est une autre caractéristique importante qui va déterminer *in fine* les matériaux actifs utilisables avec un électrolyte donné. Dans l'idéal, l'ESW doit être la plus large possible pour aboutir à un système thermodynamiquement stable vis-à-vis des matériaux actifs d'électrodes utilisés. Pour une application de type LMB, elle devra être comprise entre 0 et 5 V vs. Li⁺/Li pour être compatible avec le lithium métal et la plupart des matériaux actifs d'électrodes à haut potentiel existants. Le Tableau 1 résume les caractéristiques de quelques matériaux actifs d'électrodes positives et négatives classiquement utilisés. Il est à noter que le potentiel d'une électrode varie lors des phases de charge/décharge. Par exemple, le potentiel 'moyen' de la NMC111 est de 3,80 V vs. Li⁺/Li, les bornes de cyclage sont cependant généralement comprises entre 2,8 et 4,3 V vs Li⁺/Li. Il faut donc que le potentiel d'oxydation de l'électrolyte soit supérieur à la borne de cyclage maximale du matériau actif d'électrode positive, et le potentiel de réduction inférieur à la borne de cyclage minimale du matériau actif d'électrode négative lors des cycles charge/décharge.

La capacité théorique et le potentiel des matériaux actifs d'électrodes utilisés conditionnent la densité d'énergie théorique (Q_{th}) d'une cellule selon l'équation (3)

$$Q_{th} = \left(\frac{1}{q_+} + \frac{1}{q_-} \right)^{-1} * (E_+ - E_-) \quad (3)$$

avec q_+ et q_- les capacités spécifiques des électrodes positives et négatives respectivement ; E_+ et E_- les potentiels d'électrodes positives et négatives respectivement (le calcul de cette densité d'énergie théorique ne prend pas en compte les masses d'autres constituants d'une cellule comme l'électrolyte, les collecteurs de courant, le boîtier, etc... Les densités d'énergie atteintes en cellules complètes sont donc toujours inférieures à Q_{th}). Les matériaux actifs à haut potentiel permettent donc d'augmenter la densité d'énergie grâce à une tension de cellule plus importante, ainsi qu'à leur capacité spécifique généralement plus élevée. Un électrolyte ayant une large ESW permet de cette manière d'augmenter indirectement la densité d'énergie d'une cellule via le choix des électrodes.

Tableau 1 : Caractéristiques de matériaux d'électrodes de batterie lithium 'classiques'

Matériau actif	Structure	Capacité spécifique (mAh.g ⁻¹)	Potentiel moyen Bornes de cyclage (V vs. Li ⁺ /Li)	Ref
Electrode négative				
Lithium	-	3861	0,00 (-3,04 V vs ESH)	[14]
Graphite	-	372	0,15 0,0-1,0	[15]
Silicium	-	3579	0,40 0,0-1,0	[15]
LTO (Li ₄ Ti ₅ O ₁₂)	Lamellaire	175	1,55 1,0-2,0	[15]
Electrode positive				
LCO (LiCoO ₂)	Lamellaire	140	3,90 3,0-4,3	[15]
NCA (LiNi _{0,8} Co _{0,15} Al _{0,05})	Lamellaire	220	3,75 2,8-4,3	[15]
NMC111 (LiNiMnCoO ₂)	Lamellaire	200	3,85 2,8-4,3	[15]
LMO (LiMn ₂ O ₄)	Spinelle	120	4,10 3,5-4,3	[16]
LFP (LiFePO ₄)	Olivine	170	3,45 2,5-3,8	[15]

Contrairement aux électrolytes inorganiques, les polymères sont utilisés comme solvant de sels de lithium (de la même manière qu'un électrolyte liquide). La matrice polymère doit donc être en mesure de pouvoir solubiliser un sel. Pour ce faire, cette matrice doit remplir plusieurs critères essentiels^[8] :

- la constante diélectrique du polymère doit être suffisamment élevée pour assurer une dissociation effective du sel. Plus elle sera élevée, plus les mouvements des anions/cations pourront être décorrélés,^[17]
- la polarité de la matrice doit être suffisamment importante pour éviter la formation des agrégats d'ions, sans être trop élevée pour limiter les interactions polymère-polymère menant à une diminution de la dynamique (mobilité segmentaire) des chaînes,^[18]
- les interactions entre le cation métallique et la chaîne polymère doivent être modérées. Si elles sont trop faibles, la dissociation du sel sera incomplète. Si elles sont trop fortes, la mobilité du cation sera réduite.

La présence de l'anion dans le milieu conducteur nécessite la prise en compte d'un autre paramètre : le nombre de transport du cation Li^+ (t_{Li^+}). Cette grandeur caractérise la contribution du cation Li^+ à la conductivité totale. Elle est essentielle car c'est ce cation qui est électroactif dans le système et qui transporte la charge d'une électrode à l'autre. Un nombre de transport faible limitera le régime d'utilisation de la cellule (vitesse de charge/décharge) en raison de la polarisation engendrée par le gradient de concentration de l'anion accumulé en surface des électrodes.^[2, 19] Un nombre de transport élevé est aussi souvent associé à une croissance dendritique défavorisée via une limitation de la nucléation des dendrites (jusqu'à l'annihilation pour un $t_{\text{Li}^+} = 1$) selon les considérations théoriques de Chazalviel *et al.*^[20, 21]

$$t_{\text{Li}^+} = \frac{\sigma_{\text{Li}^+}}{\sigma} = \frac{D^+}{D^+ + D^-} \quad (4)$$

avec σ représentant la conductivité ionique totale de l'électrolyte, σ_{Li^+} la conductivité du cation Li^+ , D^+ et D^- les coefficients de diffusion du cation et de l'anion, respectivement.

D'autres caractéristiques sont également à prendre en compte pour le développement de batteries LMBs. Tout comme un séparateur, l'électrolyte polymère doit jouer un rôle d'isolant électronique mais aussi être une barrière physique pour maintenir les électrodes séparées et éviter les courts-circuits lors des cycles de charge/décharge de la batterie.

Dans ce chapitre, une vue d'ensemble des électrolytes polymères est proposée en discernant les différentes familles d'homopolymères qui ont pu être étudiées ainsi que les approches copolymères et polymères ioniques. Nous ne nous focaliserons que sur les électrolytes polymères 'secs' (non gélifiés, non hybrides). Il est intéressant de noter et garder en mémoire que les électrolytes polymères sont, la plupart du temps, susceptibles de pouvoir solubiliser des sels d'autres métaux que le Lithium,^[3, 22-28] ce qui ouvre la voie vers d'autres technologies de batteries (à cations monovalents Na-ion, K-ion et multivalents Ca-ion, Mg-ion, Al-ion, etc...).

1. La référence PEO (PolyEthylene Oxyde)

1.1. La genèse des électrolytes polymères basés sur le PEO

En 1966, Lundberg *et al.*^[29] mettent en évidence les interactions entre des sels de métaux alcalins et des polyéthers (PEO et PPO (Poly(Propylene Oxyde))). Ces auteurs sont alors parmi les premiers à parler de polyélectrolytes pour un mélange physique PEO/sel. Leur étude montre, entre autres résultats, que la dissolution d'iodure de potassium dans une matrice PEO entraîne une diminution voire une disparition de la cristallinité du matériau. Ils suggèrent cependant que les changements de propriétés qu'ils observent sont dues aux interactions anions-polymères. En 1973 Fenton *et al.*,^[22] suggèrent que ces interactions PEO/sel sont dues à la complexation du métal alcalin dans la structure du PEO, en analogie à des études précédentes démontrant la complexation de cations alcalins par des éthers cycliques.^[30, 31] Ces auteurs sont les premiers à discuter brièvement des propriétés de conduction ionique de ces complexes. Des travaux ultérieurs permettent à P.V. Wright en 1975^[23] de mettre en évidence la capacité de ce mélange à conduire les ions alcalins. Dans cette publication, la conductivité des ions potassium et sodium dissous dans une matrice PEO ainsi que les effets de la dissolution de ces sels sur la structure sont étudiés. P.V. Wright démontre que l'ajout de sels dans la matrice augmente de plusieurs ordres de grandeur la conductivité ionique du matériau ($\sigma \approx 10^{-4}$ mS.cm⁻¹ pour PEO/NaCNS à 300 K), comparé à la précédente étude de Binks *et al.* montrant une conductivité du PEO seul de $\sigma \approx 10^{-7}$ mS.cm⁻¹ à 300 K.^[32] Ces deux études semblent aussi mettre en évidence plusieurs paramètres influençant la conductivité, notamment la mobilité segmentaire des chaînes et le taux de cristallinité.^[33]



Fig. 2 : Structure chimique du PEO

C'est en 1978 que Michel Armand^[34] décrit l'utilisation de ce polymère avec un sel de lithium^[35] en tant qu'électrolyte polymère dans une batterie lithium débouchant sur un premier brevet concernant cette technologie.^[36]

A partir de cette découverte, de nombreuses études ont été menées sur ce système décrivant les interactions entre différents sels et la matrice PEO, le comportement électrochimique, thermique, mécanique, etc. de ce type d'électrolyte. En 1989, M. Armand *et al.* montrent une amélioration significative des propriétés des électrolytes en utilisant le LiTFSI (Lithium bisTriFluoromethaneSulfonImide) dans les applications batteries. En plus d'être stable thermiquement, chimiquement et électrochimiquement, ce sel permet d'augmenter considérablement la conductivité ionique de l'électrolyte.

Depuis plus de 40 ans et grâce à ses propriétés électrochimiques, le PEO reste le polymère hôte le plus étudié parmi les électrolytes polymères.^[37] Il s'est aussi imposé comme un matériau de référence et apparaît très souvent à titre comparatif dans des études décrivant de nouveaux électrolytes polymères.

1.2. Propriétés des électrolytes polymères basés sur le PEO

1.2.1. Propriétés électrochimiques des électrolytes basés sur le PEO

Le PEO est un polyéther semi-cristallin ayant une température de fusion $T_f \approx 60^\circ\text{C}$ et une température de transition vitreuse $T_g \approx -60^\circ\text{C}$. En mélange avec un sel de lithium pour former un électrolyte, les interactions entre le sel et la matrice polymère apportent une modification de ses propriétés. La conductivité ionique du PEO/sels de lithium atteint des valeurs remarquables pour un électrolyte polymère, de l'ordre de $\sigma \approx 1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, au-delà de sa température de fusion $T_f = 60^\circ\text{C}$ (Fig. 3).^[38] En revanche, en dessous de cette température, la conductivité chute brutalement d'au moins un à deux ordres de grandeur. Cette diminution est due à la cristallisation du polymère. En effet, même si l'ajout de sel dans la structure du PEO entraîne la diminution de la cristallinité, il ne la supprime pas totalement. Il est généralement admis que deux facteurs expliquent cette diminution de conductivité, **i)** la mobilité des cations Li^+ est beaucoup plus faible dans les zones cristallines,^[39, 40] **ii)** les résistances aux interfaces zones amorphes/zones cristallines sont importantes.^[41] (Plusieurs études antagonistes tendraient néanmoins à prouver que le transport ionique peut être favorisé dans les phases cristallines du PEO grâce à la structure formée entre le polymère et un sel de LiSbF_6 .^[42, 43] Cette thèse a cependant été réfutée dans le cas de sels de natures différentes tels que le LiPF_6). Ce phénomène rend le PEO inutilisable à température ambiante. Au-dessus de la température de fusion, l'augmentation de la conductivité en fonction de la température n'est pas linéaire et donne une indication sur le mécanisme de transport des ions.^[44, 45] (voir § 1.2.3).

Certains facteurs liés à la structure de la chaîne polymère elle-même vont influencer la conductivité de l'électrolyte. Plusieurs équipes ont notamment étudié l'influence de la masse molaire de la matrice PEO.^[38, 46–49] Ces études montrent que plus la masse molaire du polymère est faible, plus la conductivité augmente (dans des conditions identiques). De plus, les extrémités de chaînes jouent un rôle important sur la conductivité. A faible masse molaire ($\approx 0,5 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$), la présence de groupements hydroxyles^[48] aux extrémités de chaînes diminuent la conductivité comparativement à des groupements méthyles.^[49] L'étude systématique sur différentes extrémités et longueurs de chaînes confirme l'effet de ces paramètres sur les propriétés électrochimiques du PEO.^[38] Ces deux tendances se vérifient principalement pour des masses molaires faibles, en deçà de la masse molaire critique d'enchevêtrement des électrolytes PEO/LiTFSI ($M_n < 5,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

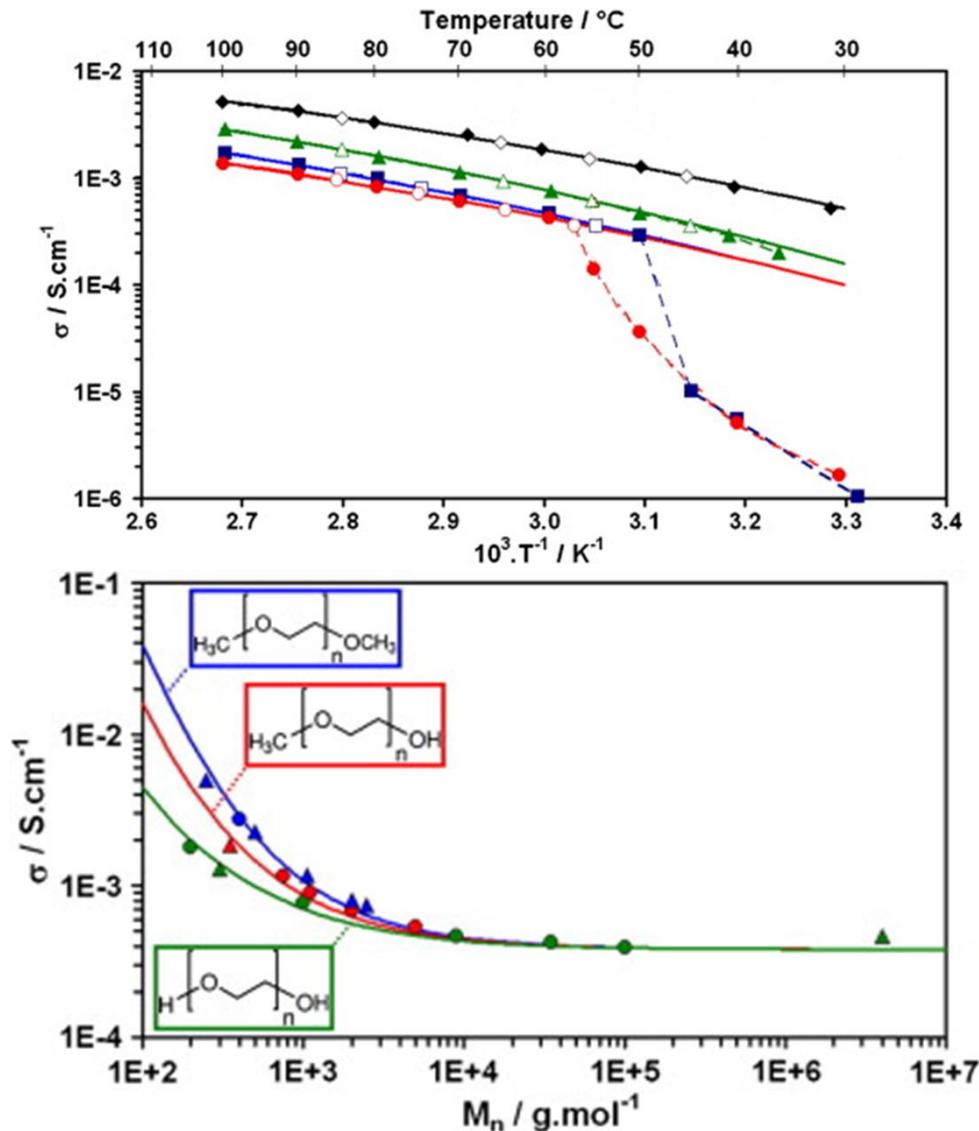


Fig. 3 : (A) Evolution de la conductivité en fonction de la température pour différentes longueurs de chaînes PEG.
 (B) Influence des extrémités de chaînes sur la conductivité du PEO ($60^{\circ}C$)^[38]

La forte affinité entre les doublets non liants de la fonction éther et le cation Li^+ limite la mobilité de ce cation. La diffusion du Li^+ est donc minimisée par rapport à celle de l'anion, résultant en une faible valeur du nombre de transport du cation, généralement inférieure à $t_{Li^+} < 0,3$.^[47]

La nature du sel de lithium utilisé, notamment l'énergie de cohésion de son cristal, ainsi que sa concentration^[50] a une importance capitale sur toutes les propriétés de l'électrolyte. En 1989, Armand *et al.* proposèrent ainsi le LiTFSI qui deviendra le sel de référence dans les applications batteries à base d'électrolytes polymères de type SPEs. En effet même si certains sels de lithium sont solubles en toutes proportions dans le PEO, la conductivité n'évolue pas linéairement avec le taux de sel. Deux optima de conductivité sont généralement observés dans le cas du LiTf,^[45] du LiTFSI^[51, 52] et du LiBETI^[53] (structures chimiques en Fig. 4) pour des rapports O/Li ≈ 16 et O/Li ≈ 8 . De nombreuses recherches continuent de développer de nouveaux sels visant à augmenter encore les performances de ces électrolytes. Ces recherches sont principalement axées vers des dérivés d'imides fluorés (Fig. 4) analogues du LiTFSI comme le LiFSI^[54] ou le LiBETI^[53] (Fig. 4) et plus récemment des analogues asymétriques et/ou partiellement hydrogénés.^[55-58] Ces sels sont

préférés à des sels classiquement utilisés dans les électrolytes liquides comme le LiPF_6 ou le LiClO_4 , en raison de leur meilleure stabilité chimique, électrochimique et thermique. De plus, l'anion même s'il n'intervient pas dans les réactions électrochimiques d'une batterie, a plusieurs fonctions.

- Son volume et sa structure chimique ont une influence directe sur les propriétés électrochimiques de l'électrolyte. Sa très faible basicité induit par la délocalisation de la charge négative va permettre une excellente dissociation du sel dans le polymère. L'encombrement stérique lié à sa taille modifie sa mobilité, il aura donc aussi une influence sur le nombre de transport. En synthétisant un sel portant un anion plus volumineux et ayant une charge très délocalisée, le LiTTP (Fig. 4), Popovic *et al.* ont réussi à augmenter le nombre de transport jusqu'à $t_{\text{Li}^+} \approx 0,9$ dans le diglyme par comparaison au LiTf qui ne dépasse pas $t_{\text{Li}^+} \approx 0,5$ dans le même solvant.^[59]
- Les propriétés mécaniques du PEO sont aussi impactées. La liaison sulfonimide 'SO₂-N-SO₂' très flexible permet une plastification du polymère entraînant la diminution de la T_g et une diminution de la cristallinité du matériau ayant pour effet d'augmenter la mobilité segmentaire favorable au transport ionique.^[54]
- Il peut aussi permettre la stabilisation des interfaces électrodes/électrolytes en formant une couche de passivation stable au cours du cyclage. L'utilisation de LiFSI permet ainsi de stabiliser l'interface avec l'électrode en lithium métal au cours du temps contrairement à ce qui peut être observé avec le LiTFSI (Fig. 6).^[54, 60] A l'électrode positive et en présence de LiTFSI, la formation d'une couche de LiF a été identifiée à la surface du LFP.^[61]

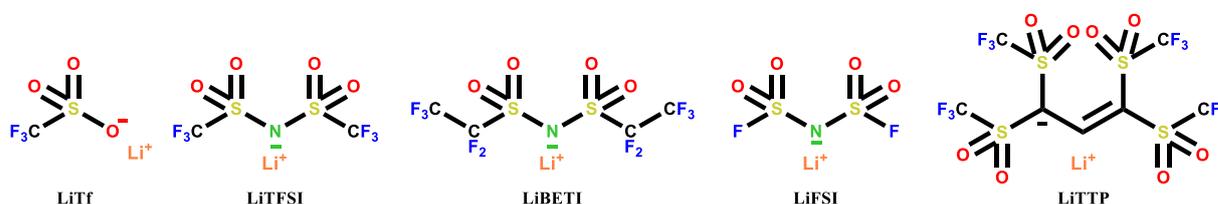


Fig. 4 : Structure de quelques sels de lithium étudiés dans la littérature

Malgré une stabilité électrochimique mesurée par voltamétrie cyclique pouvant atteindre 5,3 et 5,7 V vs Li⁺/Li (respectivement en utilisant le LiFSI et le LiTFSI),^[54] la stabilité du PEO en système complet et les réactions aux interfaces formant la SEI (Solid Electrolyte Interface) ne sont que très rarement décrites. Dans le cas de solvants 'classiques' utilisés dans les électrolyte liquides, l'ESW diminue sensiblement en système complet, notamment avec les éthers linéaires qui ne sont généralement pas stables au-dessus de 4,5 V vs Li⁺/Li.^[62] Récemment, il a été montré que l'organisation^[63] et la structure^[64] du PEO limitaient intrinsèquement l'ESW. La présence de groupements hydroxyles terminaux réduit l'ESW à 4,05 V vs Li⁺/Li en oxydation. Ces groupements ont aussi un impact négatif sur la cyclabilité en raison de la réduction de l'hydrogène de l'alcool terminal à l'électrode négative en Li⁰. Des extrémités de chaînes 'protégées' par des groupements méthyles permettent, quant à elles, de cycliser une cellule Li/NMC entre 2,5 et 4,2 V vs Li⁺/Li.^[64] La parfaite maîtrise de la synthèse des polymères hôtes pour sels métalliques est donc indispensable pour éviter toute réaction parasite dans des applications batteries. Homann *et al.*^[65] ont étudié de manière systématique l'oxydation du PEO en présence de différents matériaux actifs d'électrodes

positives (Fig. 5) et montrent un plateau de potentiel à 4,6 V vs Li⁺/Li indépendamment du matériau d'électrode utilisé, de la masse molaire du PEO ou de la concentration en sel. Ce plateau de potentiel est attribué à l'oxydation du PEO. Cependant aucune discussion n'est proposée quant à l'effet catalytique des matériaux actifs d'électrodes sur l'oxydation des électrolytes qui peut intervenir dès 4,2 V vs Li⁺/Li dans le cas d'électrolytes liquides.^[62, 66]

Pour ces raisons, aucune application utilisant des matériaux d'électrodes à haut potentiel n'a été développée (à ce jour) à l'échelle industrielle. Le LFP et le V₂O₅ sont donc généralement les seuls matériaux actifs d'électrodes positives utilisés en cellules complètes avec des électrolytes basés sur une matrice hôte PEO.

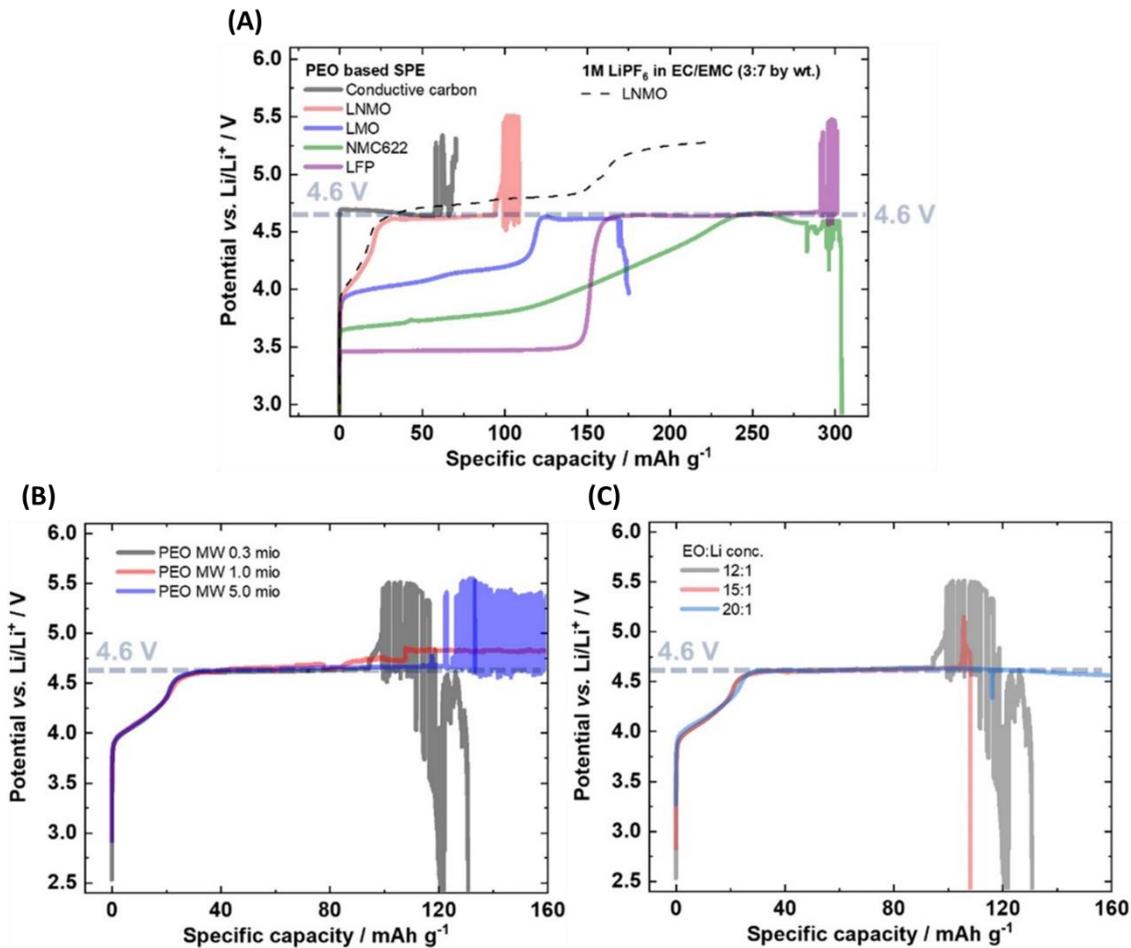


Fig. 5 : Détermination du potentiel d'oxydation du PEO pour (A) différentes électrodes positives (B) différentes masses molaires (C) différentes concentrations en LiTFSI (à 60°C)^[65]

1.2.2. Comportement des électrolytes PEO/sels de lithium en cyclage

1.2.2.1. Cyclage galvanostatique en cellule symétrique $\text{Li}^0\text{-Li}^0$

Le cyclage galvanostatique en cellule symétrique permet d'évaluer le comportement des interfaces Li^0 /électrolyte et de déterminer la qualité des dépôts du lithium. Il permet aussi d'avoir une première idée du comportement du matériau au contact du lithium métal ainsi qu'un ordre de grandeur du régime utilisable avec l'électrolyte dans une cellule. L'importance du sel de lithium utilisé peut être mise en évidence grâce à cette méthode, en utilisant LiFSI plutôt que LiTFSI, les interfaces formées, en plus d'être beaucoup moins résistives, sont plus stables au cours du temps (respectivement ≈ 75 et $325 \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$ pour le PEO/LiFSI et le PEO/LiTFSI après 30 jours).^[54] L'utilisation d'un électrolyte PEO/LiFSI permet de cycliser deux fois plus longtemps (≈ 200 heures) en cyclage galvanostatique ($0,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$),^[60] alors qu'un électrolyte PEO/LiTFSI entre en court-circuit après 100h de cyclage en montrant des micro-courts-circuits (réversibles) dès 50h (Fig. 6 (A) et (B)). Le régime d'utilisation de ces électrolytes est aussi favorisé avec un électrolyte PEO/LiFSI, comme le montre la Fig. 6 (C), un régime de $0,2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ peut être atteint avec cet électrolyte alors qu'un court-circuit intervient dès $0,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour le PEO/LiTFSI. En utilisant le LiBETI, Appetechi *et al.*,^[67] réussissent à atteindre 480 cycles de 6h sans court-circuit à $0,2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Le sel de lithium utilisé joue donc un rôle fondamental dans la stabilité d'une cellule électrochimique, que ce soit calendaire ou au cours du cyclage.

En associant un PEO de faible masse molaire ayant des extrémités de chaînes contrôlées ($M_n = 2 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, terminés par des fonctions méthyl éther) à un mélange de sel LiTFSI/LiFSI, le cyclage galvanostatique a pu être stabilisé jusqu'à 2500h (cycles de 4h).^[64] Ici aussi, l'importance de la nature des extrémités de chaînes sur le cyclage est mise en évidence. En effet, un électrolyte basé sur un PEO terminé par des fonctions hydroxyles entraîne l'oxydation de la surface du lithium métal qui a un effet désastreux sur la cyclabilité, la réduisant à une centaine d'heures dans les mêmes conditions.

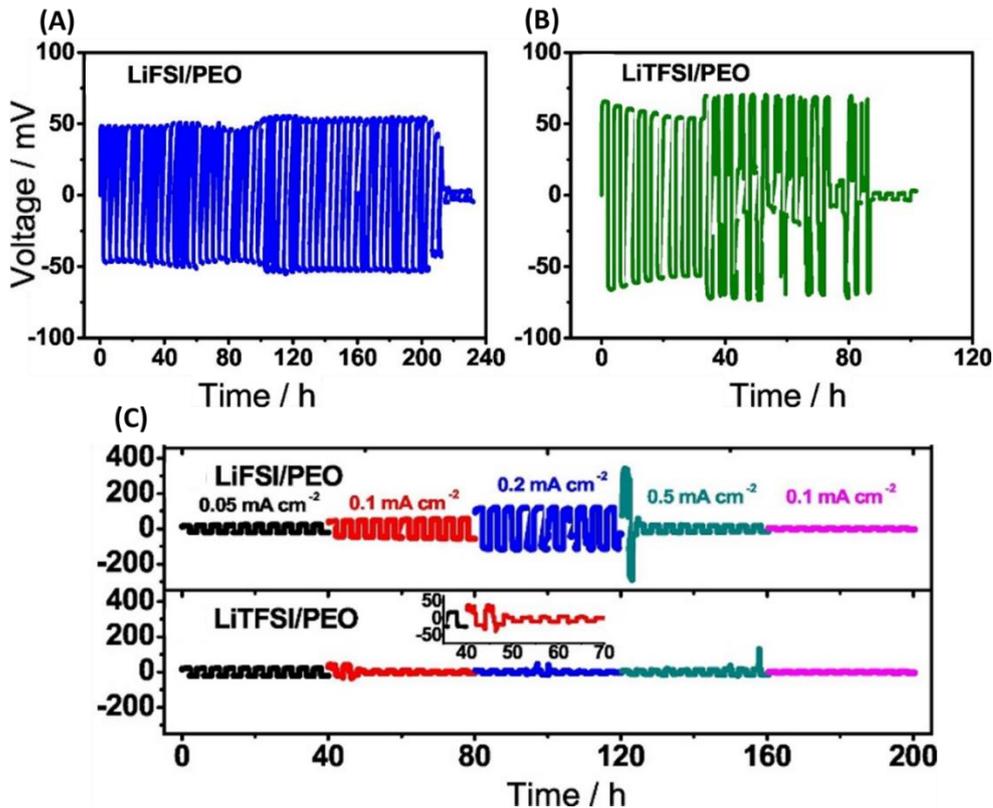


Fig. 6 : Cyclage galvanostatique d'électrolytes basés sur le PEO (Li/SPE/Li), à densité de courant constante ($0,1 \text{ mA.cm}^{-2}$) : PEO/LiFSI (A), PEO/LiTFSI(B), à densité de courant croissante(C)(70°C , durée du cycle= $2*2\text{h}$)^[60]

La stabilité du cyclage galvanostatique est principalement liée à la nature et la stabilité des interfaces formées entre l'électrode et l'électrolyte. Cette interface est formée après des réactions de dégradation du sel en surface des électrodes. Pour être stable, cette SEI doit être bonne conductrice de cation Li^+ et faiblement conductrice électronique.^[62, 68]

Les courts-circuits observés sont dus principalement à la croissance dendritique qui vient mettre en contact électrique les deux électrodes de Li^0 . La Fig. 7 permet de visualiser cette croissance dendritique dans un électrolyte polymère en fonction de la densité de courant appliquée. La formation de ces dendrites métalliques est donc favorisée pour des densités de courant importantes. Ce phénomène problématique est très bien connu sans être maîtrisé et reste un frein majeur au développement de batteries lithium métal. La stabilisation des interfaces pour supprimer la croissance ou, à minima, retarder et contrôler la croissance dendritique reste donc un sujet de recherche très important.^[69-74]

Un moyen de limiter ce phénomène est d'augmenter la température de fonctionnement et de contrôler la pression appliquée sur la cellule.^[75, 76] La résistance des interfaces tend à diminuer avec la pression appliquée sur une cellule Li^0/Li^0 , jusqu'à une pression 'critique' où la résistance d'interface est minimale.^[76] D'autre part l'utilisation d'une électrode de lithium obtenue par dépôt en phase vapeur dans un système identique permet d'obtenir une résistance d'interface beaucoup plus faible.^[75] Ces études mettent en évidence l'importance de la qualité de l'interface électrode de lithium/électrolyte polymère.

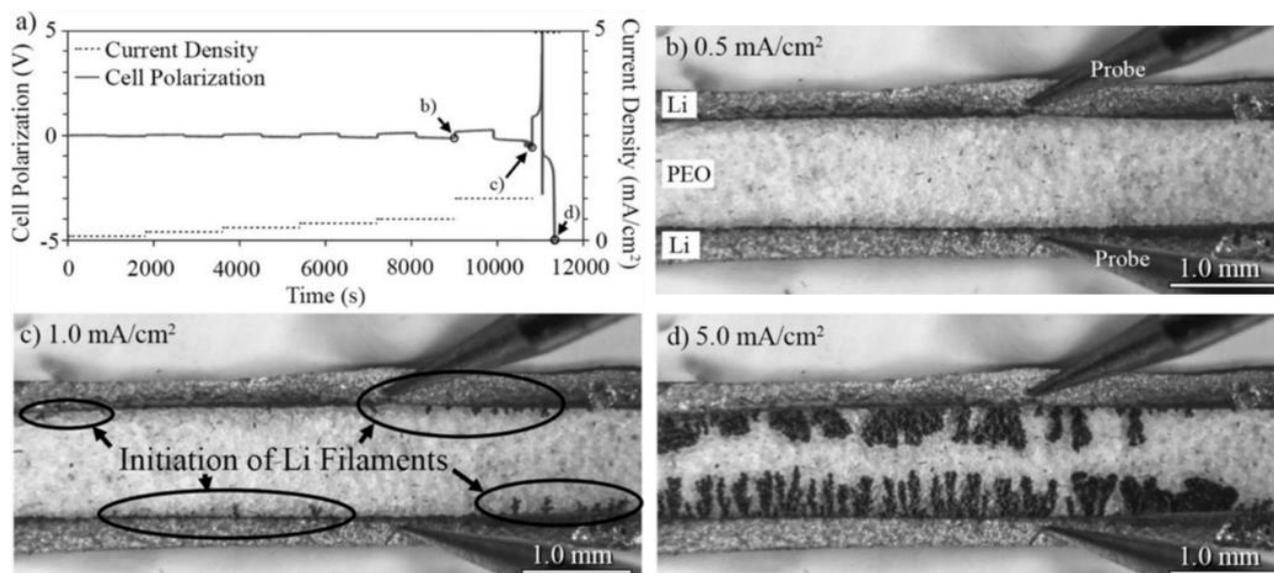


Fig. 7 : Visualisation de la croissance dendritique en cyclage galvanostatique (cellule Li/PEO(LiTFSI)/Li) (a) profil du cyclage. Image de la cellule après cyclage (b) 0,5 mA.cm⁻², (c) 1,0 mA.cm⁻², (d) 5,0 mA.cm⁻² [75]

1.2.2.2. Cyclage en cellule complète

Pour les raisons évoquées précédemment (voir § 1.2.1), les électrolytes basés sur un polymère hôte PEO sont le plus souvent utilisés à une température supérieure à $T_f = 60^\circ\text{C}$ et à faible régime ($\ll C/1$ (C/X correspond à la charge ou décharge complète de la cellule en X heures)) en raison de leur conductivité relativement faible et des résistances d'interfaces importantes, à température ambiante. De plus, puisque la stabilité en potentiel de ces électrolytes est encore peu comprise, la grande majorité de la littérature décrit l'utilisation de SPE en cellules complètes avec des électrodes négatives en graphite ou en lithium et une électrode positive en LFP.

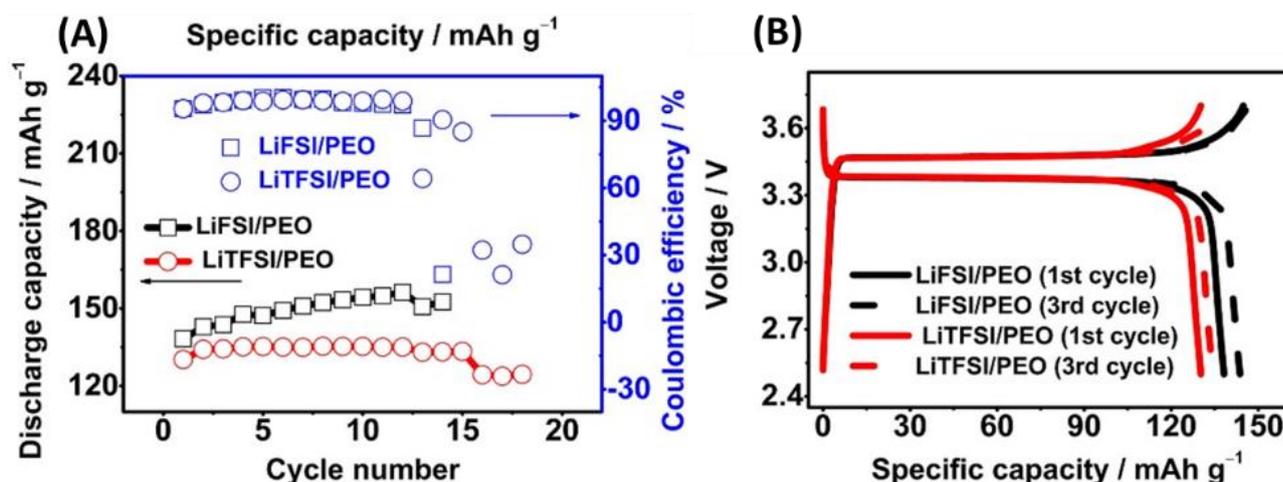


Fig. 8 : (A) Capacité en cyclage d'une cellule utilisant un électrolyte basé sur le PEO (Li/SPE/LFP) (B) Profil de charge/décharge de la cellule [60]

De la même manière qu'en cyclage galvanostatique en cellule symétrique, la durée de vie de la cellule dépend en grande partie de la qualité et de la stabilité des interfaces électrodes/électrolytes

formées. Xu *et al.*^[77] ont décrit par analyses XPS la nature de la SEI lors de la première charge en demi-cellule Li⁰/PEO(LiTFSI)/graphite. La SEI formée est fortement impactée par l'eau résiduelle. Elle est principalement composée de produits de dégradation de l'eau, du sel et du PEO (LiOH, hydrocarbure, LiSO₃, LiF, etc). Dans le cas d'une électrode positive en LFP, l'interface semble être très stable et ne montre que de faibles traces de LiF en surface,^[61] prouvant la stabilité du PEO vis-à-vis du LFP. Le sel utilisé a une importance particulière dans la formation de cette SEI. Ainsi l'utilisation de LiFSI est plus favorable à la formation d'une SEI stable, augmentant et améliorant la cyclabilité de la cellule par rapport à un électrolyte PEO/LiTFSI (Fig. 8).^[54, 60] L'augmentation de la capacité sur les premiers cycles généralement observée dans le cas des électrolytes polymères est souvent attribuée à l'amélioration des contacts aux interfaces électrodes/électrolytes ce qui prouve encore une fois l'importance de ce paramètre sur les propriétés de la cellule.^[61]

Plusieurs études ont montré récemment l'utilisation de ces électrolytes avec des électrodes positives à plus haut potentiel. L'utilisation de PEO de faible masse molaire à extrémités de chaînes contrôlées (méthyl éther) en mélange avec deux sels de lithium (LiFSI+LiTFSI) stabilise le cyclage permettant d'atteindre des rétentions de capacité de 97% et 90% après 100 cycles (à 0,1C), avec respectivement des électrodes en LFP et NMC (Fig. 9).^[64] La faible masse molaire et le contrôle des extrémités de chaînes améliorent la mouillabilité de l'électrolyte sur les électrodes ainsi que la stabilité électrochimique expliquant ce bon comportement en cyclage.

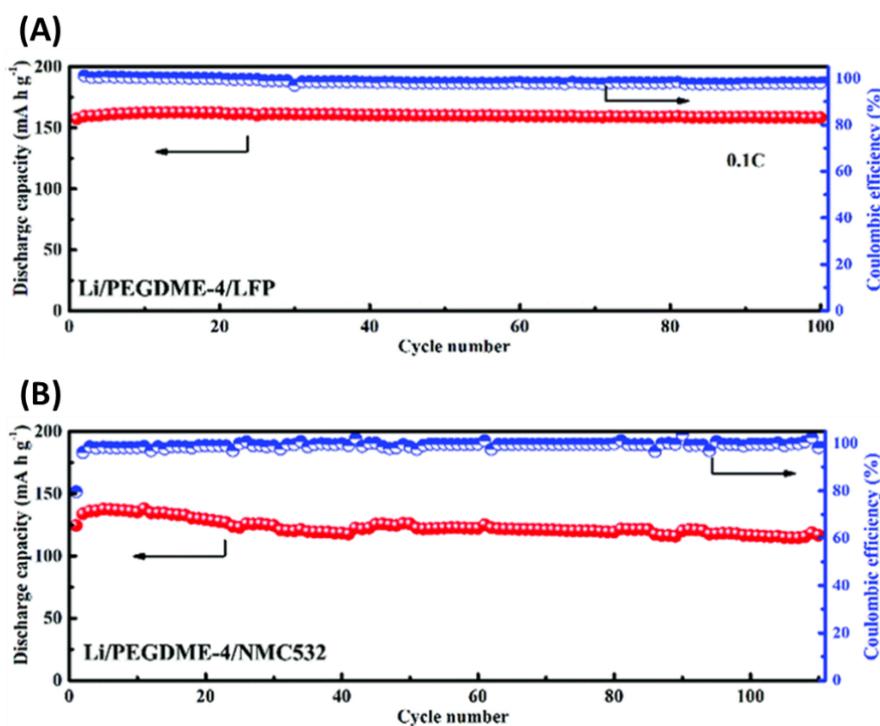


Fig. 9 : Capacité en cyclage d'une cellule utilisant un électrolyte PEO₁₂(LiTFSI₁+LiFSI₄) (A) Li/SPE/LFP (B) Li/SPE/NMC^[64]

Homman *et al.*^[65] ont étudié le comportement du PEO/LiTFSI vis-à-vis d'électrodes à haut potentiel habituellement non utilisées en présence de cet électrolyte en raison de sa faible stabilité aux potentiels testés. En comparant le comportement de plusieurs cellules (Li/SPE/NMC, graphite/SPE/NMC, Li/SPE/LFP et graphite/SPE/LFP) (Fig. 10), ils montrent que la défaillance de ces cellules intervient dès les premiers cycles lorsque le Li⁰ est utilisé quelle que soit l'électrode positive. Ils attribuent ces phénomènes parasites à des micro-courts-circuits entraînés par la

croissance de dendrites. L'augmentation de l'épaisseur de l'électrolyte permet de retarder cette défaillance, grâce à l'augmentation de la distance à parcourir par la dendrite. Ils concluent de cette étude que l'oxydation du PEO sur des électrodes positives à haut potentiel tel que la NMC n'est pas le problème principal, il s'agirait plutôt de l'utilisation du Li^0 .

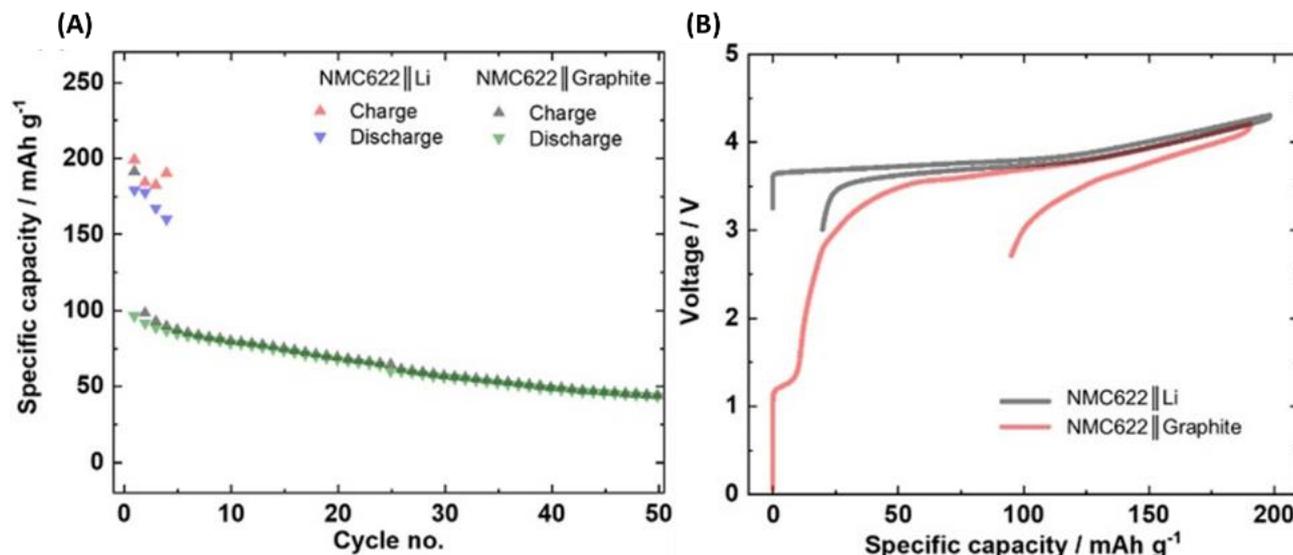


Fig. 10 : Profil de charge/décharge de deux cellules Li/PEO(LiTFSI)/NMC et graphite/PEO(LiTFSI)/NMC (A) Capacité (B) Profil de tension ($T=60^{\circ}\text{C}$; $C\text{-rate} = 0,1C$) [65]

Cette conclusion est en accord avec les observations *operando* du fonctionnement d'une électrode de lithium dans une cellule Li/PEO(LiTFSI)/LFP.[78] Lors du cyclage, la dégradation importante de l'électrode de lithium mène à la formation de dendrites (Fig. 11 (B),(C),(D)), d'îlots de lithium (Fig. 11 (F),(G)), et de lithium 'mort' (Fig. 11 (H)) ainsi que d'une nouvelle interface Li/SPE (Fig. 11 tirets jaunes), préjudiciable à la durée de vie de la batterie. La stabilisation des interfaces (à l'électrode de lithium métal[79] et à l'électrode positive[80]) pendant la phase de fonctionnement reste aujourd'hui encore une des problématiques majeures à approfondir pour améliorer les performances des batteries.

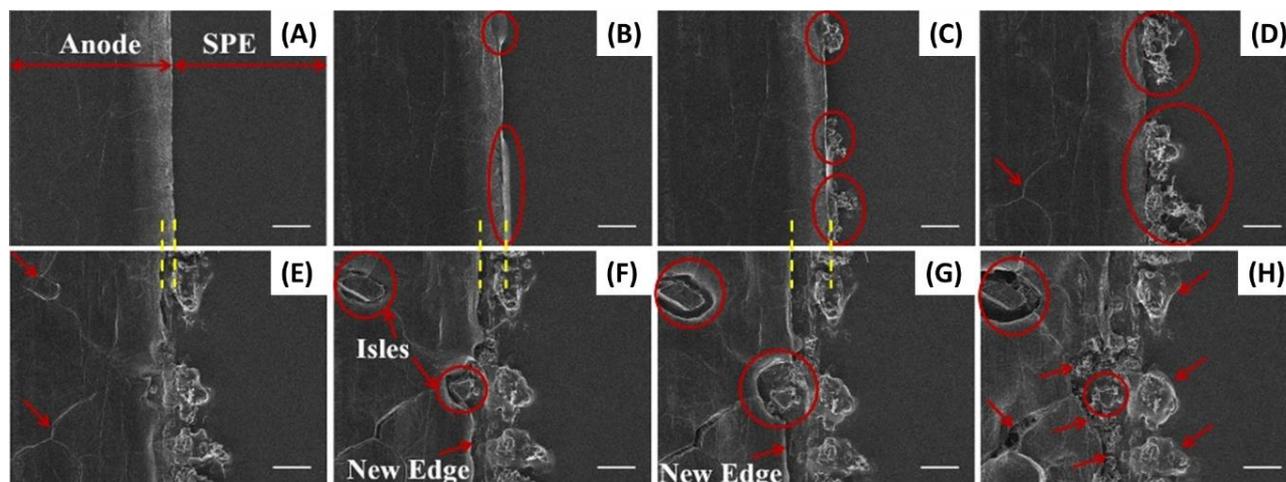


Fig. 11 : évolution de l'interface Li/SPE au cours du cyclage. (A) $t = 0$; (B) $t = 13,5 h$; (C) $t = 14 h$; (D) $t = 3 j$; (E) $t = 5 j$; (F) $t = 7 j$; (G) $t = 8 j$; (H) $t = 14 j$ [78]

1.2.3. Mécanisme de transport dans les électrolytes basés sur le PEO

De nombreuses études se sont penchées sur le mécanisme de transport ionique dans une matrice hôte PEO pour mieux comprendre les phénomènes associés à la conductivité ionique d'un électrolyte polymère modèle. Dans le PEO, la première sphère de coordination du cation Li^+ est composée de 4 à 5 oxygènes provenant des groupements éther du polymère. La deuxième sphère de coordination est assurée par 1 à 2 oxygènes de l'anion.^[81] Ces interactions très fortes entre le cation et le squelette polymère entraînent une diminution de la dynamique du polymère et de la mobilité du cation résultant en un t_{Li^+} faible.

Le transport ionique se déroule principalement dans les zones amorphes^[40] du polymère expliquant la forte augmentation de la conductivité au-dessus de la température de fusion des cristallites. Comme discuté précédemment (voir § 1.2.1), plusieurs études montrent l'influence de la masse molaire du polymère sur la conductivité. En deçà de la masse molaire critique d'enchevêtrement du polymère ($M_n < 5 \text{ kg.mol}^{-1}$), le coefficient de friction entre chaînes polymères devient de plus en plus faible (en accord avec le modèle de Rouse).^[46] Dans cette gamme de masse molaire, le mécanisme de transport est différent. L'évolution du coefficient de diffusion du cation Li^+ (par conséquent le nombre de transport du cation Li^+) avec la masse molaire du PEO, montre une augmentation jusqu'à s'approcher d'une contribution équivalente du cation et de l'anion ($t_{\text{Li}^+} \approx 0,5$).^[47] Ces observations laissent à penser que les cations migrent et diffusent avec la chaîne polymère à laquelle ils sont coordonnés. Le mécanisme de transport ionique est donc principalement véhiculaire.

Pour des masses molaires plus importantes (supérieures à la masse molaire critique d'enchevêtrement), un mécanisme par 'saut' du cation entre les sites de coordination est favorisé permettant la diffusion via la mobilité segmentaire de la chaîne polymère. Le cation chélaté par les fonctions éther peut, par des processus de coordination/décoordination au sein d'une même chaîne ou vers une chaîne voisine, se déplacer via le volume libre présent dans la matrice, sur de longues distances grâce à la mobilité segmentaire (Fig. 12).^[13] Ce type de mécanisme est lié à la cinétique de relaxation des chaînes polymères (une cinétique de relaxation élevée entraîne une diffusion rapide). La modélisation de ces processus confirme le mécanisme et précise que le transport du cation est plus favorable (donc plus fréquent) par saut intrachaîne que par saut interchaîne.^[81] Ce mécanisme est donc lié au volume libre dans le polymère, ce qui est aussi vérifié à faible masse molaire ($M_n < 5 \text{ kg.mol}^{-1}$). Les groupements hydroxyles^[48] en extrémités de chaînes semblent diminuer la conductivité comparativement à des groupements méthoxy.^[49] La présence de ces groupes polaires, dont les interactions sont beaucoup plus importantes que dans le cas de groupements terminaux méthoxy, diminue le volume libre dans la matrice. Ceci a pour effet de diminuer la conductivité ionique Fig. 3.^[38]

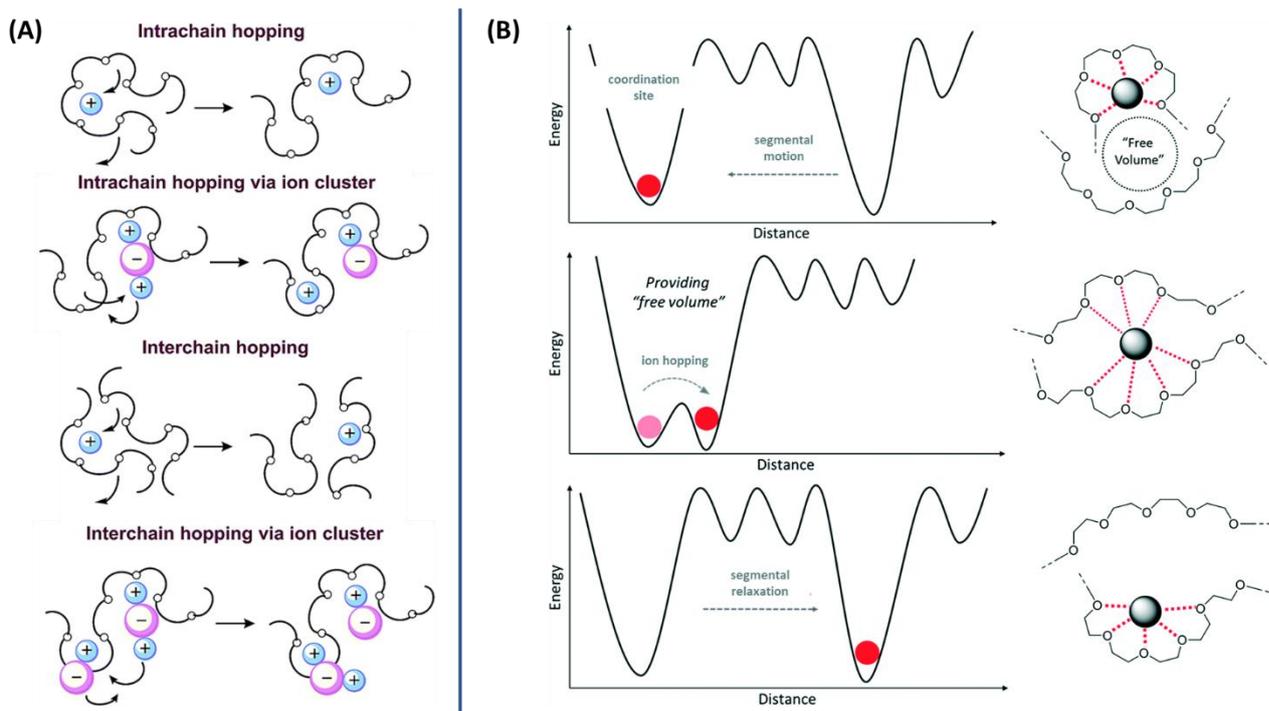


Fig. 12 : (A) Schéma du mécanisme de transport ionique dans une matrice PEO [37]
(B) Schéma énergétique associé au mécanisme de transport ionique [82]

Ce type de mécanisme se caractérise macroscopiquement par une évolution non-linéaire de la conductivité ionique avec la température suivant une loi 'VTF' (Vogel-Tamman-Fulcher) liée à la viscoélasticité du matériau.[44]

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-B}{T - T_0}\right) \quad (5)$$

avec B étant une pseudo-énergie d'activation et $T_0 \approx T_g - 50^\circ\text{C}$.

Cette dépendance de la conductivité à la mobilité segmentaire limite donc intrinsèquement les propriétés des électrolytes polymères. Pour obtenir une conductivité optimale via ce type de mécanisme, un faible taux de cristallinité et une faible T_g sont nécessaires. Cependant, ces types de matériaux ne possèdent pas les propriétés mécaniques nécessaires pour assurer le rôle du séparateur (barrière physique évitant le contact électronique entre les électrodes positives et négatives) dans une cellule électrochimique. De nombreuses pistes de recherche visent à découpler ces deux phénomènes (conductivité et propriétés mécaniques).[82] Parmi les stratégies adoptées, on peut citer les approches de copolymérisation, la formation de réseaux réticulés chimiquement ou physiquement[83] ou encore l'approche 'polymer in salt' visant à n'utiliser qu'une faible quantité de polymère devant la quantité de sel.[84]

1.3. La seule approche ‘tout-solide’ existante à l’échelle industrielle

La seule technologie ‘tout-solide’ actuellement exploitée à l’échelle industrielle est la technologie LMP® (Lithium Metal Polymer) utilisant un électrolyte solide basé sur le PEO. Deux applications de cette technologie, développées par BlueSolution (BS), sont commercialisées : des bus électriques et des systèmes de stockage stationnaire d’énergie (Fig. 13). BS possède près de 200 brevets pour protéger la technologie LMP®. La conception des modules et des packs vendus par BS permet d’offrir une capacité d’environ 100 Wh.kg⁻¹ sur un pack de 30kWh pour une autonomie pouvant aller jusqu’à 180 km (pack batterie de 90KWh).



Fig. 13 : Modules et packs batteries LMP. Applications BlueBus et BlueStorage développés par BlueSolution

Les batteries LMP® commerciales utilisent une électrode négative en lithium métal et une électrode positive en LFP séparées par l’électrolyte polymère. L’électrolyte solide utilisé dans cette technologie n’est pas un simple homopolymère PEO mélangé à un sel de lithium. De nombreux travaux ont été menés pour rendre l’électrolyte viable en termes de sécurité, stabilité mécanique de l’électrolyte et de cyclabilité. L’électrolyte est donc composé d’un mélange de PEO/LiTFSI et de PVDF-HFP^[85] présentant l’avantage de la phase gyroïde formée par ce mélange pour obtenir une stabilité mécanique ($2 \text{ MPa} < G' < 5 \text{ MPa}$) permettant l’isolation électronique entre les électrodes. La pression doit aussi être contrôlée lors de la phase d’utilisation. Le maintien d’une pression uniforme sur un stack permet d’augmenter les performances et la durée de vie (contact électrolyte/électrodes) de la batterie.^[86, 87] Grâce aux propriétés de ce mélange de polymères et au maintien de la pression et à la température de fonctionnement supérieure à 60°C, la croissance dendritique est limitée.

Il reste cependant encore des limites à cette technologie. La température d’utilisation (> 60°C) nécessite une régulation de la température du pack qui rajoute des organes (sécurités, isolations, etc.) supplémentaires indispensables et donc augmentent la masse du pack limitant ainsi la densité d’énergie de celui-ci ($\approx 100 \text{ Wh.kg}^{-1}$ contre $\approx 200 \text{ Wh.kg}^{-1}$ pour des technologies Li-ion classiques).

Cette technologie utilisant le lithium métal à l’électrode négative n’est encore que minoritaire en terme de volumes de production comparativement aux volumes de production des batteries lithium-ion à électrolytes liquides produites chaque année. L’engouement suscité par les technologies utilisant le lithium métal devrait faire évoluer le marché dans les années à venir notamment grâce aux nouvelles générations de batteries (Gen IV et Gen V dans la classification européenne).



Cette partie synthétise les propriétés électrochimiques et de transport des électrolytes basés sur le PEO. Malgré une conductivité élevée ($\approx 1,0 \text{ mS.cm}^{-1}$) à des températures supérieures à 60°C (T_f) plusieurs facteurs limitent encore leur utilisation à l'échelle industrielle. **i)** A température ambiante, la conductivité est trop faible ($\approx 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mS.cm}^{-1}$) pour pouvoir envisager son utilisation. **ii)** le faible nombre de transport ($t_{\text{Li}^+} \approx 0,2$) signifie que la conductivité ionique est minoritairement portée par Li^+ ce qui peut entraîner une polarisation importante de la cellule pendant l'utilisation. **iii)** Au-dessus de la température de fusion du PEO ($T_f = 60^\circ\text{C}$) le module d'Young est insuffisant pour assurer une intégrité mécanique de la cellule et maintenir la séparation physique des deux électrodes. **iv)** Pour assurer un bon contact (électrode négative/électrolyte) et limiter la croissance dendritique (augmentation de la durée de vie de la batterie), il est nécessaire de maintenir les cellules sous pression et à température élevée. **v)** L'utilisation d'électrodes à haut potentiel est intrinsèquement limitée par le potentiel d'oxydation de la matrice PEO, ce qui restreint l'utilisation de matériaux d'électrodes positives ayant des bornes de cyclage inférieures à $4,2 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ (LFP).

Pour s'écarter des limites intrinsèques du PEO, de nombreuses recherches se sont intéressées à de nouvelles stratégies pour résoudre une ou plusieurs de ces limitations. L'utilisation de matrices polymères de natures différentes, des approches copolymères à blocs ou encore polymères ioniques, font parties de ces stratégies détaillées dans la suite de ce chapitre.

2. D'autres familles de polymères étudiées

Pour s'affranchir des limites intrinsèques liées aux Polyéthers, plusieurs autres familles ont été proposées comme alternatives. Les propriétés recherchées pour ces matériaux sont : une large ESW (pour pouvoir utiliser des électrodes à plus haut potentiel), l'augmentation du t_{Li^+} , une conductivité à température ambiante plus élevée et l'augmentation du module d'Young.^[6] Les principales familles de polymères étudiées dans la littérature sont les polycarbonates, les polyesters, les polycétones, les polyimines et les polynitriles, possédant tous des fonctions chimiques permettant la dissolution d'un sel.

2.1. Polycarbonates

Les polycarbonates suscitent un intérêt particulier en tant que matrices hôtes de sels de métaux alcalins.^[88] La fonction carbonate possède en effet une constante diélectrique beaucoup plus élevée qu'une fonction éther, permettant une meilleure dissolution et séparation des charges lorsqu'un sel est ajouté dans ce type de matrice. L'idée d'utiliser des polycarbonates découle de l'utilisation de carbonates linéaires et cycliques comme solvants dans les électrolytes liquides 'conventionnels' (Ethylène Carbonate, Propylène Carbonate, DiMéthyle Carbonate...). Les recherches se sont principalement concentrées sur des polycarbonates aliphatiques en raison de leur dynamique de chaîne plus élevée que celles des polycarbonates aromatiques.^[88]

2.1.1. *Poly (Vinylene Carbonate)*

Le Poly(Vinylène Carbonate) (PVIC : Fig. 14) est le polymère du carbonate de vinylène utilisé comme additif dans les électrolytes liquides pour la stabilisation de la SEI des électrodes négatives en graphite. Ce polymère est amorphe et possède une T_g proche de la température ambiante ($T_g \approx 20^\circ\text{C}$). Les premiers travaux concernant ce polymère apparaissent dans la littérature en 1999 avec la publication de Wei *et al.*^[89] décrivant la synthèse et la conductivité du PVIC mélangé au LiTf. Malgré une T_g proche de la température ambiante, les caractéristiques de cet électrolyte sont intéressantes, atteignant une conductivité de $\sigma = 0,1 \text{ mS.cm}^{-1}$ à 100°C (pour $\text{CO}_3/\text{Li} = 1$). Les auteurs mettent en évidence une augmentation continue de la conductivité en fonction du taux de sel, contrairement à ce qui peut être observé dans le PEO, et ce malgré une cristallisation du matériau pour des taux de sels important ($\text{CO}_3/\text{Li} < 5$).

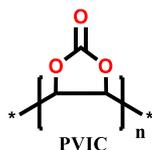


Fig. 14 : Structure chimique du PVIC

Plus tard, Chai *et al.*^[90] étudieront plus en détail ce matériau. En dehors de la conductivité, ils montrent une large ESW (4,5 V vs Li^+/Li) et un nombre de transport élevé ($t_{Li^+} = 0,57$). Ce matériau

permet de cycliser une cellule complète (Li/LCO) restituant 84% de la capacité initiale après 150 cycles à 50°C, une performance tout à fait remarquable pour un électrolyte polymère ayant une telle T_g . Les investigations concernant ce polymère restent paradoxalement peu nombreuses.

2.1.2. Poly (TriMéthylène Carbonate)

Le Poly(TriMéthylène Carbonate) (PTMC : Fig. 15) est étudié dès 2001 en tant que matrice polymère pour des sels de métaux alcalins. Ce polymère semi-cristallin (ayant une cinétique de cristallisation très lente^[91]), présente une T_g sub-zéro ($T_g = -20^\circ\text{C}$), ce qui en fait un bon candidat comme électrolyte polymère. De plus au-delà d'une masse molaire de 100 kg.mol⁻¹ le PTMC possède une longueur de chaîne assez élevée pour avoir une intégrité mécanique suffisante pour former un film.^[92]

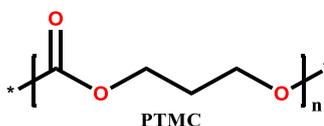


Fig. 15 : Structure chimique du PTMC

Deux groupes se sont intéressés à cette matrice. Smith *et al.* sont les premiers à décrire ce système^[93-97] et ses propriétés électrochimiques avec différents sels. Brandell *et al.* ont poussé l'investigation jusqu'à l'utilisation en cellules complètes^[61, 98-100] et ont récemment exploré des applications pour le transport de cations Na⁺.^[24]

Les deux groupes mesurent une conductivité proche l'une de l'autre avec deux sels différents : $\sigma \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ mS.cm}^{-1}$ pour PTMC₅/LiBF₄^[95] et $\sigma \approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ mS.cm}^{-1}$ pour PTMC₈/LiTFSI^[99] à 60°C. Ces deux sels présentent les meilleures propriétés parmi ceux étudiés.^[93, 94, 96, 97] En revanche l'évolution de la conductivité en fonction de la concentration est différente selon le sel utilisé. Dans le cas du LiBF₄ et du LiPF₆, plus le taux de sel est important, plus la conductivité croît,^[95, 97] tandis qu'une concentration optimale comprise entre $8 < \text{CO}_3/\text{Li} < 13$ est observée pour le LiTFSI.^[98]

Deux autres propriétés importantes ressortent de ces études. Comme dans le cas du PVIC, l'ESW est plus étendue que dans le cas du PEO et est supérieure à 4,5 V vs Li⁺/Li.^[95-98] Cette valeur permet d'envisager l'utilisation de matériaux actifs d'électrodes positives à haut potentiel. Le nombre de transport du cation Li⁺ s'avère aussi être très élevé, atteignant $t_{\text{Li}^+} = 0,8$.^[100] Cette valeur exceptionnelle fait partie des plus élevées parmi les électrolytes polymères et s'approche des valeurs obtenues dans des électrolytes polymères à conduction unipolaire (Single-Ion Polymer Electrolytes (SIPES)).

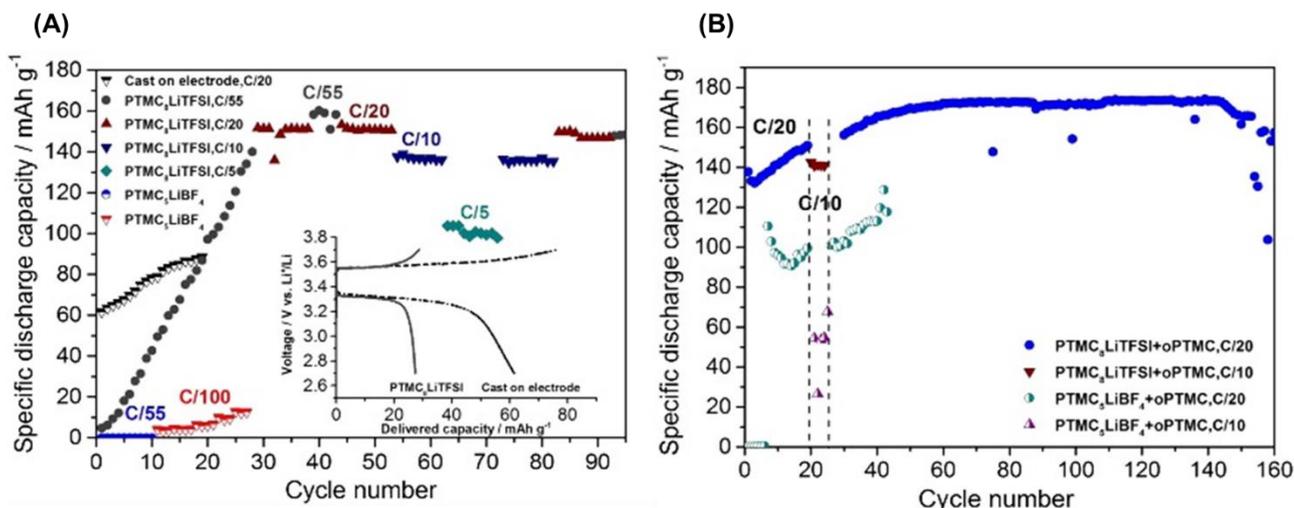


Fig. 16 : Cyclage d'une cellule (A) Li⁰/PTMC/LFP (B) Li⁰/[PTMC + oPTMC]/LFP^[99]

Le comportement de ces électrolytes en cellules complètes Li⁰/PTMC₅(LiTFSI)/LFP et Li⁰/PTMC₅(LiBF₄)/LFP a été étudié par Sun *et al.*^[99] La première conclusion tirée de cette étude est le meilleur comportement en cyclage d'un électrolyte utilisant LiTFSI. Dans le cas de l'utilisation du LiTFSI, malgré une bonne restitution de capacité après 100 cycles (153 mAh.g⁻¹), il faut attendre le trentième cycle pour atteindre cette valeur (Fig. 16 (B)). Comme l'avait déjà montré une précédente étude,^[98] les premiers cycles ne restituent qu'environ 10 mAh.g⁻¹. Ces propriétés médiocres en début d'utilisation sont attribuées au mauvais contact interfacial entre l'électrode et l'électrolyte. Ce problème a pu être en partie corrigé en formulant l'électrolyte avec un oligomère du PTMC (DP_n = 6) permettant d'améliorer le contact aux interfaces. Grâce à cette subtilité, il a été possible d'obtenir une capacité de 130 mAh.g⁻¹ sur les premiers cycles. (Fig. 16 (C)).

Un des désavantages du PTMC est sa faible tenue mécanique. L'utilisation de polymère de haute masse molaire (> 100 kg.mol⁻¹) permet d'obtenir une intégrité mécanique suffisante qui s'établit néanmoins au détriment de la mobilité de chaînes ce qui a une influence néfaste sur la conductivité. L'absence de cristallinité, dû à l'ajout de sel, et la T_g sub-zéro de ces électrolytes, limitent leur intégration dans des systèmes à plus grandes échelles. Une solution à ce problème est d'en faire des structures réticulées. Mindemark *et al.*^[101] proposent un dérivé du PTMC portant une fonction latérale allyléther sur chaque motif de répétition. La présence de ce groupement latéral permet à la fois de diminuer la T_g (du polymère non réticulé comparé à un PTMC sans groupement latéral) et de permettre la réticulation chimique. Le gain apporté par la réticulation sur les propriétés mécaniques est considérable et permet d'augmenter le module d'Young jusqu'à 30 MPa. De plus, les électrolytes PTMC/LiTFSI réticulés de cette manière montrent une augmentation de la conductivité (σ = 4,3*10⁻⁴ mS.cm⁻¹ à 25°C, CO₃/Li = 5) d'un ordre de grandeur comparée à une matrice PTMC, due à l'effet plastifiant du groupement latéral. En cellule complète, une augmentation de la capacité lors des premiers cycles est également observée (comme dans le cas de PTMCs non réticulés) et est aussi attribuée aux mauvais contacts aux interfaces électrodes/électrolytes.

2.1.3. Poly(Ethylène Carbonate)

Parmi les polycarbonates, le Poly(Ethylène Carbonate) (PEC : Fig. 17) suscite un intérêt particulier comme électrolyte polymère^[102] en raison de son niveau de conductivité élevée, de son nombre de transport élevé et de sa large ESW. Plusieurs sels ont été étudiés en mélange avec cette matrice polymère montrant deux comportements thermiques et électrochimiques différents en fonction de la concentration. Dans le cas du LiClO₄ et du LiTf, l'ajout de sel augmente la T_g aboutissant à une diminution de la conductivité. Concernant les autres sels (LiTFSI, LiBETI, LiBF₄, LiFSI),^[103, 104] le comportement inverse est observé : plus la concentration augmente, plus la T_g diminue et plus la conductivité augmente. Les sels les plus étudiés restent LiTFSI et LiFSI. Malgré une conductivité modérée lorsque le taux de LiFSI dans l'électrolyte est faible ($\sigma = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mS.cm}^{-1}$ à 70°C, pour CO₃/Li = 10), il a été possible d'atteindre une conductivité de $\sigma = 3 \cdot 10^{-2} \text{ mS.cm}^{-1}$ à 30°C pour un taux de sel correspondant à CO₃/Li = 0,53.^[104-108]

Comme dans le cas du PTMC, le nombre de transport dans les électrolytes basés sur le PEC est supérieur à celui classiquement mesuré dans le cas des analogues PEO/sels de lithium ($t_{\text{Li}^+} \approx 0,1-0,2$) dépassant $t_{\text{Li}^+} > 0,5$.^[104, 109]

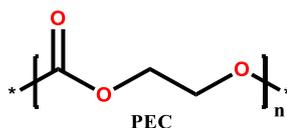


Fig. 17 : Structure chimique du PEC

L'évaluation de l'ESW de ce matériau effectuée par voltamétrie cyclique a montré une stabilité à 0 V vs. Li⁺/Li en réduction et jusqu'à 4,5 V vs Li⁺/Li pour des faibles taux de sels. Une concentration importante en sel permet synergiquement d'augmenter la conductivité et d'élargir la fenêtre de stabilité électrochimique. En effet, en augmentant le taux de sel de 10 mol% à 120 mol%, Tominaga *et al.* ont étendu l'ESW à 5,5 V vs. Li⁺/Li (sur électrodes de travail en acier inoxydable et en aluminium).^[106] Ces deux études ont aussi démontré la passivation du collecteur de courant en aluminium lorsque le taux de sel est important (> 80 mol%), permettant d'éviter les problèmes de corrosion de ce collecteur pendant l'utilisation à long terme de la batterie.^[108]

Cependant, une étude récente remet en question la stabilité de cette matrice hôte polymère face à des sels de lithium. En effet, selon cette étude, lorsque la concentration en LiTFSI est élevée (> 100 mol%), l'eau et le solvant (acétonitrile) résiduel mènent à la dégradation du polymère. Cette dégradation entraîne la formation des monomères EC ou PC ce qui permet d'expliquer la diminution de la T_g et l'exceptionnelle conductivité de ces électrolytes.^[110]

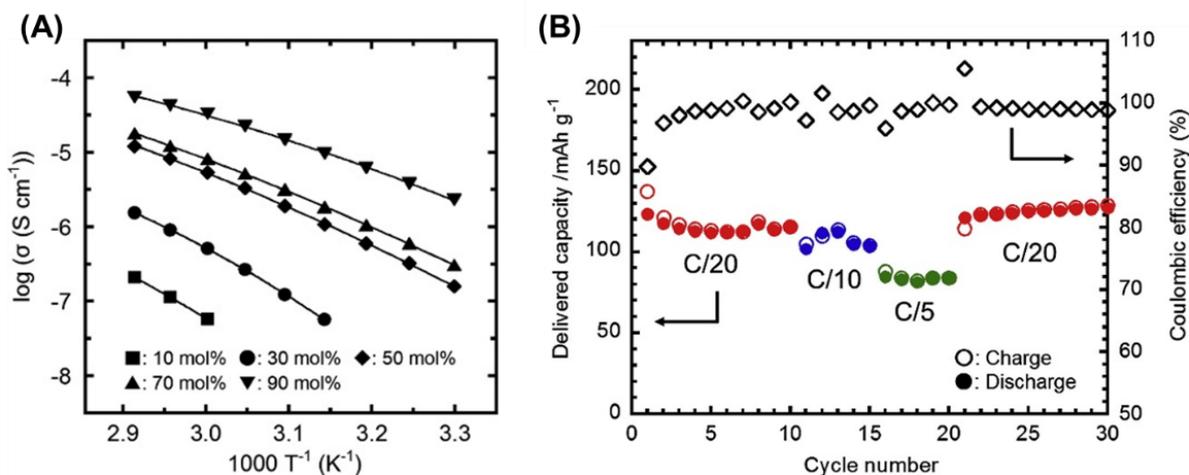


Fig. 18 : (A) Conductivité du PEC pour différents taux de LiFSI [107]. (B) Cyclage Li/PEC_{0.53}(LiFSI)/LFP [109]

Des premières investigations concernant le comportement de cet électrolyte en cellule complète (Li⁰/PEC_{0.53}(LiFSI)/LFP) ont montré des performances encourageantes sur 30 cycles Fig. 16 (B). [109] Ce matériau utilisé avec un taux de sel très élevé (188 mol%) permet un cyclage à 30°C restituant une capacité de 130 mAh.g⁻¹, en faisant un des rares exemples de fonctionnement d'un accumulateur avec électrolyte polymère à 'basse' température (proche de la température ambiante).

2.1.4. Dérivés du PTMC et du PEC

De nombreux dérivés des deux précédentes structures (PTMC et PEC) portant des groupements latéraux ont été étudiés. La modification des structures avec la présence de fonctions latérales a pour but de diminuer la T_g afin d'augmenter la mobilité segmentaire des chaînes polymères. Intuitivement, il était prévu de favoriser le transport ionique en augmentant la dynamique des chaînes polymère. Brandell *et al.* [111-114] ont étudié deux analogues du PTMC portant des groupements latéraux alkyles, le PBEC et le PHEC (Fig. 19 (A)). Malgré une diminution significative de la T_g , aucun de ces analogues n'a réussi à surpasser les propriétés des électrolytes basés sur le PTMC en terme de conductivité (Fig. 19 (B)). Récemment, Ebadi *et al.* [114] ont prouvé expérimentalement et par modélisation, qu'un groupement pendant flexible, même s'il réduit la T_g , n'a pas forcément un effet bénéfique sur la conductivité du matériau. Les groupements latéraux présents diminuent la 'concentration' et la percolation des fonctions carbonates, rendant le passage d'un site de coordination à l'autre moins favorable : ils diminuent donc la mobilité des ions dans la matrice.

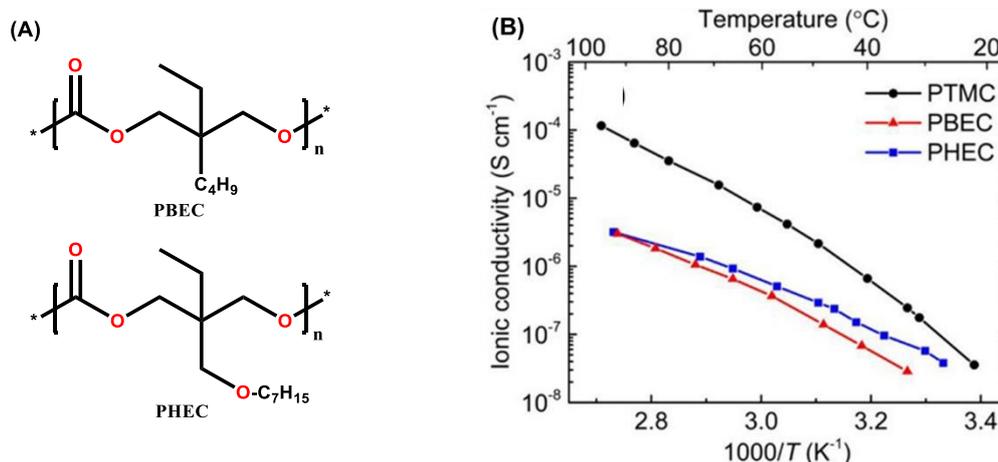


Fig. 19 : (A) Structure chimique des dérivés du PTMC : PBEC et PHEC
(B) conductivité du PTMC₁₃(LiTFSI) et de ses dérivés PHEC et PBEC^[114]

Parmi les dérivés du PEC, un focus peut être fait sur le Poly(Propylène Carbonate) (PPC), différent de la structure du PEC par la présence d'un groupement latéral méthyle. Ce polymère est faiblement semi-cristallin avec une T_g supérieure à la température ambiante ($T_g = 34^\circ\text{C}$). Malgré une T_g plus élevée que le PEC, la conductivité du PPC₅/LiTFSI (5 motifs PC par équivalent de LiTFSI) est proche de celle du PEC₅/LiTFSI ($\sigma \approx 0,11 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 100°C). Lorsque la concentration en LiTFSI augmente, Li *et al.*^[115] ont montré que le PPC surpasse les performances du PEC, atteignant une conductivité de $\sigma = 0,6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 30°C pour PPC_{1,25}/LiTFSI. Ce matériau n'a cependant pas été utilisé en tant que tel en système complet probablement en raison de sa faible tenue mécanique. L'imprégnation d'une membrane en cellulose avec cet électrolyte montre un très bon comportement en terme de conductivité ionique ($\sigma \approx 0,3 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 20°C), une large ESW ($\approx 4,6 \text{ V}$ vs Li⁺/Li) ainsi qu'une très bonne tenue en cyclage en cellule Li/LFP (116 mAh.g⁻¹ à 0,5 C avec rétention de cette capacité de 95% après 1000 cycles).^[116] D'autres homologues du PEC, portant des chaînes latérales plus longues et de natures différentes ont été synthétisés et caractérisés par Tominaga *et al.*^[117-119] Leurs études se sont portées sur des chaînes latérales 'HC' (HydroCarbon) et d'autres chaînes portant le motif GE (Glycidyl Ether) (Fig. 20).

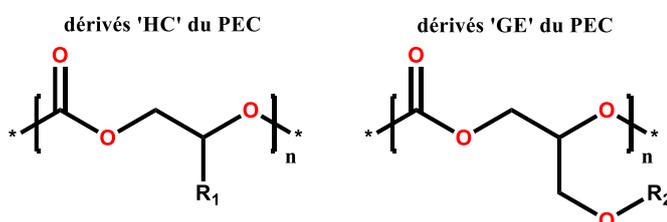


Fig. 20 : Structures des dérivés du PEC étudiés dans la littérature

L'effet positif attendu sur la T_g n'est obtenu que pour des chaînes latérales suffisamment flexibles et longues (supérieures à trois carbones). Comme dans le cas du PTMC, les chaînes latérales HC ont une influence négative sur la conductivité. En effet plus le groupement pendent est encombrant, plus celle-ci diminue (à taux de sel équivalent), passant de $\sigma \approx 0,1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour une matrice PEC à

$\sigma \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ mS.cm}^{-1}$ (à 100°C , $[\text{LiTFSI}] = 20 \text{ mol}\%$) pour une matrice PEC portant des chaînes pendantes 'HC' (éthyl, propyl et benzyl).^[102] Ces observations peuvent s'expliquer par analogie aux dérivés du PTMC : même si un groupement latéral diminue la T_g du polymère, il n'aura pas nécessairement d'effet bénéfique sur la conductivité du matériau car la mobilité de l'ion est défavorisée en raison de la perte de percolation des fonctions coordinatrices de Li^+ .

Des groupes latéraux 'GE' permettent de diminuer fortement la T_g du matériau (principalement pour des groupements latéraux de type EO (Ethylene Oxyde), Propyle et Ethyle). Dans ces cas, la conductivité de l'électrolyte se trouve améliorée, permettant de dépasser celle du PEC pour des taux de sel relativement faibles ($\text{CO}_3/\text{Li} \approx 10$). Pour des groupements latéraux EO, l'augmentation de la concentration en sel dans ces structures diminue la conductivité (quand la concentration est supérieure à 80 mol%) puis augmente à nouveau, pour des taux supérieurs. Ce comportement diffère de ce qui peut être observé dans le cas du PEC. Cette évolution est attribuée à la contribution des fonctions éthers dans la conductivité de l'électrolyte. D'après Morioka *et al.*^[119] les cations Li^+ interagissent préférentiellement avec les groupements éthers qui forment un complexe stable et défavorisent la mobilité segmentaire (augmentation de la T_g) et donc diminuent la conductivité à faible taux de sel. Au-delà de 80 mol%, le sel interagit majoritairement avec les groupements carbonates (diminution de la T_g) et le comportement 'classique' des électrolytes basés sur le PEC redevient prévalent. Ces observations sont aussi confirmées par la diminution du nombre de transport lorsque la longueur de la chaîne latérale EO est augmentée.

Les propriétés électrochimiques observées dans les mélanges polycarbonates/sels de lithium diffèrent de celles observées classiquement dans le cas des électrolytes basés sur le PEO, posant la question du mécanisme régulant le transport ionique de cette famille d'électrolytes. Un mécanisme légèrement différent est suspecté. La dépendance de la conductivité avec la température suit une loi VTF, ce qui laisse à penser que le mécanisme est lié à la mobilité segmentaire.^[106] Cependant la dissolution et les interactions sel/polymère semblent être différentes de celle du PEO. La constante diélectrique élevée de la fonction carbonate entraîne une meilleure dissociation des charges et permet de dissoudre une grande quantité de sel dans ces matrices. Brandell *et al.*^[100] et Kimura *et al.*^[107] ont montré une coordination des cations similaire aux électrolytes polyéthers. La première sphère de coordination est assurée par environ 4 groupements carbonyles, tandis que la seconde sphère est composée de 1 à 2 atomes d'oxygènes provenant de l'anion. Lorsque la concentration en sel devient importante, l'anion se retrouve principalement sous forme d'agrégats et a toujours des interactions avec le cation.^[107] Cependant, la capacité du groupement carbonyle à partager ses doublets non liants est plus faible que celle d'un éther.^[105] Les interactions électrostatiques entre la fonction carbonate et le cation Li^+ sont donc plus faibles et la mobilité du cation plus élevée que dans le cas du PEO. C'est une des raisons qui explique que le nombre de transport du lithium dans un électrolyte polycarbonate/sel de lithium est plus élevé que dans les électrolytes polyéthers/sels de lithium.^[100] Dans le cas du PEC, l'ajout de sel va rompre les liaisons hydrogène intramoléculaires et diminuer la T_g du polymère favorisant ainsi la mobilité segmentaire.^[108] Le sel va donc jouer le rôle de plastifiant.

2.2. Polyesters

La structure chimique des polyesters étant "chimiquement" proche de celle des polycarbonates, leurs propriétés électrochimiques sont par conséquent habituellement similaires^[120] : leur ESW et leur nombre de transport sont généralement plus élevés que ceux observés dans les électrolytes basés sur le PEO. Comme dans le cas des polycarbonates, les cations Li^+ sont majoritairement chélatés par l'oxygène du groupement carbonyle,^[121] les interactions Li^+ /polymère sont donc plus faibles que pour un éther mais plus importante que pour un carbonate. Contrairement au PEO, l'ajout de sel dans une matrice hôte polyester ne semble pas conserver une fraction d'organisation ou induire une organisation semi-cristalline polymère/ Li^+ , permettant d'augmenter la proportion de phase amorphe dans laquelle le transport ionique est favorisé.

De nombreux polyesters ont été étudiés dans la littérature (Fig. 21) comme matrice hôte polymère de sel de lithium. Plusieurs de ces électrolytes ont une conductivité très inférieure à celle du PEO, ne dépassant pas $\sigma = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mS.cm}^{-1}$ à 80°C . C'est le cas du PESu (étudié en mélange avec LiClO_4 , LiBF_4 et LiSCN),^[122-124] du PSE(LiSCN)^[124] et du PPL. Cette faible conductivité à haute température ne permet pas d'envisager l'utilisation de ces électrolytes dans des applications de stockage électrochimique.

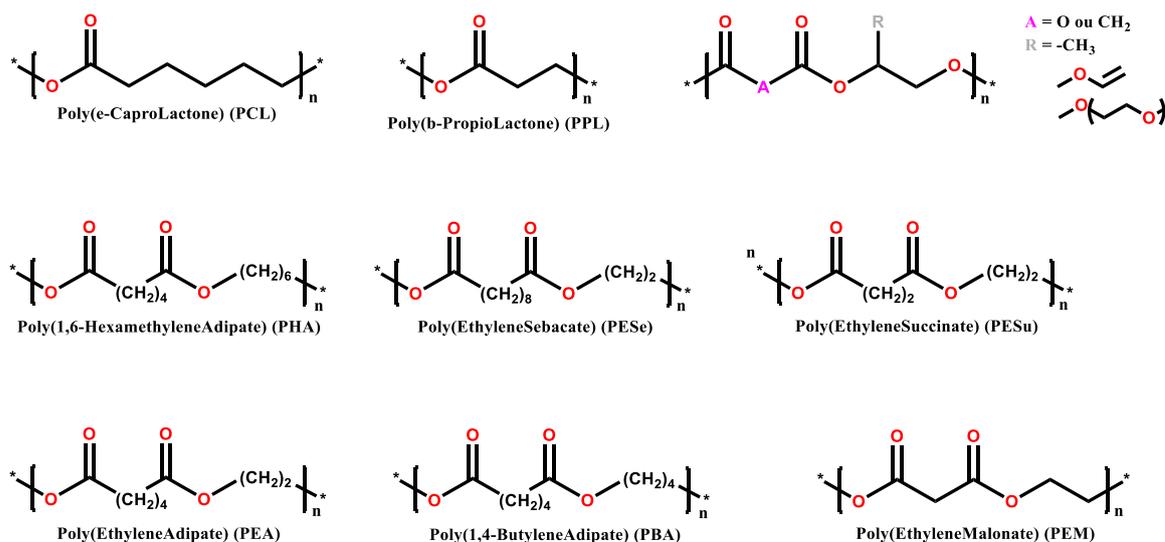


Fig. 21 : Structure de polyesters étudiés dans la littérature en tant que matrices hôtes polymères

D'autres matrices ont donné de meilleures performances en terme de conductivité, approchant $\sigma = 2 \text{ mS.cm}^{-1}$ à 100°C pour les matrices PEA, PBA et le PHA,^[125] ou encore $\sigma = 1 \text{ mS.cm}^{-1}$ pour la matrice PCL (en mélange avec le LiClO_4).^[125]

De manière générale, sur la majorité des polyesters étudiés, la dépendance de la conductivité avec le taux de sel suit la même tendance que dans le cas des électrolytes PEO, à savoir qu'un optimum de conductivité est observé pour un certain taux de sel variant en fonction de la structure du polyester.^[122, 125-128] En revanche, l'énergie d'activation du transport ionique est très élevée, induisant une conductivité inférieure à celle du PEO à température ambiante malgré l'absence de cristallisation des électrolytes (sauf pour la PCL).

Webb *et al.*,^[128, 129] en étudiant plusieurs architectures, ont montré que la conductivité des électrolytes à base de polyesters est systématiquement inférieure à celle des électrolytes basés sur

le PEO et serait intrinsèquement limitée en raison du mode de diffusion des cations Li^+ . En effet, la fonction ester qui chélate le cation Li^+ via l'oxygène du groupe carbonyle, est principalement à l'origine d'un mode de diffusion interchaîne (contrairement au PEO dans lequel la diffusion intrachaîne est favorisée). Ce processus lent intervient à l'échelle de la centaine de nanosecondes. Comme dans le cas des polycarbonates, cette étude montre également que l'ajout de chaînes latérales courtes de types éthers (oxyéthylène $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$) modifie la coordination des ions et induit un transport ionique principalement à travers les fonctions éther.

Le polyester le plus étudié en tant que matrice est vraisemblablement la PCL.^[121, 125, 127, 130-133] La conductivité de ces électrolytes et la large ESW (jusqu'à 5 V vs. Li^+/Li sur une électrode travail en acier inoxydable)^[133] en font un candidat intéressant dans les applications batteries. Il est à ce jour, le seul exemple d'électrolyte polyester étudié en cellule complète ($\text{Li}/\text{SPE}/\text{LiNiCoO}_2$).^[132] Ses performances sont toutefois limitées ne montrant sur 50 cycles qu'environ 2/3 de la capacité initiale avec une efficacité coulombique faible (93%).

2.3. Polycétones

Contrairement aux polyesters et aux polycarbonates, les polycétones n'ont été que très peu étudiées dans la littérature en tant qu'électrolytes polymères. Il n'existe en effet, qu'un seul exemple récent de ce type d'électrolyte étudié par Eriksson *et al.*,^[134] la PMPD (Poly(3,3-diméthylpentane-2,4-dione) : Fig. 22

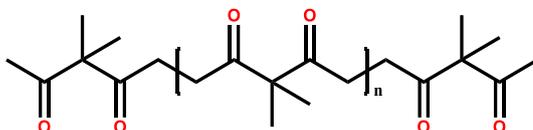


Fig. 22 : Structure chimique de la PMPD

Ce matériau est semi-cristallin ($T_f \approx 50^\circ\text{C}$) et possède une T_g supérieure à la température ambiante ($T_g \approx 40^\circ\text{C}$). Comme pour les autres matériaux, l'ajout de LiTFSI diminue la cristallinité et la T_g jusqu'à une $T_g \approx -9^\circ\text{C}$ pour un taux de sel de 40 wt%. La conductivité de cet électrolyte ne semble que peu dépendante de la concentration en sel dans la gamme 25-40 wt% affichant $\sigma \approx 0,2 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 90°C . Cette conductivité est inférieure à ce que peuvent proposer d'autres matériaux, mais cette publication ouvre la voie à de nouvelles études sur cette famille de matériaux en tant qu'électrolytes. Malheureusement l'ESW de cet électrolyte n'est pas discutée, ce qui ne permet pas de juger de la pertinence de ces matériaux pour des applications en présence de matériaux actifs d'électrodes positives à haut potentiel.

En raison de la structure particulière de ce polymère, les auteurs observent une coordination du cation Li^+ par deux oxygènes voisins, entraînant un décalage de la bande de vibration du carbonyle ($\text{C}=\text{O}$) vers de plus haut nombre d'ondes par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) (dans le cas des polycarbonates le phénomène inverse est observé). La coordination des cations Li^+ reste similaire à celle des polycarbonates et des polyesters, à savoir via l'oxygène de la fonction carbonyle. Il est donc logique de retrouver des interactions $\text{Li}^+/\text{polymère}$ similaires et un nombre de transport élevé, $t_{\text{Li}^+} = 0,7$.

2.4. Polyalcools

Le polymère le plus simple de la famille des polyalcools est le Poly(VinylAlcool) (PVA : Fig. 23). Ce polymère est obtenu par hydrolyse du PVAc (PolyVinylAcetate). Cette réaction n'étant que partielle, ses propriétés dépendent donc de son taux d'hydrolyse. Ce sont des matériaux capables de former des liaisons hydrogène grâce aux groupements polaires hydroxyles (-OH) présents dans leur structure. En raison de ces liaisons hydrogène, ce polymère est semi-cristallin ($T_f \approx 200^\circ\text{C}$) et possède une T_g supérieure à la température ambiante ($T_g \approx 85^\circ\text{C}$). La polarité induite par la présence du groupement hydroxyle permet de dissoudre une grande quantité de sel dans la structure réduisant les liaisons hydrogène et ainsi la T_g de l'électrolyte. Yamamoto *et al.* ont été les premiers à reporter ce polymère comme matrice hôte de sels de métaux alcalins,^[135, 136] mais leur méthode de préparation impliquant la dissolution du polymère dans le DMSO ne permet pas d'obtenir un électrolyte sec. La conductivité qu'ils mesurent est donc surestimée par la présence de solvant résiduel (atteignant $\sigma \approx 2 \text{ mS.cm}^{-1}$ à 80°C et $\sigma \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ mS.cm}^{-1}$ à -20°C pour un électrolyte PVA/LiBF₄ (50 wt%)). De la même manière, une conductivité de $\sigma \approx 0,1 \text{ mS.cm}^{-1}$ pour les systèmes PVA/LiBOB (50 wt%)^[137] et PVA/LiTFSI (60 wt%)^[138] à température ambiante a été reportée. En utilisant le pressage à chaud, MacFarlane *et al.* montrent une conductivité inférieure en raison de l'absence de solvant résiduel $\sigma \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ mS.cm}^{-1}$ à 80°C (pour PVA/LiTf (50 wt%)).^[139] L'augmentation du taux d'hydrolyse de ces polymères a un effet néfaste sur les propriétés de transport ionique : une diminution d'un à deux ordres de grandeur de la conductivité, associée à l'augmentation de l'énergie d'activation sont observées pour un PVA hydrolysé à 99,8% comparé à un PVA hydrolysé à 88%.^[140] A haut taux d'hydrolyse du PVAc, l'augmentation de la cristallinité et des interactions par liaisons hydrogène peuvent expliquer ces observations.^[6]

La conductivité ionique de ces électrolytes suit un comportement Arrhénien en fonction de la température. La spectroscopie RMN du ⁷Li met en évidence le découplage du processus de transport ionique et de la mobilité segmentaire dans ces électrolytes.^[140] Selon l'analyse des auteurs, la mobilité des ions même en dessous de la T_g est compatible avec un mode de transport par saut d'ion.

Sur une vingtaine de cycles, une cellule Li/PVA/LiTFSI/LFP utilisant un électrolyte ayant toujours des résidus de DMSO (DiMethylSulfOxyde) montre des performances correctes sans perte de capacité significative. On peut cependant penser que la présence du solvant dans la cellule aura des conséquences à plus long terme. Les auteurs de cette étude expliquent aussi, sans montrer les résultats, que l'utilisation d'un électrolyte PVA/LiTFSI sans solvant résiduel ne donne que de médiocres performances.

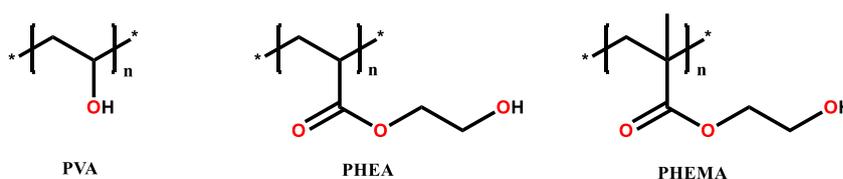


Fig. 23 : Structure de polyalcools étudiés dans la littérature

En introduisant un ‘espaceur’ entre le squelette du polymère et la fonction hydroxyle MacFarlane *et al.* obtiennent une conductivité supérieure aux électrolytes basés sur le PVA.^[139] Le PHEA/LiTf et le PHEMA/LiTf (Fig. 23) synthétisés dépassent la conductivité du PVA. Le PHEA/LiTf, en particulier, montre la conductivité la plus élevée avec $\sigma = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mS.cm}^{-1}$ à 40°C malgré une T_g élevée (30°C et 40°C pour le PHEA et le PHEMA respectivement).

Aucune publication ne relate la stabilité électrochimique de ces électrolytes. Malgré le cyclage correct observé par Every *et al.*^[140] sur lithium métal, on peut penser que la présence des hydrogènes labiles limitera à long terme la stabilité à bas potentiel en raison de la possible réduction de ces hydrogènes au contact du lithium métal et à haut potentiel en raison de l’oxydation sur le matériau actif d’électrode positive.

2.5. Polymères azotés

2.5.1. Polyimines

Une alternative aux composés oxygénés (éthers, esters, carbonates etc...) est l’utilisation de polymères azotés permettant la coordination des cations Li^+ via le doublet non liant de l’azote se comportant comme une base de Lewis. De la même façon que les polyéthers, les polyimines sont capables de dissoudre des sels de lithium. Le Poly(Ethylènelmine) (PEI : Fig. 24) comparable au PEO du point de vue de ses propriétés thermiques ($T_g \approx -60^\circ\text{C}$ ^[141] et une $T_f \approx 60^\circ\text{C}$ ^[142]) permet de dissoudre une large variété de sels de lithium,^[143] réduisant sa cristallinité et augmentant sa T_g .^[141] L’électrolyte résultant du mélange PEI/LiTFSI montre un comportement similaire à celui des électrolytes basés sur le PEO en fonction de la concentration en sel avec un optimum de conductivité pour un rapport molaire N/Li ≈ 20 , atteignant environ $\sigma = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mS.cm}^{-1}$ à 70°C.^[141] Comme dans les électrolytes basés sur le PEO, l’effet de la cristallisation de la matrice a un impact visible sur la conductivité avec une chute brutale de celle-ci en deçà de 60°C.^[143] En revanche, les liaisons hydrogène présentes dans la matrice entraînent une diminution de la mobilité segmentaire du squelette macromoléculaire ce qui rend ce type de matériau moins conducteur que les analogues à base de PEO. Le PolyTriMéthylènelmine/LiTf (PTMI : Fig. 24) présente une conductivité proche de $\sigma = 0,1 \text{ mS.cm}^{-1}$ à 70°C (N/Li = 5).^[144] Pour ces deux électrolytes, la coordination du cation Li^+ dans le PEI est similaire à celle dans une matrice PEO.^[142] En revanche, la présence de l’hydrogène permet de créer des liaisons hydrogène entre le squelette polymère et l’anion.^[144, 145]

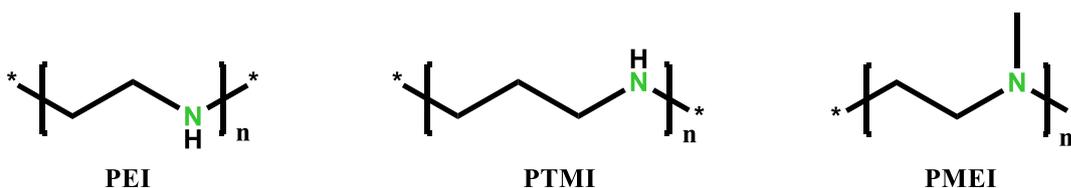


Fig. 24 : Structure des polyimines étudiés dans la littérature

La substitution de l’hydrogène par un groupement méthyle pour donner le Poly((N-Méthyl)Ethylènelmine) (PMEI : Fig. 24) permet de réduire la cristallinité et de diminuer la T_g

($\approx -80^{\circ}\text{C}$)^[146] en raison de l'absence de liaisons hydrogène dans le matériau. Cependant cette substitution n'est pas favorable à la conductivité du matériau. En effet, pour un taux de sel de $\text{N/Li} = 15$, la conductivité chute d'un ordre de grandeur comparée à une matrice PEI, et n'est au mieux qu'égalée à la conductivité du PEI/ LiClO_4 à taux de sel plus élevé ($\text{N/Li} < 6$).^[147]

L'ESW de ces matériaux n'est jamais discutée dans les publications y faisant référence. Il est cependant fort probable que la stabilité en réduction, comme dans le cas des polyalcools, soit limitée en raison de l'hydrogène labile, d'autant plus en présence de lithium métal.

2.5.2. Polynitriles

Les nitriles sont connus comme solvant et additifs dans les électrolytes liquides (pour l'augmentation de la stabilité thermique des électrodes LCO par exemple^[148]) et présentent généralement une stabilité à haut potentiel, les polynitriles ont donc naturellement été considéré comme une alternative au PEO.^[149]

Le polynitrile le plus simple, le PolyAcryloNitrile, (PAN : Fig. 25), polymère semi-cristallin et ayant une haute température de transition vitreuse ($T_g \approx 80^{\circ}\text{C}$), a été étudié par MacFarlane *et al.* L'ajout de sel dans cette matrice entraîne une suppression de la cristallisation ainsi qu'une légère diminution de la T_g ^[150] ($50 < T_g < 65^{\circ}\text{C}$). Malgré cette T_g supérieure à la température ambiante, le PAN/ LiTf montre une conductivité intéressante $\sigma \approx 4 \cdot 10^{-2} \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 100°C .^[150, 151] Cette conductivité remarquable (pour une matrice ayant une T_g aussi élevée) et son évolution avec la température qui ne suit pas un comportement VTF mais Arrhénien laisse envisager un mécanisme de transport ionique différent de celui du PEO, découplé de la mobilité segmentaire par saut du cation entre fonctions coordinatrices.^[152] Plusieurs autres auteurs ont étudié ce matériau^[153-156] comme matrice hôte polymère pour des sels de lithium montrant des conductivités pouvant atteindre $\sigma = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ à température ambiante (voire $\sigma = 0,6 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ avec l'ajout de charge inorganique^[154]). Cependant, la méthode de préparation des films semble être à l'origine de cette différence. MacFarlane *et al.* utilisent une méthode sans solvant, contrairement aux autres groupes qui utilisent un solvant de mise en œuvre. Les solvants utilisés n'étant que faiblement volatiles (DMSO, DMF), un résidu de solvant est donc présent dans les films expliquant ainsi la conductivité de ces électrolytes.^[157]

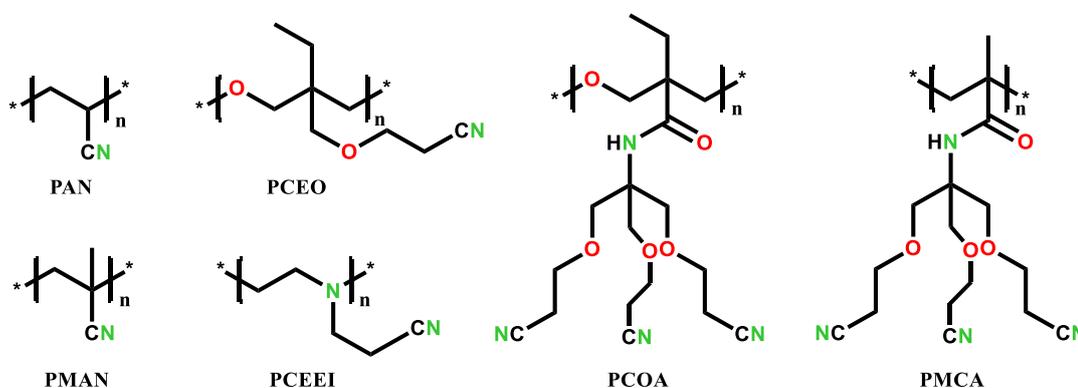


Fig. 25 : Structures des Polynitriles étudiés dans la littérature

Pour s'affranchir de la difficulté d'évaporer ces solvants peu volatiles, l'analogue méthylé du PAN, le PMAN (Poly(MethylAcryloNitrile) : Fig. 25) a été synthétisé par Saunier *et al.*^[158] permettant l'utilisation de solvants plus volatiles comme l'acétone et donc plus faciles à extraire en totalité. La conductivité du PMAN/LiTFSI montre une tendance similaire à celle des électrolytes à base de PAN en fonction de la concentration en sel (comportement Arrhénien et augmentation de la conductivité avec l'augmentation du taux de sel), atteignant $\sigma = 0,1 \text{ mS.cm}^{-1}$ à 90°C pour un taux de sel de CN/Li = 2.

Plusieurs autres polymères contenant des fonctions nitriles ont été étudiés (Fig. 25) comme matrice hôte polymère permettant de réduire ou de complètement annihiler la cristallinité de la chaîne principale et de diminuer la T_g vers des températures inférieures à la température ambiante. Le polyimine fonctionnalisé par un nitrile PCEEI (Fig. 25) est amorphe et possède une T_g sub-zéro ($T_g = -36^\circ\text{C}$). Le PCEEI/LiTf (10 mol%) ne montre cependant qu'une conductivité limitée à température ambiante mais de $\sigma \approx 1 \cdot 10^{-2} \text{ mS.cm}^{-1}$ à 60°C.^[159] Le PCEO, le PCOA et le PMCA (Fig. 25) possèdent en plus des fonctions nitriles, des fonctions éthers pouvant intervenir dans la solubilisation des sels de lithium et le processus de transport ionique. En revanche, contrairement à ce qui peut être observé dans le cas des polycarbonates portant une chaîne latérale GE (Fig. 20), la coordination des ions lithium est partagée entre les groupements éthers et les groupements nitriles.^[160-162] Le PMCA/LiTFSI et le PCEO/LiTFSI n'atteignent respectivement qu'une conductivité à température ambiante de $\sigma \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ mS.cm}^{-1}$ et $\sigma \approx 25 \cdot 10^{-3} \text{ mS.cm}^{-1}$.^[160, 162] Le PCOA/LiBF₄ est plus intéressant avec $\sigma = 0,2 \text{ mS.cm}^{-1}$ à température ambiante ainsi qu'une faible énergie d'activation.^[160] La voltamétrie cyclique du PMCA montre cependant une limite de stabilité en oxydation à 3,1 V vs. Li⁺/Li.^[162] Dans le cas du PCEO, aucune augmentation significative de la densité de courant n'est observée à ce potentiel,^[161] on peut donc penser que la présence de la fonction amide limite considérablement l'ESW de ces matériaux et donc que le PCOA aura un potentiel d'oxydation similaire au PCEO.

De nombreuses familles de polymères utilisés comme matrices hôtes de sels de lithium ont donc été étudiées dans la littérature depuis les premières études concernant le PEO dans les années 1970. La volonté de se tourner vers de nouvelles familles visent à se détacher des limitations intrinsèques du PEO, notamment sa faible conductivité à température ambiante, son faible nombre de transport ainsi que son bas potentiel d'oxydation ne permettant pas l'utilisation de matériaux d'électrodes positives à haut potentiel.

Parmi les familles étudiées, plusieurs d'entre elles ne sont pas adaptées aux applications LMB en raison de la présence de fonctions sensibles à la réduction sur lithium métal. C'est les cas des polyalcools, des polynitriles et des polyimines qui possèdent des fonctions pouvant être réduites à bas potentiel.

Les polycarbonates et les polyesters sont quant à eux prometteurs, montrant des propriétés de transport ionique intéressantes. Les électrolytes basés sur ces familles de polymères (ainsi que les polycétones encore peu étudiées), où la coordination du Li⁺ est assurée par un groupement carbonyle, montrent un nombre de transport beaucoup plus élevée que dans le cas des électrolytes basés sur le PEO (> 0,5) grâce à la liaison faible C=O-Li⁺. Dans les cas particuliers des électrolytes basés sur la PCL, du PEC, et du PPC, la conductivité ionique surpasse celle des électrolytes basés



sur le PEO à température ambiante. Un autre avantage majeur de ces polymères est leur haut potentiel d'oxydation, souvent mesurée au-delà de 4,5 V vs Li⁺/Li.

Malgré cette ESW, la plupart des études en cellules complètes utilise le LFP comme matériau actif d'électrode positive. Le seul exemple d'utilisation d'un électrolyte PCL/LiTFSI en présence d'une électrode en présence de LiNiCoO₂, ne montre qu'une faible rétention de capacité sur 50 cycles et une efficacité coulombique de 93%. On peut donc émettre l'hypothèse que les mesures de stabilité électrochimique effectuées sur des électrodes de travail inerte (acier inoxydable, Pt, Au) ne sont pas représentatives du système final (cellule complète). En présence de matériaux actifs utilisés dans les applications batteries le potentiel d'oxydation de l'électrolyte sera diminué (en raison de l'activité catalytique du matériau actif).

Quel que soit le matériau actif utilisé, l'augmentation de la capacité de la cellule est observée sur les premiers cycles. Cette tendance est généralement attribuée au mauvais contact entre l'électrode et l'électrolyte qui s'améliore au cours du cyclage. On peut cependant penser qu'une optimisation des formulations d'électrodes pourrait permettre de limiter ce phénomène.

3. Electrolytes copolymères

De nombreuses familles de polymères peuvent donc être utilisées comme électrolytes. Chacune possède ses avantages et inconvénients. Parmi ces inconvénients, les domaines cristallins ainsi que la faible dynamique de chaîne pénalisent les processus de transport ionique. Les matériaux possédant une plus grande dynamique ont quant à eux des valeurs de modules d'Young si faibles qu'ils ne peuvent pas assurer la séparation physique des deux électrodes dans une cellule complète. De nombreux copolymères ont été étudiés pour tenter de dépasser ces limitations et d'aboutir à un compromis. Dans cette partie du chapitre I, nous distinguerons ainsi les copolymères statistiques, les copolymères à blocs et les copolymères branchés utilisés comme matrices hôtes polymères de sels de lithium.

3.1. Copolymères statistiques

L'introduction d'un comonomère dans une structure linéaire perturbe la régularité de la structure induisant généralement une diminution de la cristallinité du matériau ainsi qu'une augmentation de la dynamique des chaînes. Pour augmenter considérablement cette dynamique, un motif DMS (DiMéthylSiloxane) (Fig. 26 (a)),^[163, 164] connu pour la très grande flexibilité de ses liaisons ($T_{g,PDMS} = -123^{\circ}\text{C}$), peut être introduit dans la structure du PEO. L'addition de ce motif permet de réduire considérablement la cristallinité et la T_g du matériau. Le ratio EO/DMS entraîne une compétition entre la dynamique de la chaîne (apportée principalement par le motif DMS) et la concentration en fonction chélatante (EO); la conductivité maximale est atteinte pour une concentration molaire en motif EO $80 \text{ mol}\% < [\text{EO}] < 90 \text{ mol}\%$.^[163] Grâce à l'augmentation significative de la dynamique des chaînes et l'absence de cristallinité, une conductivité élevée à température ambiante ($\sigma = 0,26 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) ainsi qu'une faible énergie d'activation ($5,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[164] sont atteintes pour un matériau $[\text{EO}] = 50 \text{ mol}\%$ et 5 mol% de LiClO_4 . Le motif DMS n'a cependant qu'une très faible constante diélectrique, l'ajout d'une plus grande quantité de sel ne peut donc probablement pas être réalisé dans ces matériaux.

Pour éviter une trop grande diminution de la constante diélectrique du matériau, la copolymérisation avec d'autres motifs, tels que PO (Propylène Oxyde) (Fig. 26 (b)),^[165-168] ou MO (Méthylène Oxyde) (Fig. 26 (c))^[169-172] peut être envisagée. La copolymérisation de l'EO avec le PO à hauteur de 10 mol% de PO permet de réduire considérablement la cristallinité de la matrice.^[168] Les propriétés électrochimiques de ces copolymères dépendent de leur composition ainsi que de la nature du sel utilisé.^[166, 173] La composition optimale, $\text{P}(\text{EO}_{0,84}\text{-PO}_{0,16})\text{-LiBF}_4$ (5 mol%) permet d'atteindre $\sigma = 0,1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ à température ambiante. De la même façon, l'absence de cristallisation est observée dans le cas d'un copolymère $\text{P}(\text{EO-MO})$.^[169] Dans le cas d'un $\text{P}(\text{EO}_2\text{-MO}_1)$, malgré une conductivité globale légèrement inférieure à celle des électrolytes basés sur le PEO, le t_{Li^+} observé est plus élevé ($t_{\text{Li}^+} > 0,2$),^[172] permettant à l'électrolyte copolymère d'avoir une conductivité du Li^+ plus importante que l'homopolymère PEO. Cette différence est expliquée par une sphère de solvation principalement constituée de deux chaînes dans le cas des copolymères favorisant un transport du cation à longue distance. Webb *et al.*,^[171] proposent un nouveau modèle de diffusion d'ions dans un polymère, par saut à travers un réseau dynamique de sites de solvations (prenant

en compte la nature du polymère, la distribution des sites de solvations et la vitesse des sauts). Ce modèle montre qu'un copolymère de l'EO et du TMO (TriMéthylène Oxyde) (Fig. 26 (d)) permet en théorie, une diffusion du cation Li^+ plus rapide que dans le PEO grâce à une densité de sites de coordination optimisée. Ils n'apportent cependant aucune preuve de concept expérimentale.

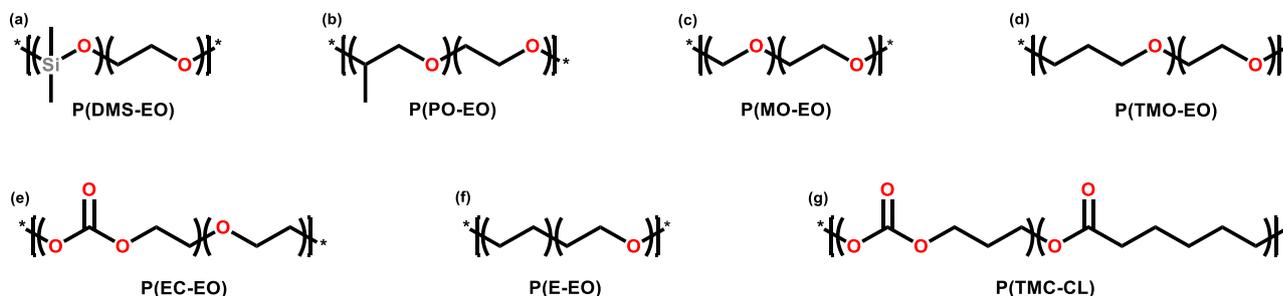


Fig. 26 : Structures de copolymères statistiques étudiés dans la littérature

Pesko *et al.*^[174] étudient des matériaux composés de motifs EO espacés par des motifs éthylène de longueurs variables (P(E-EO): Fig. 26 (f)) comme matrices hôtes polymères de sels de lithium. Ils montrent que, malgré une diminution de la T_g avec l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée, la conductivité ne suit pas cette tendance. Les paramètres les plus importants à prendre en compte dans ce type de structures sont la densité et la percolation des sites de solvation dans le matériau.^[171, 174]

Pour tirer parti de la constante diélectrique élevée des carbonates et en particulier les surprenantes propriétés des électrolytes basés sur le PEC, Tominaga *et al.* ont développé des copolymères P(EO-EC) (Fig. 26 (e)) comme matrices hôtes polymères de sels de lithium.^[175-177] Leurs études portant sur plusieurs compositions de ce matériau montre un comportement intermédiaire entre celui du PEO et du PEC (proche du comportement du PEC lorsque le ratio EO/EC est faible). La conductivité augmente avec la diminution de la T_g et avec l'augmentation du taux de sel (LiFSI). Il est aussi intéressant de noter que, quelle que soit la composition du copolymère utilisé comme matrice hôte polymère de sels de lithium, le nombre de transport mesuré est beaucoup plus élevé que dans le cas de matrices PEO. Cela peut s'expliquer par la coordination préférentielle du cation aux groupements carbonyles s'effectuant par interactions faibles. La conductivité maximale pour ce type d'électrolyte polymère est atteinte pour le $\text{P}(\text{EO}_{0,53}\text{-EC}_{0,47})/\text{LiFSI}$ (120 mol% en sel) avec $\sigma = 0,29 \text{ mS.cm}^{-1}$ et $t_{\text{Li}^+} = 0,7$ à 60°C . En cellule complète Li/LFP, cet électrolyte ne montre cependant qu'une modeste tenue en cyclage.^[177]

Pour s'affranchir totalement du PEO et de tous les inconvénients qui peuvent y être associés, Brandell *et al.*^[91, 118, 165] se sont intéressés à un copolymère de l' ϵ -caprolactone et du TMC (Fig. 26 (g)) permettant de détruire la cristallinité de la PCL. Alors que les électrolytes copolymères riches en TMC n'atteignent qu'une conductivité modeste ($\sigma = 0,1 \text{ mS.cm}^{-1}$ à 100°C pour le $\text{P}(\text{TMC}_{0,60}\text{-CL}_{0,40})$),^[178] les électrolytes copolymères riches en CL au contraire démontrent une conductivité intéressante $\sigma = 4,1 \cdot 10^{-2} \text{ mS.cm}^{-1}$ à 25°C pour le $\text{P}(\text{TMC}_{0,2}\text{-CL}_{0,8})$.^[131] Le t_{Li^+} est cependant plus faible ($t_{\text{Li}^+} = 0,66$) que dans le cas du PTMC en raison des interactions plus fortes entre le cation Li^+ et les groupements carbonyles de l'ester.^[100] Il reste toutefois trois fois plus élevé que celui observé dans le cas des électrolytes basés sur le PEO. L'électrolyte

P(TMC_{0,2}-CL_{0,8})/LiTFSI (28 wt% LiTFSI) a démontré un bon fonctionnement en cellule complète Li/LFP à température ambiante avec une bonne restitution de capacité ($\approx 80\%$ de la capacité théorique à C/50 : Fig. 27) et sans perte notable après 70 cycles.^[131]

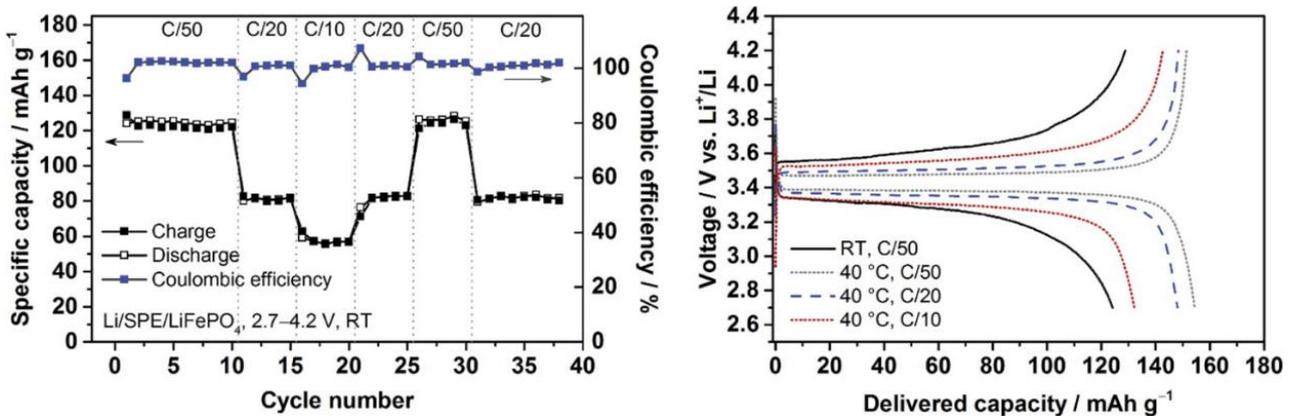


Fig. 27 : Cyclage à température ambiante d'une cellule complète Li/P(TMC_{0,2}-CL_{0,8})-LiTFSI/LFP

L'augmentation des propriétés de transport ionique grâce à la copolymérisation se fait la plupart du temps, au détriment des propriétés mécaniques. Les électrolytes copolymères résultants n'ont généralement pas le module d'Young nécessaire pour jouer le rôle de séparateur physique et limiter la croissance de dendrite de lithium.

3.2. Copolymères à blocs

L'approche copolymère à blocs émerge avec la double volonté de découpler les propriétés mécaniques des propriétés de transport ionique et d'accéder à des morphologies contrôlées par conception raisonnée. En majorité, les mélanges de polymères de nature différente ne sont pas thermodynamiquement stables et tendent à démixer (séparation de phase). En revanche, si ces deux polymères sont liés chimiquement entre eux pour former un copolymère à blocs, la démixtion n'est plus possible. Les deux blocs auront toujours tendance à se séparer en fonction de leur incompatibilité chimique, mais leurs liens chimiques va entrainer une 'microségrégation' de phase dont la morphologie va dépendre du degré de polymérisation N , de la fraction volumique de chaque bloc ϕ et du paramètre d'interaction de Flory-Huggins χ .^[179] En fonction de ces paramètres, il pourra exister une microségrégation de phase dans le matériau permettant d'obtenir des morphologies (thermodynamiquement stables) variées (Fig. 28 (A)). Ces morphologies pourront donc être adaptées et ajustées à façon en modifiant les conditions de synthèse. La morphologie particulière induite par la microségrégation de phase dans de tels matériaux permet d'envisager le découplage des propriétés mécaniques et des propriétés de transport ionique d'un électrolyte. Dans le cas d'électrolytes copolymères à blocs, un autre paramètre entre en jeu dans le processus de ségrégation de phase. En effet, le sel ajouté se dissout généralement dans une seule des deux phases,^[180] et modifie les affinités entre chaque bloc, donc le paramètre d'interaction χ , qui va à son tour induire ou modifier la morphologie de la microségrégation de phase existante.^[181, 182] Dans ce

type d'architecture, la conductivité dépend évidemment de la fraction du bloc conducteur ionique dans le matériau mais aussi de la morphologie. Selon Balsara *et al.*,^[183] la conductivité d'un électrolyte copolymère à blocs (composé d'un bloc conducteur et d'un bloc isolant) est définie en fonction de la conductivité de la phase conductrice pure par l'équation (5) :

$$\sigma = \frac{f}{\tau} \varphi_c \sigma_c \quad (5)$$

avec $f\tau^{-1}$ le facteur de morphologie, τ la tortuosité, φ_c la fraction de phase conductrice pure, σ_c la conductivité de la phase conductrice. Cette relation permet de prédire un ordre de grandeur de la conductivité de l'électrolyte à base de matrice hôte copolymère à blocs, connaissant ces paramètres. Un copolymère ayant une fraction de bloc conducteur ionique très élevée, pourrait donc en théorie, s'approcher de la conductivité de l'homopolymère (Fig. 28). La diminution de la fraction de bloc non conducteur se fait généralement au détriment des propriétés mécaniques. La connectivité et l'orientation de la phase conductrice du matériau vont aussi jouer un rôle sur les propriétés de transport ionique à travers un électrolyte copolymère à blocs.^[184, 185] La différence de conductivité entre un électrolyte aligné parallèlement au sens du courant ionique et un électrolyte aligné perpendiculairement peut atteindre 1 ordre de grandeur.^[186] En pratique l'alignement parfait des morphologies des (électrolytes) copolymères à blocs reste compliqué à mettre en œuvre et maîtriser dans un processus industriel.

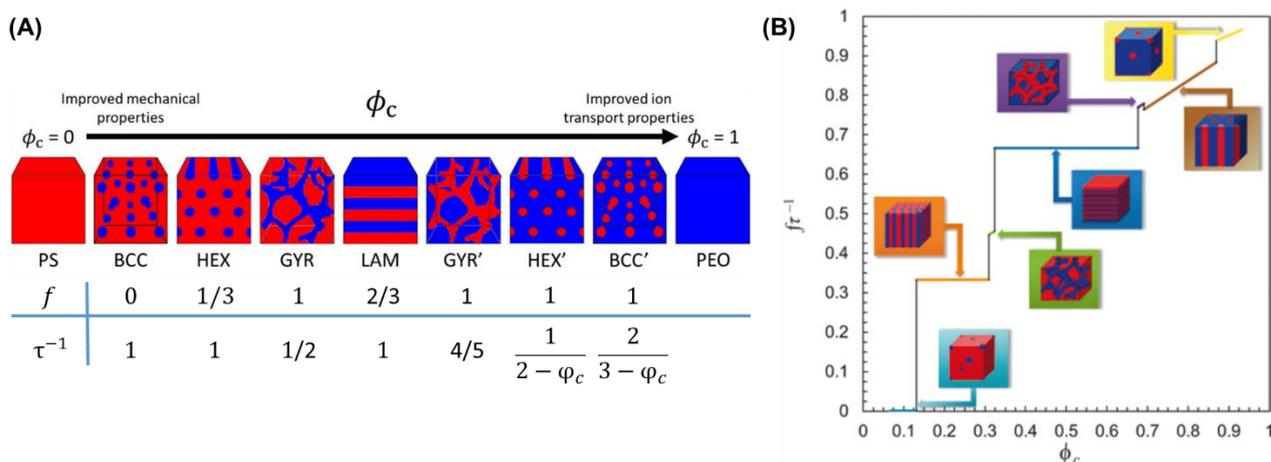


Fig. 28 : (A) Facteurs de morphologie et tortuosité associés à différentes morphologies d'un copolymère à blocs. (B) Evolution du facteur $f\tau^{-1}$ en fonction de la fraction ϕ_c ($\chi N = 80$)^[182, 183]

La grande majorité des études consacrées aux électrolytes copolymères à blocs est concentrée sur des architectures diblocs ou triblocs basées sur le PEO comme bloc conducteur ionique et un bloc isolant comme le PolyEthylène (PE),^[187] le PolyPropylène (PP)^[188] ou le PolyIsoprène (PI)^[189] (Fig. 29 (a)-(c)). Un des copolymères les plus étudiés comme matrice hôte polymère de sels de lithium est probablement le PS-*b*-PEO (Fig. 29 (d)), grâce à la rigidité du bloc PS et les bonnes propriétés électrochimiques du bloc PEO, ce copolymère est un candidat idéal pour obtenir un électrolyte (approchant $\sigma = 1 \text{ mS.cm}^{-1}$ à 80°C en mélange avec le LiTFSI)^[190] avec un module élastique élevé $G' > 10 \text{ MPa}$.^[191] Dans ces matériaux et contrairement aux homopolymères/sels de lithium, la

conductivité est favorisée par l'augmentation de la longueur de chaîne du PEO.^[180, 190, 192] Cette observation est attribuée à la présence d'une 'zone morte' (4 à 5 motifs EO) à l'interface entre les deux blocs dans laquelle le transport ionique est impossible en raison d'une trop faible mobilité segmentaire. Cette zone morte entraîne la dissolution préférentielle du sel au centre la phase PEO. Trois morphologies de ce matériau ont été étudiées par Young *et al.*,^[188] confirmant les tendances attendues, à savoir une augmentation de conductivité avec la fraction de PEO, le changement de morphologie avec l'ajout de sel et une dépendance de la conductivité avec l'orientation du matériau. Dans le cas d'un électrolyte copolymère PS-*b*-PEO/LiTFSI ayant une structure lamellaire, Teran *et al.* montrent une discontinuité de la conductivité autour de la température de transition ordre/désordre (T_{ODT}), montrant qu'une structure désordonnée reste plus favorable au transport ionique.^[193] Il faut cependant noter que la présence de PEO de relativement haute masse molaire entraîne sa cristallisation, ne permettant pas une conductivité suffisante à température ambiante. Pour diminuer cette cristallisation, Lee *et al.* proposent une structure en étoile PS-*b*-(PEO)₃ (Fig. 29 (e)) permettant de diminuer la longueur de chaîne PEO (sans diminuer sa fraction volumique) et par la même occasion diminuer l'espacement entre les domaines lamellaires de la structure. Cette approche a pour conséquence d'augmenter la T_g et la conductivité par rapport à une architecture diblocs ($\sigma = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mS.cm}^{-1}$ à 25°C), tout en améliorant les propriétés mécaniques ($G' > 30 \text{ MPa}$).^[194]

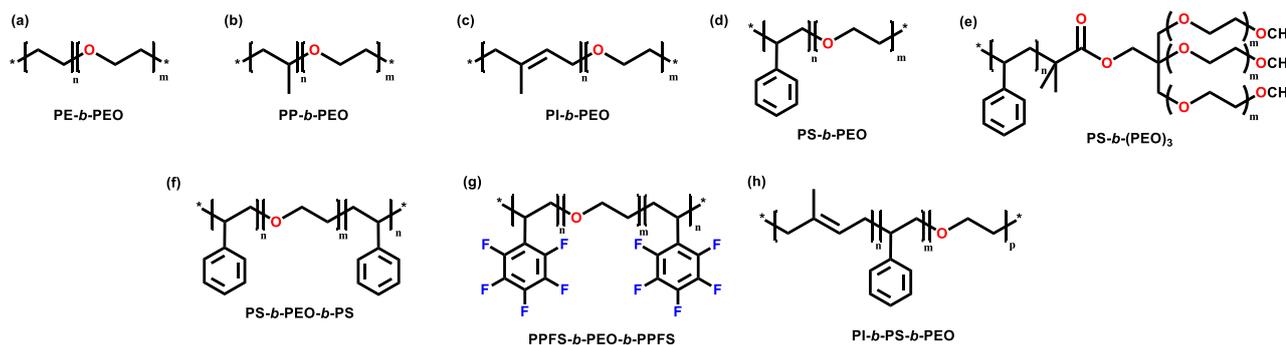


Fig. 29 : Structures de copolymères à blocs étudiés dans la littérature

Des études sur des électrolytes basés sur des copolymères triblocs PS-*b*-PEO-*b*-PS (Fig. 29 (f)) montrent un comportement similaire à leurs analogues basés sur des copolymères diblocs.^[195] L'augmentation de la longueur de la chaîne PEO entraîne une augmentation de la conductivité ainsi qu'une diminution du module élastique. Le meilleur compromis conductivité/propriétés mécaniques est obtenu par Devaux *et al.* pour une chaîne PEO centrale de $M_n = 35 \text{ kg.mol}^{-1}$ et des chaînes latérales PS $M_n = 14 \text{ kg.mol}^{-1}$ ($\sigma = 0,2 \text{ mS.cm}^{-1}$ à 60°C ; LiTFSI O/Li = 30 ; $G' = 0,3 \text{ MPa}$). Cet électrolyte copolymère démontre de bonnes performances en cellule complète Li/LFP après 600 cycles (perte de capacité de 0,02% par cycle avec un régime C/4 en charge et D/2 en décharge à 100°C).^[196] La diminution de la température de fonctionnement entraîne une diminution de la capacité de la cellule.

Un homologue fluoré de ce copolymère triblocs (PPFS-*b*-PEO-*b*-PPFS : Fig. 29 (g)) a été proposé comme matrice hôte copolymère de sels de lithium démontrant une conductivité légèrement inférieure à celle de l'électrolyte basé sur une matrice PS-*b*-PEO-*b*-PS ($\sigma \approx 0,3 \text{ mS.cm}^{-1}$ à 80°C en

mélange avec le LiTFSI),^[197] pouvant être améliorée en utilisant un bloc central P(EO-PO) qui réduit la cristallinité de la phase PEO.

Récemment, Pelz *et al.*^[198] ont proposé un copolymère tribloc PI-*b*-PS-*b*-PEO (Fig. 29 (h)) comme matrice hôte polymère de sels de lithium démontrant des propriétés remarquables. La structure lamellaire de cette architecture tribloc permet d'atteindre une conductivité qui dépasse $\sigma = 1 \text{ mS.cm}^{-1}$ (en mélange avec le LiTFSI) pour une plage de température allant de 0 à 100°C, tout en conservant un module élastique élevé $G' \approx 10 \text{ MPa}$ (pour un bloc PEO 2 kg.mol^{-1}). Ils soulignent en revanche, la présence d'un résidu de solvant (THF) ; cette impureté pourrait être à l'origine d'une augmentation de la ségrégation de phase et de la conductivité mesurée.

3.3. Copolymères à architecture en peigne

Une autre stratégie efficace pour diminuer la cristallinité d'un polymère tout en conservant les propriétés de transport ionique, est d'utiliser une architecture copolymère en peigne. L'utilisation d'un squelette ayant une très faible T_g comme les PDMS, le Poly(dichloro-phosphazène), ou même le PEO avec des chaînes latérales courtes permet d'augmenter considérablement la dynamique du matériau et donc de favoriser le transport ionique dans ce type de matrice. Grâce à ses chaînes latérales, la cristallinité du P(EO-MEEGE) (Fig. 30 (a)) diminue jusqu'à être totalement amorphe pour une composition en MEEGE (MethoxyEthoxyEthoxyGlycidylEther) supérieure à 40 mol%.^[199, 200] La composition P(EO₇₃-MEEGE₂₇)/LiTFSI (O/Li = 17) donne la meilleure conductivité pour un électrolyte basé sur cette structure branchée avec $\sigma = 0,33 \text{ mS.cm}^{-1}$ à 30°C.^[199] Les temps de relaxation du squelette étant deux ordres de grandeurs plus élevés que ceux des chaînes latérales dans cette structure, le transport du Li⁺ se fait principalement via ces dernières.^[201]

Les polyphosphazènes (PN) sont parmi les matériaux ayant la flexibilité du squelette la plus importante. Allcock *et al.*^[202, 203] ont donc profité de cet avantage ainsi que de la facilité de substitution du chlore (de la liaison P-Cl), pour synthétiser des PN sur lesquels sont branchées des fonctions EO : ME_nP (Méthoxy(Ethoxy)_nPolyphosphazène) avec n le nombre de motifs EO (Fig. 30 (b)). Les conductivités obtenues pour les électrolytes ME₂P/LiTFSI et le ME₃P/LiTFSI sont de l'ordre de $\sigma \approx 0,1 \text{ mS.cm}^{-1}$ à 25°C.^[202, 203] Pour tous les électrolytes étudiés par Allcock *et al.*, la conductivité à température ambiante est supérieure de 1 à 3 ordres de grandeur à celle des électrolytes basés sur des homopolymères PEO.

Les PolySiloxanes (PSi) possèdent aussi une très grande flexibilité de leur squelette et des facultés de post-fonctionnalisation bien documentées. De très nombreuses structures basées sur ce squelette ont donc été étudiées pour tirer parti de la grande flexibilité du squelette PSi.^[204] Pour ne citer que les plus performants, en greffant des chaînes oligo-EO, Hooper *et al.*^[205, 206] parviennent à obtenir une conductivité de $\sigma = 0,45 \text{ mS.cm}^{-1}$ à température ambiante avec une matrice à 6 motifs EO en chaînes latérales. Walkoviak *et al.*^[207] décrivent les propriétés du PSP (Fig. 30 (c)) atteignant une conductivité de $\sigma = 1,2 \text{ mS.cm}^{-1}$ avec 40 mol% de LiPF₆ à température ambiante. Sur le même modèle, Li *et al.* ont développé un copolymère VC-PMHS (Fig. 30 (d)) comme matrice hôte polymère de sels de lithium. Sa conductivité est inférieure à celle du PSP/LiPF₆ $\sigma = 0,16 \text{ mS.cm}^{-1}$ (pour PC:PEO = 6:4, LiTFSI (23 wt%)) mais la présence du groupement carbonate permet d'obtenir un nombre de transport plus élevé $t_{Li^+} = 0,33$. Cet électrolyte démontre une bonne tenue en cyclage en

cellule Li/LFP à 100°C (140 mAh.g⁻¹ au premier cycle et 93% de la capacité initiale après 100 cycles) et 25°C (88 mAh.g⁻¹ au premier cycle et 91% de la capacité initiale après 100 cycles).^[208]

La versatilité des réactions de substitution de ces polymères (PN^[209] et PDMS^[204]) permet d'ajuster à façon l'architecture de l'électrolyte pour adapter les propriétés recherchées. En revanche, la grande flexibilité de ces structures n'apporte généralement pas les propriétés mécaniques recherchées et nécessaires à un électrolyte solide.

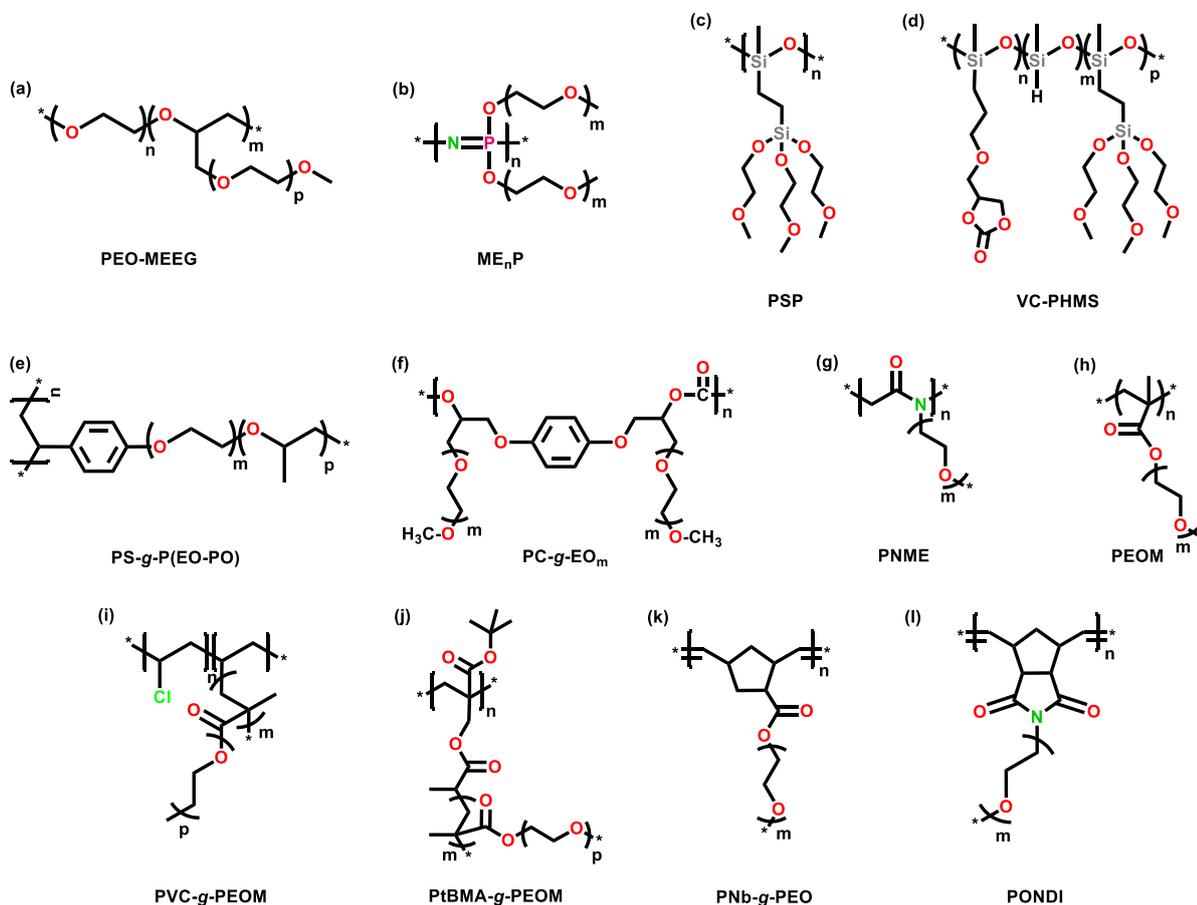


Fig. 30 : Copolymères à architecture en peigne étudiés dans la littérature

Des copolymères à architecture en peigne ayant un squelette plus rigide permettent aussi de faire chuter la cristallinité du matériau sans détériorer significativement ses propriétés de transport. De cette façon, il est possible de décorrélérer les propriétés de transport ionique (apportées par les chaînes latérales) des propriétés mécaniques (apportées par le squelette).^[201] Le greffage du motif styrène par une chaîne pendante P(EO_{0,8}-PO_{0,2}) (Fig. 30 (e)) permet de diminuer la cristallinité de la chaîne latérale et montre une conductivité à température ambiante de $\sigma = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mS.cm}^{-1}$ (avec LiTFSI, O/Li = 20).^[210, 211]

Matsumoto *et al.*^[212] ont greffé des oligoEOs de différentes longueurs sur un squelette polycarbonate très rigide (PolyCarbonate-*g*-(EthylèneOxyde)_m) avec m le nombre de motif EO (PC-*g*-EO_m : Fig. 30 (f)). La présence de groupements carbonates sur le squelette permet d'obtenir un t_{Li^+} supérieur à ceux habituellement mesurés dans les électrolytes basés sur le PEO qui augmente pour des chaînes EO latérales courtes ($t_{\text{Li}^+} > 0,6$ pour l'électrolyte P(EC-*g*-EO₀)/LiTFSI). L'augmentation de la longueur des chaînes latérales permet de diminuer la T_g de la matrice hôte et d'augmenter sa conductivité

($\sigma = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mS.cm}^{-1}$ à 30°C pour le P(EC-*g*-EO₃)/LiTFSI ([motif de répétition]/[Li] = 2). Une tendance similaire a pu être observée sur d'autres squelettes polycarbonates^[117-119] et polypeptoides.^[123]

Les dérivés acrylates du PEOM (Fig. 30 (h)) ont été beaucoup plus étudiés comme matrice hôte de sels de lithium grâce à la facilité de fonctionnalisation et de polymérisation du groupement acrylate. Bannister *et al.*^[214] démontrent que la conductivité ionique est plus élevée avec une chaîne latérale courte, et dépassent la conductivité des électrolytes à base de PEO avec un PEOM/LiTf ayant une chaîne latérale à 9 motifs de répétitions ($\sigma = 0,25 \text{ mS.cm}^{-1}$ à température ambiante). Rosenbach *et al.*^[215] décrivent en revanche, une tendance opposée (augmentation de la conductivité avec l'augmentation de la longueur de la chaîne latérale). Cette observation est probablement due à la différence de longueur du squelette qui varie du simple au double pour les matériaux étudiés, la dynamique du squelette principal a donc dans ce cas, probablement un impact sur les propriétés de transport ionique. Cette dernière étude conforte aussi les corrélations observées entre cristallinité, T_g et conductivité : plus la T_g et la cristallinité sont faibles, plus la conductivité sera élevée. La dépendance de la conductivité avec la T_g (donc à la dynamique des chaînes) est très marquée dans ce type d'électrolyte. Les électrolytes copolymères diblocs du PEOM avec des alkyles acrylates (Fig. 31 (m)) confirment cette tendance; une faible T_g apportée par le second bloc augmente globalement la conductivité. On peut aussi remarquer dans le cas de ces copolymères qu'une structure alternée rend le matériau moins conducteur. Ceci s'explique par la dilution du PEOM diminuant la percolation de la phase conductrice ionique.^[216, 217]

Pour augmenter la densité de fonction conductrice ionique, la fonctionnalisation des branches de copolymères à architecture en peigne par des chaînes polymères courtes a été réalisée, menant à des structures à branches branchées. La post-fonctionnalisation du PVC par le PEOM (PVC-*g*-PEOM : Fig. 30 (i))^[218] permet d'obtenir des électrolytes avec une conductivité $\sigma = 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ mS.cm}^{-1}$ à température ambiante (avec [LiTf] = 10wt%). En revanche, la synthèse par post-modification ne permet pas d'avoir une substitution complète de tous les chlores : il s'agit donc ici d'un copolymère statistique avec le PVC. Li *et al.*^[219] ont synthétisé un copolymère PtBMA-*g*-PEG (Fig. 30 (j)) ayant une densité de fonction PEO élevée (jusqu'à 98,9 wt%). Le matériau le plus performant synthétisé de la sorte atteint une conductivité de $\sigma = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mS.cm}^{-1}$ à 30°C (avec LiTFSI, O/Li = 16, en mélange avec 30wt% de PVDF-HFP). La lithiation des motifs de répétitions de cette architecture permet d'augmenter le nombre de transport ($t_{Li^+} = 0,6$) ainsi que la conductivité jusqu'à $\sigma = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mS.cm}^{-1}$ (avec LiTFSI, O/Li = 16, en mélange avec 30 wt% de PVDF-HFP).

Plus récemment, grâce aux progrès réalisés sur les techniques (et les catalyseurs) de polymérisation par ouverture de cycle par métathèse (ROMP: Ring Opening Metathesis Polymerization) des matrices hôtes de sels de lithium basés sur un squelette polynorbornène ont été synthétisés. En raison de la rigidité très élevée de ce squelette, les conductivités atteintes restent modestes à température ambiante ($\sigma = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mS.cm}^{-1}$ pour le poly(ONDI-12)/LiTFSI (Fig. 30 (k))^[220] et $\sigma = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mS.cm}^{-1}$ pour le poly(Nb-*g*-PEO)/LiTFSI (Fig. 30 (l)).^[215] Rosenbach *et al.*^[215] montrent aussi l'importance de la longueur du squelette sur les propriétés de transport ionique. De même que pour le cas des homopolymères, les électrolytes basés sur des copolymères branchés ayant un squelette plus court auront une conductivité plus élevée grâce à une dynamique macromoléculaire plus importante.

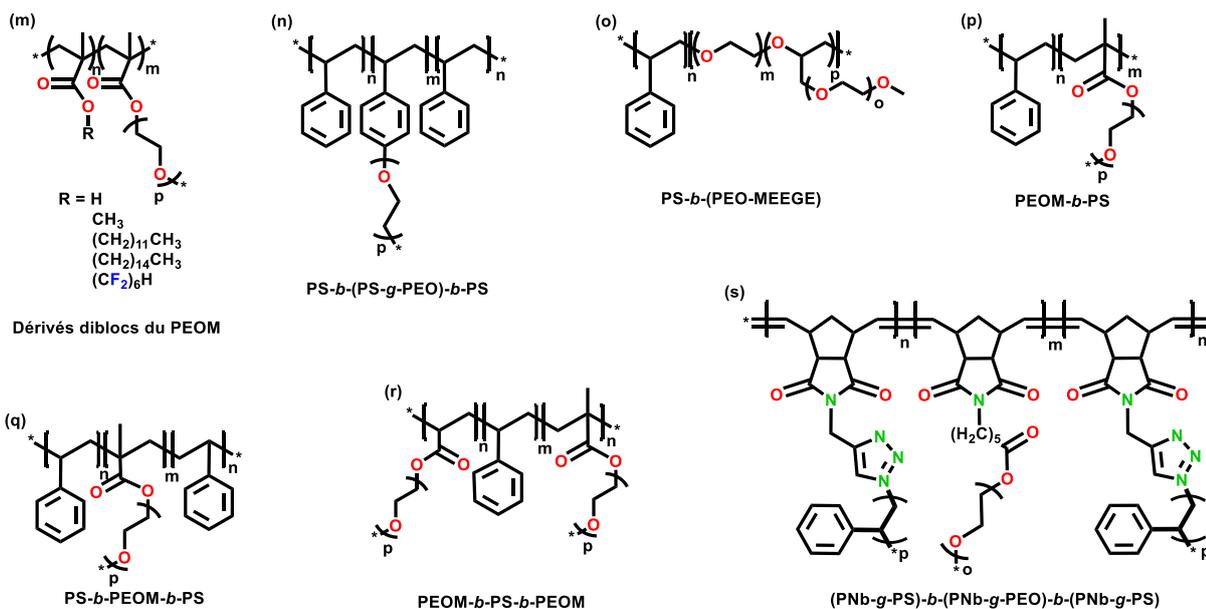


Fig. 31 : Copolymères à blocs branchés étudiés dans la littérature

La stratégie à base de copolymères branchés permet donc de réduire considérablement la cristallinité du matériau et d'augmenter la dynamique des chaînes. En mélange avec des sels de lithium, les conductivités obtenues à température ambiante sont par conséquent largement supérieures au PEO. En revanche la microségrégation de phase entre le squelette et les chaînes latérales est rarement suffisante pour que l'électrolyte présente les propriétés mécaniques requises pour pouvoir jouer le rôle de séparateur. Pour combiner les avantages du découplage des propriétés mécaniques et du processus de transport ionique ainsi que pour aboutir à une diminution de la cristallinité des chaînes conductrices ioniques, plusieurs groupes se sont intéressés à des copolymères à blocs branchés. Hirahara *et al.* proposent un copolymère triblocs PS-*b*-(PS-*g*-PEO)-*b*-PS (Fig. 31 (n)) comme matrice hôte de sels de lithium ayant une conductivité à température ambiante de $\sigma = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mS.cm}^{-1}$ (en mélange avec le LiTFSI) et un module d'Young d'environ $G' = 1 \text{ GPa}$.^[221, 222] Ce type de fonctionnalisation du styrène étant complexe, de nombreuses autres études se sont portées sur des dérivés PEOM ou PNb-*g*-PEO comme sous-bloc conducteur ionique. Kokubo *et al.* ont ainsi décrit la synthèse du PS-*b*-(EO-MEEGE) (Fig. 31 (o)). Cette architecture permet d'inhiber la cristallisation du PEO tout en gardant un module d'Young élevé ($G' \approx 100 \text{ MPa}$) et une conductivité intéressante $\sigma = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mS.cm}^{-1}$ à température ambiante (avec LiClO₄, O/Li = 20). Naturellement, pour ces électrolytes, plus la fraction en bloc conducteur ionique est importante, plus la conductivité augmente, mais les propriétés mécaniques se trouvent aussi altérées car c'est principalement le bloc PS qui apporte les caractéristiques mécaniques.^[223]

Kuan *et al.* proposent un copolymère PS-*b*-PEOM (Fig. 31 (p))^[224] avec une morphologie lamellaire pour le copolymère seul et un mélange de phases lamellaires et cylindriques en présence de sel. Ils montrent aussi l'importance de la maîtrise de l'enchaînement des motifs de répétition à l'interface de chaque bloc, sur la morphologie et la T_g du matériau. Grâce à la suppression de la cristallisation, les électrolytes PS-*b*-PEOM/LiTf montrent une conductivité à température ambiante supérieure de 2 ordres de grandeur comparée à une architecture dibloc PS-*b*-PEO/LiTf. Une version tribloc B-A-B de ce polymère (PS-*b*-PEOM-*b*-PS : Fig. 31 (q)) utilisée comme matrice hôte de LiTFSI, atteint des

conductivités élevées (jusqu'à $\sigma = 0,2 \text{ mS.cm}^{-1}$ à 30°C) pour des fractions de PEO supérieures à 70% (indépendamment de la longueur de chaîne).^[225, 226] La stabilité mécanique n'est cependant assurée qu'avec un taux de phase PS supérieur à 40%.^[196] La structure A-b-B-b-A (PEOM-b-PS-b-PEOM : Fig. 31 (r)) a aussi été étudiée par Khan *et al.*^[227] Comme matrice hôte de LiTFSI, mais ne montre qu'une conductivité de $\sigma = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mS.cm}^{-1}$ à 70°C ^[227] probablement en raison d'une trop faible fraction de PEO présente dans le matériau (55 wt%). La fraction de chaque sous-bloc est donc un paramètre essentiel pour obtenir le meilleur compromis possible entre propriétés de transport ionique et tenue/intégrité mécanique dans un électrolyte copolymère.^[223, 225]

Bates *et al.*^[228] proposent un copolymère branché triblocs basé sur un squelette polynorbornène et des chaînes latérales PS et PEO (Fig. 31 (s)) Cette architecture présente une morphologie cylindrique qui limite la cristallisation du PEO tout en gardant un module élastique important ($G' = 10 \text{ MPa}$) et une conductivité élevée de $\sigma = 1 \text{ mS.cm}^{-1}$ à 105°C (LiTFSI, O/Li = 20).

De nombreuses approches copolymères ont donc été étudiées pour s'affranchir des inconvénients des électrolytes homopolymères, notamment pour atteindre une conductivité à température ambiante élevée et découpler les propriétés mécaniques des propriétés de transport ionique.

L'approche copolymère statistique permet de réduire considérablement la cristallinité des matrices hôtes polymères. Le transport ionique s'effectuant principalement dans la phase amorphe du polymère hôte, l'absence de phase cristalline permet d'atteindre des conductivités $\sigma > 0,1 \text{ mS.cm}^{-1}$ à température ambiante. Cependant, cette augmentation des propriétés de transport ionique se fait généralement au détriment du module d'Young de l'électrolyte. Ces électrolytes ne peuvent donc pas assurer le maintien de la séparation physique entre les électrodes dans une cellule complète. Ceci constitue un frein majeur au développement de ces électrolytes polymères pour des LMBs.

L'approche copolymère à blocs (dibloc ou tribloc) permet de découpler les propriétés de transport ionique et les propriétés mécaniques en utilisant un bloc rigide et un bloc conducteur ionique. La faible affinité qu'ont les blocs les uns envers les autres induit une microségrégation de phase dont la morphologie dépend de la fraction volumique de chaque bloc, et du paramètre d'interaction χ . Selon les considérations théoriques de Balsara *et al.*,^[183] la conductivité ionique d'un électrolyte copolymère pourrait s'approcher de celle de la phase conductrice lorsque la fraction volumique de celle-ci est très élevée. Pour avoir le meilleur compromis entre les propriétés mécaniques et les propriétés de transport ionique, la fraction volumique de chaque bloc peut être modifiée. Les exemples les plus performants de ces électrolytes montrent une conductivité de l'ordre de $\sigma \approx 1 \text{ mS.cm}^{-1}$ à 80°C avec un module d'Young $G' > 10 \text{ MPa}$.

Deux approches différentes, utilisant un squelette principal flexible ou rigide, ont été étudiées dans la stratégie d'utilisation de copolymères à architecture en peigne en tant qu'électrolytes. Dans les deux cas, l'utilisation de chaînes latérales courtes permet de limiter leur cristallinité. Plusieurs études montrent que la conductivité est optimale pour une longueur de chaîne latérale (EO) ayant environ neuf unités de répétitions. Des conductivités atteignant $\sigma \approx 1 \text{ mS.cm}^{-1}$ à température ambiante ont été obtenues de cette manière. D'autre part, l'utilisation d'un squelette rigide permet d'augmenter le module élastique de ces architectures pouvant atteindre une valeur de $G' \approx 10 \text{ MPa}$.

Pour toutes ces approches et comme dans le cas des électrolytes homopolymères, l'amélioration des propriétés de transport ionique se fait généralement au détriment des propriétés mécaniques.

On se trouve donc confronté à la réalisation de choix entraînant des compromis conductivité/propriétés mécaniques.

Dans la grande majorité des études, le transport ionique est assuré par une phase conductrice basée sur le PEO. Les limites intrinsèques de cette matrice hôte polymère ne permettent donc pas de s'affranchir des inconvénients liés à la fenêtre de stabilité électrochimique restreinte (utilisation de matériaux actifs d'électrodes positives à haut potentiel) et au faible nombre de transport (polarisation importante en cellule complète et croissance de dendrite sur les électrodes en lithium).

4. Polymères ioniques

4.1. Poly(liquide ionique)s

Les liquides ioniques (ILs: Ionic Liquids) sont des sels possédant une faible température de fusion ($T_f < 100^\circ\text{C}$). Plusieurs de ces composés ont démontré un intérêt particulier comme additifs dans les électrolytes liquides conventionnels. Ils leur confèrent de nombreux avantages, notamment une faible inflammabilité et une bonne stabilité chimique, électrochimique et thermique. La polymérisation de ces ILs (en PILs : Poly(Ionic Liquid)s) permet d'obtenir des électrolytes ayant un groupement latéral ILs et un squelette polymère apportant une rigidité supplémentaire tout en gardant une T_g faible.^[229] En revanche, la polymérisation a un effet néfaste sur la conductivité du matériaux vis-à-vis de celle du monomère,^[230, 231] principalement en raison de la réduction de la mobilité de l'ion lié au squelette polymère et de l'augmentation de la T_g .

La grande diversité des ILs et des PILs a permis de déterminer les facteurs affectant la conductivité de ces électrolytes. L'importance de la nature du cation est mise en évidence en comparant plusieurs PILs basés sur des imidazoliums, ammoniums^[232] et piperidiniums.^[233] Les imidazoliums, bien que moins stables électrochimiquement, possèdent généralement une conductivité plus élevée que leurs homologues piperidinium. En ne changeant que la nature du cation (Fig. 32 (a) et (b)), Ogihara *et al.* mettent en évidence cette différence d'environ un ordre de grandeur de la conductivité ($\sigma \approx 10^{-1} \text{ mS.cm}^{-1}$ pour un cation imidazolium (Fig. 32 (a)) et $\sigma \approx 10^{-2} \text{ mS.cm}^{-1}$ pour un cation piperidinium (Fig. 32 (b)).^[233] L'anion joue un rôle de plastifiant de la chaîne polymère, permettant de réduire la T_g ^[234-236] et donc d'augmenter la mobilité segmentaire du PIL.^[234, 237]

La rigidité du squelette polymère a aussi un impact sur le mode de transport dans ce type d'électrolytes.^[238] En comparant trois PILs (Fig. 32 (c)-(e)) ayant des T_g très différentes (respectivement -12°C , -46°C , et 67°C), Wojnarowska *et al.*^[238] montrent un couplage entre les propriétés de transport ionique et la dynamique de la chaîne polymère (au-dessus de la T_g). Ce couplage se traduit par une conductivité plus élevée pour un polymère ayant un T_g plus faible ($\sigma = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mS.cm}^{-1}$ pour Fig. 32 (d)), $\sigma = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mS.cm}^{-1}$ pour Fig. 32 (c)) et $\sigma = 2 \cdot 10^{-8} \text{ mS.cm}^{-1}$ pour Fig. 32 (e))

L'espaceur, entre le squelette polymère et le cation, joue aussi indirectement un rôle dans la plastification du PIL et a un effet amplifié par la longueur et la flexibilité de la chaîne.^[239, 240] L'ajout de segment éthylène ou EO (Fig. 32 (g) et (h)) par exemple, augmente la conductivité de 2,5 et 2 ordres de grandeur respectivement ($\sigma \approx 10^{-3} \text{ mS.cm}^{-1}$ à 30°C avec un espaceur EO), par rapport au PIL ne possédant pas d'espaceur ($\sigma \approx 10^{-3} \text{ mS.cm}^{-1}$ à 30°C).^[234]

Des études portant sur l'auto-organisation de (co)polymères PILs mettent en évidence qu'un processus de microségrégation de phases favorable au transport ionique peut apparaître^[241, 242] : la présence d'une phase conductrice ionique continue permettant le transport privilégié du cation. En passant d'un copolymère statistique, à un copolymère à blocs présentant une faible ségrégation de phases (Fig. 32 (i)), il est possible d'augmenter la conductivité de $\sigma = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mS.cm}^{-1}$ à $\sigma = 8 \cdot 10^{-2} \text{ mS.cm}^{-1}$ (à 150°C).^[241] Ce phénomène est amplifié avec une microségrégation de phases plus importantes.^[243]

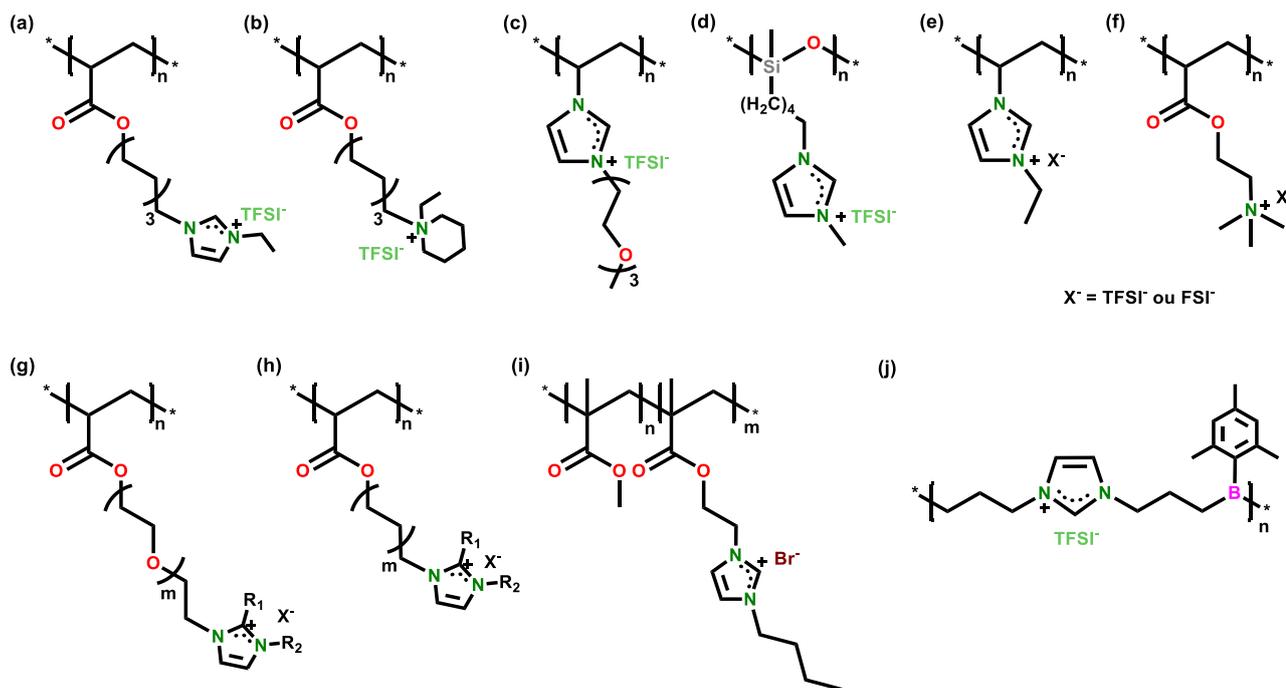


Fig. 32 : Structures de poly(liquides ioniques) étudiés dans la littérature

Pour une application en tant qu'électrolyte de batterie lithium, les PILs ne sont pas adaptés car le cation Li^+ n'est pas présent dans leur structure. En revanche, la nature ionique de ces PILs leur confère une constante diélectrique très élevée, permettant d'y dissoudre une grande quantité de sel de lithium. L'ajout d'un sel dans les PILs augmente généralement leur conductivité en raison de l'augmentation de la concentration en porteurs de charges et du caractère plastifiant de l'anion. Ce gain est d'autant plus important que l'anion est plastifiant : l'utilisation d'un anion TFSI⁻ aura un effet plastifiant moins important qu'un anion FSI⁻. Zhang *et al.*^[244, 245] le mettent en évidence en changeant l'anion sur deux PILs (Fig. 32 (e) et (f)), montrant une conductivité de $\sigma = 8,8 \cdot 10^{-6} \text{ mS.cm}^{-1}$ avec le LiTFSI et de $\sigma = 8,9 \cdot 10^{-3} \text{ mS.cm}^{-1}$ avec le LiFSI (Fig. 32 (e), à 25°C en mélange avec 100 mol% LiTFSI et LiFSI).^[244, 245] La conductivité de l'électrolyte est par conséquent dépendante de la concentration et de la nature du sel de lithium.^[235, 245] La forte concentration en anions provenant du PIL et du sel entraîne généralement un très faible nombre de transport des cations Li^+ (généralement $t_{\text{Li}^+} < 0,20$) réducteur pour les applications batteries (associé à des conductivités inférieures à 1 mS.cm^{-1}). Il est cependant possible d'augmenter le t_{Li^+} d'un PIL en utilisant un cation piperidinium permettant d'atteindre $t_{\text{Li}^+} = 0,43$ ($\sigma = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ mS.cm}^{-1}$ à 30°C, en mélange avec LiTFSI 50 mol%).^[233]

Une autre approche consistant à copolymériser un IL et un alkylborane (connus pour être des récepteurs d'anions, Fig. 32 (j)) permet d'augmenter le t_{Li^+} jusqu'à $t_{\text{Li}^+} = 0,87$ ($\sigma = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ mS.cm}^{-1}$ à 50°C, en mélange avec LiTFSI 100 mol%), s'approchant des valeurs obtenues pour des électrolytes polymères à conduction unipolaire.^[246]

4.2. Electrolytes polymères à conduction unipolaire : SIPEs

Contrairement aux PILs, dans les électrolytes polymères à conduction unipolaire, l'anion est fixé sur le squelette macromoléculaire et le cation est un métal alcalin (e.g. Li^+). Cette stratégie permet de diminuer voire supprimer totalement la mobilité de l'anion, donc de limiter l'accumulation de charges en surface des électrodes, responsable de la polarisation d'une cellule (souvent associée à la croissance de dendrites sur une électrode de Li).^[2, 19] La diffusion de l'anion est donc stoppée permettant en théorie d'obtenir un $t_{\text{Li}^+} = 1$.

Une manière de réaliser des électrolytes polymères 'single-ion' (SIPEs) est de greffer une fonction ionique aux extrémités d'une chaîne PEO (Fig. 34 (a)).^[247-251] La conductivité atteinte avec ces électrolytes peut atteindre $\sigma = 0,1 \text{ mS.cm}^{-1}$ à 60°C ^[251] (pour le PEO-TFSI ($M_{n,\text{PEO}} = 550 \text{ g.mol}^{-1}$): Fig. 34 (a.4) avec des nombres de transport $0,73 < t_{\text{Li}^+} < 0,81$.^[247], probablement en raison d'un mécanisme de transport véhiculaire, pouvant intervenir pour des faibles masses molaires (voir § 1.2.3).^[38, 46] Les propriétés mécaniques médiocres de ces matériaux de faible masse molaire ne permettent pas de maintenir la séparation physique des électrodes en systèmes complets. Récemment, Li *et al.*^[252] ont proposé une architecture en peigne composée d'un squelette acrylate et de chaînes latérales PEO fonctionnalisées à leur extrémité par un dérivé de l'anion TFSI⁻ (Fig. 34 (b)). Ce SIPE permet de gagner en propriétés mécaniques sans impacter dramatiquement la dynamique de chaîne de la phase conductrice. Leur analogue ayant le squelette acrylate le plus court ($DP_n = 7$) montre une conductivité de $\sigma \approx 0,1 \text{ mS.cm}^{-1}$ à 90°C avec un nombre de transport $t_{\text{Li}^+} = 0,99$.

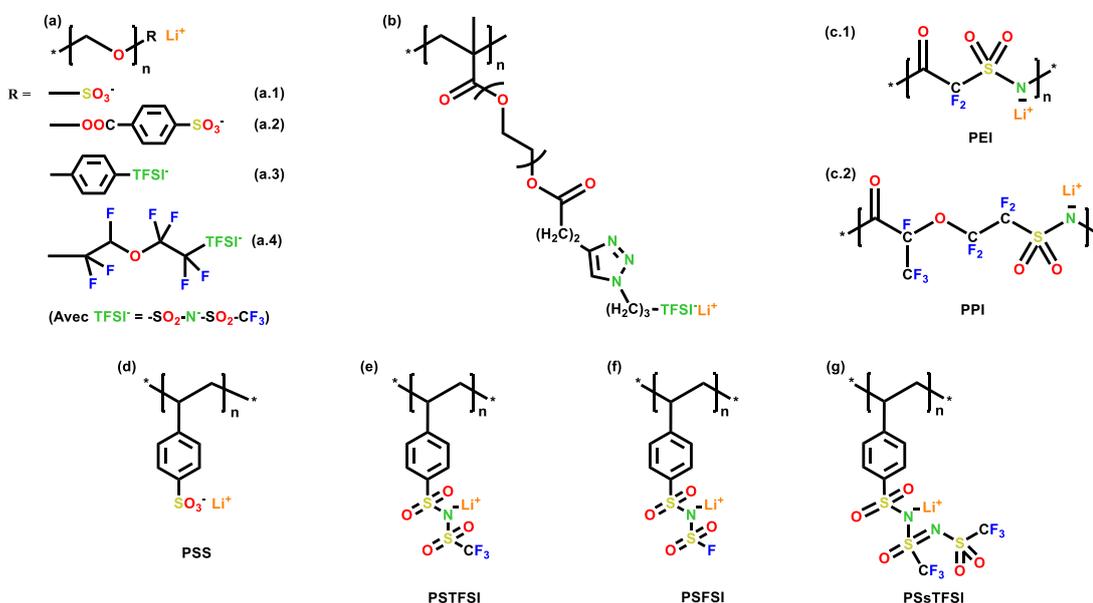


Fig. 33 : Structures d'électrolytes polymères à conduction unipolaire étudiés dans la littérature

La majorité des SIPEs étudiés porte un groupement anionique carboxylate, sulfonate, ou imide, dérivés des sels classiquement utilisés dans les électrolytes (Tf, TFSI, FSI, etc.). Plusieurs études se sont d'ailleurs penchées sur des SIPEs ayant un squelette poly(sulfonimide) fluoré^[253-256] (Fig. 34 (c)). Ces matériaux très rigides, doivent être utilisés en mélange avec le PEO pour assurer le transport ionique. Malgré le mélange avec le PEO, le PEI (Fig. 34 (c.1)) montre une faible

conductivité de $\sigma = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mS.cm}^{-1}$ à 100°C contre $\sigma = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mS.cm}^{-1}$ à 30°C pour le PPI (Fig. 34 (c.2)) avec un $t_{\text{Li}^+} = 1,0$ et $0,71$ respectivement. A noter que la différence de t_{Li^+} pourrait être simplement liée la différence de masse molaire entraînant un mécanisme de transport véhiculaire (voir § 1.2.3). La nature de l'anion joue un rôle clé sur les propriétés de l'électrolyte. En effet, plus la charge négative est délocalisée sur la structure de l'anion, plus la dissociation est effective et plus la mobilité du cation est augmentée. L'étude de polystyrènes fonctionnalisés de type SIPes par différents types de sels (Fig. 34 (d)-(g)) permet de mettre en évidence la différence de conductivité en fonction de l'anion utilisé^[257-259] : $\sigma_{\text{PSS}} < \sigma_{\text{PSTFSI}} \approx \sigma_{\text{PSFSI}} < \sigma_{\text{PSS}^-\text{TFSI}}$. La conductivité atteint environ $\sigma = 0,1 \text{ mS.cm}^{-1}$ à 90°C pour le PSS^-TFSI ^[259] (Fig. 34 (g)) c'est-à-dire inférieure d'environ un ordre de grandeur à 90°C et de trois ordres de grandeur à 25°C en comparaison d'un électrolyte PEO/LiTFSI. En revanche si l'on ne s'intéresse qu'à la conductivité du cation Li^+ , cet écart est considérablement réduit à haute température ($\sigma_{\text{Li}^+} = 0,14 \text{ mS.cm}^{-1}$ (PSS^-TFSI) vs $\sigma_{\text{Li}^+} = 0,29 \text{ mS.cm}^{-1}$ (PEO/LiTFSI)) grâce au caractère SIPE de ces électrolytes ($t_{\text{Li}^+} > 0,85$ vs $t_{\text{Li}^+(\text{PEO/LiTFSI})} = 0,16$).^[258, 259] La nature de l'anion, de la même façon que pour les électrolytes polymères classiques, contribue aussi à améliorer la cyclabilité en cellule symétrique grâce à la formation d'une SEI stable qui améliore la qualité de l'interface.^[258]

Ces électrolytes doivent cependant être mélangés avec une matrice conductrice d'ions (ici le PEO) pour atteindre une conductivité suffisante pour les applications visées. Cela contraint l'utilisation de ces électrolytes au-delà de la température de fusion du PEO pour atteindre une conductivité élevée, l'intégrité mécanique de l'électrolyte en est donc impactée. Pour pallier à ce problème, plusieurs groupes se sont tournés vers des copolymères permettant de découpler le transport ionique des propriétés mécaniques au sein d'un même matériau. La plupart des études se sont intéressées à des copolymères diblocs (A-b-B) ou triblocs (A-b-B-b-A) composés d'un motif ionique rigide 'PSTFSI' ou 'PMATFSI' et d'un motif PEO apportant les propriétés de transport ionique (Fig. 34).

La conductivité du copolymère à blocs PSTFSI-b-MPEGA (Fig. 34 (h)) est supérieure de quatre ordres de grandeurs vis-à-vis de celle du mélange physique PSTFSI/PEO pour un rapport EO/Li ≈ 20 , atteignant $\sigma = 7,7 \cdot 10^{-3} \text{ mS.cm}^{-1}$ à 25°C ^[260] : Cette différence est associée à l'absence de cristallisation de la phase PEO dans l'électrolyte due à la faible longueur des chaînes latérales ($\text{DP}_{\text{n,PEO}} = 8$).

Grâce à microségrégation de phase et la faible cristallisation des chaînes latérales, les électrolytes copolymères diblocs en peigne A-b-(B-g-PEO) possédant des chaînes PEO latérales courtes (Fig. 34 (h-i))^[260, 261] atteignent généralement une conductivité, à température ambiante, plus importante que les copolymères diblocs A-b-PEO (Fig. 34 (j)).^[262, 263] Cet écart est toutefois réduit au-delà de la température de fusion du PEO. Dans le cas du PMATFSI-b-PEGMA (Fig. 34 (i)),^[261] la structure statistique ou diblocs du copolymère n'influence pas les propriétés de transport ionique ($\sigma \approx 1 \cdot 10^{-4} \text{ mS.cm}^{-1}$). Cette observation est attribuée à l'affinité des différents motifs les uns envers les autres : Il n'y a pas de perte de continuité de la phase conductrice ni de microségrégation de phase lorsqu'ils sont en architecture diblocs.

Comme pour les copolymères diblocs, la composition des triblocs A-b-B-b-A SIPes (Fig. 34 (k), (l))^[264-266] a une influence importante sur leurs propriétés de conduction ionique. Une fraction trop importante des blocs ioniques crée une structure trop rigide pour permettre une conductivité intéressante, une fraction trop faible entraîne quant à elle, une concentration en cation Li^+ trop faible.

Il existe donc pour ces deux matériaux une composition optimale^[264–266] (environ 20% massique en bloc ionique) pour atteindre le maximum de conductivité. Parmi ces électrolytes SIPEs, ceux comportant un bloc PMATFSI possèdent généralement une meilleure conductivité atteignant $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mS.cm}^{-1}$ à 60°C .^[265, 266] Ces structures à blocs permettent aussi d'augmenter significativement les propriétés mécaniques du matériau et d'élargir l'ESW.^[264]

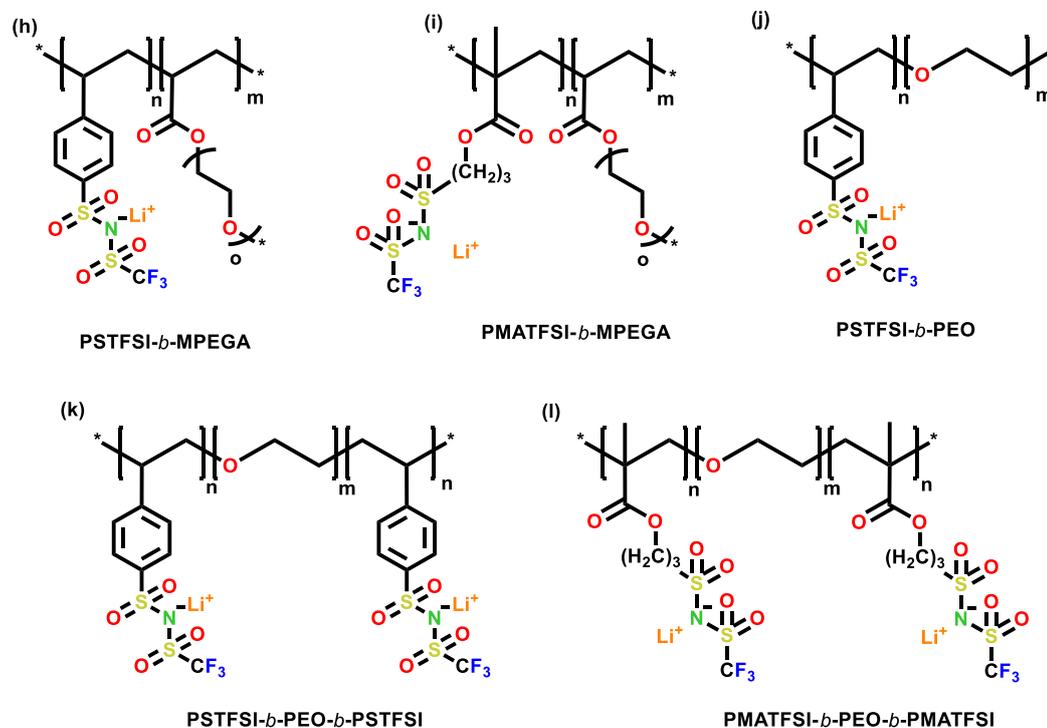


Fig. 34 : Structures d'électrolytes copolymères à conduction unipolaire étudiées dans la littérature

Dans ces électrolytes copolymères à blocs de type SIPEs, la mobilité des cations Li^+ reste favorisée dans les domaines désordonnés.^[262, 263] L'organisation induite par les blocs provoque l'aggrégation des paires d'ions dans la structure vitreuse du bloc polystyrène et empêche le cation de diffuser dans la phase PEO conductrice ionique. Le processus de transport ionique est donc beaucoup plus favorisé à une température supérieure à celles des transitions de phase ordre/désordre.

D'autres anions ont aussi été étudiés plus marginalement, comme par exemples des dérivés oxalyl et aryl phosphates et borates. Angell *et al.* ont décrit la préparation de poly(oxalatoborate) 'polyMOB' (Fig. 35 (m))^[267, 268] et poly(oxalatophosphate) 'polyBOP' (Fig. 35 (n))^[269] linéaires, espacés par des motifs éther (EO ou PO). La conductivité de ces électrolytes SIPEs est dépendante de la longueur de l'espaceur EO et peut atteindre $\sigma = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mS.cm}^{-1}$ pour le polyMOB, et $\sigma = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mS.cm}^{-1}$ pour le polyBOP. Grâce à une délocalisation de la charge plus importante, les dérivés arylborates montrent généralement une meilleure dissociation du cation que les dérivés alkylborates. Leur structure est en revanche plus rigide, nécessitant le mélange de ce matériau avec un polymère conducteur ionique. Zhang *et al.* ont ainsi décrit un matériau basé sur un borate de bisphénol A PBPAB (Fig. 35 (p)), mélangé au PEO : ils ont obtenu une conductivité atteignant $\sigma = 0,3 \text{ mS.cm}^{-1}$ à 60°C et une cellule Li/LFP fonctionnant à 50°C .^[270] Pour pousser encore plus loin la dissociation des ions, plusieurs groupes ont utilisés des dérivés aryl fluorés, la charge négative portée par le

bore est un peu plus délocalisée et la T_g du matériau est réduite (Fig. 35 (o), (q)).^[271, 272] Van Humbeck *et al.* augmentent de cette manière d'un ordre de grandeur la conductivité d'un dérivé borate atteignant $\sigma = 0,27 \text{ mS.cm}^{-1}$ à 28°C (Fig. 35 (q)).^[273] Néanmoins, cette valeur exceptionnellement élevée est probablement en partie due aux impuretés résiduelles dans l'électrolyte. En conclusion, bien qu'ils soient encore peu étudiés à ce jour, ces matériaux représentent une alternative intéressante notamment grâce à la conductivité élevée qu'ils semblent pouvoir atteindre à température ambiante.

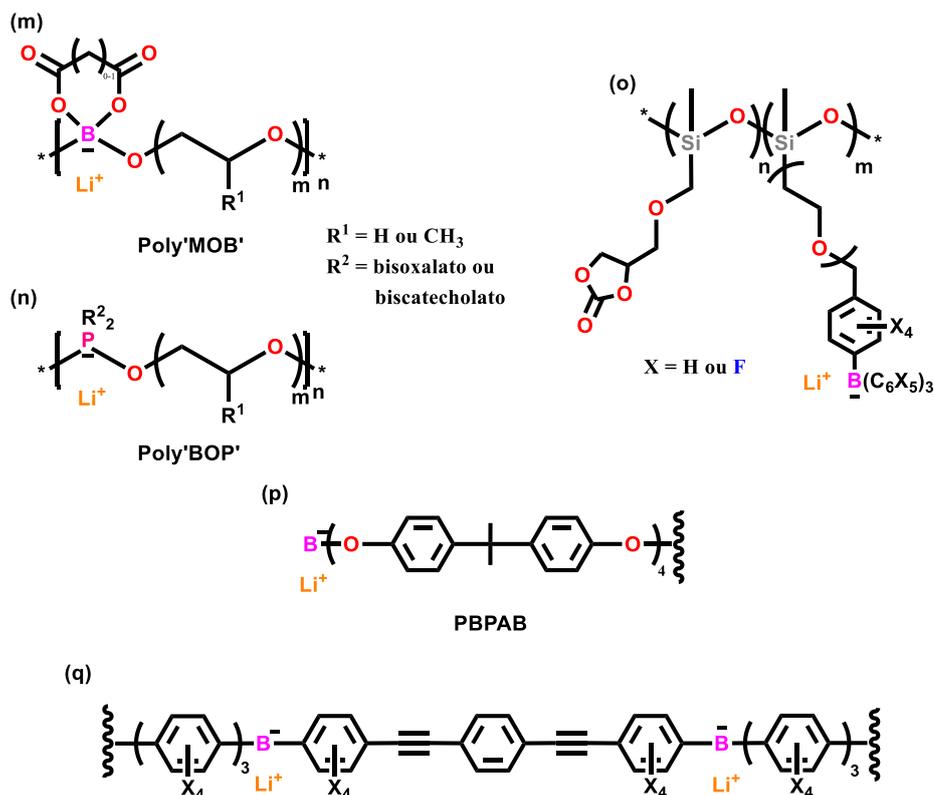


Fig. 35 : Structures d'électrolytes copolymères à conduction unipolaire étudiées dans la littérature

Les polymères ioniques étudiés en tant qu'électrolytes peuvent se distinguer en deux catégories : les PILs et les électrolytes polymères à conduction unipolaire. Ces deux catégories se distinguent par l'utilisation d'un anion lié chimiquement au squelette polymère, et d'un cation Li^+ dans le cas des électrolytes à conduction unipolaire.

Les études menées sur les PILs, mettent en évidence plusieurs facteurs influençant leurs propriétés de transport ionique. La conductivité ionique est dépendante de la nature du cation et de l'anion (responsable en partie de la plastification de la chaîne polymère). L'augmentation de la dynamique de la chaîne macromoléculaire (mobilité segmentaire) augmente aussi la conductivité, celle-ci est donc dépendante de la flexibilité du squelette principal mais aussi des espaceurs qui peuvent être utilisés entre le squelette et le cation. Pour des applications batteries, il est nécessaire d'ajouter un sel de lithium qui peut être additionné en grande quantité grâce à leur constante diélectrique élevée. La concentration importante en anions résultant de ces mélanges induit généralement un faible nombre de transport. Ce problème a été en partie contourné en utilisant un cation pipéridinium ou



encore en copolymérisant des liquides ioniques avec un motif alkylborate (récepteur d'anion), permettant d'augmenter le t_{Li^+} .

Différentes approches se distinguent dans la stratégie d'utilisation de polymère conducteur ionique unipolaire. La première consiste à greffer une fonction ionique en extrémité d'une chaîne conductrice ionique. Cette approche nécessite l'utilisation de chaînes polymères courtes pour avoir un nombre de porteurs de charge suffisant et donc une conductivité élevée. Ces chaînes courtes induisent généralement l'intervention de mécanisme de transport de type véhiculaire qui nuit au nombre de transport, qui est la principale propriété recherchée via cette approche ainsi que des propriétés mécaniques non adaptées à l'application. La deuxième approche consiste à utiliser un mélange physique d'un polymère ionique et d'un polymère conducteur. Les propriétés de ces électrolytes dépendent de l'anion greffé sur le squelette et peuvent atteindre des conductivités de $0,1 \text{ mS.cm}^{-1}$ à 90°C . En revanche, l'utilisation de PEO comme phase conductrice ionique impose une température d'utilisation supérieure à $T_f = 60^\circ\text{C}$. Pour s'affranchir d'un mélange physique, des approches copolymères à conduction unipolaire ont été étudiées, permettant de découpler les propriétés mécaniques des propriétés de conduction. La proportion de chaque bloc influe sur les propriétés finales du copolymère. Il est donc nécessaire de maîtriser la composition pour obtenir le meilleur compromis conductivité/module d'Young de l'électrolyte pour les applications. Des polymères basés sur des organophosphates et des organoborates ont aussi été étudiés. Ces approches restent marginales, mais montrent des performances remarquables du point de vue de leur conductivité ionique atteignant pour les meilleurs électrolytes une conductivité de $\sigma = 0,3 \text{ mS.cm}^{-1}$ à 60°C .

Conclusion

Les polymères conducteurs ioniques possèdent de très nombreux avantages en tant qu'électrolytes. Une multitude de familles de polymères et d'architectures différentes ont été étudiées depuis la découverte du transport ionique dans les polymères dans les années 1970.

Les électrolytes basés sur une matrice hôte polymère PEO ont été les premiers découverts et restent depuis 50 ans les plus étudiés grâce à leur conductivité exceptionnelle ($\sigma \approx 1 \text{ mS.cm}^{-1}$) au-dessus de sa température de fusion ($T_f = 60^\circ\text{C}$). Ces études nous renseignent sur l'influence que peut avoir la nature du sel de lithium et sa concentration, la nature des extrémités de chaînes et la longueur des chaînes polymères sur les propriétés électrochimiques de l'électrolyte. Le PEO est à ce jour la seule matrice hôte polymère de sels de lithium exploitée comme électrolyte à l'échelle industrielle grâce à sa conductivité. Cependant, les limites de cette technologie sont atteintes. La température de fonctionnement des cellules doit être régulée à une température élevée (supérieure à la température de fusion du PEO) ce qui impacte négativement les propriétés mécaniques de l'électrolyte. L'utilisation de ces électrolytes restreint les matériaux d'électrodes utilisables à des matériaux actifs à bas potentiel (LFP) en raison de sa fenêtre de stabilité limitée en oxydation ($< 4,2 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$). D'autres part, la pression et la température doivent être maintenues et contrôlées pour réguler la croissance dendritique. La densité d'énergie des packs batterie LMP[®] est donc limitée en raison de l'ajout d'organes de sécurité et de maintien de la température et de la pression.

Pour lever ces verrous, d'autres familles de polymères sont étudiées comme alternatives. Une grande partie de ces études s'intéresse aux composés possédant un groupement carbonyle tel que les polycarbonates, les polyesters ou les polycétones permettant la dissolution d'un sel de lithium via les interactions $\text{C}=\text{O}-\text{Li}^+$. Les interactions entre le groupement carbonyle et le cation sont plus faibles que dans le cas des liaisons avec un groupement éther. Cette caractéristique permet d'obtenir un nombre de transport beaucoup plus élevé ($0,5 < t_{\text{Li}^+} < 0,8$) que dans un électrolyte basé sur le PEO ($t_{\text{Li}^+} \approx 0,2$). La stabilité électrochimique de ces matrices polymères est aussi généralement plus élevée, atteignant $4,5 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$. C'est le cas en particulier pour les polycarbonates PEC et PPC et pour le polyester PCL qui surpassent la conductivité ionique des électrolytes basés sur le PEO à température ambiante. Des familles de polymères telles que les polyalcools, les polynitriles, et les polyimines ont aussi été étudiées. Malgré des propriétés de transport ionique intéressantes, la fenêtre de stabilité électrochimique de ces matrices hôtes polymères de sels de lithium n'est généralement pas adaptée aux applications visées (utilisation d'une électrode négative en lithium métal et d'une électrode positive à haut potentiel). En effet, les polyalcools et les polyimines, du fait de la présence d'hydrogènes labiles, ne sont stables ni en réduction, ni en oxydation. Les polynitriles, malgré une stabilité à haut potentiel, ont une stabilité en réduction limitée.

L'approche copolymère statistique pour générer des matrices hôtes polymères de sels de lithium performantes, portant au moins un motif conducteur ionique, permet de diminuer la cristallinité des électrolytes et d'accéder à des conductivités à température ambiante supérieures à $0,1 \text{ mS.cm}^{-1}$. En revanche, l'augmentation des propriétés de transport ionique par la diminution de la cristallinité, donc l'augmentation de la mobilité segmentaire, se fait généralement au détriment des propriétés mécaniques. Ce type d'électrolytes ne peut donc pas assurer le rôle de séparateur physique entre les électrodes. L'approche électrolyte copolymère à blocs vise à découpler les propriétés

mécaniques (apportées par un sous-bloc rigide), des propriétés de transport ionique, (apportées par un sous-bloc conducteur ionique). Les études menées sur ces architectures montrent qu'un compromis entre ces deux propriétés (mécaniques et transport ionique) peut être atteint par le contrôle de la fraction volumique de chaque sous-bloc. Ces électrolytes n'ont cependant que rarement des propriétés de transport ionique suffisantes pour être utilisés à température ambiante. En revanche, à température élevée, il a été possible de réaliser des cellules complètes pouvant fonctionner plus de 600 cycles avec une rétention de capacité élevée avec un électrolyte ayant des longueurs de blocs optimisées. L'approche électrolyte copolymère à architecture en peigne permet, en fonction de la rigidité du squelette principal, d'adapter les propriétés mécaniques et de transport ionique de l'électrolyte. Avec un squelette flexible, des conductivités supérieures à 1 mS.cm^{-1} à température ambiante sont atteintes, encore une fois au détriment des propriétés mécaniques. Avec un squelette plus rigide, il est possible d'augmenter les propriétés mécaniques de l'électrolyte et d'atteindre un module élastique $G' = 100 \text{ MPa}$ tout en conservant une conductivité intéressante de $3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mS.cm}^{-1}$ à température ambiante.

Les propriétés de transport ionique des poly(liquide ionique)s dépendent de leur structure, notamment de la nature du cation et de l'anion utilisé, qui améliore la dissociation des deux charges ainsi que la plastification du polymère. De plus, la flexibilité du squelette principal et de l'espaceur impacte les propriétés de transport. En effet, plus la flexibilité est importante, plus le transport ionique est favorisé grâce à la mobilité segmentaire. Malgré la présence d'un sel dans la structure des PILs, il est nécessaire d'ajouter un sel de lithium pour assurer le transport du lithium dans des applications batteries. Cet ajout augmente généralement la conductivité des PILs, mais la forte concentration en anion entraîne une très faible valeur de t_{Li^+} (généralement $< 0,2$). L'approche polymère à conduction unipolaire permet d'augmenter cette valeur de t_{Li^+} en fixant l'anion sur le squelette polymère et en utilisant un cation Li^+ . En fonctionnalisant les extrémités de chaînes d'un PEO de faible masse molaire, il est possible d'augmenter le nombre de transport à environ $0,7 < t_{\text{Li}^+} < 0,8$, mais cette valeur est faible pour ce type d'électrolyte en raison de mécanisme de transport véhiculaire intervenant pour des masses molaires faibles. Ces faibles masses molaires ont aussi un inconvénient majeur qui est leur faible module d'Young. D'autres structures beaucoup plus rigides sont étudiées, permettant d'augmenter encore le nombre de transport ($t_{\text{Li}^+} > 0,9$). Ces polymères sont cependant trop rigides et nécessitent leur mélange avec une matrice hôte polymère assurant le transport ionique comme le PEO. Pour s'affranchir d'un mélange physique, des approches copolymères à blocs de type SIPEs ont été envisagées, comportant un sous-bloc ionique et un sous-bloc conducteur. Les mêmes problématiques que dans les électrolytes copolymères se retrouvent dans leur version conductrice unipolaire. En effet, leurs propriétés (mécaniques et de transport ionique) dépendent de la fraction de chaque sous-bloc. La maîtrise de la structure du copolymère est donc nécessaire dans ces approches pour atteindre le meilleur compromis entre propriétés mécaniques et propriétés de transport ionique.

Un florilège (personnel et non exhaustif) des matrices hôtes polymères de sels de lithium étudiées dans la littérature et leurs propriétés est présenté en Tableau 2. Le développement d'architectures de plus en plus complexes et performantes n'a donc de limite que l'imagination des chercheurs : structures linéaires, polymères ioniques, copolymères à n blocs, à architecture en peigne, à blocs en peigne, etc.

Il faut en revanche veiller à rester en accord avec la demande du marché et les besoins des industriels. La volonté de développer des batteries aux densités d'énergies de plus en plus importantes impose l'utilisation de matériaux actifs d'électrode ayant des capacités et des potentiels de fonctionnement élevés. Pour répondre à cette demande, le développement de nouveaux électrolytes plus performants est indispensable. Les principales propriétés requises pour les électrolytes des futures générations de batteries sont principalement **i)** une conductivité ionique élevée à température ambiante majoritairement due au Li^+ ($\sigma_{\text{Li}^+} > 0,1 \text{ mS.cm}^{-1}$) **ii)** une large fenêtre de stabilité électrochimique permettant l'utilisation de lithium métal à l'électrode négative et d'un matériau actif d'électrode positive à haut potentiel. Dans cette optique, le PEO ne répond plus aux besoins futurs en raison de son ESW limitée en oxydation. Il est donc nécessaire de se tourner vers d'autres familles d'électrolytes polymères. La présence de Li^0 ne permet pas d'envisager l'utilisation de polymères possédant des hydrogènes labiles comme les alcools ou les amines. En revanche, comme nous avons pu le voir, les polycarbonates et les polyesters présentent une stabilité sur lithium et à haut potentiel, confirmée par des études de modélisation (Fig. 36).^[63]

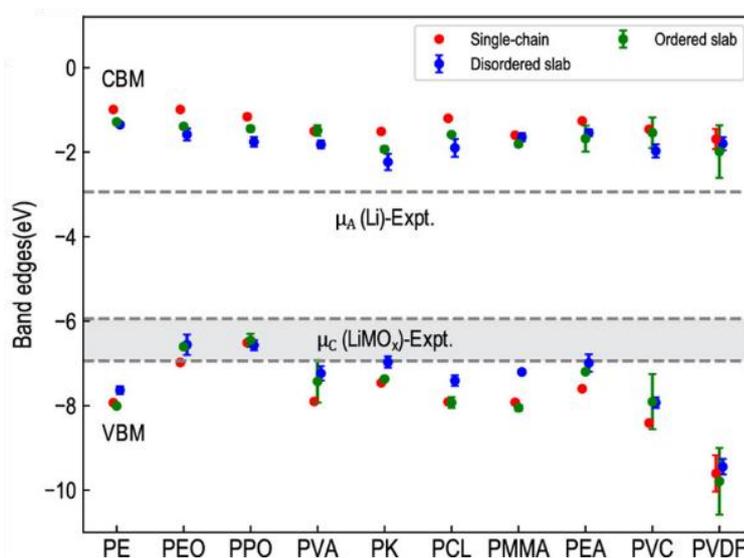


Fig. 36 : Stabilité électrochimique de plusieurs familles de polymères en fonction de leur organisation^[63]

Dans nos travaux nous nous intéresserons au développement d'électrolytes basés sur des polycarbonates. Cette famille de polymères a déjà pu montrer des performances électrochimiques intéressantes en cellule complète. En revanche, la conductivité à température ambiante reste faible en raison d'une énergie d'activation élevée. Notre stratégie est donc de développer des copolymères à architecture A-g-B en peigne ayant des chaînes latérales polycarbonates courtes permettant à la fois de bénéficier de la dynamique de chaîne de type oligomères et d'une densité de bloc conducteurs ionique plus importante qu'un copolymère diblocs A-b-B. Dans une première partie, le développement de la synthèse des homopolymères (B) ainsi que l'étude de leurs propriétés physico-chimiques sont décrits. La seconde partie est dédiée à la description du protocole de synthèse du squelette principal (A) ainsi que le protocole de greffage de chaînes conductrices ioniques (polycarbonate et polyéther) sur ce squelette pour atteindre une architecture en peigne (A-g-B). Les propriétés physico-chimiques des copolymères à architecture en peigne sont également détaillées dans cette partie. Enfin, la dernière partie est consacrée à l'étude des propriétés électrochimiques des matériaux développés pendant cette thèse pour des applications en tant qu'électrolytes de batterie lithium.

Tableau 2 : Electrolytes polymères et leurs principales caractéristiques

Matrice	structure	M (kg.mol ⁻¹)	Sel	Concentration M/Li	T _g (°C)	Conductivité (mS.cm ⁻¹)	T (°C)	t _{Li+}	ESW (V vs Li ⁺ /Li)	Ref
PEO	Linéaire	-	LiFSI	20	-60	1,0	70	0,10-0,20	<4,0 4,6 ^[65]	[60]
PVIC	Linéaire	-	LiTf	1	-	1,0*10 ⁻¹	90	-	-	[89]
PTMC	Linéaire	368	LiTFSI	8	-15	1,0*10 ⁻²	80	0,80	5,0	[98, 100]
PEC	Linéaire	100	LiFSI	0,53	-50	1,0	100	0,24	>5,5	[104, 108]
PCL	Linéaire	338	LiTFSI	8	-65	1,0	100	-	≈5,0	[125, 133]
PMPD	Linéaire	-	LiTFSI	40wt%	-9	2,0*10 ⁻¹	90	0,70	-	[134]
PVA	Linéaire	-	LiTf	50wt%	33	1,0*10 ⁻³	80	-	-	[139]
PEI	Linéaire	10	LiTFSI	20	-52	8,0*10 ⁻²	70	-	-	[141]
P(EO _{0,73} -MEEGE _{0,27})	Branchée	-	LiTFSI	17	-	3,3*10 ⁻⁴	30	-	-	[199]
ME ₃ P	Branchée	150	LiTFSI	4	-60	1,0*10 ⁻¹	30	<0,10	-	[202, 203]
PS- <i>b</i> -PEO- <i>b</i> -PS	blocs	14-35-14	LiTFSI	30	-	2,0*10 ⁻¹	60	0,10	3,8	[196]
PtBMA- <i>g</i> -PEOM	Branche branchée	480	LiTFSI	16	-49	2,5*10 ⁻²	30	0,32	4,3	[219]
PS- <i>b</i> -PEOM- <i>b</i> -PS	Blocs branchés	-	LiClO ₄	20	-	2,0*10 ⁻¹	30	-	4,3	[225, 226]
PSsTFSI/PEO	Mélange Single-ion	200	-	20	-15	1,0*10 ⁻¹	80	0,91	-	[259]

PSTFSI-<i>b</i>-PEO-<i>b</i>-PSTFSI	Blocs	3,6-42-	-	36	-	$1,3 \cdot 10^{-2}$	60	>0,85	5,0	[264]
	Single-ion	3,6	-	-	-	-	-	-	-	-
PMATFSI-<i>b</i>-PEO-<i>b</i>-PMATFSI	Blocs	8-35-8	-	-	-32	$2,0 \cdot 10^{-2}$	60	0,91	4,0	[266]
	Single-ion	-	-	-	-	-	-	-	-	-
polyMOB	Single ion	-	-	-	-53	$1,0 \cdot 10^{-2}$	25	-	4,5	[268]

Références du chapitre I :

- [1] A. Jana et R. E. García, *Nano Energy*, **41**, 552-565, (2017), DOI: [10.1016/j.nanoen.2017.08.056](https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.08.056).
- [2] M. Doyle et al., *Electrochimica Acta*, **39**, 2073-2081, (1994), DOI: [10.1016/0013-4686\(94\)85091-7](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85091-7).
- [3] C. Jiang et al., *Sci. Bull.*, **62**, 1473-1490, (2017), DOI: [10.1016/j.scib.2017.10.011](https://doi.org/10.1016/j.scib.2017.10.011).
- [4] A. Manthiram et al., *Nat. Rev. Mater.*, **2**, 16103, (2017), DOI: [10.1038/natrevmats.2016.103](https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.103).
- [5] M. Marcinek et al., *Solid State Ion.*, **276**, 107-126, (2015), DOI: [10.1016/j.ssi.2015.02.006](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.02.006).
- [6] J. Mindemark et al., *Prog. Polym. Sci.*, **81**, 114-143, (2018), DOI: [10.1016/j.progpolymsci.2017.12.004](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.12.004).
- [7] L. Yue et al., *Energy Storage Mater.*, **5**, 139-164, (2016), DOI: [10.1016/j.ensm.2016.07.003](https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.07.003).
- [8] D. Zhou et al., *Chem*, (2019), DOI: [10.1016/j.chempr.2019.05.009](https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.05.009).
- [9] O. Hajndl. "Batterie tout solide pour application automobile : processus de mise en forme et étude des interfaces". Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes, 2019. Français. ffNNT : 2019GREAI026ff. fftel-02171564
- [10] Y. Seino et al., *Energy Environ. Sci.*, **7**, 627-631, (2014), DOI: [10.1039/C3EE41655K](https://doi.org/10.1039/C3EE41655K).
- [11] M. Wang et J. Sakamoto, *J. Power Sources*, **377**, 7-11, (2018), DOI: [10.1016/j.jpowsour.2017.11.078](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.11.078).
- [12] A. Sharafi et al., *J. Power Sources*, **302**, 135-139, (2016), DOI: [10.1016/j.jpowsour.2015.10.053](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.10.053).
- [13] Y. Wang, « Ionic Transport and Dielectric Relaxation in Polymer Electrolytes », in *Dielectric Properties of Ionic Liquids*, M. Paluch, Éd. Cham: Springer International Publishing, 2016, 131-156.
- [14] Y. Zhang et al., *Mater. Today*, **33**, 56-74, (2019), DOI: [10.1016/j.mattod.2019.09.018](https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.09.018).
- [15] F. Wu et al., *Chem. Soc. Rev.*, **49**, 1569-1614, (2020), DOI: [10.1039/C7CS00863E](https://doi.org/10.1039/C7CS00863E).
- [16] N. Nitta et al., *Mater. Today*, **18**, 252-264, (2015), DOI: [10.1016/j.mattod.2014.10.040](https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040).
- [17] B. K. Wheatle et al., *ACS Macro Lett.*, **6**, 1362-1367, (2017), DOI: [10.1021/acsmacrolett.7b00810](https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.7b00810).
- [18] B. K. Wheatle et al., *ACS Macro Lett.*, 1149-1154, (2018), DOI: [10.1021/acsmacrolett.8b00594](https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.8b00594).
- [19] K. M. Diederichsen et al., *ACS Energy Lett.*, **2**, 2563-2575, (2017), DOI: [10.1021/acsenerylett.7b00792](https://doi.org/10.1021/acsenerylett.7b00792).
- [20] J.-N. Chazalviel, *Phys. Rev. A*, **42**, 7355-7367, (1990), DOI: [10.1103/PhysRevA.42.7355](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.42.7355).
- [21] C. Brissot et al., *J. Power Sources*, **81-82**, 925-929, (1999), DOI: [10.1016/S0378-7753\(98\)00242-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00242-0).
- [22] D. E. Fenton et al., *Polymer*, **14**, 589, (1973), DOI: [10.1016/0032-3861\(73\)90146-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(73)90146-8).
- [23] P. V. Wright, *Br. Polym. J.*, **7**, 319-327, (1975), DOI: [10.1002/pi.4980070505](https://doi.org/10.1002/pi.4980070505).
- [24] J. Mindemark et al., *Electrochem. Commun.*, **77**, 58-61, (2017), DOI: [10.1016/j.elecom.2017.02.013](https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.02.013).
- [25] J. Li et al., *Electrochimica Acta*, **175**, 232-239, (2015), DOI: [10.1016/j.electacta.2015.03.075](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.075).
- [26] Y. Xu et al., *Mater. Today*, **21**, 60-78, (2018), DOI: [10.1016/j.mattod.2017.07.005](https://doi.org/10.1016/j.mattod.2017.07.005).
- [27] K. Takojima et al., *Polym. J.*, 1-8, (2019), DOI: [10.1038/s41428-019-0264-6](https://doi.org/10.1038/s41428-019-0264-6).
- [28] T. Shao et al., *Batteries Supercaps*, **2**, 403-427, (2019), DOI: [10.1002/batt.201800147](https://doi.org/10.1002/batt.201800147)
- [29] R. D. Lundberg et al., *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem.*, **4**, 1563-1577, (1966), DOI: [10.1002/pol.1966.150040620](https://doi.org/10.1002/pol.1966.150040620).
- [30] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017-7036, (1967), DOI: [10.1021/ja01002a035](https://doi.org/10.1021/ja01002a035).

- [31] J. Dale et P. Kristiansen O., *Acta Chem. Scand.*, **26**, 1471-1478, (1972), DOI: **10.3891/acta.chem.scand.26-1471**.
- [32] A. E. Binks et A. Sharples, *J. Polym. Sci. Part -2 Polym. Phys.*, **6**, 407-420, (1968), DOI: **10.1002/pol.1968.160060206**.
- [33] P. V. Wright, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **14**, 955-957, (1976), DOI: **10.1002/pol.1976.180140516**.
- [34] A. Mauger *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 070507, (2019), DOI: **10.1149/2.0072007JES**.
- [35] M. Armand *et al.*, « Polymeric solid electrolytes », présenté à Second international meeting on solid electrolytes, St Andrews, Scotland, sept. 20, 1978.
- [36] M. Armand et M. Duclot, « Electrochemical current generators and materials for their construction », EP-0013199, 1978.
- [37] Z. Xue *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 19218-19253, (2015), DOI: **10.1039/C5TA03471J**.
- [38] D. Devaux *et al.*, *Solid State Ion.*, **227**, 119-127, (2012), DOI: **10.1016/j.ssi.2012.09.020**.
- [39] W. A. Henderson et S. Passerini, *Electrochem. Commun.*, **5**, 575-578, (2003), DOI: **10.1016/S1388-2481(03)00131-0**.
- [40] C. Berthier *et al.*, *Solid State Ion.*, **11**, 91-95, (1983), DOI: **10.1016/0167-2738(83)90068-1**.
- [41] D. Fauteux *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2761, (1987), DOI: **10.1149/1.2100283**.
- [42] Z. Gadjourova *et al.*, *Nature*, **412**, 520-523, (2001), DOI: **10.1038/35087538**.
- [43] A. M. Christie *et al.*, *Nature*, **433**, 50-53, (2005), DOI: **10.1038/nature03186**.
- [44] M. A. Ratner *et al.*, *MRS Bull.*, **25**, 31-37, (2000), DOI: **10.1557/mrs2000.16**.
- [45] N. K. Karan *et al.*, *Solid State Ion.*, **179**, 689-696, (2008), DOI: **10.1016/j.ssi.2008.04.034**.
- [46] J. Shi et C. A. Vincent, *Solid State Ion.*, **60**, 11-17, (1993), DOI: **10.1016/0167-2738(93)90268-8**.
- [47] K. Timachova *et al.*, *Macromolecules*, **48**, 7882-7888, (2015), DOI: **10.1021/acs.macromol.5b01724**.
- [48] A. A. Teran *et al.*, *Solid State Ion.*, **203**, 18-21, (2011), DOI: **10.1016/j.ssi.2011.09.021**.
- [49] K. Hayamizu *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **117**, 5929-5939, (2002), DOI: **10.1063/1.1501279**.
- [50] M. Z. A. Munshi et B. B. Owens, *Polym. J.*, **20**, 577-586, (1988), DOI: **10.1295/polymj.20.577**.
- [51] K. Pożyczka *et al.*, *Electrochimica Acta*, **227**, 127-135, (2017), DOI: **10.1016/j.electacta.2016.12.172**.
- [52] S. Sylla *et al.*, *Electrochimica Acta*, **37**, 1699-1701, (1992), DOI: **10.1016/0013-4686(92)80141-8**.
- [53] G. B. Appetecchi *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A1171, (2001), DOI: **10.1149/1.1403728**.
- [54] H. Zhang *et al.*, *Electrochim. Acta*, **133**, 529-538, (2014), DOI: **10.1016/j.electacta.2014.04.099**.
- [55] H. Zhang *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 7829-7834, (2019), DOI: **10.1002/anie.201813700**.
- [56] H. Zhang *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 12070-12075, (2019), DOI: **10.1002/anie.201905794**.
- [57] U. Oteo *et al.*, *ChemElectroChem*, **6**, 1019-1022, (2019), DOI: **10.1002/celec.201801472**.
- [58] P. Deng *et al.*, *Solid State Ion.*, **338**, 161-167, (2019), DOI: **10.1016/j.ssi.2019.05.015**.
- [59] J. Popovic *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **9**, 5116-5120, (2018), DOI: **10.1021/acs.jpcllett.8b01846**.
- [60] X. Judez *et al.*, *Solid State Ion.*, **318**, 95-101, (2018), DOI: **10.1016/j.ssi.2017.07.021**.
- [61] B. Sun *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 13994-14000, (2015), DOI: **10.1039/C5TA02485D**.
- [62] K. Xu, *Chem. Rev.*, **104**, 4303-4418, (2004), DOI: **10.1021/cr030203g**.
- [63] L. Chen *et al.*, *Chem. Mater.*, **31**, 4598-4604, (2019), DOI: **10.1021/acs.chemmater.9b01553**.
- [64] X. Yang *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, **13**, 1318-1325, (2020), DOI: **10.1039/D0EE00342E**.

- [65] G. Homann *et al.*, *Sci. Rep.*, **10**, 1-9, (2020), DOI: [10.1038/s41598-020-61373-9](https://doi.org/10.1038/s41598-020-61373-9).
- [66] K. Kanamura, *J. Power Sources*, **81-82**, 123-129, (1999), DOI: [10.1016/S0378-7753\(99\)00141-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00141-X).
- [67] G. B. Appetecchi et S. Passerini, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A891-A897, (2002), DOI: [10.1149/1.1483098](https://doi.org/10.1149/1.1483098).
- [68] E. Peled, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 2047, (1979), DOI: [10.1149/1.2128859](https://doi.org/10.1149/1.2128859).
- [69] K. B. Hatzell *et al.*, *ACS Energy Lett.*, **5**, 922-934, (2020), DOI: [10.1021/acseenergylett.9b02668](https://doi.org/10.1021/acseenergylett.9b02668).
- [70] X. Zhang *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, **52**, 3223-3232, (2019), DOI: [10.1021/acs.accounts.9b00437](https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00437).
- [71] S. Li *et al.*, *Macromol. Chem. Phys.*, **221**, 1900379, (2020), DOI: [10.1002/macp.201900379](https://doi.org/10.1002/macp.201900379).
- [72] X. Gao *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, **10**, 1903753, (2020), DOI: [10.1002/aenm.201903753](https://doi.org/10.1002/aenm.201903753).
- [73] S. Li *et al.*, *Joule*, **3**, 1637-1646, (2019), DOI: [10.1016/j.joule.2019.05.022](https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.05.022).
- [74] M.-H. Ryou *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **25**, 834-841, (2015), DOI: [10.1002/adfm.201402953](https://doi.org/10.1002/adfm.201402953).
- [75] A. Gupta *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, A2801, (2018), DOI: [10.1149/2.0901811jes](https://doi.org/10.1149/2.0901811jes).
- [76] M. J. Wang *et al.*, *Joule*, **3**, 2165-2178, (2019), DOI: [10.1016/j.joule.2019.06.017](https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.06.017).
- [77] K. Xu, *Chem. Rev.*, **114**, 11503-11618, (2014), DOI: [10.1021/cr500003w](https://doi.org/10.1021/cr500003w).
- [78] M. Golozar *et al.*, *Commun. Chem.*, **2**, 1-9, (2019), DOI: [10.1038/s42004-019-0234-0](https://doi.org/10.1038/s42004-019-0234-0).
- [79] X.-B. Cheng *et al.*, *Chem. Rev.*, **117**, 10403-10473, (2017), DOI: [10.1021/acs.chemrev.7b00115](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00115).
- [80] S. Choudhury *et al.*, *Nat. Commun.*, **10**, 1-11, (2019), DOI: [10.1038/s41467-019-11015-0](https://doi.org/10.1038/s41467-019-11015-0).
- [81] D. J. Brooks *et al.*, *Macromolecules*, **51**, 8987-8995, (2018), DOI: [10.1021/acs.macromol.8b01753](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01753).
- [82] D. Bresser *et al.*, *Mol. Syst. Des. Eng.*, **4**, 779-792, (2019), DOI: [10.1039/C9ME00038K](https://doi.org/10.1039/C9ME00038K).
- [83] R. Kato *et al.*, *ACS Macro Lett.*, 500-506, (2020), DOI: [10.1021/acsmacrolett.0c00142](https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.0c00142).
- [84] Y. Wang *et al.*, *Polymer*, **55**, 4067-4076, (2014), DOI: [10.1016/j.polymer.2014.06.085](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.06.085).
- [85] Blue solutions, « Electrolyte for lithium polymer batteries », EP-2235784, 2008.
- [86] Blue solutions, « Retaining apparatus for electrochemical generator », EP-1766704, 2005..
- [87] Blue solutions, « Pressurized lithium metal polymer battery », EP-3446355, 2017.
- [88] J. Zhang *et al.*, *Small*, **14**, 1800821, (2018), DOI: [10.1002/smll.201800821](https://doi.org/10.1002/smll.201800821).
- [89] X. Wei et D. F. Shriver, *Chem. Mater.*, **10**, 2307-2308, (1998), DOI: [10.1021/cm980170z](https://doi.org/10.1021/cm980170z).
- [90] J. Chai *et al.*, *Adv. Sci.*, **4**, 1600377, (2017), DOI: [10.1002/advs.201600377](https://doi.org/10.1002/advs.201600377).
- [91] W. H. Carothers et F. J. V. Natta, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 314-326, (1930), DOI: [10.1021/ja01364a045](https://doi.org/10.1021/ja01364a045).
- [92] A. P. Pêgo *et al.*, *Polymer*, **44**, 6495-6504, (2003), DOI: [10.1016/S0032-3861\(03\)00668-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00668-2).
- [93] M. J. Smith *et al.*, *Solid State Ion.*, **140**, 345-351, (2001), DOI: [10.1016/S0167-2738\(01\)00815-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00815-3).
- [94] M. M. Silva *et al.*, *J. Power Sources*, **111**, 52-57, (2002), DOI: [10.1016/S0378-7753\(02\)00229-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00229-X).
- [95] M. M. Silva *et al.*, *Electrochim. Acta*, **49**, 1887-1891, (2004), DOI: [10.1016/j.electacta.2003.12.017](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.12.017).
- [96] M. Manuela Silva *et al.*, *Solid State Sci.*, **8**, 1318-1321, (2006), DOI: [10.1016/j.solidstatesciences.2006.05.015](https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2006.05.015).
- [97] P. C. Barbosa *et al.*, *Solid State Ion.*, **193**, 39-42, (2011), DOI: [10.1016/j.ssi.2011.03.005](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.03.005).
- [98] B. Sun *et al.*, *Solid State Ion.*, **262**, 738-742, (2014), DOI: [10.1016/j.ssi.2013.08.014](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.08.014).
- [99] B. Sun *et al.*, *Electrochem. Commun.*, **52**, 71-74, (2015), DOI: [10.1016/j.elecom.2015.01.020](https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.01.020).
- [100] B. Sun *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 9504-9513, (2016), DOI: [10.1039/C6CP00757K](https://doi.org/10.1039/C6CP00757K).

- [101] J. Mindemark *et al.*, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, **54**, 2128-2135, (2016), DOI: [10.1002/pola.28080](https://doi.org/10.1002/pola.28080).
- [102] Y. Tominaga, *Polym. J.*, **49**, 291-299, (2017), DOI: [10.1038/pj.2016.115](https://doi.org/10.1038/pj.2016.115).
- [103] Y. Tominaga *et al.*, *Polym. J.*, **44**, 1155-1158, (2012), DOI: [10.1038/pj.2012.97](https://doi.org/10.1038/pj.2012.97).
- [104] Y. Tominaga et K. Yamazaki, *Chem. Commun.*, **50**, 4448-4450, (2014), DOI: [10.1039/C3CC49588D](https://doi.org/10.1039/C3CC49588D).
- [105] T. Okumura et S. Nishimura, *Solid State Ion.*, **267**, 68-73, (2014), DOI: [10.1016/j.ssi.2014.09.011](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.09.011).
- [106] K. Kimura *et al.*, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **54**, 2442-2447, (2016), DOI: [10.1002/polb.24235](https://doi.org/10.1002/polb.24235).
- [107] K. Kimura *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 12385-12391, (2016), DOI: [10.1021/acs.jpcc.6b03277](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03277).
- [108] K. Kimura et Y. Tominaga, *ChemElectroChem*, **5**, 4008-4014, (2018), DOI: [10.1002/celec.201801105](https://doi.org/10.1002/celec.201801105).
- [109] K. Kimura *et al.*, *Electrochem. Commun.*, **66**, 46-48, (2016), DOI: [10.1016/j.elecom.2016.02.022](https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.02.022).
- [110] B. Commarieu *et al.*, *J. Power Sources*, **436**, 226852, (2019), DOI: [10.1016/j.jpowsour.2019.226852](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226852).
- [111] J. Mindemark *et al.*, *Polym. Chem.*, **6**, 4766-4774, (2015), DOI: [10.1039/C5PY00446B](https://doi.org/10.1039/C5PY00446B).
- [112] J. Mindemark *et al.*, *Electrochim. Acta*, **175**, 247-253, (2015), DOI: [10.1016/j.electacta.2015.01.074](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.074).
- [113] B. Sun *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 2407-2413, (2018), DOI: [10.1021/acsami.7b13788](https://doi.org/10.1021/acsami.7b13788).
- [114] M. Ebadi *et al.*, *Macromolecules*, **53**, 764-774, (2020), DOI: [10.1021/acs.macromol.9b01912](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01912).
- [115] Y. Li *et al.*, *J. Power Sources*, **397**, 95-101, (2018), DOI: [10.1016/j.jpowsour.2018.05.050](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.050).
- [116] J. Zhang *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, **5**, 1501082, (2015), DOI: [10.1002/aenm.201501082](https://doi.org/10.1002/aenm.201501082).
- [117] Y. Tominaga *et al.*, *Polymer*, **51**, 4295-4298, (2010), DOI: [10.1016/j.polymer.2010.07.037](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.07.037).
- [118] M. Nakamura et Y. Tominaga, *Electrochim. Acta*, **57**, 36-39, (2011), DOI: [10.1016/j.electacta.2011.03.003](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.003).
- [119] T. Morioka *et al.*, *Polymer*, **84**, 21-26, (2016), DOI: [10.1016/j.polymer.2015.12.036](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.12.036).
- [120] H. Xu *et al.*, *MRS Energy Sustain.*, **7**, e2, (2020), DOI: [10.1557/mre.2020.3](https://doi.org/10.1557/mre.2020.3)
- [121] I.-D. Wu et F.-C. Chang, *Polymer*, **48**, 989-996, (2007), DOI: [10.1016/j.polymer.2006.12.045](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.12.045).
- [122] R. Dupon *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 586-589, (1984), DOI: [10.1149/1.2115630](https://doi.org/10.1149/1.2115630).
- [123] M. Watanabe *et al.*, *Macromolecules*, **17**, 2902-2908, (1984), DOI: [10.1021/ma00142a078](https://doi.org/10.1021/ma00142a078).
- [124] M. Watanabe *et al.*, *Macromolecules*, **19**, 188-192, (1986), DOI: [10.1021/ma00155a029](https://doi.org/10.1021/ma00155a029).
- [125] C.-K. Lin et I.-D. Wu, *Polymer*, **52**, 4106-4113, (2011), DOI: [10.1016/j.polymer.2011.06.055](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.06.055).
- [126] Y.-C. Lee *et al.*, *Solid State Ion.*, **138**, 273-276, (2001), DOI: [10.1016/S0167-2738\(00\)00791-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00791-8).
- [127] M. Ravi *et al.*, *Ionics*, **21**, 2171-2183, (2015), DOI: [10.1007/s11581-015-1384-4](https://doi.org/10.1007/s11581-015-1384-4).
- [128] D. M. Pesko *et al.*, *Solid State Ion.*, **289**, 118-124, (2016), DOI: [10.1016/j.ssi.2016.02.020](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.02.020).
- [129] M. A. Webb *et al.*, *ACS Cent. Sci.*, **1**, 198-205, (2015), DOI: [10.1021/acscentsci.5b00195](https://doi.org/10.1021/acscentsci.5b00195).
- [130] M. Ravi *et al.*, *Mater. Sci. Eng. B*, **195**, 74-83, (2015), DOI: [10.1016/j.mseb.2015.02.003](https://doi.org/10.1016/j.mseb.2015.02.003).
- [131] J. Mindemark *et al.*, *J. Power Sources*, **298**, 166-170, (2015), DOI: [10.1016/j.jpowsour.2015.08.035](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.08.035).
- [132] C. P. Fonseca *et al.*, *J. Power Sources*, **155**, 381-384, (2006), DOI: [10.1016/j.jpowsour.2005.05.004](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.004).

- [133] C. Polo Fonseca et S. Neves, *J. Power Sources*, **159**, 712-716, (2006), DOI: [10.1016/j.jpowsour.2005.10.095](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.10.095).
- [134] T. Eriksson et al., *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 070537, (2020), DOI: [10.1149/1945-7111/ab7981](https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab7981).
- [135] T. Kanbara et al., *Chem. Lett.*, **18**, 1913-1916, (1989), DOI: [10.1246/cl.1989.1913](https://doi.org/10.1246/cl.1989.1913).
- [136] T. Yamamoto et al., *Chem. Mater.*, **6**, 44-50, (1994), DOI: [10.1021/cm00037a011](https://doi.org/10.1021/cm00037a011).
- [137] I. S. Noor et al., *Electrochim. Acta*, **102**, 149-160, (2013), DOI: [10.1016/j.electacta.2013.04.010](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.010).
- [138] G. Ek et al., *Electrochim. Acta*, **246**, 208-212, (2017), DOI: [10.1016/j.electacta.2017.05.127](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.127).
- [139] D. R. MacFarlane et al., *Solid State Ion.*, **113-115**, 193-197, (1998), DOI: [10.1016/S0167-2738\(98\)00373-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00373-7).
- [140] H. A. Every et al., *Electrochim. Acta*, **43**, 1465-1469, (1998), DOI: [10.1016/S0013-4686\(97\)10085-8](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(97)10085-8).
- [141] İ. B. Pehlivan et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **94**, 2399-2404, (2010), DOI: [10.1016/j.solmat.2010.08.025](https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.08.025).
- [142] S. York et al., *Electrochim. Acta*, **46**, 1533-1537, (2001), DOI: [10.1016/S0013-4686\(00\)00749-0](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00749-0).
- [143] C. K. Chiang et al., *Solid State Ion.*, **18-19**, 300-305, (1986), DOI: [10.1016/0167-2738\(86\)90131-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(86)90131-1).
- [144] L. Hu et al., *Solid State Ion.*, **179**, 401-408, (2008), DOI: [10.1016/j.ssi.2008.03.006](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.03.006).
- [145] S. S. York et al., *Macromolecules*, **37**, 994-999, (2004), DOI: [10.1021/ma030478y](https://doi.org/10.1021/ma030478y).
- [146] R. Tanaka et al., *Macromolecules*, **16**, 849-853, (1983), DOI: [10.1021/ma00240a003](https://doi.org/10.1021/ma00240a003).
- [147] R. Tanaka et al., *Solid State Ion.*, **60**, 119-123, (1993), DOI: [10.1016/0167-2738\(93\)90284-A](https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90284-A).
- [148] Y.-S. Kim et al., *Energy Environ. Sci.*, **4**, 4038-4045, (2011), DOI: [10.1039/C1EE01272J](https://doi.org/10.1039/C1EE01272J).
- [149] P. Hu et al., *J. Mater. Chem. A*, **4**, 10070-10083, (2016), DOI: [10.1039/C6TA02907H](https://doi.org/10.1039/C6TA02907H).
- [150] M. Forsyth et al., *Solid State Ion.*, **112**, 161-163, (1998), DOI: [10.1016/S0167-2738\(98\)00166-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00166-0).
- [151] A. Ferry et al., *J. Appl. Phys.*, **86**, 2346-2348, (1999), DOI: [10.1063/1.371053](https://doi.org/10.1063/1.371053).
- [152] M. Forsyth et al., *Electrochim. Acta*, **45**, 1243-1247, (2000), DOI: [10.1016/S0013-4686\(99\)00387-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00387-4).
- [153] C. R. Yang et al., *J. Power Sources*, **62**, 89-93, (1996), DOI: [10.1016/S0378-7753\(96\)02414-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(96)02414-7).
- [154] Y. W. Chen-Yang et al., *Solid State Ion.*, **150**, 327-335, (2002), DOI: [10.1016/S0167-2738\(02\)00457-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00457-5).
- [155] A. K. Arof et al., *Polym. Adv. Technol.*, **25**, 265-272, (2014), DOI: [10.1002/pat.3231](https://doi.org/10.1002/pat.3231).
- [156] W. Liu et al., *Nat. Energy*, **2**, 1-7, (2017), DOI: [10.1038/nenergy.2017.35](https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.35).
- [157] N. Voigt et L. van Wüllen, *Solid State Ion.*, **208**, 8-16, (2012), DOI: [10.1016/j.ssi.2011.11.031](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.11.031).
- [158] J. Saunier et al., *Electrochim. Acta*, **45**, 1255-1263, (2000), DOI: [10.1016/S0013-4686\(99\)00329-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00329-1).
- [159] M. Erickson et al., *Electrochim. Acta*, **48**, 2059-2063, (2003), DOI: [10.1016/S0013-4686\(03\)00185-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00185-3).
- [160] Y. Nakano et H. Tsutsumi, *Solid State Ion.*, **262**, 774-777, (2014), DOI: [10.1016/j.ssi.2013.09.035](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.09.035).
- [161] Y. Shintani et H. Tsutsumi, *J. Power Sources*, **195**, 2863-2869, (2010), DOI: [10.1016/j.jpowsour.2009.11.042](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.042).
- [162] Y. Nakano et al., *Solid State Ion.*, **286**, 1-6, (2016), DOI: [10.1016/j.ssi.2015.12.001](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.12.001).
- [163] K. Nagaoka et al., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **22**, 659-663, (1984), DOI: [10.1002/pol.1984.130221205](https://doi.org/10.1002/pol.1984.130221205).

- [164] C. P. Fonseca et S. Neves, *J. Power Sources*, **104**, 85-89, (2002), DOI: [10.1016/S0378-7753\(01\)00902-8](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00902-8).
- [165] P. Passiniemi *et al.*, *Solid State Ion.*, **28-30**, 1001-1003, (1988), DOI: [10.1016/0167-2738\(88\)90319-0](https://doi.org/10.1016/0167-2738(88)90319-0).
- [166] J. Przyłuski et W. Wiczorek, *Solid State Ion.*, **53-56**, 1071-1076, (1992), DOI: [10.1016/0167-2738\(92\)90292-W](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90292-W).
- [167] M. H. Nekoomanesh *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **4**, 1785-1791, (1994), DOI: [10.1039/JM9940401785](https://doi.org/10.1039/JM9940401785).
- [168] X. Andrieu *et al.*, *Electrochim. Acta*, **40**, 2295-2299, (1995), DOI: [10.1016/0013-4686\(95\)00181-D](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00181-D).
- [169] E. Linden et J. R. Owen, *Solid State Ion.*, **28-30**, 994-1000, (1988), DOI: [10.1016/0167-2738\(88\)90318-9](https://doi.org/10.1016/0167-2738(88)90318-9).
- [170] R. A. Silva *et al.*, *Electrochim. Acta*, **46**, 1493-1498, (2001), DOI: [10.1016/S0013-4686\(00\)00744-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00744-1).
- [171] M. A. Webb *et al.*, *Macromolecules*, **48**, 7346-7358, (2015), DOI: [10.1021/acs.macromol.5b01437](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b01437).
- [172] Q. Zheng *et al.*, *Macromolecules*, **51**, 2847-2858, (2018), DOI: [10.1021/acs.macromol.7b02706](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b02706).
- [173] J. Przyłuski et W. Wiczorek, *Solid State Ion.*, **36**, 165-169, (1989), DOI: [10.1016/0167-2738\(89\)90163-X](https://doi.org/10.1016/0167-2738(89)90163-X).
- [174] D. M. Pesko *et al.*, *Macromolecules*, **49**, 5244-5255, (2016), DOI: [10.1021/acs.macromol.6b00851](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00851).
- [175] S.-J. Kwon *et al.*, *Polymer*, **55**, 2799-2808, (2014), DOI: [10.1016/j.polymer.2014.04.051](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.04.051).
- [176] T. Morioka *et al.*, *Macromol. Rapid Commun.*, **38**, 1600652, (2017), DOI: [10.1002/marc.201600652](https://doi.org/10.1002/marc.201600652).
- [177] Y. Tominaga *et al.*, *Electrochim. Acta*, **312**, 342-348, (2019), DOI: [10.1016/j.electacta.2019.05.004](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.05.004).
- [178] J. Mindemark *et al.*, *Polymer*, **63**, 91-98, (2015), DOI: [10.1016/j.polymer.2015.02.052](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.02.052).
- [179] F. S. Bates et G. H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **41**, 525-557, (1990), DOI: [10.1146/annurev.pc.41.100190.002521](https://doi.org/10.1146/annurev.pc.41.100190.002521).
- [180] E. D. Gomez *et al.*, *Nano Lett.*, **9**, 1212-1216, 2009, DOI: [10.1021/nl900091n](https://doi.org/10.1021/nl900091n).
- [181] A. A. Teran et N. P. Balsara, *J. Phys. Chem. B*, **118**, 4-17, (2014), DOI: [10.1021/jp408079z](https://doi.org/10.1021/jp408079z).
- [182] M. D. Galluzzo *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **124**, 921-935, (2020), DOI: [10.1021/acs.jpcc.9b11066](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b11066).
- [183] D. T. Hallinan *et al.*, *MRS Bull.*, **43**, 759-767, (2018), DOI: [10.1557/mrs.2018.212](https://doi.org/10.1557/mrs.2018.212).
- [184] Y. Kambe *et al.*, *Nano Lett.*, **19**, 4684-4691, (2019), DOI: [10.1021/acs.nanolett.9b01758](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b01758).
- [185] W.-S. Young et T. H. Epps, *Macromolecules*, **45**, 4689-4697, (2012), DOI: [10.1021/ma300362f](https://doi.org/10.1021/ma300362f).
- [186] P. W. Majewski *et al.*, *Polymers*, **11**, 887, (2019), DOI: [10.3390/polym11050887](https://doi.org/10.3390/polym11050887).
- [187] J. Ji *et al.*, *J. Power Sources*, **196**, 10163-10168, (2011), DOI: [10.1016/j.jpowsour.2011.08.041](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.08.041).
- [188] N. P. Young *et al.*, *Solid State Ion.*, **263**, 87-94, (2014), DOI: [10.1016/j.ssi.2014.05.012](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.05.012).
- [189] G. Zardalidis *et al.*, *Macromolecules*, **48**, 1473-1482, (2015), DOI: [10.1021/acs.macromol.5b00089](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00089).
- [190] A. Panday *et al.*, *Macromolecules*, **42**, 4632-4637, (2009), DOI: [10.1021/ma900451e](https://doi.org/10.1021/ma900451e).
- [191] M. Singh *et al.*, *Macromolecules*, **40**, 4578-4585, (2007), DOI: [10.1021/ma0629541](https://doi.org/10.1021/ma0629541).
- [192] R. Yuan *et al.*, *Macromolecules*, **46**, 914-921, (2013), DOI: [10.1021/ma3024552](https://doi.org/10.1021/ma3024552).
- [193] A. A. Teran *et al.*, *ACS Macro Lett.*, **1**, 305-309, (2012), DOI: [10.1021/mz200183t](https://doi.org/10.1021/mz200183t).
- [194] D. Lee *et al.*, *ACS Macro Lett.*, **7**, 1046-1050, (2018), DOI: [10.1021/acsmacrolett.8b00474](https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.8b00474).

- [195] R. Bouchet *et al.*, *Macromolecules*, **47**, 2659-2665, (2014), DOI: [10.1021/ma500420w](https://doi.org/10.1021/ma500420w).
- [196] D. Devaux *et al.*, *Chem. Mater.*, **27**, 4682-4692, (2015), DOI: [10.1021/acs.chemmater.5b01273](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01273).
- [197] K. Jankova *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **14**, 2902-2908, (2004), DOI: [10.1039/B404097J](https://doi.org/10.1039/B404097J).
- [198] A. Pelz *et al.*, *Chem. Mater.*, **31**, 277-285, (2019), DOI: [10.1021/acs.chemmater.8b04686](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b04686).
- [199] M. Watanabe *et al.*, *J. Power Sources*, **81-82**, 786-789, (1999), DOI: [10.1016/S0378-7753\(99\)00250-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00250-5).
- [200] A. Nishimoto *et al.*, *Electrochim. Acta*, **43**, 1177-1184, (1998), DOI: [10.1016/S0013-4686\(97\)10017-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(97)10017-2).
- [201] O. Borodin *et al.*, *Macromolecules*, **40**, 1252-1258, (2007), DOI: [10.1021/ma062128s](https://doi.org/10.1021/ma062128s).
- [202] D. K. Lee *et al.*, *Solid State Ion.*, **181**, 1721-1726, (2010), DOI: [10.1016/j.ssi.2010.09.051](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.09.051).
- [203] S. Jankowsky *et al.*, *J. Power Sources*, **253**, 256-262, (2014), DOI: [10.1016/j.jpowsour.2013.11.120](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.120).
- [204] Q. Wang *et al.*, *Energy Storage Mater.*, **23**, 466-490, (2019), DOI: [10.1016/j.ensm.2019.04.016](https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.04.016).
- [205] R. Hooper *et al.*, *Organometallics*, **18**, 3249-3251, (1999), DOI: [10.1021/om990261l](https://doi.org/10.1021/om990261l).
- [206] R. Hooper *et al.*, *Macromolecules*, **34**, 931-936, (2001), DOI: [10.1021/ma0018446](https://doi.org/10.1021/ma0018446).
- [207] M. Walkowiak *et al.*, *Electrochem. Commun.*, **9**, 1558-1562, (2007), DOI: [10.1016/j.elecom.2007.02.019](https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.02.019).
- [208] J. Li *et al.*, *ChemSusChem*, **7**, 1901-1908, (2014), DOI: [10.1002/cssc.201400113](https://doi.org/10.1002/cssc.201400113).
- [209] S. Rothemund *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, **45**, 5200-5215, (2016), DOI: [10.1039/C6CS00340K](https://doi.org/10.1039/C6CS00340K).
- [210] P. Jannasch, *Macromolecules*, **33**, 8604-8610, (2000), DOI: [10.1021/ma000784l](https://doi.org/10.1021/ma000784l).
- [211] P. Jannasch, *Electrochim. Acta*, **46**, 1641-1649, (2001), DOI: [10.1016/S0013-4686\(00\)00765-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00765-9).
- [212] M. Matsumoto *et al.*, *Ionics*, **19**, 615-622, (2013), DOI: [10.1007/s11581-012-0796-7](https://doi.org/10.1007/s11581-012-0796-7).
- [213] J. Sun *et al.*, *Macromolecules*, **45**, 5151-5156, (2012), DOI: [10.1021/ma300775b](https://doi.org/10.1021/ma300775b).
- [214] D. J. Bannister *et al.*, *Polymer*, **25**, 1600-1602, (1984), DOI: [10.1016/0032-3861\(84\)90152-6](https://doi.org/10.1016/0032-3861(84)90152-6).
- [215] D. Rosenbach *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 3373-3388, (2019), DOI: [10.1021/acsaem.9b00211](https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00211).
- [216] P. P. Soo *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 32, (1999), DOI: [10.1149/1.1391560](https://doi.org/10.1149/1.1391560).
- [217] A. V. G. Ruzette *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A537-A543, (2001), DOI: [10.1149/1.1368097](https://doi.org/10.1149/1.1368097).
- [218] J. H. Koh *et al.*, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **47**, 1443-1451, (2009), DOI: [10.1002/polb.21745](https://doi.org/10.1002/polb.21745).
- [219] S. Li *et al.*, *Macromolecules*, **52**, 7234-7243, (2019), DOI: [10.1021/acs.macromol.9b01641](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01641).
- [220] M. Longstaff *et al.*, *Electrochim. Acta*, **298**, 339-346, (2019), DOI: [10.1016/j.electacta.2018.12.051](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.12.051).
- [221] K. Hirahara *et al.*, *React. Funct. Polym.*, **37**, 169-182, (1998), DOI: [10.1016/S1381-5148\(97\)00132-6](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(97)00132-6).
- [222] C. Wang *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A1166, (2003), DOI: [10.1149/1.1593652](https://doi.org/10.1149/1.1593652).
- [223] H. Kokubo *et al.*, *Polym. Adv. Technol.*, **30**, 736-742, (2019), DOI: [10.1002/pat.4511](https://doi.org/10.1002/pat.4511).
- [224] W.-F. Kuan *et al.*, *RSC Adv.*, **5**, 12597-12604, (2015), DOI: [10.1039/C4RA15953E](https://doi.org/10.1039/C4RA15953E).
- [225] T. Niitani *et al.*, *J. Power Sources*, **146**, 386-390, (2005), DOI: [10.1016/j.jpowsour.2005.03.102](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.102).
- [226] T. Niitani *et al.*, *Electrochem. Solid State Lett.*, **8**, A385, (2005), DOI: [10.1149/1.1940491](https://doi.org/10.1149/1.1940491).

- [227] I. M. Khan *et al.*, *Makromol. Chem.*, **190**, 1069-1078, (1989), DOI: [10.1002/macp.1989.021900515](https://doi.org/10.1002/macp.1989.021900515).
- [228] C. M. Bates *et al.*, *Macromolecules*, **48**, 4967-4973, (2015), DOI: [10.1021/acs.macromol.5b00880](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00880).
- [229] D. Mecerreyes *et al.*, *Macromol. Chem. Phys.*, **221**, 1900490, (2020), DOI: [10.1002/macp.201900490](https://doi.org/10.1002/macp.201900490).
- [230] H. Ohno *et al.*, *Chem. Lett.*, **27**, 751-752, (1998), DOI: [10.1246/cl.1998.751](https://doi.org/10.1246/cl.1998.751).
- [231] M. Hirao *et al.*, *Electrochim. Acta*, **45**, 1291-1294, (2000), DOI: [10.1016/S0013-4686\(99\)00334-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00334-5).
- [232] M. Heres *et al.*, *Macromolecules*, **52**, 88-95, (2019), DOI: [10.1021/acs.macromol.8b01273](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01273).
- [233] W. Ogihara *et al.*, *Electrochim. Acta*, **51**, 2614-2619, (2006), DOI: [10.1016/j.electacta.2005.07.043](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.07.043).
- [234] M. Yoshizawa *et al.*, *Electrochim. Acta*, **46**, 1723-1728, (2001), DOI: [10.1016/S0013-4686\(00\)00777-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00777-5).
- [235] M. Hirao *et al.*, *Polym. Adv. Technol.*, **11**, 534-538, (2000), DOI: [10.1002/1099-1581\(200008/12\)11](https://doi.org/10.1002/1099-1581(200008/12)11).
- [236] Y. Cheng *et al.*, *Macromolecules*, **51**, 6630-6644, (2018), DOI: [10.1021/acs.macromol.8b00572](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b00572).
- [237] Y. Ye *et al.*, *Polymer*, **52**, 1309-1317, (2011), DOI: [10.1016/j.polymer.2011.01.031](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.01.031).
- [238] Z. Wojnarowska *et al.*, *Macromolecules*, **50**, 6710-6721, (2017), DOI: [10.1021/acs.macromol.7b01217](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b01217).
- [239] M. Yoshizawa *et al.*, *Polym. Adv. Technol.*, **13**, 589-594, (2002), DOI: [10.1002/pat.261](https://doi.org/10.1002/pat.261).
- [240] S. Washiro *et al.*, *Polymer*, **45**, 1577-1582, (2004), DOI: [10.1016/j.polymer.2004.01.003](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.01.003).
- [241] Y. Ye *et al.*, *Macromolecules*, **45**, 7027-7035, (2012), DOI: [10.1021/ma301036b](https://doi.org/10.1021/ma301036b).
- [242] V. Delhorbe *et al.*, *Macromolecules*, **50**, 4309-4321, (2017), DOI: [10.1021/acs.macromol.7b00197](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00197).
- [243] J.-H. Choi *et al.*, *Macromolecules*, **46**, 5290-5300, (2013), DOI: [10.1021/ma400562a](https://doi.org/10.1021/ma400562a).
- [244] H. Zhang *et al.*, *Polymer*, **55**, 3339-3348, (2014), DOI: [10.1016/j.polymer.2014.03.041](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.03.041).
- [245] H. Zhang *et al.*, *Solid State Ion.*, **256**, 61-67, (2014), DOI: [10.1016/j.ssi.2014.01.003](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.01.003).
- [246] N. Matsumi *et al.*, *Macromolecules*, **39**, 6924-6927, (2006), DOI: [10.1021/ma060472j](https://doi.org/10.1021/ma060472j).
- [247] K. Ito *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **7**, 1357-1362, (1997), DOI: [10.1039/A700583K](https://doi.org/10.1039/A700583K).
- [248] K. Ito *et al.*, *Electrochim. Acta*, **42**, 1561-1570, (1997), DOI: [10.1016/S0013-4686\(96\)00317-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(96)00317-9).
- [249] Y. Nakai *et al.*, *Solid State Ion.*, **113-115**, 199-204, (1998), DOI: [10.1016/S0167-2738\(98\)00286-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00286-0).
- [250] M. B. Herath *et al.*, *Electrochim. Acta*, **54**, 5877-5883, (2009), DOI: [10.1016/j.electacta.2009.05.050](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.05.050).
- [251] B. B. Hallac *et al.*, *Electrochim. Acta*, **53**, 5985-5991, (2008), DOI: [10.1016/j.electacta.2008.03.061](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.03.061).
- [252] S. Li *et al.*, *ACS Energy Lett.*, **3**, 20-27, (2018), DOI: [10.1021/acscenergylett.7b00999](https://doi.org/10.1021/acscenergylett.7b00999).
- [253] M. Watanabe *et al.*, *Electrochim. Acta*, **45**, 1187-1192, (2000), DOI: [10.1016/S0013-4686\(99\)00380-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00380-1).
- [254] M. Watanabe *et al.*, *Electrochim. Acta*, **46**, 1487-1491, (2001), DOI: [10.1016/S0013-4686\(00\)00743-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00743-X).
- [255] H. Tokuda *et al.*, *Macromolecules*, **35**, 1403-1411, (2002), DOI: [10.1021/ma011904n](https://doi.org/10.1021/ma011904n).
- [256] H. Markusson *et al.*, *Polymer*, **45**, 9057-9065, (2004), DOI: [10.1016/j.polymer.2004.10.029](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.10.029).
- [257] R. Meziane *et al.*, *Electrochim. Acta*, **57**, 14-19, (2011), DOI: [10.1016/j.electacta.2011.03.074](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.074).
- [258] Q. Ma *et al.*, *RSC Adv.*, **6**, 32454-32461, (2016), DOI: [10.1039/C6RA01387B](https://doi.org/10.1039/C6RA01387B).



- [259] Q. Ma *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 2521-2525, (2016), DOI: **10.1002/anie.201509299**.
- [260] S. Feng *et al.*, *Electrochim. Acta*, **93**, 254-263, (2013), DOI: **10.1016/j.electacta.2013.01.119**.
- [261] L. Porcarelli *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 10350-10359, (2016), DOI: **10.1021/acsami.6b01973**.
- [262] A. A. Rojas *et al.*, *Macromolecules*, **48**, 6589-6595, (2015), DOI: **10.1021/acs.macromol.5b01193**.
- [263] S. Inceoglu *et al.*, *ACS Macro Lett.*, **3**, 510-514, (2014), DOI: **10.1021/mz5001948**.
- [264] R. Bouchet *et al.*, *Nat. Mater.*, **12**, 452-457, (2013), DOI: **10.1038/nmat3602**.
- [265] D. Devaux *et al.*, *Electrochim. Acta*, **269**, 250-261, (2018), DOI: **10.1016/j.electacta.2018.02.142**.
- [266] L. Porcarelli *et al.*, *J. Power Sources*, **364**, 191-199, (2017), DOI: **10.1016/j.jpowsour.2017.08.023**.
- [267] W. Xu *et al.*, *Solid State Ion.*, **147**, 295-301, (2002), DOI: **10.1016/S0167-2738(02)00032-2**.
- [268] W. Xu *et al.*, *Chem. Mater.*, **14**, 401-409, (2002), DOI: **10.1021/cm010699n**.
- [269] X.-G. Sun *et al.*, *Solid State Ion.*, **175**, 743-746, (2004), DOI: **10.1016/j.ssi.2003.11.045**.
- [270] Y. Zhang *et al.*, *J. Power Sources*, **306**, 152-161, (2016), DOI: **10.1016/j.jpowsour.2015.12.010**.
- [271] S. Liang *et al.*, *Chem. Mater.*, **24**, 2316-2323, (2012), DOI: **10.1021/cm3005387**.
- [272] U. H. Choi *et al.*, *Macromolecules*, **47**, 3145-3153, (2014), DOI: **10.1021/ma500146v**.
- [273] J. F. V. Humbeck *et al.*, *Chem. Sci.*, **6**, 5499-5505, (2015), DOI: **10.1039/C5SC02052B**.



Chapitre II :

Synthèses et caractérisations (physico)chimiques, structurales et thermiques d'oligo et poly(triméthylène carbonate)

Introduction

Dans ce travail, nous nous focaliserons donc plus particulièrement sur des architectures macromoléculaires en peigne qui ont permis d'accéder à des propriétés de transport ionique remarquables en raison d'une dynamique des chaînes latérales favorable tout en conservant des caractéristiques électrochimiques intéressantes à température ambiante.

La fonction des chaînes latérales est d'assurer la conduction ionique. Parmi les familles de polymères étudiés dans la littérature (Chapitre I, §2.), les polycarbonates^[1] (Chapitre I, §2.1.) constituent une alternative prometteuse au remplacement des traditionnels polyéthers comme matrice hôte polymère de sels de lithium, notamment grâce à leur plus large fenêtre de stabilité électrochimique et leur nombre de transport plus élevé.

Parmi les poly(carbonate)s, le Poly(EthylèneCarbonate) (PEC) (voir Chapitre I, §2.1.3.) conduit à de meilleures performances en tant qu'électrolyte. Cependant la synthèse de ce matériau est principalement réalisée par copolymérisation du CO₂ et de l'oxyde d'éthylène.^[2, 3] Malgré le développement de catalyseurs très performants,^[4] cette copolymérisation entraîne toujours des défauts de type 'éther' dans la structure (< 1% pour les meilleurs catalyseurs,^[4] 90% pour les catalyseurs les moins efficaces^[5]), limitant intrinsèquement la stabilité électrochimique de ce matériau.^[6] La ROP (Ring Opening Polymerization) des monomères carbonates cycliques (notamment Ethylène Carbonate (EC) et Propylène Carbonate (PC)) est une synthèse alternative. Elle utilise cependant généralement des conditions sévères (haute température, pH très acide ou très basique) aboutissant à la décarbonatation d'une partie des monomères. Cette décarbonatation induisant des liaisons éthers dans la structure du polymère peut aller jusqu'à 50 mol% pour les catalyseurs les moins performants.^[7] Cette décarbonatation apparaît dans la plupart des polymérisations des carbonates cycliques EC, PC, TMC (TriMéthylène Carbonate) (et leurs dérivés) lorsque les conditions de synthèses sont sévères. En revanche, grâce à son cycle à 6, stériquement moins contraint, le TMC peut être polymérisé dans des conditions beaucoup plus douces que ses homologues à 5. Ceci limite la réaction de décarbonatation et réduit voire, éradique tout défaut structural du squelette macromoléculaire du poly(triméthylène carbonate) (PTMC).

Le PTMC (Fig 2. 1) additionné d'un sel de lithium possède aussi de nombreux avantages en tant qu'électrolyte (voir Chapitre I, §2.1.2.), notamment grâce à sa large fenêtre de stabilité électrochimique (ESW : Electrochemical Stability Window) et son nombre de transport très élevé. De plus, la T_g de ce polycarbonate (T_g ≈ -15°C)^[8] est plus faible que celle du PPC (PolyPropylène Carbonate) (T_g ≈ 25°C)^[9] ou du PEC (T_g ≈ 10°C).^[10] Un système PTMC/sels de lithium apparaît donc comme un candidat idéal pour des futures applications en tant qu'électrolyte de batterie. En revanche les masses molaires élevées utilisées dans les premiers travaux publiés dans la littérature concernant ce matériau^[8, 11] n'ont mené qu'à des conductivités ioniques faibles à température ambiante. ($\sigma = 1 \cdot 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C)^[8]

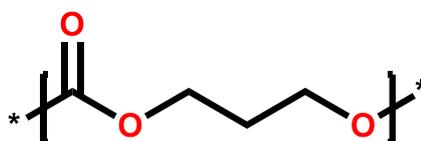


Fig 2. 1 : Structure chimique du PTMC

Dans ce travail, nous nous proposons donc d'étudier de manière plus exhaustive les propriétés électrochimiques du PTMC et de ses oligomères afin d'accéder à une meilleure compréhension des mécanismes de transport ionique mis en jeu dans des électrolytes copolymères à architecture en peigne où les chaînes latérales seront constituées d'oligoTMCs.

Dans la première sous-partie du deuxième chapitre, nous présentons et discutons le protocole de synthèse d'oligo et polyTMCs (OTMCs et PTMCs). Pour accéder à une gamme de masse molaire la plus large possible, les conditions de synthèse ont été variées. Dans la deuxième sous-partie, les caractérisations physico-chimiques, structurales et thermiques des matériaux synthétisés et des électrolytes dérivés (après ajout de sels de lithium) sont présentées.

1. Synthèse des blocs conducteurs ioniques PTMCs

1.1. ROP du TMC : état de l'art

De nombreuses approches ont été étudiées pour la ROP des carbonates cycliques. Comme expliqué précédemment, la polyaddition de glycidyléther avec le CO₂ par catalyse organométallique ainsi que l'ouverture de cycles à 5 ne peuvent pas se faire sans être accompagnées de réactions parasites de décarbonatation en raison de la grande stabilité de ces cycles. L'ouverture de cycles à 6 est toutefois plus aisée, permettant l'utilisation de techniques de polymérisation plus variées. Selon le catalyseur utilisé, les mécanismes mis en jeu peuvent s'inscrire dans l'un des trois grands mécanismes de polymérisation suivant : anionique, cationique, ou coordination/insertion.^[7]

Pour la première voie, la ROP utilise l'attaque d'un nucléophile sur le monomère. Ce type de polymérisation peut cependant intervenir soit sur le carbone du groupement carbonyle,^[12-14] soit sur le groupement méthylène (en α de l'oxygène acyle) entraînant deux 'sous-mécanismes' différents.^[7] L'attaque sur le groupement méthylène forme un carbonate en extrémité de chaîne qui peut se décomposer en libérant du CO₂ et donc créer un défaut dans le squelette macromoléculaire. D'autre part, la présence de l'anion en extrémité de chaîne pendant la croissance peut conduire à une rétro-attaque (processus dit de 'back-biting') de sa propre chaîne en croissance pour former des oligomères cycliques, voire reformer le monomère.^[15]

La ROP cationique du TMC donne également lieu à deux 'sous-mécanismes' différents.^[7, 16, 17] Le premier par activation du monomère (AM) et le second par l'activation de l'extrémité de chaîne (ACE). Ces deux mécanismes (détaillés dans ce chapitre, §1.2.1) sont aussi sujets à des réactions de décarbonatation si les amorceurs utilisés sont de l'eau ou un halogénure d'hydrogène.^[7, 18-20]

L'initiation de la polymérisation suivant un mécanisme par coordination/insertion peut être mise en jeu soit par la coordination de l'alcool (amorceur) sur le centre métallique,^[21, 22] soit par un échange de ligand.^[23] Ces différents amorçages peuvent généralement être maîtrisés via un contrôle des conditions réactionnelles (amorceurs, température, etc...)^[23]

Quel que soit le mécanisme considéré, plusieurs réactions parasites peuvent être à l'origine de l'apparition de défauts chimiques sur le squelette macromoléculaire (motif éther dû à la décarbonatation) ou contribuer à une perte de contrôle sur la croissance des chaînes (scission ou cyclisation de chaînes due au 'backbiting'). Il est donc crucial de bien choisir la voie de synthèse du PTMC pour obtenir des polymères de masses molaires contrôlées et exempts de défauts chimiques.

La catalyse organométallique a été beaucoup étudiée, notamment pour des applications industrielles demandant des efficacités catalytiques importantes. Les mécanismes associés aux complexes métalliques sont des mécanismes de coordination/insertion. L'octanoate d'étain ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) est probablement le catalyseur le plus couramment utilisé. Au-delà de $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ et malgré leur grande efficacité, ces catalyseurs sont la plupart du temps très sensibles aux conditions réactionnelles (humidité, impuretés, etc...). Ils ne permettent de plus qu'un faible degré de contrôle des extrémités de chaînes et des masses molaires. La toxicité de certains des métaux utilisés et les potentielles traces de catalyseurs métalliques restant dans le PTMC après réaction (pouvant être électroactifs) restreignent sévèrement leur utilisation en tant que catalyseur de polymérisation.

Les catalyseurs organiques acides et basiques ont aussi fait l'objet de nombreuses études. Les bases utilisées comme catalyseurs sont souvent des bases très fortes comme le DBU (DiazaBicycloUndécène),^[24, 25] des amines tertiaires,^[26, 27] des NHC/NHO (N-Heterocyclic Carbene/N-Heterocyclic Olefin)^[13, 28-30] ou encore des phosphazènes^[31]. La plupart de ces bases fortes activent la fonction hydroxyle d'un alcool (utilisé comme amorceur), en arrachant le proton labile, permettant une attaque nucléophile de l'alcoolate sur le carbone du groupement carbonyle du monomère. Associé à une thiourée, le mécanisme accessible avec ces catalyseurs permet une double activation du monomère : **i**) par liaisons hydrogène de la thiourée sur l'oxygène du carbonyle, et **ii**) par l'activation de l'alcool sur la base.^[12, 28, 32] Ces catalyseurs bénéficient généralement d'efficacités exceptionnelles, permettant de convertir jusqu'à 500 équivalents de TMC en quelques dizaines de secondes dans le cas des NHO. Le contrôle de la réaction reste limité menant à des dispersités comprises entre $1,12 < D_w < 2,6$.^[13] L'utilisation d'amines tertiaires (notamment la spartéine) en complément d'une thiourée permet d'accéder à un meilleur contrôle de la dispersité ($D_w < 1,20$) au détriment de temps réactionnels plus longs.

L'utilisation d'acides pour la ROP de carbonates cycliques suit un mécanisme cationique. Les acides fort classiquement étudiés (TFA, MSA, HCl, etc...) ne mènent que rarement à des réactions de décarbonatation mais peuvent aboutir à une distribution de la masse molaire bimodale résultant de la compétition des mécanismes AM et ACE.^[20, 33, 34] Makigushi *et al.* ainsi que Delcroix *et al.* ont décrit un système catalytique pour la ROP de TMC et d'esters cycliques (ϵ -CL, LA, etc...) constitué d'un acide faible, le diphényle phosphate (DPP) amorcé par un alcool.^[35-38] Ces auteurs ont montré qu'avec ce catalyseur, seul le mécanisme par AM est mis en jeu lors de la ROP du TMC et de l' ϵ -CL. Des matériaux macromoléculaires de faibles dispersités ($D_w < 1,15$) et n'ayant subi aucune décarbonatation en résultent.

Des catalyseurs enzymatiques ont aussi été développés pour la ROP du TMC. Ils n'ont cependant montré à ce jour qu'une faible maîtrise dans le contrôle de la longueur des chaînes ($1,2 < D_w < 5,2$).^[39, 40]

Notre objectif étant d'obtenir des OTMCs et PTMCs de masses molaires contrôlées et sans défauts chimiques (décarbonatation du monomère résultant en un motif éther), notre choix s'est donc porté sur l'organocatalyse acide développée en utilisant le diphényle phosphate (DPP) comme catalyseur et un alcool comme amorceur.^[35-37]

1.2. Synthèse des PTMCs

Les travaux de Makiguchi et Delcroix^[35-37] ont démontré un très bon contrôle des longueurs et des extrémités de chaînes sur des polymères résultant de la ROP de la CL, de la VL (γ -ValeroLactone) et du TMC. Le mécanisme mis en jeu dans cette organocatalyse est un mécanisme cationique par activation du monomère (AM) décrit en Fig 2. 2. Des modélisations DFT confirment l'intervention privilégiée de ce mécanisme pour la ROP organocatalysée de l' ϵ -CL et mettent en évidence la double activation du monomère et de l'amorceur par le catalyseur mettant en jeu deux intermédiaires réactionnels cycliques à huit atomes^[36, 41] : **i**) via des interactions de type liaison hydrogène entre la fonction carbonyle et le proton du catalyseur (DPP) et **ii**) entre l'oxygène de la double liaison P=O et l'hydrogène de l'alcool. L'ouverture du cycle peut ensuite avoir lieu avec la rupture de la liaison C-O acyle, puis la propagation de la chaîne continue selon le même mécanisme grâce à l'alcool formé après ouverture du cycle. Cette réaction permet donc de maîtriser les extrémités de chaînes avec les conditions initiales de la réaction. L'une sera fixée par le choix de l'amorceur, tandis que l'autre, en raison du mécanisme mis en jeu, sera un alcool. La présence de ce groupement hydroxyle à une seule des extrémités des chaînes PTMC (architecture macromoléculaire hémitélchélique) nous permettra par la suite d'utiliser une réaction de substitution nucléophile aromatique (S_Na) pour le greffage sur un squelette macromoléculaire à groupement aromatique perfluoré sans pour autant réticuler notre matériau.

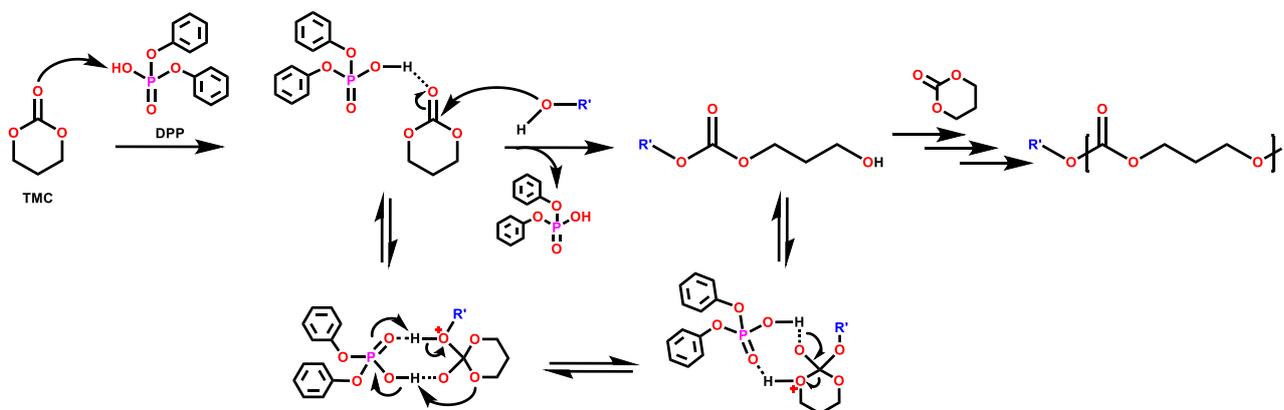


Fig 2. 2 : Mécanisme par AM de la ROP du TMC par organocatalyse au DPP

1.2.1. ROP organocatalysée du TMC amorcée avec le 3-phénylpropan-1-ol

Dans un premier temps, pour reproduire et maîtriser la ROP du TMC, le 3-phénylpropan-1-ol (PPOH) a été utilisé comme amorceur. Ce dernier avait permis à Makiguchi *et al.*^[35, 37] d'avoir un bon contrôle des masses molaires. Dans l'optique d'utiliser ces PTMCs comme chaînes latérales d'une architecture macromoléculaire en peigne, la fonction alcool, présente en extrémité de chaînes, permettra le greffage tandis que le groupement phényle, apporté par l'amorceur, à l'autre extrémité sera non-réactif et stable électrochimiquement.

Dans un protocole classique, le TMC, le PPOH ([TMC]/[PPOH] = 50) et le DPP ([DPP]/[PPOH] = 1) sont dissous dans du toluène. Le milieu réactionnel est ensuite agité à température ambiante

pendant 48h pour avoir une conversion du monomère supérieure à 90%.^[37] Le mélange réactionnel est ensuite précipité dans le méthanol. Après décantation, le surnageant est évacué puis le polymère est rincé trois fois dans le méthanol. Le produit est ensuite séché à 80°C sous vide primaire dynamique pour retirer les dernières traces résiduelles de solvant. Le matériau est obtenu sous la forme d'un matériau visqueux incolore. Après quelques jours, voire quelques semaines à température ambiante (20-25°C), une cristallisation progressive du matériau peut être observée, se traduisant visuellement par un blanchiment.

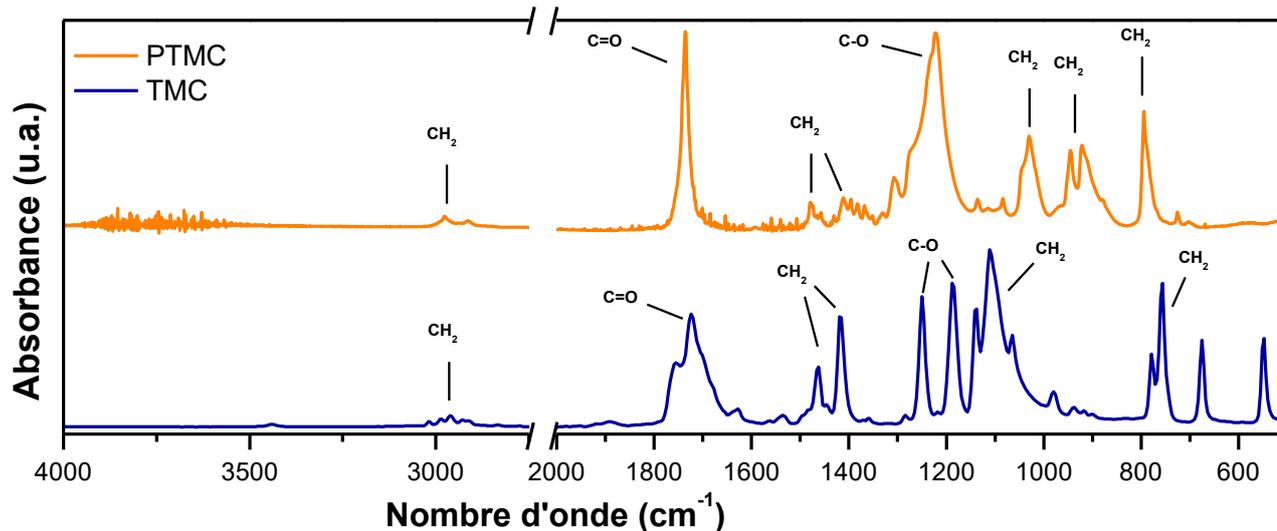


Fig 2. 3 : Spectres FTIR du PTMC et du monomère TMC (S14)

La ROP du TMC a été déclinée en variant les conditions expérimentales (temps de réaction et concentrations) pour obtenir une série de PTMCs ayant des masses molaires comprises entre $700 \text{ g.mol}^{-1} < M_n < 9000 \text{ g.mol}^{-1}$ ($6 < DP_n < 88$) avec des rendements supérieurs à 70% (pour des temps de réaction supérieurs à 20h). La structure chimique des PTMCs a été vérifiée par spectroscopies IRTF (Fig 2. 3) et RMN (Fig 2. 4) et spectrométrie Maldi-TOF (Fig 2. 5). Les caractérisations par spectroscopies RMN ^1H et ^{13}C confirment l'absence de réaction de décarbonatation avec l'absence de pic (à environ 3,5 ppm) caractéristique des protons (O-CH₂-CH₂) des fonctions éthers. Elles confirment aussi l'ouverture du cycle avec le blindage des pics CH₂ à 4,2 et 2,1 ppm en comparaison des pics du TMC (4,5 et 2,2 ppm, Annexe 1).

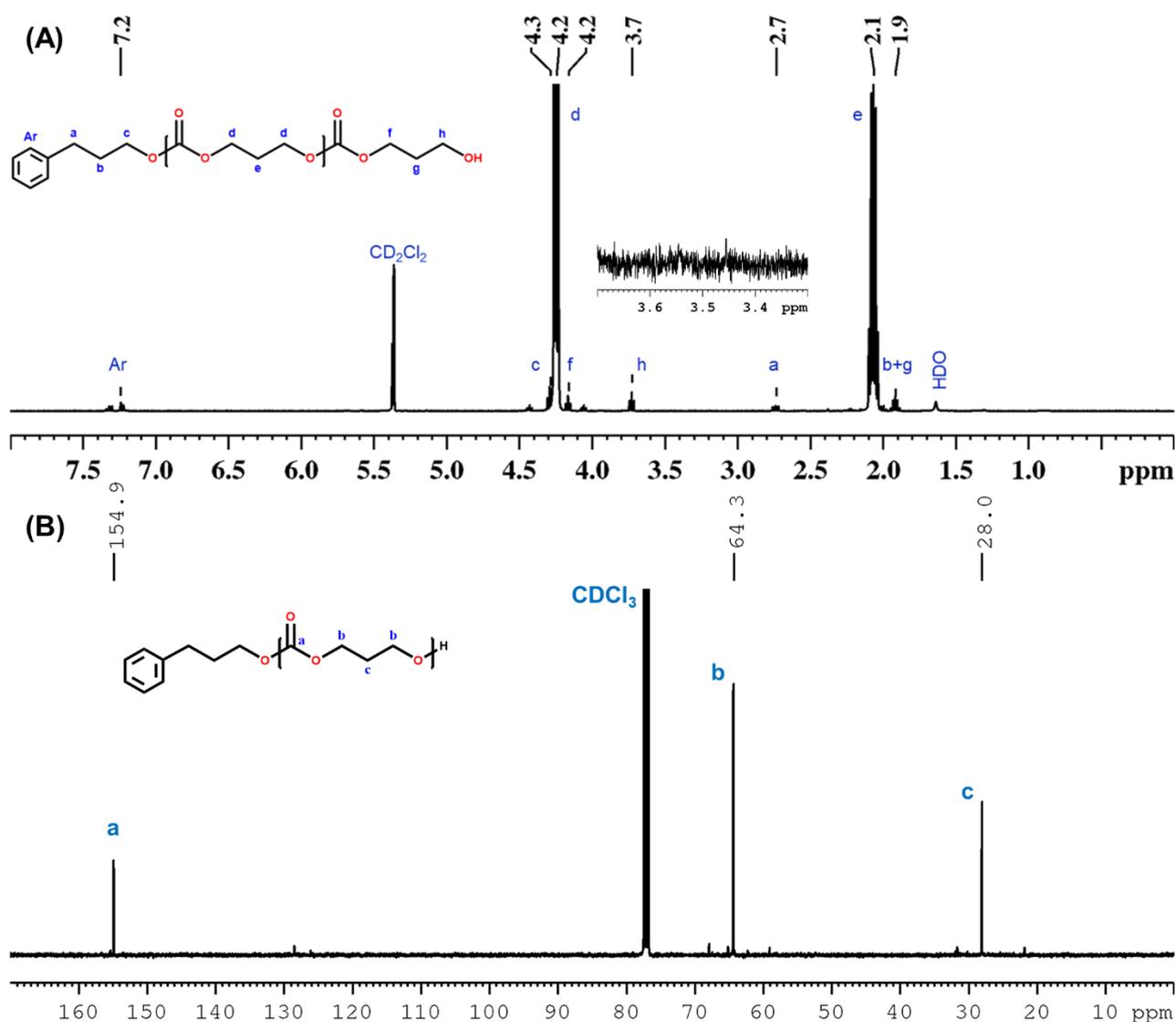


Fig 2. 4 : Spectres RMN (A)¹H et (B)¹³C du PTMC (S14)

La spectrométrie MALDI-TOF permet de confirmer la structure du PTMC synthétisé. La Fig 2. 5 présente le spectre MALDI-TOF du PTMC (Tableau 2. 2 : S2). Trois séries de pics sont visibles sur ces spectres permettant de mettre en évidence l'intervention de mécanismes de réactions secondaires. La série principale (dont l'intensité est la plus forte), correspond à des polymères ayant suivi un mécanisme par AM comme décrit en Fig 2. 2. Les rapports m/z de ces chaînes peuvent être calculés avec l'équation (1) :

$$m/z = M_{\text{amorceur}} + M_{\text{TMC}} * n + M_{\text{Na}} \quad (1)$$

avec $M_{\text{amorceur}} = 136,1$; $M_{\text{TMC}} = 102,1$; $M_{\text{Na}} = 22,9$ et n un nombre entier représentant le nombre de motifs TMC dans la chaîne polymère (la présence de sodium est dû à l'agent cationisant utilisé : NaI). Par exemple, pour une chaîne PTMC ayant 13 motifs de répétition la masse molaire de cette chaîne est de $M = 1485,3 \text{ g.mol}^{-1}$. Le spectre en Fig 2. 5 montre un pic pour $m/z = 1485,5 \text{ g.mol}^{-1}$ ce qui correspond au calcul théorique.

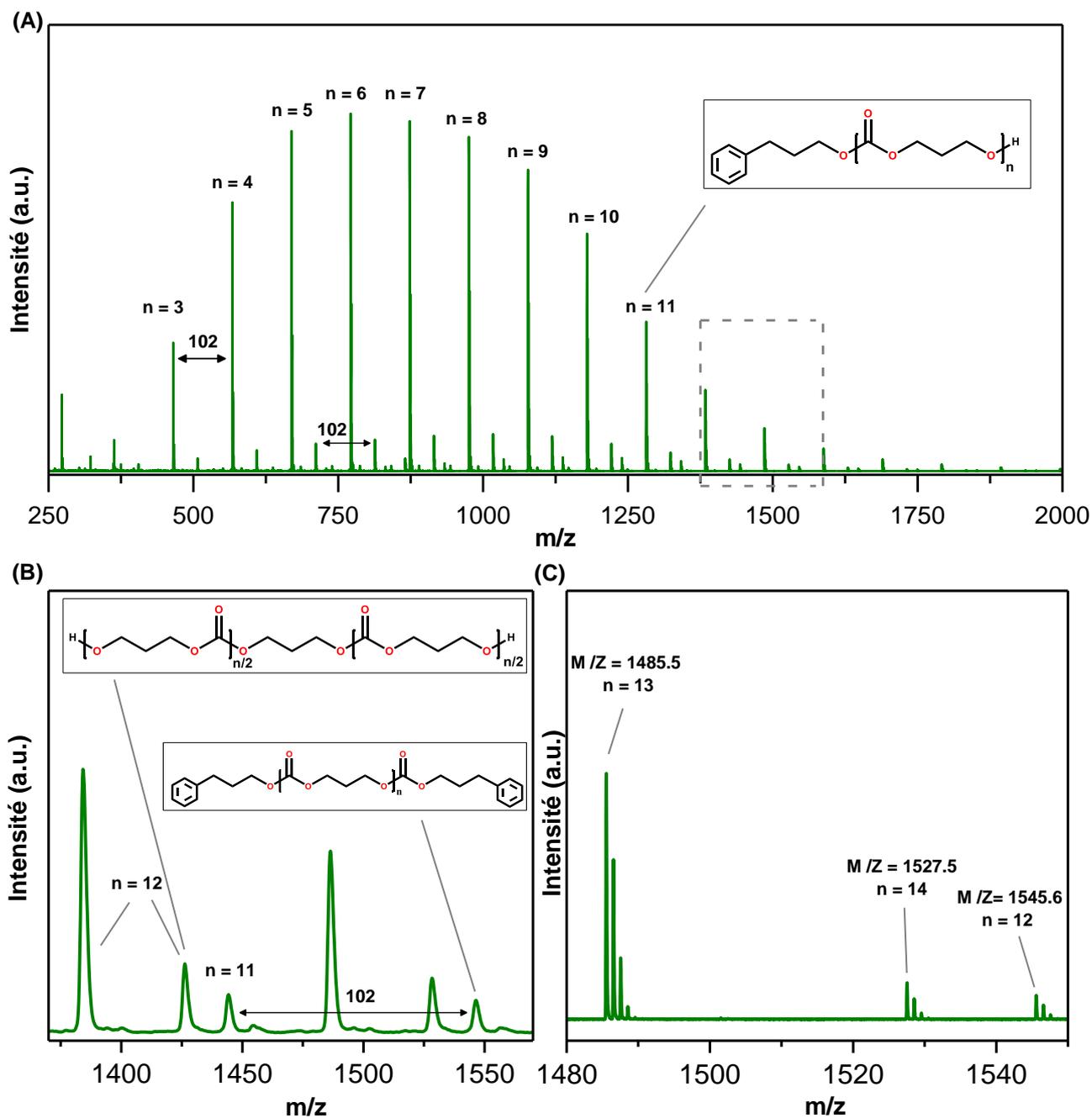


Fig 2. 5 : Spectres MALDI-TOF du PTMC (S2) (A) spectre linéaire positif (B) zoom sur la zone $m/z = 1370-1570$ du spectre linéaire positif (C) Zoom sur la zone $m/z = 1480-1560$ du spectre en réflectron positif

La deuxième série de pics (de plus faible intensité) peut être attribuée à un mécanisme d'amorçage de la réaction de polymérisation par un mécanisme ACE (Fig 2. 6). Ce mécanisme fait intervenir la décarbonatation d'un monomère pendant la réaction d'amorçage, formant le 1,3-propanediol servant d'amorceur pour la suite de la ROP. Le rapport m/z de ces chaînes peut être calculé par l'équation (2)

$$m/z = M_{\text{amorceur}} + M_{\text{TMC}} * n + M_{\text{Na}} \quad (2)$$

avec $M_{\text{amorceur}} = 76$; $M_{\text{TMC}} = 102,1$; $M_{\text{Na}} = 22,9$ et n un nombre entier représentant le nombre de motifs TMC dans la chaîne polymère. Par exemple, pour une chaîne PTMC ayant 14 motifs de répétition la masse molaire de cette chaîne est de $M = 1526,9 \text{ g.mol}^{-1}$. Le spectre en Fig 2. 5 montre un pic pour $m/z = 1527,5 \text{ g.mol}^{-1}$.

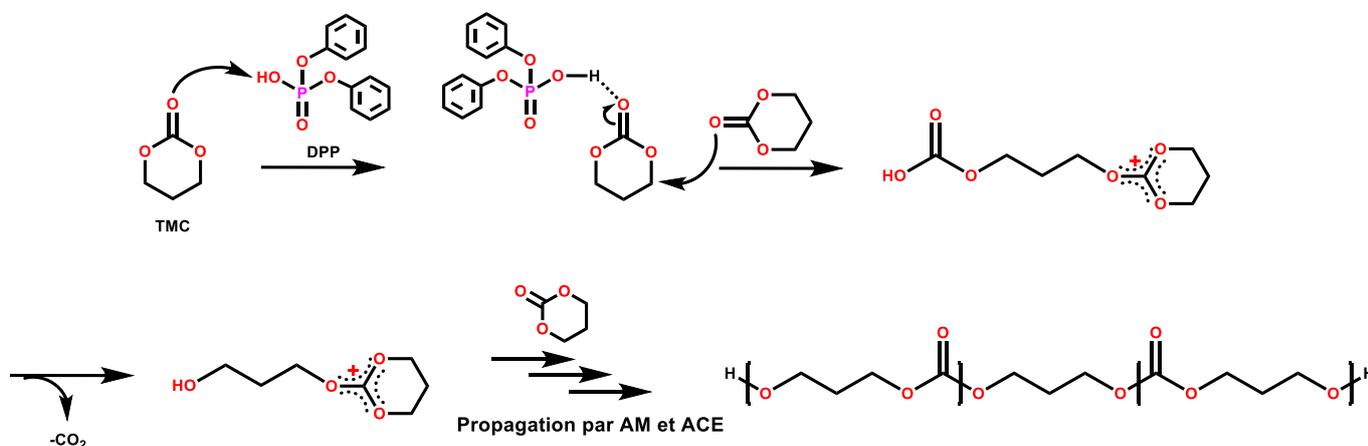


Fig 2. 6 : Mécanisme par ACE de la ROP du TMC par organocatalyse au DPP

La troisième série de pics (la plus faible en intensité) peut être attribuée à des réactions d'échange alcool/carbonate (Fig 2. 7) intervenant entre deux chaînes en croissance ou en fin de réaction. Cette réaction a été décrite par Xiang *et al.*^[42, 43] dans des ROP par catalyse basique et organométallique. On peut cependant penser qu'elle puisse aussi se produire en milieu acide, ce qui correspond à nos observations. Deux chaînes différentes résultent de cette réaction : **i**) une chaîne semblable à celle obtenue par un mécanisme ACE, **ii**) une chaîne ayant 2 extrémités phényles. Le rapport m/z de ces chaînes peut être calculé par l'équation (3)

$$m/z = M_{\text{extrémité1}} + M_{\text{extrémité2}} + M_{\text{TMC}} * n + M_{\text{Na}} \quad (3)$$

avec $M_{\text{extrémité1}} = 135$; $M_{\text{extrémité2}} = 163$; $M_{\text{TMC}} = 102,1$; $M_{\text{Na}} = 22,9$ et n un nombre entier représentant le nombre de motifs TMC dans la chaîne polymère. Par exemple, pour une chaîne PTMC ayant 12 motifs de répétition la masse molaire de cette chaîne est de $M = 1544,9 \text{ g.mol}^{-1}$. Le spectre en Fig 2. 5 montre un pic pour $m/z = 1545,6 \text{ g.mol}^{-1}$.

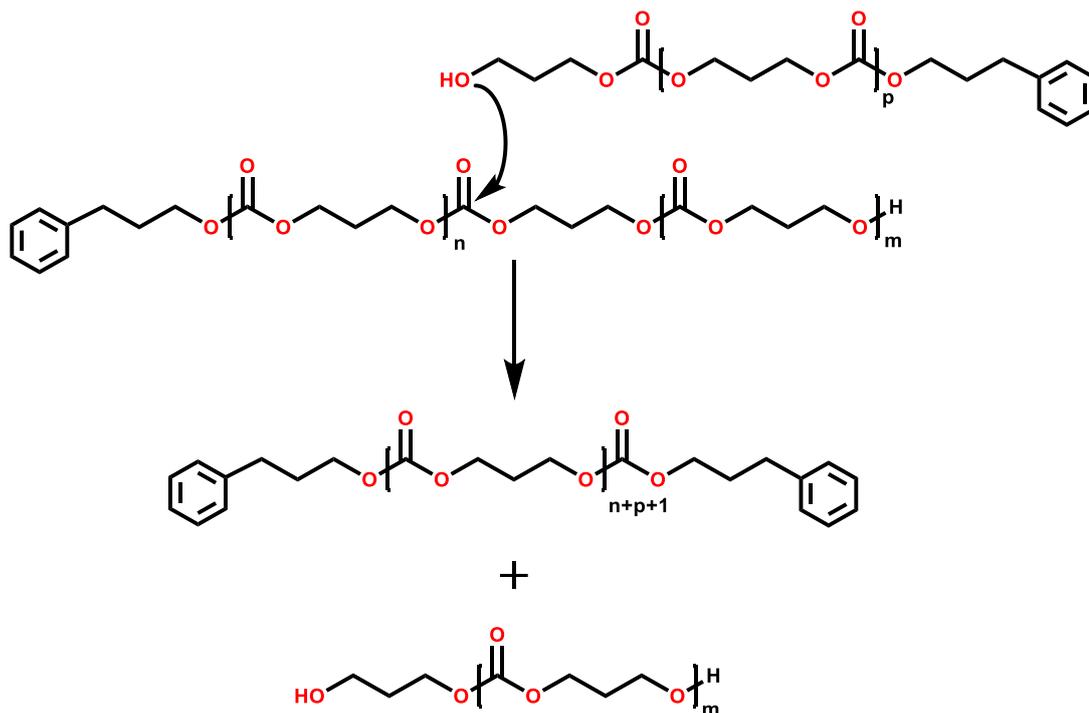


Fig 2. 7 : réaction d'échange alcool/carbonate interchaîne

Il est ensuite possible de calculer la masse molaire moyenne en nombre (M_n) et en masse (M_w) ainsi que la dispersité (D_w) via les équations (4)-(6):

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (4) \quad M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (5) \quad D_w = \frac{M_w}{M_n} \quad (6)$$

avec M_i la masse molaire de la chaîne polymère au pic i , et N_i le nombre de chaînes polymères de masse molaire M_i . N_i est directement proportionnel à l'intensité du pic i obtenu sur le spectre MALDI-TOF.^[44]

Les caractéristiques moléculaires des PTMCs synthétisés sont résumés dans le Tableau 2. 1, avec les conditions de synthèse utilisées.

Tableau 2. 1 : Propriétés des PTMCs synthétisés par ROP amorcée au PPOH

n° de synthèse	[TMC]/ [PPOH]/ [DPP]	t (h)	M _n visé (kg.mol ⁻¹)	η (%)	M _n ^a (kg.mol ⁻¹)	M _w ^a (kg.mol ⁻¹)	D _w ^a	M _n ^b (kg.mol ⁻¹)	D _w ^b
S1	50/1/1	1	5,1	6	0,7	0,8	1,17	0,8	1,09
S2	10/1/1	48	1,0	63	1,1	1,2	1,11	1,0	1,13
S3	10/1/1	48	1,0	71	1,3	1,4	1,14	-	-
S4	50/1/1	2	5,1	17	1,5	1,7	1,14	1,4	1,13
S5	7/1/1	48	0,7	45	1,7	1,9	1,11	1,8	1,18
S6	25/1/1	48	2,6	77	1,8	2,0	1,11	1,7	1,16
S7	10/1/1	48	1,0	77	1,9	2,1	1,11	2,0	1,18
S8	12/1/1	48	1,2	94	2,2	2,5	1,13	2,2	1,18
S9	15/1/1	48	1,5	81	2,4	2,7	1,13	2,6	1,17
S10	50/1/1	48	5,1	75	2,5	2,8	1,13	-	-
S11	50/1/1	7	5,1	43	2,7	3,1	1,18	2,4	1,18
S12	20/1/1	48	2,0	86	2,9	3,3	1,16	2,8	1,17
S13	50/1/1	24	5,1	95	5,4	6,3	1,17	3,3	1,11
S14	50/1/1	48	5,1	93	5,7	6,7	1,17	2,9	1,18
S15	55/1/1	20	5,6	75	7,1	8,2	1,15	-	-
S16	60/1/1	24	6,1	71	8,0	9,1	1,14	3,6	1,14
S17	60/1/1	48	6,1	92	8,1	9,2	1,14	3,6	1,15
S18	100/1/1	48	10,2	82	8,8	10,0	1,14	2,9	1,33

^a Valeurs mesurées par SEC. ^b Valeurs mesurées par MALDI-TOF

Les masses molaires des PTMCs sont déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC), calculées par calibration universelle et sont donc données en équivalent polystyrène. Les deux valeurs calculées par SEC et spectrométrie MALDI-TOF sont similaires pour des masses molaires faibles $M_n < 2,6 \text{ kg.mol}^{-1}$. En revanche pour des masses molaires supérieures, l'écart observé entre les deux techniques de mesures est de plus en plus conséquent en augmentant la masse molaire. Ces écarts peuvent être causés par des plus faibles efficacités de désorption/ionisation des plus hautes masses molaires en MALDI-TOF diminuant artificiellement la masse molaire de l'échantillon.^[44-48] La dispersité est aussi un facteur induisant une erreur sur la mesure lorsqu'elle est supérieure à 1,1.^[44, 49, 50] Dans la suite de ce manuscrit, les masses molaires utilisées seront celles calculées par SEC.

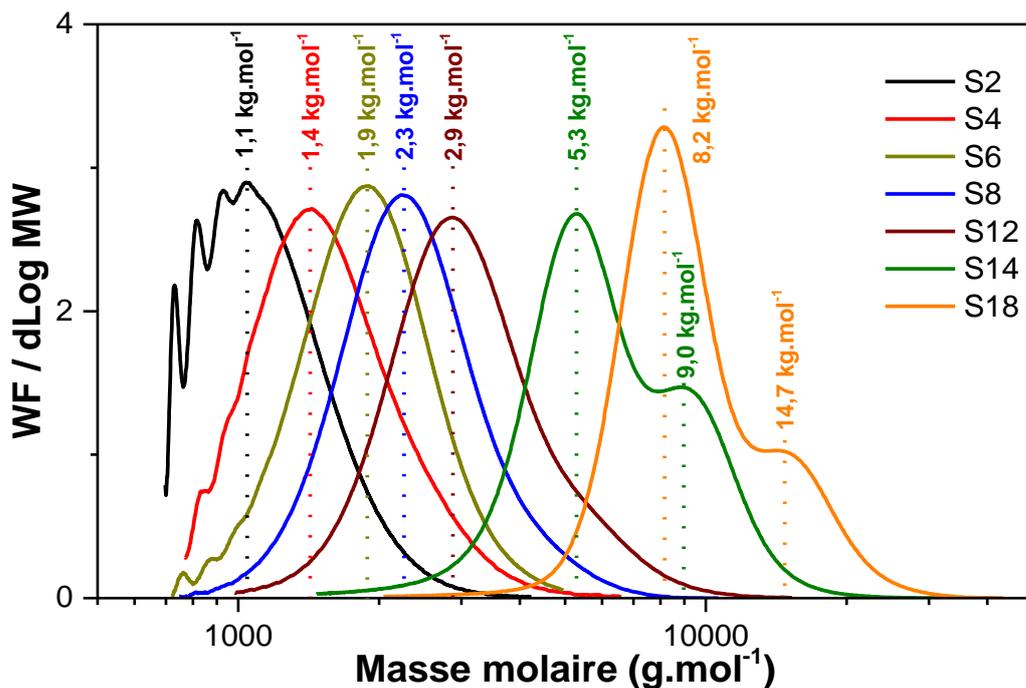


Fig 2. 8 : Distribution différentielle des masses molaires des PTMCs synthétisés par ROP amorcée au PPOH

Il est important de noter que les masses molaires obtenues ne correspondent que très rarement aux DP_n visés (avec les rapports molaires $[TMC]/[PPOH]$). Aussi, malgré une dispersité relativement faible ($D_w < 1,18$) pour tous nos matériaux (excepté S18), certains élugrammes SEC (Fig 2. 8 et annexe 2) présentent des populations bimodales pour certains des PTMCs synthétisés. Ce type de distribution confirme aussi l'intervention de mécanismes de réaction secondaires tels que le mécanisme par ACE et les réactions d'échange alcool/carbonate. Cela va à l'encontre des observations de Makiguchi *et al.*^[35, 37] ne décrivant qu'une seule population. Les auteurs avaient donc conclu qu'un seul mécanisme (par AM) intervenait.

Cette compétition entre différents mécanismes a déjà pu être observée par Delcroix *et al.* avec d'autres catalyseurs acides (MSA et HOTf).^[20] Une solution proposée par ces derniers auteurs pour limiter le mécanisme par ACE est de limiter la concentration instantanée en monomère dans le milieu réactionnel par addition lente de celui-ci.

1.2.2. ROP organocatalysée du TMC amorcée avec des phénols

Une des extrémités de chaînes pouvant être maîtrisée par le choix de l'amorceur, il est donc possible de choisir un alcool permettant dans un second temps la post-modification d'une des extrémités de chaînes. Dans cette optique, nous avons choisi d'utiliser le 2,3,4,5,6-pentafluorophénol comme amorceur permettant une fonctionnalisation de l'extrémité de chaîne par réaction substitution nucléophile aromatique. Dans des conditions similaires aux synthèses précédentes (température ambiante, $[TMC]/[phénol]/[DPP] = 50/1/1$, $t_{réaction} = 48h$), les masses molaires obtenues en utilisant ce type d'amorceur sont beaucoup plus élevées que celles attendues. Pour comprendre, différents fluorophénols ont été utilisés comme amorceurs. Les résultats de cette étude sont résumés dans le Tableau 2. 2. Les matériaux obtenus avec ce type d'amorceurs ne montrent toujours pas de

décarbonatation et les caractérisations par spectroscopie RMN du ^{19}F confirment la présence de l'amorceur en extrémité de chaîne. Il est aussi intéressant de noter que la réaction reste contrôlée, donnant lieu à des dispersités très faibles atteignant $D_w = 1,01$ (S21 et S22, Tableau 2. 2.). De plus, contrairement à l'amorçage au 3-phénylpropan-1-ol (voir §1.2.1), les distributions de masses molaires obtenues sont toutes monomodales (Fig 2. 9), sous-entendant qu'un seul mécanisme intervient.

Tableau 2. 2 : Propriétés des PTMCs synthétisés par ROP amorcée avec des alcools fluorés

n° de synthèse	amorceur	PK_a^b amorceur	[TMC]/ [phénol]/ [DPP]	M_n visées ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)	η (%)	M_n^a ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)	M_w^a ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)	D_w^a
S19		5,8	50/1/1	5,1	89	37,6	44,9	1,19
S20		5,9	50/1/1	5,1	90	26,4	26,8	1,02
S21		6,5	50/1/1	5,1	90	39,7	40,2	1,01
S22		6,9	50/1/1	5,1	92	44,4	44,6	1,01
S23		7,1	50/1/1	5,1	95	49,7	51,2	1,03
S24		8,7	50/1/1	5,1	93	44,7	47,6	1,06
S25		9,5	50/1/1	5,1	90	1,8	2,0	1,13
S26		9,7	50/1/1	5,1	93	24,6	30,3	1,23
S27		9,3	50/1/1	5,1	98	4,2	7,1	1,71
S28		-	50/1/1	5,1	97	4,9	7,8	1,60
S29		-	50/1/1	5,1	-	-	-	-

^a Valeurs obtenues par SEC en triple détection. ^b Valeurs théoriques^[51]

La fonction alcool d'un phénol étant beaucoup plus encombrée que le PPOH, la cinétique de la réaction de propagation pourrait être beaucoup plus rapide que la réaction d'amorçage. La croissance serait donc favorisée sur un nombre de chaînes réduit. Cette explication n'est cependant pas suffisante pour expliquer la différence observée entre un amorceur (2,3,5,6-tetrafluoro)phénol (S20, Tableau 2. 2) et un amorceur 2,3,6-trifluorophénol ou 2,4,6-trifluorophénol (S21 et S22,

Tableau 2. 2) dont l'encombrement stérique de la fonction alcool peut être considéré comme équivalent.

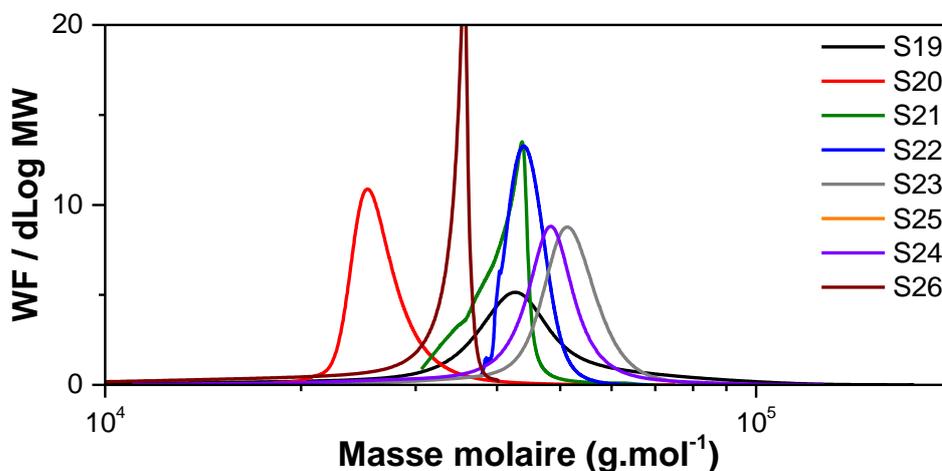


Fig 2. 9 : Distribution différentielle des masses molaires des PTMCs synthétisés par ROP amorcée avec différents phénols

Plusieurs études ont montré l'influence des catalyseurs sur la ROP de carbonates ou d'esters cycliques mais, à notre connaissance, aucune n'étudie l'influence de l'amorceur. Qu'ils soient acides,^[18, 20, 52] ou basiques,^[32, 53] le pK_a du catalyseur et la stabilité de sa base conjuguée montre une influence sur l'activité de celui-ci. En revanche, il n'existe aucune étude concernant l'effet du pK_a des amorceurs sur l'efficacité de la ROP. Hors, le mécanisme proposé (Fig 2. 2) met en jeu des liaisons hydrogène entre l'alcool de l'amorceur et le catalyseur.^[36, 41] Il est donc probable que la labilité du proton alcoolique (donc son pK_a) aura un impact sur l'efficacité de l'amorçage de la ROP. Nos résultats montrent que seule une fraction de l'amorceur est utile à l'amorçage de la ROP, et qu'un pK_a avoisinant 7 donne les masses molaires les plus élevées (Fig 2. 10 (A)). La Fig 2. 10 (B) présente l'efficacité de l'amorceur (représentée par le rapport entre la masse molaire visée et la masse molaire obtenue) en fonction du pK_a de l'amorceur utilisé. Lorsque le pK_a de l'amorceur est faible, l'efficacité est faible et inversement.

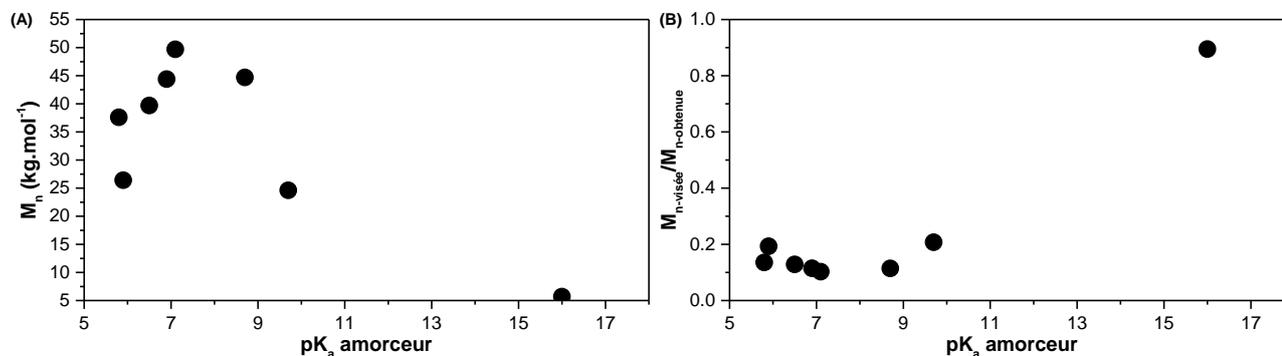


Fig 2. 10 : (A) Masses molaires des PTMCs obtenus en fonction du pK_a de l'amorceur (B) efficacité de la réaction d'amorçage ($M_{n-visée}/M_{n-obtenue}$) en fonction du pK_a de l'amorceur

Pour confirmer l'influence du pK_a de l'alcool sur l'efficacité de l'amorçage, d'autres essais utilisant des alcools fluorés, le 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol (HFIP : S27, Tableau 2. 2) et ses dérivés substitués par un groupement phényle (1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-phényl-2-propanol (HFPP) : S28, Tableau 2. 2) et méthyle (1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-méthyl-2-propanol (HFMP) : S29, Tableau 2. 2) comme amorceurs ont été effectués. Dans des conditions de synthèses identiques, la réaction amorcée avec le HFMP ne fonctionne pas (Tableau 2. 2 : S29). Les deux autres amorceurs HFIP et HFPP donnent quant à eux des polymères ayant une masse molaire proche de la masse molaire visée avec le rapport $[TMC]/[amorceur]$ ($5,0 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$). Le contrôle de la réaction est, en revanche, perdu menant à des dispersités élevées : $D_w > 1,60$. L'acidité de l'alcool ne suffit donc pas à expliquer les masses molaires obtenues.

Le mécanisme proposé fait intervenir la double activation du monomère par les catalyseurs et l'amorceur. Dans ce mécanisme, l'oxygène de l'alcool joue un rôle de nucléophile permettant d'activer la liaison C=O du carbonyle et crée des liaisons hydrogène avec le catalyseur formant ainsi un cycle à huit membres. On peut donc supposer que le pK_a et la nucléophilie de l'alcool utilisé comme amorceur influe sur l'activité et l'efficacité de la réaction d'amorçage de la ROP. Cette hypothèse expliquerait les différences observées entre les fluorophénols (grâce à la délocalisation des électrons sur le cycle aromatique fluoré par effet mésomère du cycle aromatique et inductif récepteur des fluors). Par ailleurs, plusieurs études décrivent l'activation par liaison hydrogène de catalyseurs acides de ROP.^[54-57] On peut donc supposer, par analogie à ces études, que la présence des (fluoro)phénols active le catalyseur (DPP) par liaisons hydrogène rendant le (fluoro)phénol indisponible comme amorceur. L'encombrement stérique autour de la fonction alcool joue aussi probablement un rôle dans l'efficacité de la réaction d'amorçage et la disponibilité de cet alcool pour la réaction d'amorçage. En effet, l'accessibilité de cette fonction sur un phénol est limitée, en comparaison d'un alcool primaire (comme le PPOH) ou secondaire (comme le HFIP), rendant l'activation du monomère moins favorable et la cinétique de la réaction d'amorçage plus lente. Ces facteurs pourraient expliquer les différences observées entre la masse molaire visée et la masse molaire obtenue.

1.2.3. Déclinaison de la ROP organocatalysée à d'autres amorceurs

L'efficacité et la versatilité de la ROP organocatalysée au DPP permet d'utiliser un large choix d'amorceurs. Il est donc possible d'obtenir des architectures de polymères plus complexes avec des amorceurs plurifonctionnels pour obtenir des architectures en étoile ou encore des macroamorceurs pour obtenir des copolymères à blocs. Nous avons donc étudié cette réaction avec différents amorceurs plurifonctionnels (Fig 2. 11).

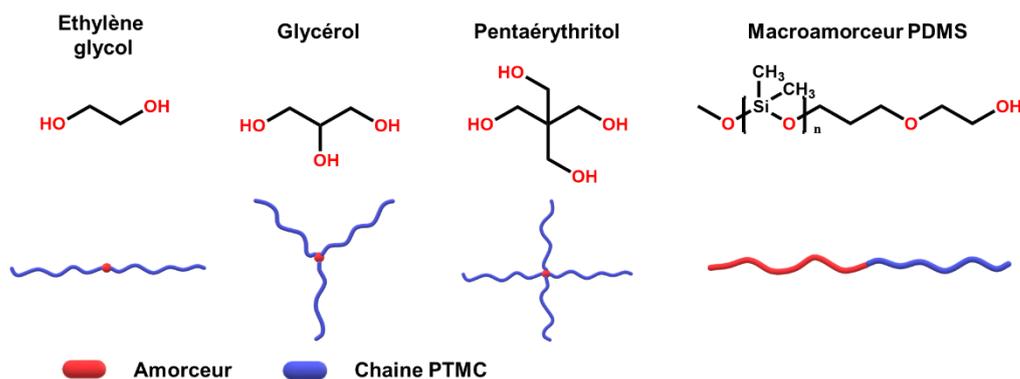


Fig 2. 11 : Amorceurs plurifonctionnels et macro-amorceurs utilisés avec la ROP organocatalysée du TMC

Tableau 2. 3 : Propriétés des PTMCs synthétisés par ROP amorcée avec amorceurs plurifonctionnels

n° de synthèse	amorceurs	$\frac{[\text{TMC}]}{[\text{alcool}]}$	M_n visées (kg.mol ⁻¹)	η (%)	M_n (kg.mol ⁻¹)	M_w (kg.mol ⁻¹)	D_w
S30		50	10,2	92	7,6	8,0	1,06
S31		50	15,3	98	5,3	8,1	1,54
S32		50	20,4	98	59,3	101,6	1,71

Dans les mêmes conditions que précédemment ($[\text{TMC}]/[\text{OH}]/[\text{DPP}] = 50/1/1$; $t_{\text{réaction}} = 48\text{h}$ à température ambiante), la réaction de ROP du TMC a lieu mais les profils de masses molaires obtenus montrent une perte de contrôle, en dehors de l'amorçage avec l'éthylène glycol qui donne un PTMC de faible dispersité ($D_w = 1,06$) proche de la masse molaire visée (10 kg.mol⁻¹). Les polymères obtenus avec les amorceurs glycérol et pentaérythritol ont une dispersité $D_w > 1,50$ et des masses molaires éloignées de la valeur cible avec les concentrations introduites (Fig 2. 12). Il est possible que l'encombrement stérique sur l'amorceur limite la croissance de la chaîne sur l'un des alcools menant à la dispersité observée. Dans le cas du glycérol, on peut aussi suggérer que l'alcool secondaire possède une réactivité moins importante que les deux alcools primaires, défavorisant la réaction de ROP du TMC.

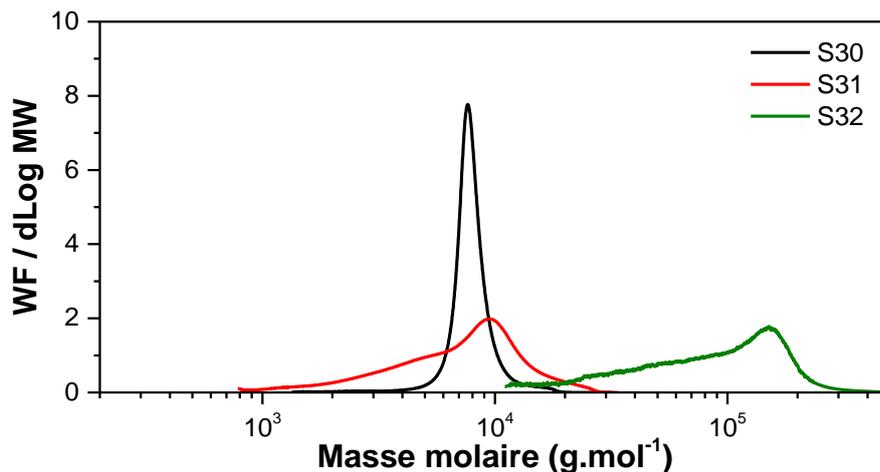


Fig 2. 12 : Distribution différentielle des masses molaires des PTMCs synthétisés par ROP avec amorceurs plurifonctionnels

La Fig 2. 13 montre les profils de masses molaires obtenus en utilisant un macroamorceur PDMS (Fig 2. 11) avec différents ratios $[DMS]/[TMC]$. Elle montre que la catalyse au DPP, lorsqu'elle est amorcée avec un macroamorceur permet un contrôle de la ROP du TMC. La dispersité des copolymères diblocs linéaires PDMS-*b*-PTMC obtenus est faible ($D_w < 1,17$, excepté pour la synthèse $[DMS]/[TMC] = 1$, où la dispersité est plus élevée $D_w = 1,65$) avec une distribution monomodale de masses molaires. Ces essais préliminaires ouvrent la voie à la synthèse de copolymères diblocs linéaires à base de PTMCs, pour leur utilisation comme matrices hôtes copolymères pour des sels de lithium pour remplir le rôle d'électrolytes dans des accumulateurs au lithium ou pour d'autres visées applicatives.

Tableau 2. 4 : Propriétés des PTMCs synthétisés par ROP organocatalysée, amorcée avec macro-amorceurs PDMS

n° de synthèse	amorceur	$\frac{[DMS]}{[TMC]}$	η (%)	M_n visée (kg.mol ⁻¹)	M_n (kg.mol ⁻¹)	M_w (kg.mol ⁻¹)	D_w
S33	PDMS	0,5	67	17,2	25,3	27,6	1,09
S34		1	91	11,0	5,6	9,2	1,65
S35		2	88	7,8	25,5	29,9	1,17
S36		3	92	6,8	19,1	20,8	1,09
S37		4	86	6,2	27,2	31,5	1,16

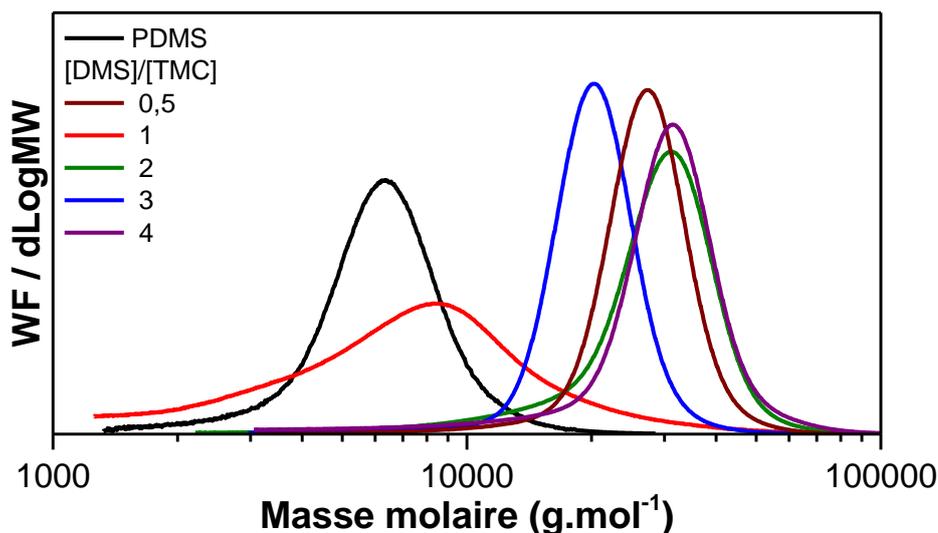


Fig 2. 13 : Distribution différentielle des masses molaires des PDMS-b-PTMC synthétisés par ROP organocatalysée, amorcée avec macro-amorceurs PDMS

Au-delà d'OTMCs et de PTMCs, des architectures macromoléculaires plus élaborées sont donc atteignables en développant la ROP du TMC organocatalysée au DPP. Des copolymères diblocs linéaires PDMS-b-PTMC ont été obtenus. L'exploration d'autres compositions devrait permettre d'accéder à une bibliothèque plus étendue de ces matériaux macromoléculaires. L'utilisation d'un amorceur difonctionnel permet de doubler la masse molaire atteignable à partir d'un PTMC donné, avec un parfait contrôle de la longueur de chaînes et de la dispersité. Les résultats obtenus sur les premières tentatives de ROP organocatalysée avec des amorceurs trifonctionnel et tetrafonctionnel ne mènent qu'à un faible contrôle de la réaction. L'effort doit donc se poursuivre sur l'étude de la ROP organocatalysée au DPP avec des amorceurs plurifonctionnels pour accéder à des architectures macromoléculaires complexes en étoile de dispersité contrôlée.

2. Caractérisations des PTMCs et leurs électrolytes

2.1. Analyse infrarouge des électrolytes

Sun *et al.*^[58] ont mis en évidence par spectroscopie IRTF d'électrolytes PTMC/LiTFSI le déplacement bathochrome des bandes de vibrations C=O (1740 cm^{-1}) des carbonates vers des plus faibles valeurs de nombre d'onde (1710 cm^{-1}) lorsqu'un cation Li^+ est coordonné à celui-ci. D'autres études attribuent la bande de vibration à 740 cm^{-1} à un mode d'expansion/contraction complexe des anions libres (sans interaction avec le cation Li^+) faisant intervenir les liaisons S-N, N-S-O, S-CF₃, et CF₃. Lorsque l'anion TFSI⁻ est lié avec un cation Li^+ pour former une paire d'ions, un déplacement hypsochrome de cette bande de vibration vers des plus hautes valeurs de nombre d'onde ($742\text{-}745\text{ cm}^{-1}$) est observé.^[59-62] Il est donc possible de quantifier les interactions entre la matrice PTMC et les cations Li^+ par spectroscopie IRTF.

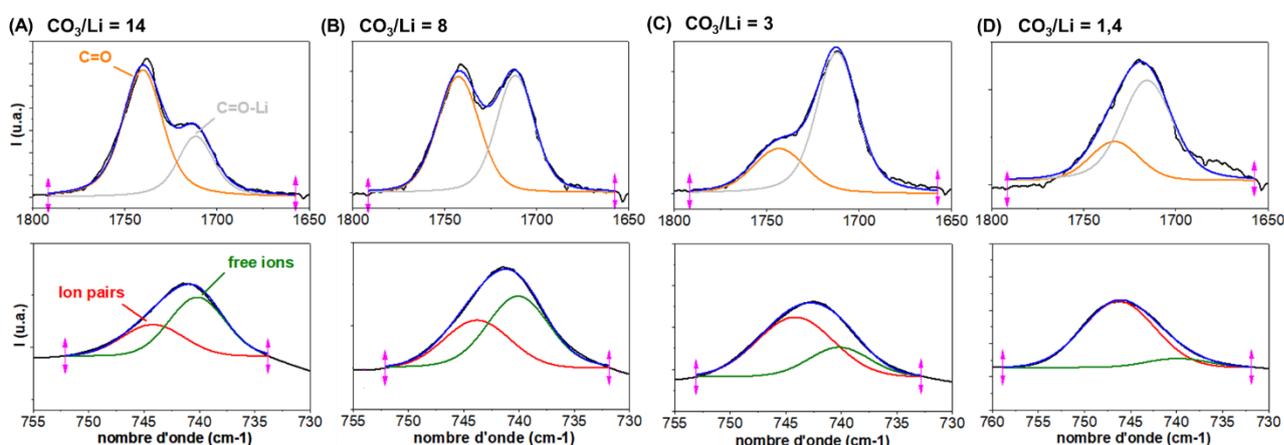


Fig 2. 14 : Zoom sur les régions $1800\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ et $760\text{-}730\text{ cm}^{-1}$ des spectres IRTF d'électrolytes PTMC/LiTFSI avec différentes concentrations en LiTFSI

La Fig 2. 14 présente les zooms sur les régions des vibrations des bandes C=O (1800 et 1650 cm^{-1}) et d'expansion/contraction de l'anion TFSI⁻ ($730\text{-}760\text{ cm}^{-1}$) des électrolytes PTMCs. Les bandes caractéristiques des spectres IRTF peuvent être déconvoluées pour obtenir un ordre de grandeur de la contribution de chaque interaction (orange : bande C=O (1740 cm^{-1}) ; gris : bande C=O-Li (1710 cm^{-1}) ; rouge : paire d'ions ($\approx 745\text{ cm}^{-1}$) ; vert : anions libre (740 cm^{-1}) ; bleu : somme des contributions ; noir : spectre acquis). Ces déconvolutions montrent clairement une diminution de l'intensité de la bande C=O avec l'augmentation de la concentration en sel. Aussi, l'intensité de la bande à 740 cm^{-1} de l'anion libre diminue avec l'augmentation du taux de sel. La Fig 2. 15 présente la tendance des rapports entre les aires des pics déconvolués, mettant en évidence que même pour une concentration en sel équimolaire ($\text{CO}_3/\text{Li} = 1$), une partie des fonctions carbonyles restent sans liaison à un cation Li^+ . En ce qui concerne les bandes d'expansion/contraction de l'anion TFSI⁻, la Fig 2. 15 (points rouges) présente une diminution de la proportion en ions libres (donc une augmentation de la proportion des paires d'ions), jusqu'à disparition de cette bande, pour des concentrations en sel élevées. Cette diminution pourrait caractériser un changement de la sphère de coordination du lithium dans les électrolytes très chargés en sel. Sun *et al.*^[58] ont par ailleurs montré par modélisation DFT que la coordination du lithium dans un polycarbonate (dans un

système dilué $\text{CO}_3/\text{Li} = 8$) est assurée par 4 oxygènes des groupements carbonyles ($\text{C}=\text{O}$) et 2 oxygènes provenant de l'anion. Il est probable qu'à plus haute concentration en sel, la coordination du Li^+ soit modifiée, impliquant plus d'oxygène provenant de l'anion TFSI.

En changeant la nature de l'anion du sel (points orange de la Fig 2. 15), on peut observer un changement dans le rapport des pics du groupement carbonyle pour une même concentration. Cette différence dans les interactions entre la matrice et le type de sel peut s'expliquer par la différence d'énergie de cohésion des cristaux de sel.^[63-65] Plus l'énergie de cohésion est faible et plus la dissociation du cation et de l'anion est facile. Selon nos observations, la dissociation des sels dans une matrice PTMC suit l'évolution suivante (du sel le plus dissocié au moins dissocié) : $\text{LiTFSI} \approx \text{LiClO}_4 \approx \text{LiFSI} > \text{LiTf} > \text{LiTf} > \text{LiBF}_4$. Cette tendance suit les observations reportées dans la littérature (dans des solvants de types éthers et esters).^[63, 66-68]

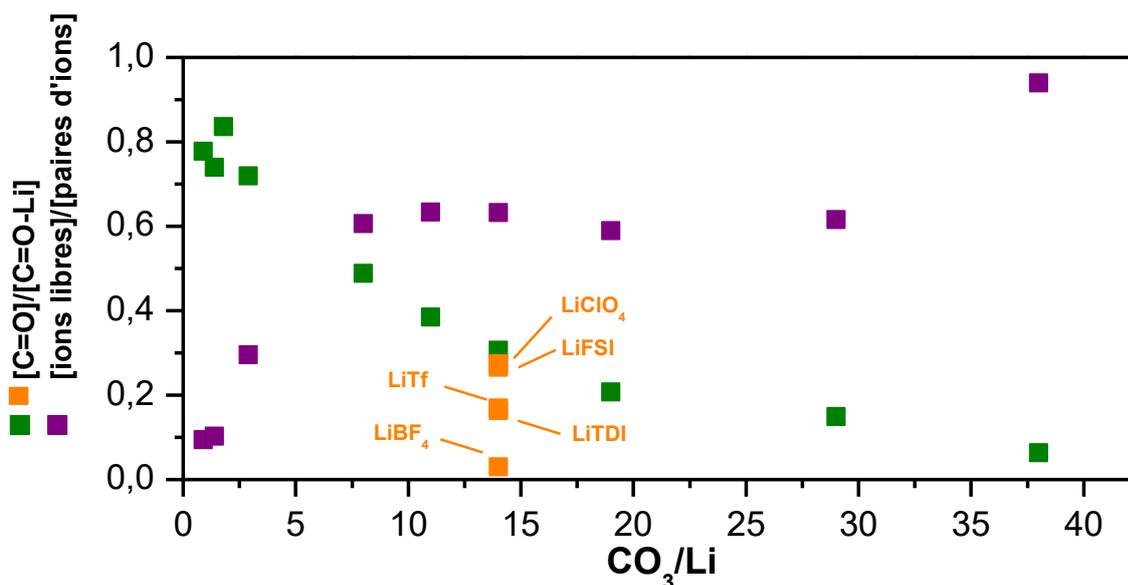


Fig 2. 15 : Evolution des rapports des bandes de vibration déconvoluées avec le taux de sel

Ces tendances observées sur la coordination des cations Li^+ en fonction de la nature et de la concentration en sel dans la matrice PTMC se traduiront par un impact sur les propriétés de transport ioniques des électrolytes, notamment le nombre de transport, qui dépend des interactions entre la matrice et le cation.

2.2. Analyses thermogravimétriques

2.2.1. Thermostabilité des PTMCs

La thermostabilité des PTMCs synthétisés a été déterminée par Analyse ThermoGravimétrique (ATG) sous atmosphère inerte (Argon). La vitesse de montée en température est fixée à $5^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$. La Fig 2. 16 présente les résultats obtenus. Aucune dépendance notable de la température de dégradation n'est observée avec la variation de la masse molaire des PTMCs. Sur toute la gamme de masse molaire disponible ($1 \text{ kg}.\text{mol}^{-1} < M_n < 49 \text{ kg}.\text{mol}^{-1}$), la température de dégradation à 5% de perte de masse ($T_{5\%}$) est similaire avec $T_{5\%} \approx 240^\circ\text{C}$ (Fig 2. 17). Le processus de dégradation se fait

en une étape et la cinétique maximale de dégradation se situe entre 280°C et 300°C (Fig 2. 16 (B)). L'étude de Li *et al.* sur des matériaux similaires montrent en revanche un comportement thermique différent.^[42] Ils observent tout d'abord une $T_{5\%} < 192^\circ\text{C}$ pour des $M_n < 5,0 \text{ kg.mol}^{-1}$ et diminuant jusqu'à $T_{5\%} = 134^\circ\text{C}$ pour $M_n = 300 \text{ g.mol}^{-1}$.

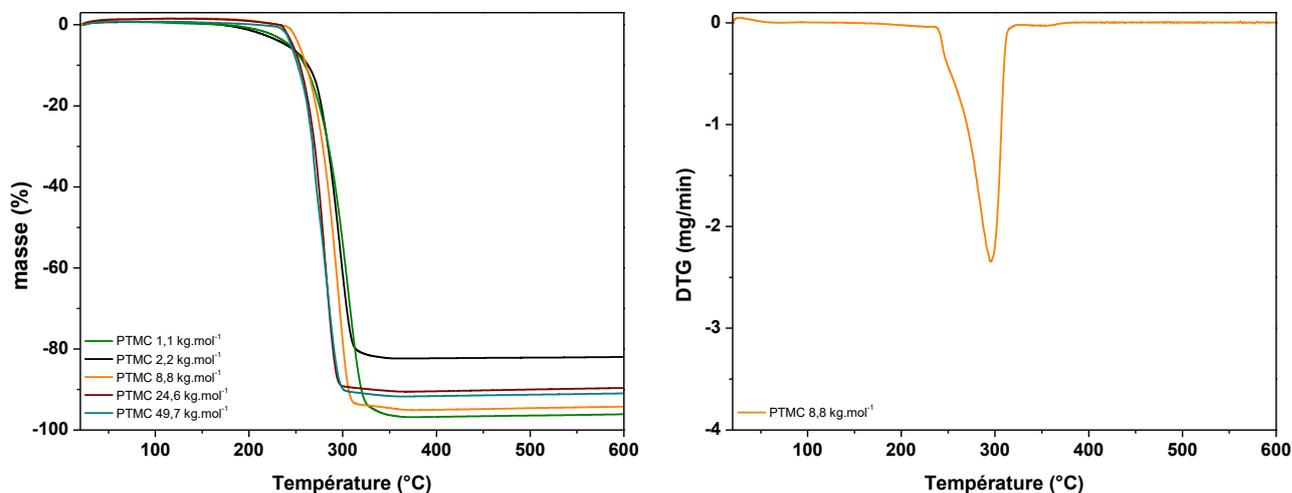


Fig 2. 16 : Thermogrammes (ATG) des homopolymères PTMCs (A) et leurs signaux dérivés (DTG) du 1^{er} ordre (B)

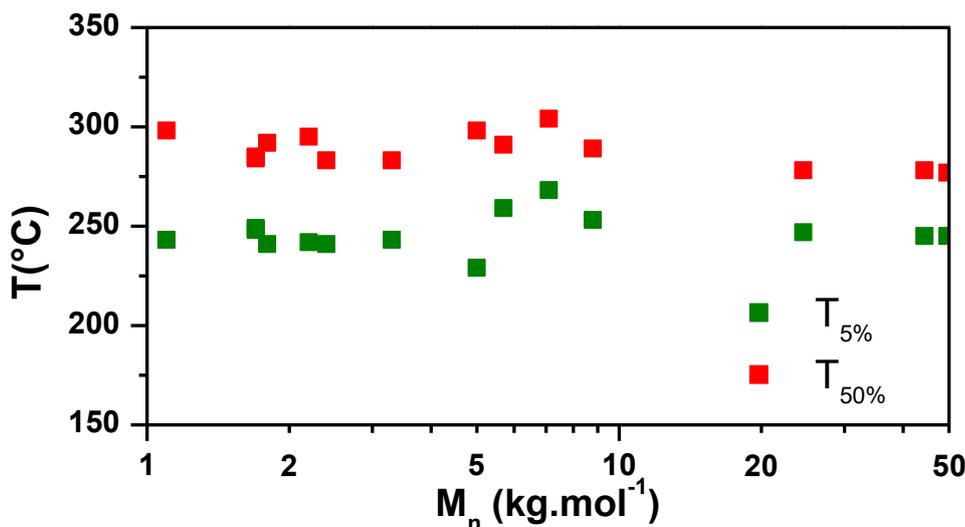


Fig 2. 17 : Dépendance de la température de décomposition à 5% et 50% de perte de masse en fonction de la masse molaire des PTMCs

2.2.2. Thermostabilité des électrolytes

Contrairement aux PTMCs, sur la gamme de concentration en LiTFSI étudiée ($0,9 < \text{CO}_3/\text{Li} < 38$), la dégradation thermique des électrolytes PTMC-LiTFSI montre trois paliers de dégradation (Fig 2. 18 (A)). Le premier palier débute à $T \approx 250^\circ\text{C}$, le deuxième se développe entre $310^\circ\text{C} < T < 360^\circ\text{C}$ et le dernier à partir de $T \approx 435^\circ\text{C}$ (Fig 2. 18 (B)). Grâce à l'étude de thermostabilité des PTMCs (voir §2.2.1), le premier palier à $T \approx 250^\circ\text{C}$ peut être attribué à la dégradation de la matrice PTMC. Le dernier palier à $T \approx 435^\circ\text{C}$ peut quant à lui être relié à la dégradation du LiTFSI en raison de la température (similaire à la température de dégradation du sel pur). De plus, la perte de masse

associée correspond à la masse de LiTFSI utilisée. Quant au deuxième palier qui s'étend de 310°C à 360°C, on peut supputer que les fonctions carbonyles du PTMC liées au Li⁺ (C=O-Li⁺) sont moins sujettes aux réactions de dépolymérisation (vers la formation de carbonates cycliques).^[69] Ces réactions sont majoritaires à basse température dans les mécanismes de dégradation thermique des polycarbonates aliphatiques. Ce deuxième palier serait donc lié à des réactions de décarbonatation du squelette polymère qui interviennent à plus haute température (T > 300°C).^[69]

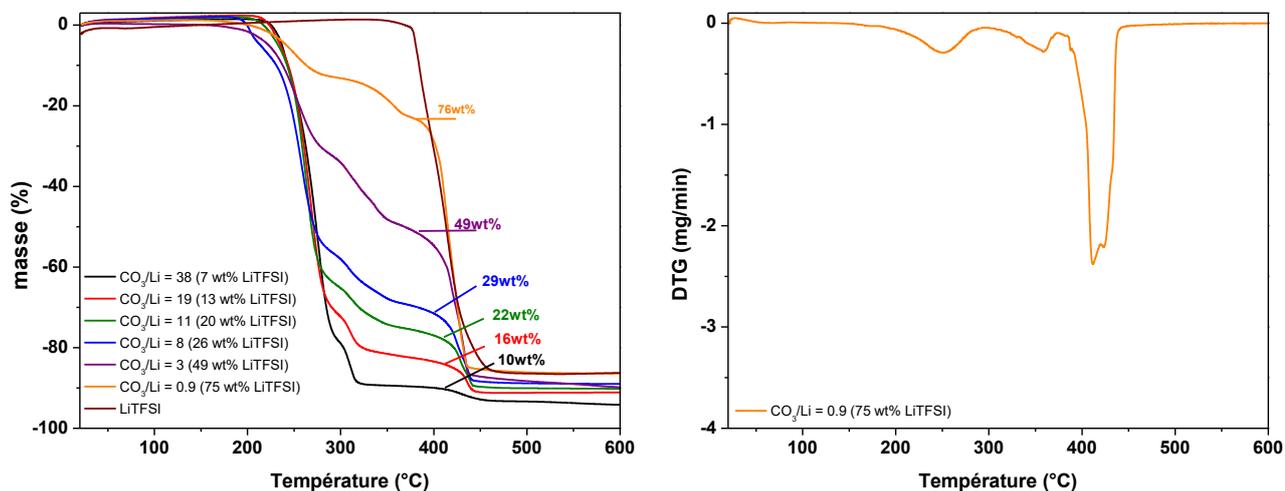


Fig 2. 18 : Thermogrammes (ATG) des homopolymères PTMCs-LiTFSI (A) et leurs signaux dérivés (DTG) du 1^{er} ordre (B) pour des ratios molaires $0,9 < CO_3/Li < 38$

La nature du sel de lithium impacte la stabilité thermique de l'électrolyte. La Fig 2. 19 montre les analyses ATG d'électrolytes PTMCs avec différents sels de lithium ayant une concentration molaire identique de CO₃/Li = 14. Cette étude permet de conclure que la température de début de dégradation de l'électrolyte dépend en premier lieu de la stabilité thermique du sel quand celle-ci est inférieure à T_{5%} du PTMC.

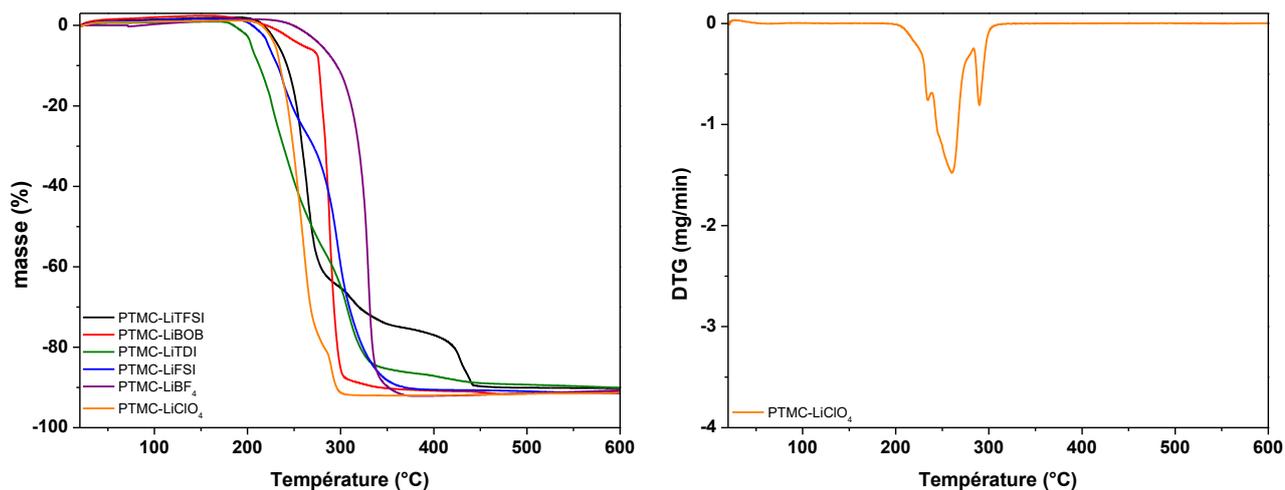


Fig 2. 19 : Thermogrammes (ATG) des homopolymères PTMCs-Sels de lithium (A) et leurs signaux dérivés (DTG) du 1^{er} ordre (B) pour un ratio molaire $CO_3/Li = 14$

Les températures de dégradation à 5% de perte de masse T_{5%} observées (> 200°C) sont largement supérieures aux températures d'utilisations conventionnelles des batteries lithium ion et lithium métal

($T < 120^\circ\text{C}$). Les électrolytes PTMCs/Sels de lithium se positionnent ainsi avantageusement sur ce critère.

2.3. Calorimétrie différentielle à balayage

2.3.1. Calorimétrie différentielle à balayage des PTMCs

L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC : Differential Scanning calorimetry) a été réalisée avec une vitesse de balayage de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, entre -80°C et 100°C . Une première montée de la température ambiante jusqu'à 100°C est préalablement effectuée pour effacer l'histoire thermique des matériaux. Lors de cette première montée en température, un endotherme correspondant à la fusion du PTMC est observé à 40°C . Il n'est observable qu'au premier cycle (Fig 2. 20 (A)) : il confirme une cinétique de cristallisation très lente observable par un blanchiment après quelques jours, voire quelques semaines, de stockage à température ambiante ($20\text{-}25^\circ\text{C}$). Ce phénomène avait déjà pu être observé par Carothers *et al.*^[70] D'autres études ont aussi montré la cristallisation sous contrainte de ce matériau,^[71, 72] permettant une première estimation de l'enthalpie de fusion du PTMC : $\Delta H_{f(100\%)} = 87 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ (à 100% de cristallinité).^[72] Les enthalpies pour les matériaux présentent une fusion se situant entre $2,0 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1} < \Delta H_f < 45,0 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$. Le taux de cristallinité peut donc être estimé à $2\% < x_c < 55\%$. Il est cependant difficile de conclure sur l'évolution de l'enthalpie de fusion mesurée en raison des différences d'histoire thermique et temporelle des matériaux.

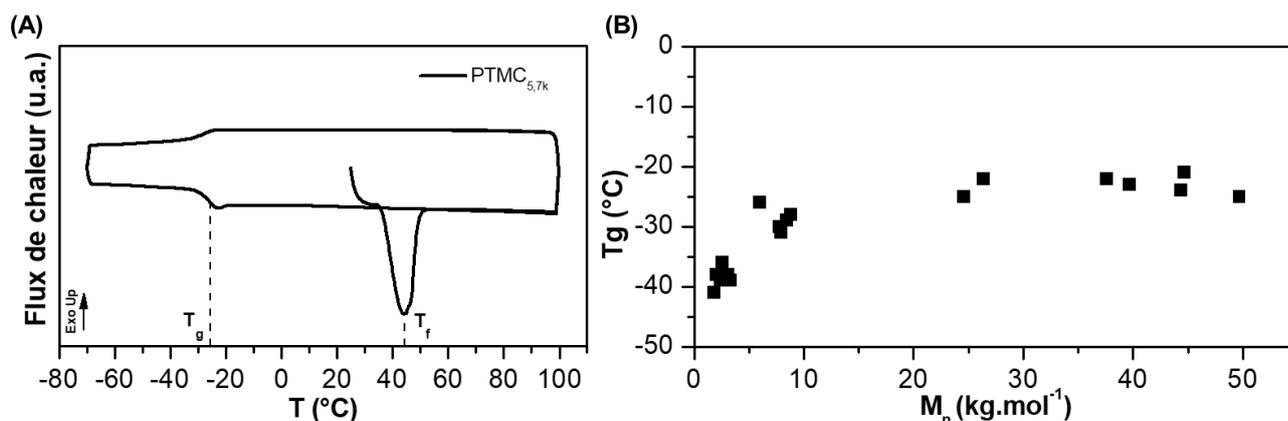


Fig 2. 20 : (A) Thermogrammes d'un PTMC ($M_n = 5,7 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) (B) dépendance de la T_g en fonction de M_n

La T_g est déterminée lors de la deuxième montée en température. La Fig 2. 20 (B) montre la dépendance de la T_g avec la masse molaire. Pour les plus faibles masses molaires, la T_g atteint $T_g = -42^\circ\text{C}$ et augmente jusqu'à $T_g \approx -20^\circ\text{C}$ pour des masses molaires supérieures à $10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Encore une fois, les résultats de nos caractérisations sont en partie différents des observations de Li *et al.*^[42, 43]. Si les T_g des OTMCs de $M_n < 3,0 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ rapportés par ses auteurs sont semblables à nos résultats, pour des masses molaires comprises entre $3,0 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1} < M_n < 10,0 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, ces auteurs constatent une augmentation plus rapide de la T_g , qui atteint -20°C dès $M_n = 5,0 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2.3.2. Calorimétrie différentielle à balayage des électrolytes

2.3.2.1. Calorimétrie différentielle à balayage des électrolytes PTMCs/LiTFSI

L'ajout d'un sel de lithium dans une matrice hôte polymère a un impact sur la T_g du mélange matrice hôte polymère + sel de lithium (électrolyte). L'ajout de sel dans une matrice PEO augmente généralement la T_g de l'électrolyte : plus le taux de sel est important, plus la T_g augmente.^[73] Dans le cas d'un électrolyte à matrice PEC, l'augmentation de la concentration en LiFSI produit d'abord une augmentation de la T_g puis une diminution pour des taux de LiFSI supérieurs à 10mol% et jusqu'à 200 mol%.^[74, 75] La T_g de l'électrolyte est une caractéristique essentielle puisque sa conductivité est souvent conditionnée par la mobilité segmentaire des chaînes polymères : de manière générale, plus la T_g sera faible plus le transport ionique sera favorisé.

La première observation importante à relever avec l'ajout d'un sel de lithium dans une matrice PTMC est la disparition de la cristallinité du polymère : aucun endotherme n'est observé autour de 40°C. La lente cristallisation de ce polymère pourrait être à l'origine de l'absence de cristallinité dans cet échantillon, mais même après 1 an de stockage à température ambiante, aucun blanchiment des échantillons n'est observé. Cette absence de cristallinité dans l'électrolyte est un avantage puisque le transport ionique se fait principalement dans les zones amorphes du polymère. La Fig 2. 21 montre les températures de transition vitreuse mesurées pour des électrolytes PTMC/LiTFSI de différentes masses molaires et avec différentes concentrations en LiTFSI. Dans le cas d'un OTMC de $M_n = 2,2 \text{ kg.mol}^{-1}$, soit en dessous de la masse molaire critique d'enchevêtrement (M_e) du PTMC (estimé à $M_e \approx 2,7 \text{ kg.mol}^{-1}$),^[72] la T_g augmente légèrement avec l'ajout de LiTFSI même en faible quantité, augmentant de $T_g = -36^\circ\text{C}$ sans sel à $T_g = -30^\circ\text{C}$ pour un taux de LiTFSI de 5% massique. Pour des concentrations et des masses molaires plus élevées, l'ajout de sel ne semble pas avoir d'influence significative sur la T_g de l'électrolyte. Brandell *et al.* ont eux aussi pu observer la même tendance sur des électrolytes basés sur le PTMC.^[8] Sur la gamme de masses molaires et de concentrations en LiTFSI étudiées, les T_g mesurées sont comprises entre -25°C et -30°C .

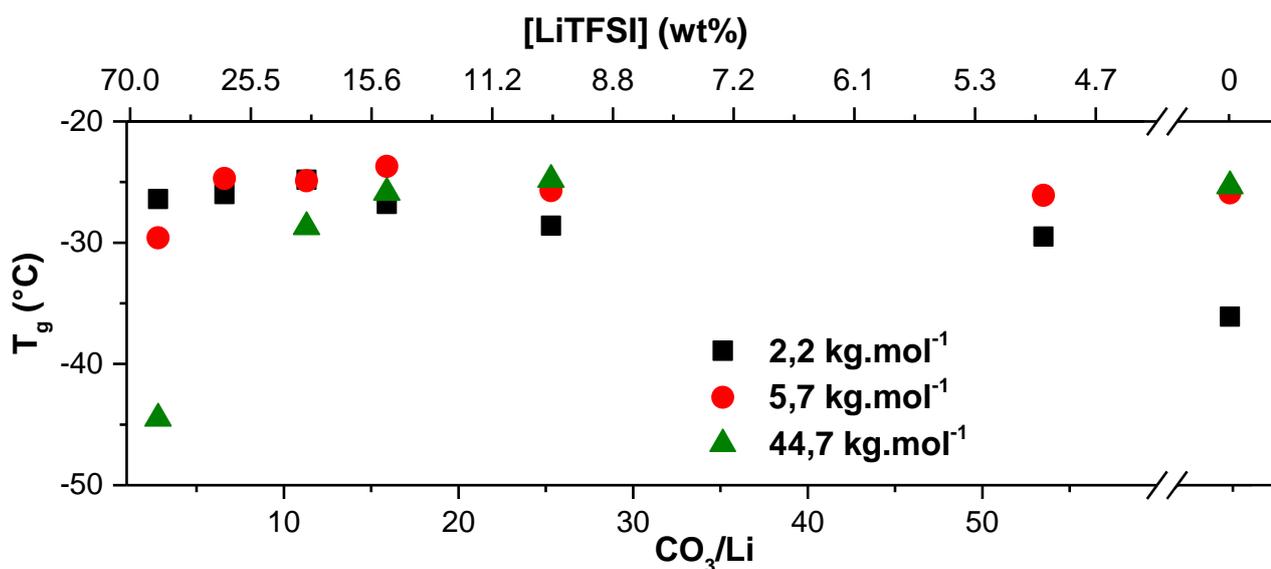


Fig 2. 21 : T_g des électrolytes PTMC/LiTFSI en fonction de la concentration en sel de lithium

2.3.2.2. Calorimétrie différentielle à balayage des électrolytes PTMCs/sels de lithium

Les thermogrammes des PTMCs en mélange avec différents sels de lithium sont présentés en Fig 2. 22. Les températures de transition vitreuse des électrolytes sont rassemblées dans le Tableau 2. 5. Une différence significative entre les T_g mesurées ici et les analyses précédentes (§ 2.3.2.1.) peut être remarquée. Comme expliqué dans la partie expérimentale, les appareils utilisés pour ces mesures et celles de ce paragraphe et du précédent sont différents, l'écart observé est donc attribué à l'appareil.

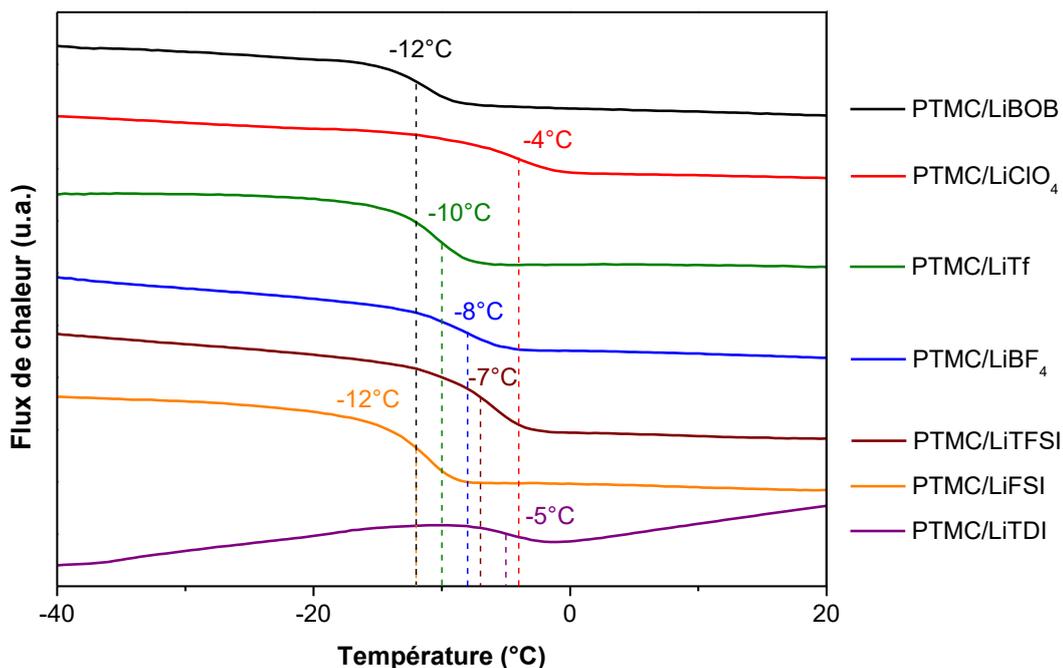


Fig 2. 22 : Thermogrammes des électrolytes PTMCs/sels de lithium ($M_{n,PTMC} = 5,7 \text{ kg.mol}^{-1}$, $\text{CO}_3/\text{Li} = 14$)

Tableau 2. 5 : T_g des électrolytes PTMCs/sels de lithium ($M_{n,PTMC} = 5,7 \text{ kg.mol}^{-1}$, $\text{CO}_3/\text{Li} = 14$)

Sel	LiBOB	LiClO ₄	LiTf	LiBF ₄	LiTFSI	LiFSI	LiTDI
T_g (°C)	-12	-4	-10	-8	-7	-12	-5

Quel que soit le sel de lithium, aucun des électrolytes ne présente d'endotherme de fusion, ce qui confirme qu'ils sont totalement amorphes. Selon nos analyses, la nature du sel n'a que peu d'influence sur les propriétés thermiques de l'électrolyte. En effet, les T_g des électrolytes PTMC/sels de lithium sont proches les unes des autres (dans l'incertitude de mesure) avec $T_g \approx -8^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$.

La mobilité segmentaire ne semble donc pas être impactée de manière significative par la nature de l'anion du sel de lithium utilisé.

2.4. Diffusion des rayons X aux petits et grands angles (SAXS/WAXS)

2.4.1 Analyses SAXS/WAXS des PTMCs

La résolution de la structure cristalline du PTMC réalisée par Takahashi *et al.*,^[71] montre la cristallisation du PTMC dans une maille orthorhombique simple de paramètres de maille $a = 7,02 \text{ \AA}$, $b = 5,81 \text{ \AA}$, $c = 12,30 \text{ \AA}$ (groupe d'espace $P2_1cn-C_{2v}$): Fig 2. 23 (A) via l'analyse d'un échantillon cristallisé après mise sous contrainte et stockage à -20°C pendant 3 mois. La majorité des pics caractéristiques obtenus en SAXS/WAXS (Small/Wide-Angle X-ray Scattering) sur nos matériaux ne correspond pas à la maille orthorhombique simple déterminée par Takahashi *et al.* (après simulation du diffractogramme) (Fig 2. 23 (B)). Les données RX obtenues ne correspondent donc pas à une structure cristalline orthorhombique simple. Nos résultats se rapprochent de ceux de l'analyse RX de Pêgo *et al.*^[72] Des analyses plus complètes doivent être poursuivies pour déterminer la structure cristalline exacte du PTMC.

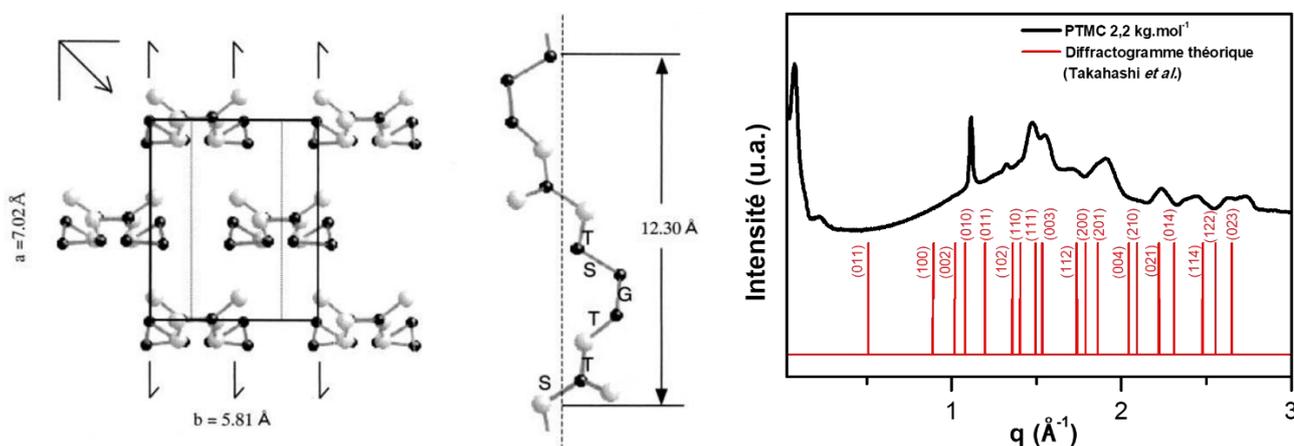


Fig 2. 23 : (A) Structure cristalline du PTMC déterminée par Takahashi *et al.*^[71]
 (B) Comparaison entre le diffractogramme théorique et le diffractogramme obtenu pour un PTMC_{2,2k}

La figure Fig 2. 24, présente les clichés 2D (Fig 2. 24 (A)) et les profils 1D (Fig 2. 24 (B)) obtenus pour des PTMCs de $M_n = 2,2 \text{ kg.mol}^{-1}$; $5,7 \text{ kg.mol}^{-1}$; $44,7 \text{ kg.mol}^{-1}$. Des clichés 2D identiques sont obtenus pour des PTMCs de plus hautes masses molaires (Fig 2. 24 (B)). Ces analyses confirment donc, avec les analyses DSC, la présence d'une phase cristalline des PTMCs en dessous de $T_f = 40^\circ\text{C}$ sur toute la gamme de masses molaires étudiées. Au vu des clichés 2D et des profils 1D, la cristallinité du PTMC de $M_n = 44,7 \text{ kg.mol}^{-1}$ est moins élevée que celle des PTMCs de M_n égales à $5,7 \text{ kg.mol}^{-1}$ et $2,2 \text{ kg.mol}^{-1}$.

A faibles valeurs du vecteur de diffusion q , trois pics sont visibles pour les PTMCs de $M_n = 2,2 \text{ kg.mol}^{-1}$ et $5,7 \text{ kg.mol}^{-1}$. Ces valeurs de q correspondent à trois ordres successifs q , $2q$ et $3q$ et se décalent vers les faibles valeurs de q avec l'augmentation de la masse molaire. Pour le PTMC de $M_n = 44,7 \text{ kg.mol}^{-1}$, ces pics sont moins visibles. Un épaulement vers $0,1 \text{ \AA}^{-1}$ pourrait correspondre à l'ordre 2, dont l'ordre 1 ($q \approx 0,05 \text{ \AA}^{-1}$) serait en partie éclipsé par la remontée de l'intensité aux petits angles. On peut émettre l'hypothèse que ces pics proviennent de distances caractéristiques de l'espacement entre cristallites d_{ic} (Fig 2. 25) pour le pic principal, et à des ordres supérieurs pour les deux autres pics. Cette distance caractéristique ($d = 2\pi/q$) peut donc être

évaluée à $d_{IC} = 84 \text{ \AA}$, $d_{IC} = 97 \text{ \AA}$ et $d_{IC} = 126 \text{ \AA}$, respectivement pour les PTMCs de $M_n = 2,2 \text{ kg.mol}^{-1}$; $5,7 \text{ kg.mol}^{-1}$ et $44,7 \text{ kg.mol}^{-1}$.

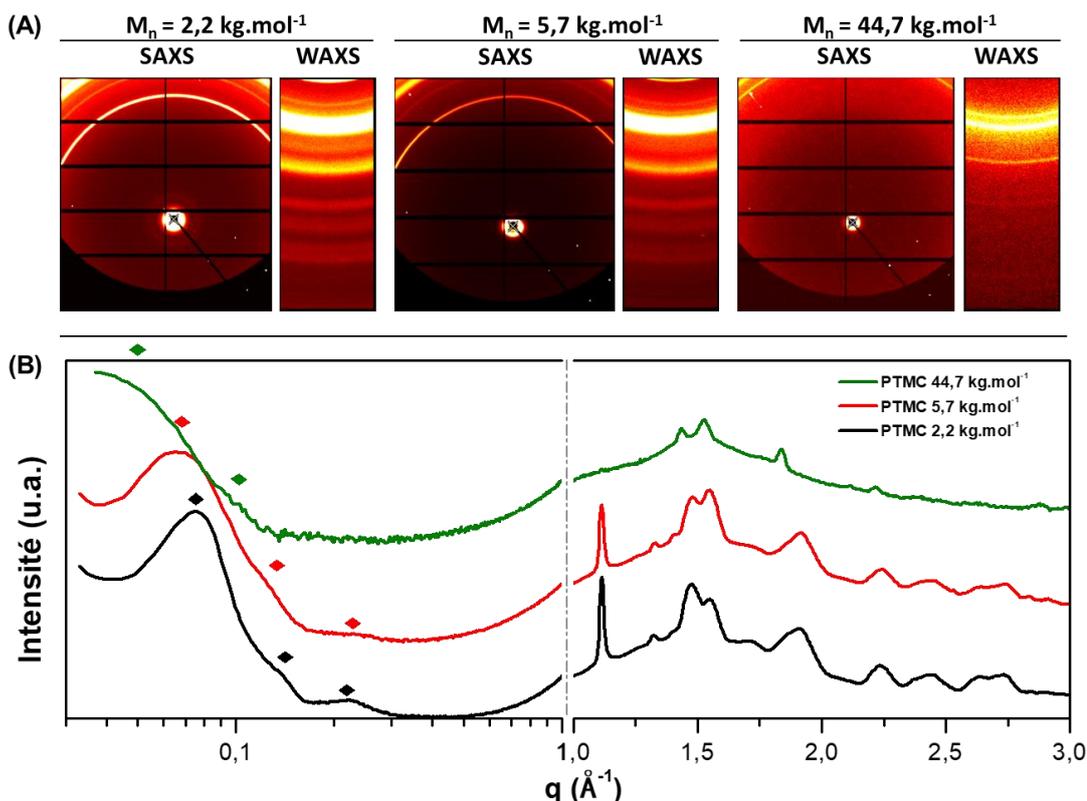


Fig 2. 24 : (A) Clichés 2D SAXS/WAXS et (B) profils 1D SAXS/WAXS pour des PTMCs présentant des $M_n = 2,2$ vs. $5,7$ vs. $44,7 \text{ kg.mol}^{-1}$ à 25°C

Tableau 2. 6 : Positions des pics de Bragg, pics de corrélations et halos diffus, et distances associées résultant des analyses SAXS/WAXS des PTMCs

Position de pics					
$2,2 \text{ kg.mol}^{-1}$		$5,7 \text{ kg.mol}^{-1}$		$44,7 \text{ kg.mol}^{-1}$	
q (\AA^{-1})	d (\AA)	q (\AA^{-1})	d (\AA)	q (\AA^{-1})	d (\AA)
0,075	83,8	0,065	93,8	0,05	126
0,14	44,9	0,13	48,7	0,1	64
0,22	28,6	0,23	27,0	-	-
1,11	5,66	1,11	5,66	1,03	6,10
1,32	4,76	1,33	4,72	-	-
1,48	4,24	1,48	4,24	1,43	4,39
1,55	4,05	1,55	4,05	1,53	4,11
1,71	3,67	1,72	3,65	-	-
1,86	3,38	-	-	1,84	3,41
1,91	3,29	1,91	3,29	-	-
2,24	2,80	2,24	2,80	2,22	2,83
2,45	2,56	2,43	2,62	-	-
2,63	2,39	2,63	2,38	-	-
2,73	2,30	2,72	2,29	-	-

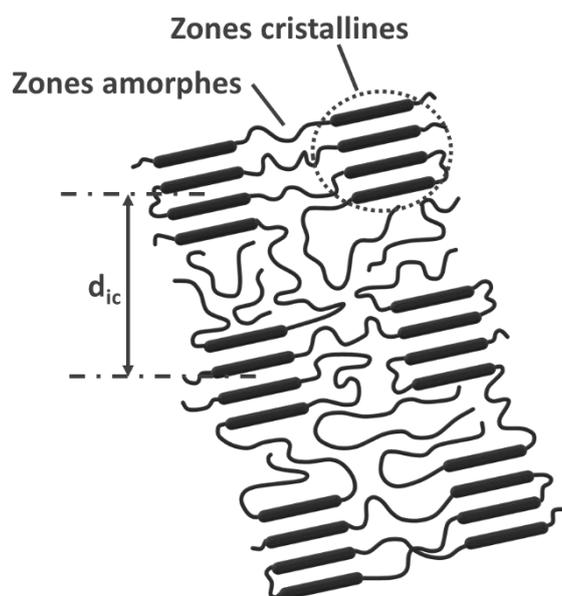


Fig 2. 25 : Représentation de la structure semi-cristalline du PTMC

2.4.2 Analyses SAXS/WAXS des électrolytes PTMCs/LiTFSI

Dans les mêmes conditions que précédemment, l'analyse d'électrolytes PTMC/LiTFSI montre une disparition totale de la cristallinité même avec des faibles taux de sel (Fig 2. 26) et quelle que soit la masse molaire. Ces observations sont en accord avec les analyses DSC montrant une disparition de la cristallisation avec l'ajout de sel. On peut aussi noter l'apparition d'un pic de corrélation à $q = 1,1 \text{ \AA}^{-1}$ ($d = 5,71 \text{ \AA}$) qui se déplace vers de plus petites valeurs de q ($q = 0,75 \text{ \AA}^{-1}$; $d = 8,4 \text{ \AA}$) pour des taux de sels élevés : $\text{CO}_3/\text{Li} = 3$ (Tableau 2. 7). Dans la littérature, ce pic apparaissant avec l'ajout d'un sel est attribué à des distances de corrélation anion-anion et est habituellement observé pour $0,8 \text{ \AA}^{-1} < q < 1,1 \text{ \AA}^{-1}$,^[76-79] ce qui est en accord avec nos mesures. En revanche, le décalage vers des plus faibles valeurs de q pour des concentrations en sel élevées n'est, à notre connaissance, pas expliqué dans la littérature. Les analyses IRTF menées dans la partie §2.1, montrent qu'en deçà de $\text{CO}_3/\text{Li} = 7$, la proportion d'ions libres diminuent fortement impliquant un rapprochement des anions et des cations. On peut donc émettre l'hypothèse que le décalage du pic de corrélation à $q = 1,1 \text{ \AA}^{-1}$ est caractéristique de l'augmentation des paires d'ions dans les électrolytes contenant une concentration en sel élevée.

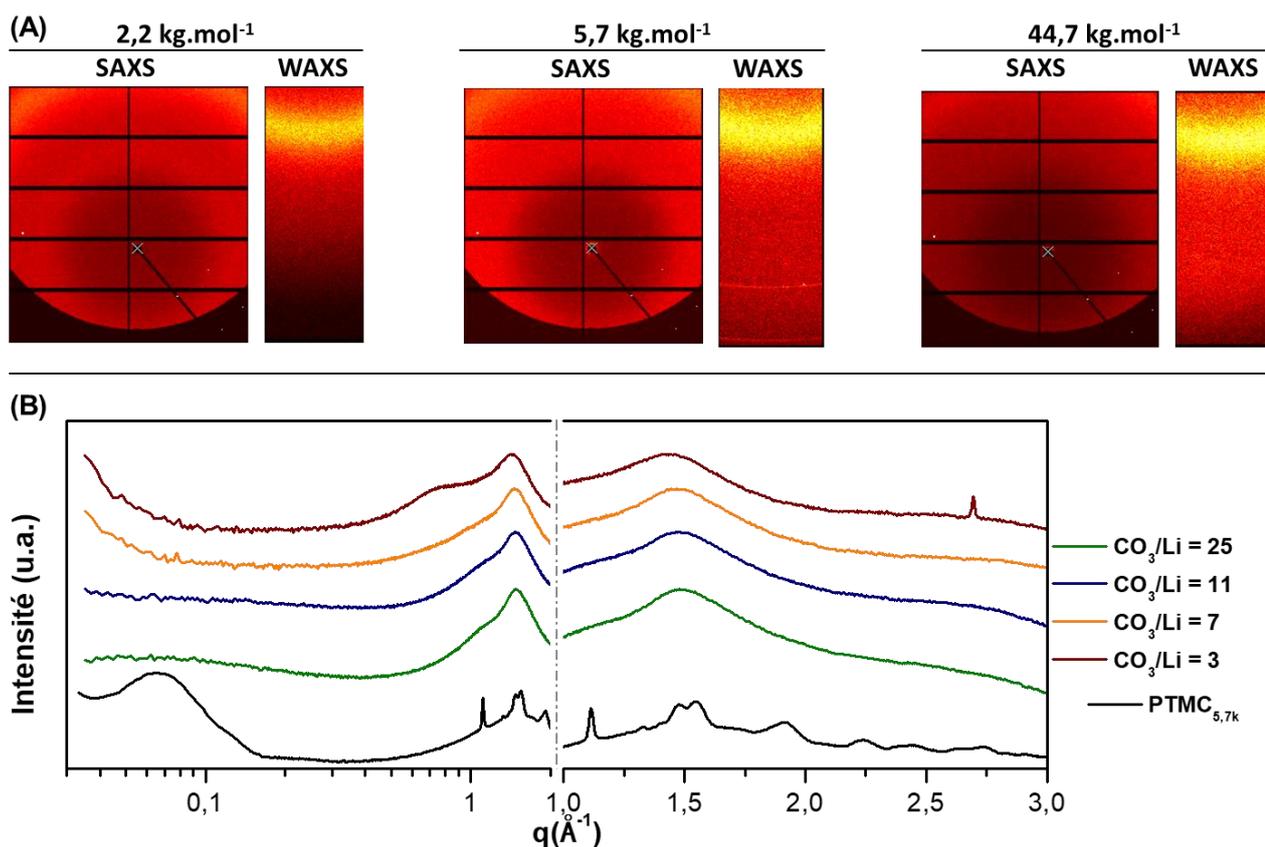


Fig 2. 26 : (A) Clichés 2D SAXS/WAXS pour des électrolytes PTMC/LiTFSI ($\text{CO}_3/\text{Li} = 3$; $T = 25^\circ\text{C}$) présentant des M_n égales à 2,2 vs. 5,7 vs. 44,7 kg.mol^{-1} et (B) Profils 1D SAXS/WAXS d'électrolyte PTMC_{2,2k}/LiTFSI pour des ratios molaires CO_3/Li de 3, 7, 11 et 25

Tableau 2. 7 : Positions des pics de Bragg, pics de corrélations et halos diffus, et distances associées obtenus en SAXS/WAXS des électrolytes PTMC/LiTFSI

CO ₃ /Li	M _n = 2,2 kg.mol ⁻¹		M _n = 5,7 kg.mol ⁻¹		M _n = 44,7 kg.mol ⁻¹	
	q (Å ⁻¹)	d (Å)	q (Å ⁻¹)	d (Å)	q (Å ⁻¹)	d (Å)
25	1,49	4,22	1,50	4,22	1,49	4,22
	1,08	5,81	1,10	5,71	1,11	5,66
11	1,49	4,22	1,48	4,25	1,48	4,25
	1,06	5,93	1,09	5,76	1,11	5,66
7	1,48	4,25	1,48	4,25	1,47	4,27
	1,02	6,16	1,09	5,76	1,07	5,87
3	1,43	4,39	1,42	4,42	1,47	4,27
	0,77	8,16	0,75	8,38	0,85	7,39

2.5. Analyses rhéologiques

La Fig 2. 27 présente le comportement rhéologique d'un OTMC M_n = 2,4 kg.mol⁻¹ (en deçà de la masse molaire critique d'enchevêtrement (M_e ≈ 2,7 kg.mol⁻¹)) et d'un PTMC M_n = 26,4 kg.mol⁻¹. L'OTMC montre un comportement Newtonien entre 10°C et 90°C sur une large plage de gradient de vitesse entre 0,2 et 200 s⁻¹. Pour M_n > M_e, un comportement rhéofluidifiant apparaît (Fig 2. 27 (B)) pour des gradients de vitesse élevés. Ce comportement est observé pour des M_n supérieures à 2,9 kg.mol⁻¹ et des températures inférieures à 60°C.

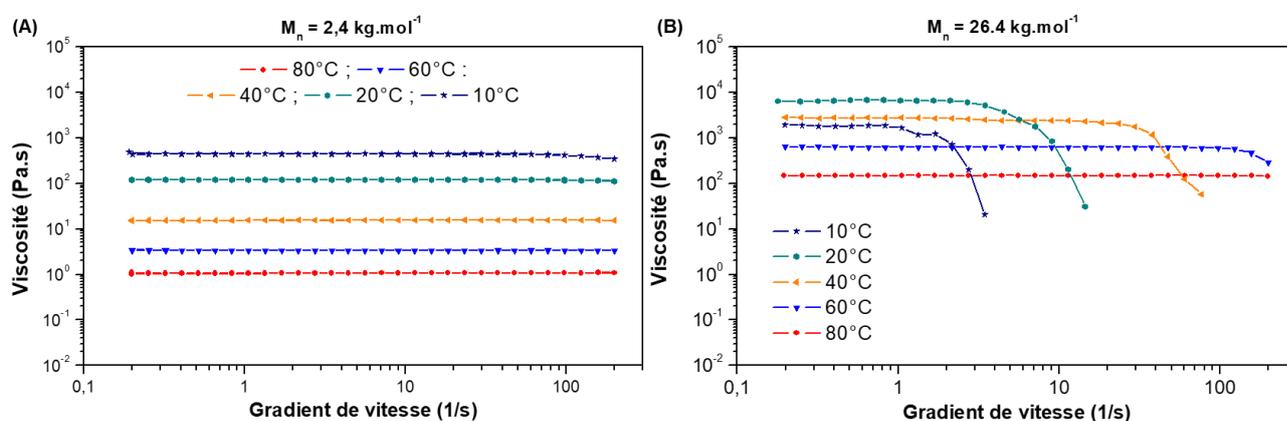


Fig 2. 27 : Analyses viscosimétriques des PTMCs (A) M_n = 2,4 kg.mol⁻¹ (B) M_n = 26,4 kg.mol⁻¹

La Fig 2. 28 (A) présente la dépendance de la viscosité, sur le plateau Newtonien (à 1 s⁻¹), en fonction de la température sur la gamme de masses molaires 1,3 kg.mol⁻¹ < M_n < 37 kg.mol⁻¹. Avec la diminution de la température, la viscosité augmente. La Fig 2. 28 (B) présente l'évolution de la viscosité en fonction de la masse molaire du PTMC. La viscosité croît de η ≈ 2 Pa.s à η ≈ 2*10³ Pa.s à 20°C en augmentant la masse molaire de 1,3 à 8,8 kg.mol⁻¹ et semble atteindre un plateau (η ≈ 5*10³ Pa.s à 20°C) pour des masses molaires supérieures à 10 kg.mol⁻¹.

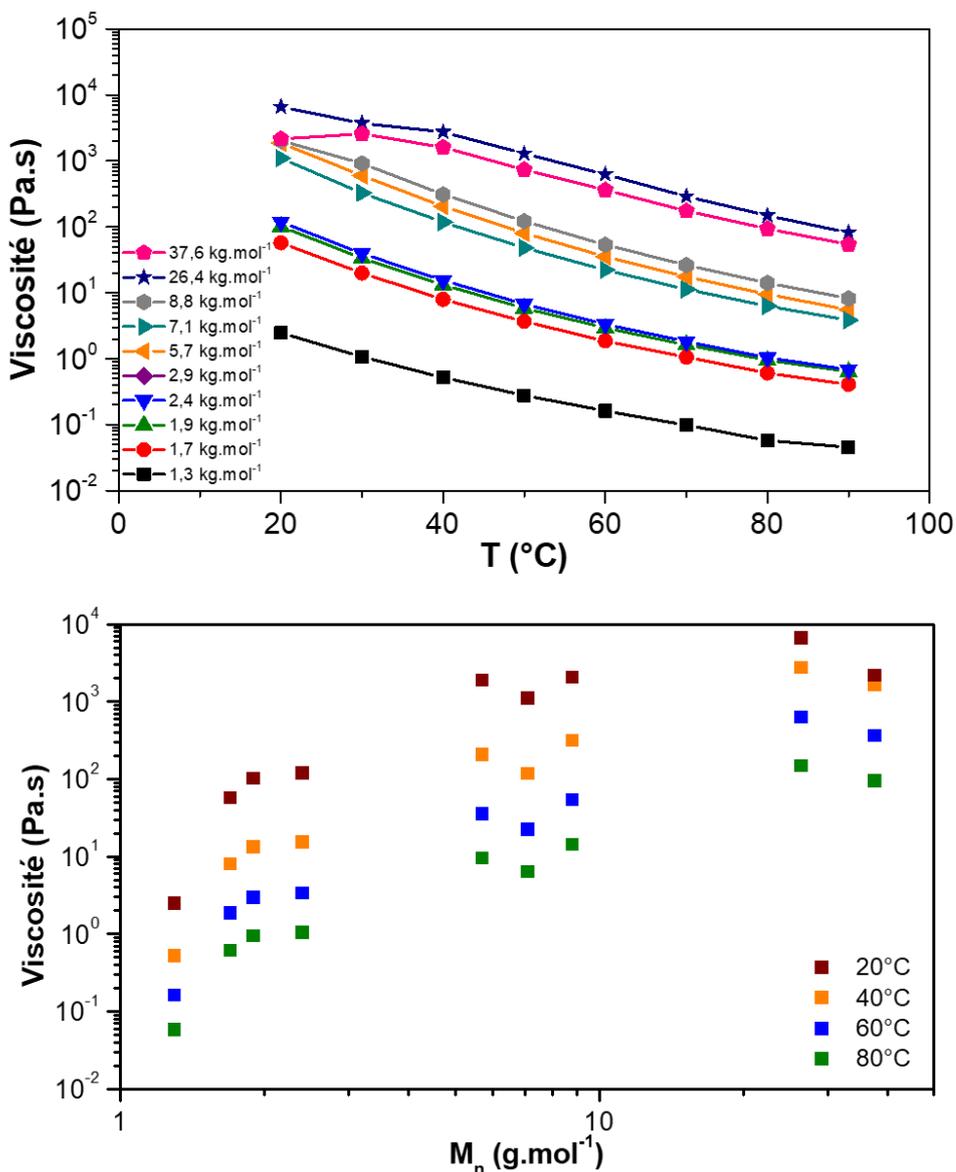


Fig 2. 28 : (A) Dépendance de la viscosité (à 1 s^{-1}) en fonction de la température des PTMCs $1,3 \text{ kg.mol}^{-1} < M_n < 37,6 \text{ kg.mol}^{-1}$. (B) Dépendance de la viscosité (à 1 s^{-1}) en fonction de la M_n des PTMCs $20^\circ\text{C} < T < 80^\circ\text{C}$

Ces caractérisations rhéologiques mettent en évidence les propriétés de fluide viscoélastique du PTMC et de ses oligomères. La viscosité ne dépassant pas 2,5 Pa.s pour $M_n = 1,3 \text{ kg.mol}^{-1}$ et $6,5 \cdot 10^4 \text{ Pa.s}$ pour $M_n = 37,6 \text{ kg.mol}^{-1}$ (à 20°C).

Malheureusement, en raison de trop faibles quantités de polymères, les analyses rhéologiques des électrolytes n'ont pas pu être réalisées. On peut cependant supposer que l'ajout de sel dans les PTMCs n'impacte pas substantiellement les propriétés mécaniques de l'électrolyte. Leurs propriétés mécaniques ne suffisent donc pas à leur utilisation en cellule complète, notamment pour assurer la fonction de séparateur entre les électrodes.

Conclusion

La ROP organocatalysée au DPP du TMC a permis d'obtenir une série d'OTMCs et PTMCs de masses molaires comprises entre $0,8 \text{ kg.mol}^{-1} < M_n < 50 \text{ kg.mol}^{-1}$ et de faibles dispersités ($D_w < 1,18$). Ce protocole de synthèse ne montre aucune décarbonatation et est très versatile vis-à-vis de la nature de l'amorceur. En revanche, les analyses physicochimiques par SEC ont révélé, sur certaines synthèses, des distributions de masses molaires bimodales. Cette observation nous laisse supposer que, contrairement à ce qui a pu être décrit dans la littérature jusqu'à ce jour,^[35, 37] d'autres mécanismes que celui par activation du monomère interviennent avec ce catalyseur. Des masses molaires élevées ont pu être atteintes (jusqu'à 50 kg.mol^{-1}) en changeant simplement l'amorceur : les fluorophénols utilisés permettent d'atteindre des masses molaires (jusqu'à 5 fois) supérieures à celles reportées dans la littérature. La déclinaison de cette catalyse à d'autres amorceurs a aussi été démontrée, donnant l'opportunité d'obtenir des architectures plus complexes telles que des structures en étoiles ou encore des copolymères diblocs linéaires. La structure chimique des PTMCs a été confirmée par spectroscopie RMN (^1H , ^{13}C et lorsque nécessaire ^{19}F) et IRTF et spectrométrie MALDI-TOF. Les analyses ATG des matériaux mettent en évidence la stabilité thermique du PTMC jusqu'à $T \approx 240^\circ\text{C}$ sans dépendance significative vis-à-vis de sa masse molaire. La cristallinité du PTMC, originellement observée par Carothers *et al.*^[70], a été confirmée par analyses SAXS/WAXS et par DSC avec un endotherme à $T_f \approx 44^\circ\text{C}$. Cet endotherme n'est observé que lors de la première montée en température mettant en évidence, ici aussi, la cinétique lente de cristallisation de ce polymère fréquemment qualifié dans la littérature de polymère amorphe. Les températures de transition vitreuse, mesurées par DSC, augmentent de $T_g = -40^\circ\text{C}$ à $T_g = -20^\circ\text{C}$ lorsque la masse molaire augmente de $M_n = 1,0 \text{ kg.mol}^{-1}$ à $M_n = 50,0 \text{ kg.mol}^{-1}$.

Les propriétés thermiques et structurales des électrolytes (PTMCs/sels de lithium) dépendent des concentrations et de la nature des sels utilisés. Si la stabilité thermique des électrolytes PTMC/LiTFSI reste similaire à celle du PTMC pur, la nature du sel influence notablement la température de dégradation. En effet, si la température de dégradation du sel est inférieure à celle du PTMC, alors la stabilité de l'électrolyte sera limitée par celle du sel de lithium. Leur stabilité thermique est cependant suffisante pour des applications comme électrolytes de batteries, dans des conditions d'utilisations usuelles ($T < 120^\circ\text{C}$). Pour de futures utilisations comme électrolytes dans des dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie, ils sont stables thermiquement dans les conditions d'utilisations conventionnelles des batteries ($T < 120^\circ\text{C}$). La cristallisation du PTMC disparaît avec l'ajout de sels de lithium, même en faible quantité ; ceci a été confirmé par DSC et SAXS/WAXS. Avec l'ajout de sel (LiTFSI), la T_g ne dépend que très peu du taux de sel ou de la masse molaire de la matrice et reste comprise entre $-25^\circ\text{C} < T_g < -30^\circ\text{C}$.

Le principal verrou à lever pour l'utilisation de PTMCs, avec ou sans sels de lithium, est leurs faibles valeurs de module d'Young. En effet, les analyses rhéologiques effectuées sur les PTMCs montrent un comportement viscoélastique ne permettant pas d'envisager leur utilisation comme électrolytes solides. Ne pouvant assurer une séparation physique entre les électrodes d'une batterie lithium, ces électrolytes basés sur des mélanges physiques PTMCs/sel de lithium nécessiteront l'emploi d'un séparateur. D'autres stratégies peuvent aussi être envisagées comme la réticulation chimique de la matrice PTMC ou encore la copolymérisation avec un motif rigide permettant d'apporter les propriétés mécaniques nécessaires à leur utilisation.

Références du chapitre II :

- [1] H. Xu *et al.*, *MRS Energy Sustain.*, **7**, e2 (2020), DOI: [10.1557/mre.2020.3](https://doi.org/10.1557/mre.2020.3).
- [2] M. Acemoglu *et al.*, *J. Controlled Release*, **49**, 263-276, (1997), DOI: [10.1016/S0168-3659\(97\)00097-7](https://doi.org/10.1016/S0168-3659(97)00097-7).
- [3] H. Sugimoto *et al.*, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, **42**, 5561-5573, (2004), DOI: [10.1002/pola.20319](https://doi.org/10.1002/pola.20319).
- [4] D. J. Darensbourg *et al.*, *Inorg. Chem.*, **40**, 986-993, (2001), DOI: [10.1021/ic0006403](https://doi.org/10.1021/ic0006403).
- [5] H. Koinuma *et al.*, *Makromol. Chem.*, **178**, 1283-1294, (1977), DOI: [10.1002/macp.1977.021780507](https://doi.org/10.1002/macp.1977.021780507).
- [6] B. Commarieu *et al.*, *J. Power Sources*, **436**, 226852, (2019), DOI: [10.1016/j.jpowsour.2019.226852](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226852).
- [7] K. Fukushima, « Chapter 7: ROP of Cyclic Carbonates », in *Organic Catalysis for Polymerisation*, 2018, 274-327.
- [8] B. Sun *et al.*, *Solid State Ion.*, **262**, 738-742, (2014), DOI: [10.1016/j.ssi.2013.08.014](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.08.014).
- [9] J. Zhang *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, **5**, 1501082, (2015), DOI: [10.1002/aenm.201501082](https://doi.org/10.1002/aenm.201501082).
- [10] Y. Tominaga *et al.*, *Polym. J.*, **44**, 1155-1158, (2012), DOI: [10.1038/pj.2012.97](https://doi.org/10.1038/pj.2012.97).
- [11] B. Sun *et al.*, *Electrochem. Commun.*, **52**, 71-74, (2015), DOI: [10.1016/j.elecom.2015.01.020](https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.01.020).
- [12] X. Zhang *et al.*, *Nat. Chem.*, **8**, 1047-1053, (2016), DOI: [10.1038/nchem.2574](https://doi.org/10.1038/nchem.2574).
- [13] S. Naumann *et al.*, *ACS Macro Lett.*, **5**, 134-138, (2016), DOI: [10.1021/acsmacrolett.5b00873](https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.5b00873).
- [14] B. Lin *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 1645-1652, (2017), DOI: [10.1021/jacs.6b11864](https://doi.org/10.1021/jacs.6b11864).
- [15] H. Keul *et al.*, *Makromol. Chem.*, **187**, 2579-2589, (1986), DOI: <https://doi.org/10.1002/macp.1986.021871107>.
- [16] T. Endo *et al.*, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, **40**, 2190-2198, (2002), DOI: [10.1002/pola.10289](https://doi.org/10.1002/pola.10289).
- [17] B. Martin-Vaca *et al.*, « Chapter 2: Ring-opening Polymerization Promoted by Brønsted Acid Catalysts », in *Organic Catalysis for Polymerisation*, 2018, 37-86.
- [18] D. J. Coady *et al.*, *ACS Macro Lett.*, **2**, 306-312, (2013), DOI: [10.1021/mz3006523](https://doi.org/10.1021/mz3006523).
- [19] J. M. Campos *et al.*, *Macromol. Chem. Phys.*, **214**, 85-93, (2013), DOI: [10.1002/macp.201200433](https://doi.org/10.1002/macp.201200433).
- [20] D. Delcroix *et al.*, *Macromolecules*, **43**, 8828-8835, (2010), DOI: [10.1021/ma101461y](https://doi.org/10.1021/ma101461y).
- [21] H. R. Kricheldorf *et al.*, *Macromolecules*, **33**, 702-709, (2000), DOI: [10.1021/ma991181w](https://doi.org/10.1021/ma991181w).
- [22] H. R. Kricheldorf *et al.*, *Polymer*, **36**, 1253-1259, (1995), DOI: [10.1016/0032-3861\(95\)93928-F](https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)93928-F).
- [23] H. R. Kricheldorf *et al.*, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2557-2565, (2000), DOI: [10.1002/1521-3935\(20001101\)201:17<2557::AID-MACP2557>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/1521-3935(20001101)201:17<2557::AID-MACP2557>3.0.CO;2-F).
- [24] R. C. Pratt *et al.*, *Chem. Commun.*, **0**, 114-116, (2007), DOI: [10.1039/B713925J](https://doi.org/10.1039/B713925J).
- [25] R. C. Pratt *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 4556-4557, (2006), DOI: [10.1021/ja060662+](https://doi.org/10.1021/ja060662+).
- [26] R. Todd *et al.*, *Chem. Sci.*, **4**, 1092-1097, (2013), DOI: [10.1039/C2SC22053A](https://doi.org/10.1039/C2SC22053A).
- [27] D. J. Coady *et al.*, *ACS Macro Lett.*, **1**, 19-22, (2012), DOI: [10.1021/mz2000048](https://doi.org/10.1021/mz2000048).
- [28] F. Nederberg *et al.*, *Biomacromolecules*, **8**, 153-160, (2007), DOI: [10.1021/bm060795n](https://doi.org/10.1021/bm060795n).
- [29] M. Helou *et al.*, *Chem. – Eur. J.*, **16**, 13805-13813, (2010), DOI: [10.1002/chem.201001111](https://doi.org/10.1002/chem.201001111).
- [30] D. A. Culkin *et al.*, *Angew. Chem.*, **119**, 2681-2684, (2007), DOI: [10.1002/ange.200604740](https://doi.org/10.1002/ange.200604740).
- [31] L. Zhang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 12610-12611 (2007), DOI: [10.1021/ja074131c](https://doi.org/10.1021/ja074131c).
- [32] B. G. G. Lohmeijer *et al.*, *Macromolecules*, **39**, 8574-8583, (2006), DOI: [10.1021/ma0619381](https://doi.org/10.1021/ma0619381).

- [33] J. Matsuo *et al.*, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, **36**, 2463-2471, (1998), DOI: [10.1002/\(SICI\)1099-0518\(199810\)36:14<2463::AID-POLA4>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(199810)36:14<2463::AID-POLA4>3.0.CO;2-U).
- [34] Y. Shibasaki *et al.*, *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 489-492, (2000), DOI: [10.1002/\(SICI\)1521-3927\(20000501\)21:8<489::AID-MARC489>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3927(20000501)21:8<489::AID-MARC489>3.0.CO;2-8).
- [35] K. Makiguchi *et al.*, *Macromolecules*, **44**, 1999-2005, (2011), DOI: [10.1021/ma200043x](https://doi.org/10.1021/ma200043x).
- [36] D. Delcroix *et al.*, *Polym. Chem.*, **2**, 2249-2256, (2011), DOI: [10.1039/C1PY00210D](https://doi.org/10.1039/C1PY00210D).
- [37] K. Makiguchi *et al.*, *Macromolecules*, **46**, 1772-1782, (2013), DOI: [10.1021/ma4000495](https://doi.org/10.1021/ma4000495).
- [38] T. Saito *et al.*, *Polym. Chem.*, **6**, 4374-4384, (2015), DOI: [10.1039/C5PY00533G](https://doi.org/10.1039/C5PY00533G).
- [39] S. Matsumura *et al.*, *Macromolecules*, **30**, 3122-3124, (1997), DOI: [10.1021/ma961862g](https://doi.org/10.1021/ma961862g).
- [40] J. Feng *et al.*, *Macromolecules*, **35**, 7175-7177, (2002), DOI: [10.1021/ma0255579](https://doi.org/10.1021/ma0255579).
- [41] I. Nifant'ev et P. Ivchenko, *Polymers*, **11**, 2078, (2019), DOI: [10.3390/polym11122078](https://doi.org/10.3390/polym11122078).
- [42] X. Li. "Thermoreversible associations between multiarm structures based on poly(trimethylene carbonate) oligomers for materials with potential applications in the biomedical field : structure-properties relationships. Polymers." Université de Lyon, 2019. English. (NNT : 2019LYSES008). (tel-02458166).
- [43] X. Li *et al.*, *Macromol. Chem. Phys.*, **221**, 1900367, (2020), DOI: [10.1002/macp.201900367](https://doi.org/10.1002/macp.201900367).
- [44] G. Montaudo *et al.*, *Prog. Polym. Sci.*, **31**, 277-357, (2006), DOI: [10.1016/j.progpolymsci.2005.12.001](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2005.12.001).
- [45] D. C. Schriemer et L. Li, *Anal. Chem.*, **69**, 4169-4175, (1997), DOI: [10.1021/ac9702610](https://doi.org/10.1021/ac9702610).
- [46] D. C. Schriemer et L. Li, *Anal. Chem.*, **69**, 4176-4183, (1997), DOI: [10.1021/ac9707794](https://doi.org/10.1021/ac9707794).
- [47] H. Rashidzadeh et B. Guo, *Anal. Chem.*, **70**, 131-135, (1998), DOI: [10.1021/ac970568z](https://doi.org/10.1021/ac970568z).
- [48] H. C. M. Byrd et C. N. McEwen, *Anal. Chem.*, **72**, 4568-4576, (2000), DOI: [10.1021/ac0002745](https://doi.org/10.1021/ac0002745).
- [49] H. Sato *et al.*, *Anal. Sci.*, **20**, 1289-1294, (2004), DOI: [10.2116/analsci.20.1289](https://doi.org/10.2116/analsci.20.1289).
- [50] K. De Bruycker *et al.*, *Nat. Rev. Chem.*, **4**, 257-268, (2020), DOI: [10.1038/s41570-020-0168-1](https://doi.org/10.1038/s41570-020-0168-1)
- [51] J. Han et F.-M. Tao, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 257-263, (2006), DOI: [10.1021/jp052824e](https://doi.org/10.1021/jp052824e).
- [52] A. Domiński *et al.*, *Polymers*, **11**, 1221, (2019), DOI: [10.3390/polym11071221](https://doi.org/10.3390/polym11071221).
- [53] S. Gazeau-Bureau *et al.*, *Macromolecules*, **41**, 3782-3784, (2008), DOI: [10.1021/ma800626q](https://doi.org/10.1021/ma800626q).
- [54] X. Li *et al.*, *Polym. Chem.*, **7**, 1368-1374, (2016), DOI: [10.1039/C5PY01931A](https://doi.org/10.1039/C5PY01931A).
- [55] H. Sun *et al.*, *Polym. Chem.*, **8**, 5570-5579, (2017), DOI: [10.1039/C7PY01192J](https://doi.org/10.1039/C7PY01192J).
- [56] J. Xu *et al.*, *Polym. Chem.*, **8**, 6398-6406, (2017), DOI: [10.1039/C7PY01451A](https://doi.org/10.1039/C7PY01451A).
- [57] J. Xu *et al.*, *Polym. Chem.*, **7**, 1111-1120, (2016), DOI: [10.1039/C5PY01635E](https://doi.org/10.1039/C5PY01635E).
- [58] B. Sun *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 9504-9513, (2016), DOI: [10.1039/C6CP00757K](https://doi.org/10.1039/C6CP00757K).
- [59] L. Edman, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 7254-7258, (2000), DOI: [10.1021/jp000082d](https://doi.org/10.1021/jp000082d).
- [60] P. Johansson *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 954-961, (2000), DOI: [10.1021/jp991866y](https://doi.org/10.1021/jp991866y).
- [61] I. Rey *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 3249-3258, (1998), DOI: [10.1021/jp980375v](https://doi.org/10.1021/jp980375v).
- [62] K. Kimura *et al.*, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **54**, 2442-2447, (2016), DOI: [10.1002/polb.24235](https://doi.org/10.1002/polb.24235).
- [63] D. F. Shriver *et al.*, *Solid State Ion.*, **5**, 83-88, (1981), DOI: [10.1016/0167-2738\(81\)90199-5](https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90199-5).
- [64] K. Xu, *Chem. Rev.*, **104**, 4303-4418, (2004), DOI: [10.1021/cr030203g](https://doi.org/10.1021/cr030203g).
- [65] A. Mauger *et al.*, *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, **134**, 1-21, (2018), DOI: [10.1016/j.mser.2018.07.001](https://doi.org/10.1016/j.mser.2018.07.001).
- [66] K. Ueno *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 11323-11331, (2012), DOI: [10.1021/jp307378j](https://doi.org/10.1021/jp307378j).
- [67] W. A. Henderson, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 13177-13183, (2006), DOI: [10.1021/jp061516t](https://doi.org/10.1021/jp061516t).
- [68] Y. Aihara *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A119, (2003), DOI: [10.1149/1.1630592](https://doi.org/10.1149/1.1630592).

- [69] W. Zhu *et al.*, *Polym. Degrad. Stab.*, **97**, 1589-1595, (2012), DOI: **10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.029**.
- [70] W. H. Carothers et F. J. V. Natta, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 314-326, (1930), DOI: **10.1021/ja01364a045**.
- [71] Y. Takahashi et R. Kojima, *Macromolecules*, **36**, 5139-5143, (2003), DOI: **10.1021/ma030076q**.
- [72] A. P. Pêgo *et al.*, *Polymer*, **44**, 6495-6504, (2003), DOI: **10.1016/S0032-3861(03)00668-2**.
- [73] W. Gorecki *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter*, **7**, 6823-6832, (1995), DOI: **10.1088/0953-8984/7/34/007**.
- [74] Y. Tominaga, *Polym. J.*, **49**, 291-299, (2017), DOI: **10.1038/pj.2016.115**.
- [75] K. Kimura *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 12385-12391, (2016), DOI: **10.1021/acs.jpcc.6b03277**.
- [76] T. Pott et P. Méléard, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 5469-5475, (2009), DOI: **10.1039/B901582E**.
- [77] D. S. la Cruz *et al.*, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **50**, 338-346, (2012), DOI: **https://doi.org/10.1002/polb.23019**.
- [78] M. H. Allen *et al.*, *Macromolecules*, **46**, 3037-3045, (2013), DOI: **10.1021/ma302537f**.
- [79] H. Liu et S. J. Paddison, *ACS Macro Lett.*, **5**, 537-543, (2016), DOI: **10.1021/acsmacrolett.6b00061**.



Chapitre III :

Synthèses et caractérisations (physico)chimiques, thermiques et structurales de copolymères à architecture macromoléculaire en peigne basés sur un squelette PPFS et des chaînes latérales conductrices ioniques PTMC et PEO

Introduction

Pour pallier aux faibles valeurs de module d'Young des homopolymères PTMCs, qui les rendent inutilisables en tant qu'électrolyte solide polymère après addition de sels de lithium, nous nous sommes tournés vers la conception de copolymères à architecture macromoléculaire en peigne. Ce type d'architecture permet de conserver une mobilité segmentaire importante des chaînes latérales conductrices ioniques et d'apporter un renfort mécanique grâce à un squelette macromoléculaire rigide (Fig. 3. 1). En outre, une incompatibilité chimique entre le squelette et les groupements pendants pourraient potentiellement induire une nanoségrégation de phase.^[1, 2]

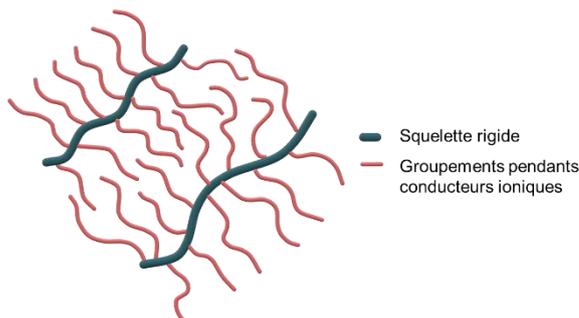


Fig. 3. 1 : Schéma d'un électrolyte copolymère à architecture en peigne

Notre choix du squelette macromoléculaire s'est porté sur le poly(2,3,4,5,6-pentafluorostyrène) (PPFS). Ce polymère possède des propriétés mécaniques et thermiques similaires au polystyrène (PS) ($T_g \approx 100^\circ\text{C}$).^[3] Sa nature semiperfluorée est favorable au développement d'une nanoségrégation de phases avec des chaînes pendantes polaires. Le PPFS possède de plus un avantage remarquable en comparaison du PS : sa facilité de post-fonctionnalisation. En effet, le fluor en position *para* du cycle aromatique est labile. Cette faculté peut être exploitée pour effectuer des postmodifications du squelette par une réaction de Substitution Nucléophile aromatique ($\text{S}_\text{N}_\text{a}$).^[4, 5] Elle ouvre la voie à une route "grafting onto" pour accéder aux architectures macromoléculaires en peigne.

Notre approche vise donc à développer des copolymères à architecture en peigne, tirant partie des propriétés mécaniques d'un squelette PPFS et des propriétés de transport ionique d'une chaîne latérale PTMC (PPFS-*g*-PTMC). Pour évaluer l'intérêt de ce type d'architecture en peigne comme électrolytes polymères, nous synthétiserons également des analogues PPFS-*g*-PEO à chaînes latérales PEO permettant une comparaison de ces matériaux par rapport à la matrice 'référence' en matière d'électrolyte (PEO/sels de lithium). Les structures visées dans notre étude sont présentées en Fig. 3. 2.

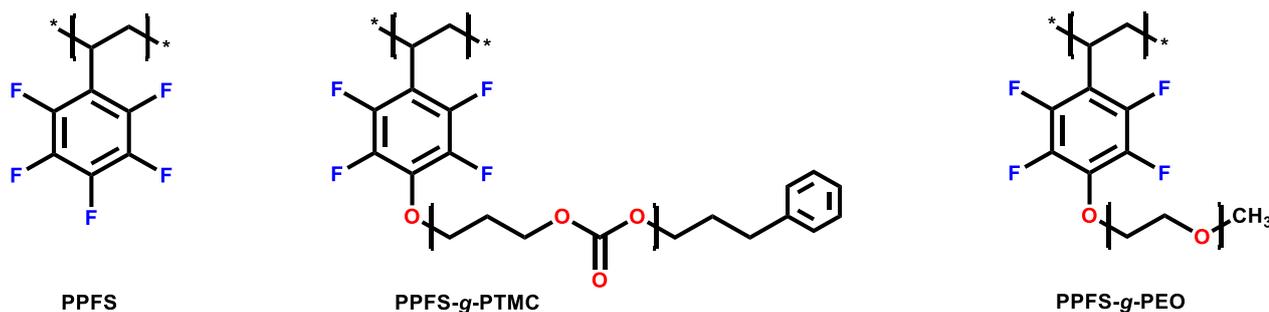


Fig. 3. 2 : Structures chimiques du PPFS et des copolymères à architecture macromoléculaire en peigne visées

La première partie de ce troisième chapitre détaille le développement de la synthèse du squelette PPFS par catalyse Ziegler-Natta ainsi que les propriétés thermiques et structurales de cet homopolymère. Ensuite, dans une deuxième partie, le greffage de chaînes PEO et PTMC sur le squelette PPFS menant à des copolymères en peigne (PPFS-*g*-PTMC et PPFS-*g*-PEO) est décrit. Pour chacun de ces matériaux, les caractérisations (physico)chimiques, thermiques et structurales sont présentées.

1. Synthèse du squelette Poly(2,3,4,5,6-pentafluorostyrène)

1.1. Polymérisation du PFS : état de l'art

Depuis la première synthèse de ce monomère en 1959,^[6, 7] plusieurs techniques de polymérisation ont été appliquées à ce monomère. Il est cependant remarquable de constater qu'il existe peu d'exemples dans la littérature traitant de l'homopolymérisation du PFS. La majorité des articles disponibles dans la littérature décrit de la copolymérisation du PFS avec un autre monomère ou d'un dérivé du PFS substitué en position *para*.^[8]

Parmi les techniques utilisées, la polymérisation par radicaux libres utilisant l'AIBN comme amorceur donne généralement des résultats modestes en termes de conversion (< 35%) malgré des masses molaires importantes (supérieures à 50 kg.mol⁻¹).^[9, 10] Atanasov *et al.* ont réussi à atteindre d'excellents rendements (jusqu'à 96%) en utilisant la polymérisation en émulsion.^[11] Ces techniques de polymérisation par radicaux libres ne permettent cependant pas d'avoir de contrôle sur les masses molaires. Les dispersités atteintes dépassent $D_w = 1,8$ (avec l'AIBN)^[10] et sont même supérieures à $D_w = 2,3$ pour la polymérisation en émulsion.^[11]

Les techniques de polymérisations radicalaires contrôlées telles que l'ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) et la NMP (Nitroxyl Mediated Polymerization) sont très efficaces pour la polymérisation du PFS. Elles permettent d'atteindre des taux de conversion très élevés (96%).^[3] Les masses molaires des homopolymères ainsi obtenus restent cependant faibles, ne dépassant pas 21 kg.mol⁻¹ ($D_w < 1,24$ pour l'ATRP)^[3] et 14 kg.mol⁻¹ ($D_w \approx 1,2$ pour la NMP).^[12]

Peu d'exemples de techniques de polymérisations du PFS dans la littérature permettent d'obtenir à la fois des rendements élevés et des hautes masses molaires. Nous nous sommes donc intéressés à une autre technique connue utilisant des catalyseurs métalliques et autorisant la polymérisation de monomère peu réactif : la catalyse Ziegler-Natta.

1.2. Polymérisation du PFS par catalyse Ziegler-Natta

1.2.1. *Catalyse Ziegler-Natta : état de l'art*

La catalyse Ziegler-Natta a été développée à l'origine pour des monomères très peu réactifs comme les oléfines (l'éthylène, propylène, etc...).^[13, 14] Cette technique utilisant des catalyseurs métalliques, développée dans les années 1950 est aujourd'hui l'une des plus utilisées en terme de volume de production, notamment pour la synthèse de Poly(éthylène) (PE), Poly(propylène) (PP) et PS. Ces trois polymères représentent à eux seuls plus de 50% de la production mondiale de polymères avec

près de 178 millions de tonnes produits en 2015.^[15, 16] Une force de ce procédé est sa versatilité et son développement industriel (depuis 70 ans), permettant la polymérisation de nouveaux monomères et assurant, en cas d'intérêt, une mise à l'échelle industrielle.

Le système catalytique utilisé met en jeu un catalyseur métallique, généralement un halogénure de titane, servant de site actif pour la croissance des chaînes polymères, et un cocatalyseur organométallique permettant d'activer le catalyseur par alkylation. Le cocatalyseur n'intervient donc pas dans le mécanisme de croissance de la chaîne polymère. Il peut cependant intervenir dans la réaction de terminaison via un mécanisme secondaire de transfert de la chaîne au cocatalyseur mettant fin à la croissance de la chaîne.

Malgré la maturité de cette catalyse de polymérisation, le mécanisme mis en jeu fait toujours l'objet de débats.^[17] Il est généralement admis un mécanisme par coordination de la double liaison de l'oléfine sur le centre métallique, suivi d'une insertion de la double liaison dans la liaison carbone/métal selon le mécanisme de Cossee (Fig. 3. 3).^[18-21] Enfin, deux mécanismes principaux peuvent être à l'origine de la terminaison : **i)** l'élimination de l'hydrogène présent en position β pour donner un alcène et **ii)** le transfert de la chaîne en croissance au cocatalyseur (AlEt₃).^[21-23] D'autres mécanismes légèrement différents ont été proposés comme alternative, proposant la présence du cocatalyseur dans la structure du site catalytique sans pour autant intervenir directement dans le mécanisme de la réaction.^[24]

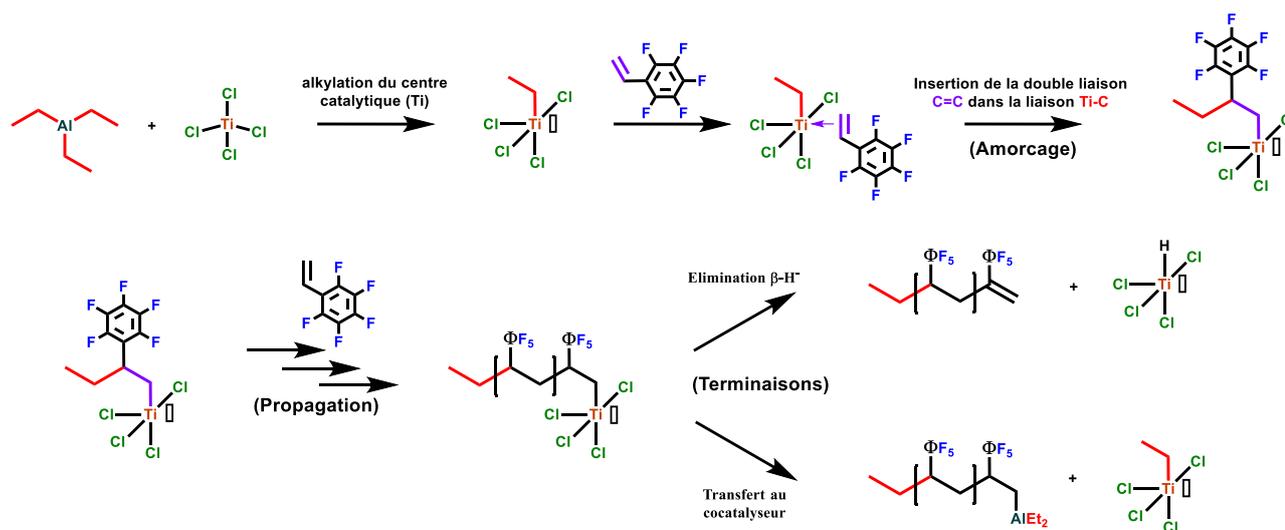


Fig. 3. 3 : Mécanisme de Cossee appliqué à la polymérisation du PFS

Depuis la première preuve de concept de polymérisation utilisant ces catalyseurs par K. Ziegler en 1953,^[13] plusieurs générations de catalyseurs se sont succédées permettant une amélioration de l'efficacité et de la spécificité des systèmes catalytiques.^[25] Les premiers catalyseurs hétérogènes ont été améliorés par l'ajout de bases de Lewis permettant une meilleure activation du centre catalytique ainsi qu'une meilleure régiospécificité. Plus tard, des catalyseurs supportés sur particules de chlorure de magnésium (MgCl₂) ont été développés permettant à la fois une réduction des coûts de production,^[26, 27] une moins grande sensibilité de ces catalyseurs aux conditions (impuretés, etc...) et un meilleur contrôle de la morphologie du système catalytique, augmentant ainsi son efficacité. La dernière génération consiste en des catalyseurs homogènes de type métallocène avec un cocatalyseur MAO (Méthylaluminoxane). Les ligands du métallocène pouvant facilement être

modifiés, il est possible avec cette génération de catalyseur d'être stéréospécifique et régiospécifique.^[16, 21]

Pour nos besoins, la spécificité de la catalyse n'a à priori que peu d'intérêt dans un premier temps. Nous nous sommes donc tournés vers des catalyseurs de première génération pour démarrer notre étude. Le mélange catalytique est composé de $TiCl_4$ apportant le centre actif du catalyseur de polymérisation et le $AlEt_3$ comme cocatalyseur permettant d'activer le centre actif (Ti)

1.2.2. Protocole de polymérisation du PFS par catalyse Ziegler-Natta

Pour notre protocole de polymérisation, nous nous sommes inspirés du protocole développé par Hiorns *et al.* sur la polymérisation du PS.^[28] Ce protocole se décompose en trois étapes : **i)** la préparation du système catalytique composé des deux cocatalyseurs, **ii)** la polymérisation et **iii)** la purification du matériau obtenu.

Les deux cocatalyseurs, $TiCl_4$ et $AlEt_3$, sont introduits en solution dans le toluène. La solution catalytique est préparée en ajoutant goutte-à-goutte la solution d' $AlEt_3$ à la solution de $TiCl_4$ à 0°C. Cette solution est ensuite laissée sous agitation pendant 30 minutes à température ambiante. Le rapport Al/Ti classiquement utilisé est de 1,1/1. Dans la littérature, le rapport Al/Ti est généralement compris entre 1/1 et 3/1 pour avoir une activité catalytique optimale. Un rapport de 1,1/1 est choisi pour limiter la réaction de terminaison par transfert au cocatalyseur qui met fin à la croissance de la chaîne polymère lorsqu'elle intervient.^[19]

Tableau 3. 1 : Milieux, conditions réactionnelles et caractéristiques macromoléculaires des PPFS obtenus par catalyse Ziegler-Natta

n° Synthèse	Solvant	Température (°C)	[PFS] [Ti]	η (%)	M_n (kg.mol ⁻¹)	M_w (kg.mol ⁻¹)	D_w
S1	En masse	70	20	68	125,5	333,8	2,66
S2		70 (24h) puis 120 (24h)	20	80	90,6	147,9	1,62
S3		120	20	92	56,8	152,6	2,68
S4		120	20	89	32,8	61,6	1,88
S5		120	100	90	170,3	882,0	5,18
S6		120	100	87	63,2	110,2	1,74
S7	Fluorobenzène	85	20	66	57,4	100,1	1,75
S8		85	100	72	56,4	93,5	1,66
S9	THF	66	20	25	28,6	36,1	1,26
S10		66	100	60	62,3	81,5	1,29

Le catalyseur est ajouté en une fois au monomère distillé (en solution, ou non) à 0°C. Le milieu réactionnel est ensuite monté en température (cf. Tableau 3. 1) et laissé à réagir pendant 48h. En fin de réaction, le catalyseur encore actif est neutralisé par ajout d'éthanol au milieu réactionnel. Le produit est dissous (dans le fluorobenzène ou le THF), filtré pour extraire le catalyseur insoluble, puis la solution est précipitée dans le méthanol. Le polymère, obtenu sous la forme d'une fine suspension blanche est filtré et séché sous vide primaire dynamique ($P \approx 10^{-1}$ mbar) à 80°C. La

structure du matériau obtenu est confirmée par spectroscopies IRTF (Fig. 3. 4) et RMN ^1H , ^{13}C , ^{19}F (Fig. 3. 6).

La première synthèse (Tableau 3. 1 : S1) a été réalisée à 70°C. Après 24h de réaction, l'agitation s'est arrêtée en raison d'une viscosité trop importante du milieu réactionnel. Les synthèses suivantes ont donc été effectuées au-delà de la T_g du PPFS ($T_g \approx 100^\circ\text{C}$) pour éviter l'arrêt de l'agitation pendant le temps de réaction. L'arrêt de l'agitation et le temps de réaction plus court peuvent expliquer la différence de rendement observée entre les synthèses S1 et S2 et les synthèses S3-S6. Les masses molaires sont obtenues par analyses SEC en triple détection et présentées en Fig. 3. 5., la variation d'indice de réfraction en fonction de la concentration ayant été préalablement mesurée : $\frac{dn}{dc} = 0,035 \text{ ml.g}^{-1}$ (détail de la mesure du $\frac{dn}{dc}$ en Annexe 6)

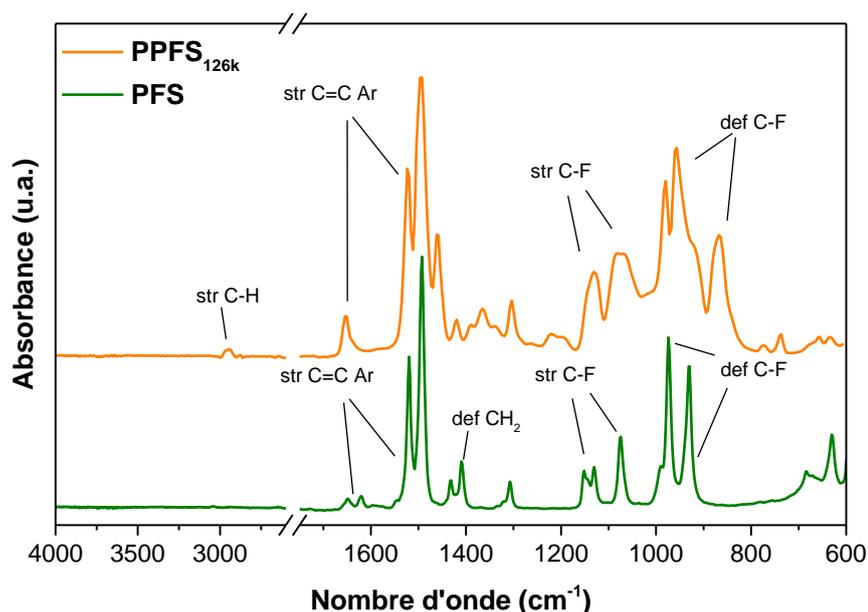


Fig. 3. 4 : Spectre IRTF du PPFS

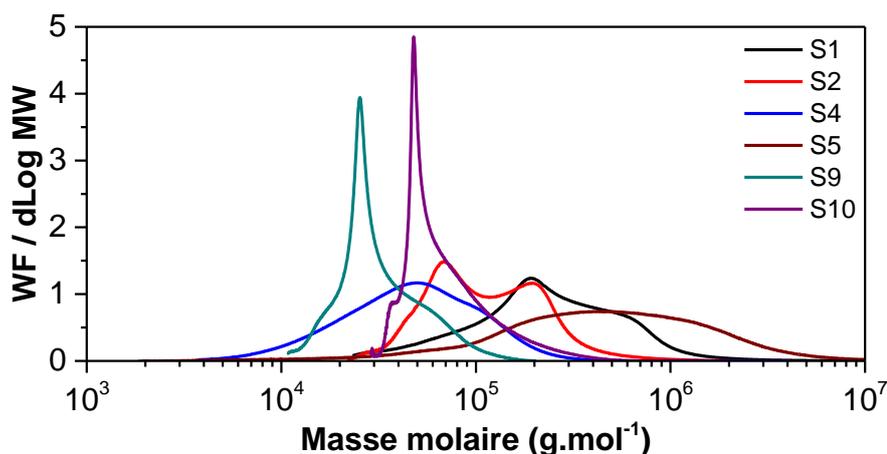


Fig. 3. 5 : Masses molaires des PPFS obtenus par catalyse Ziegler-Natta

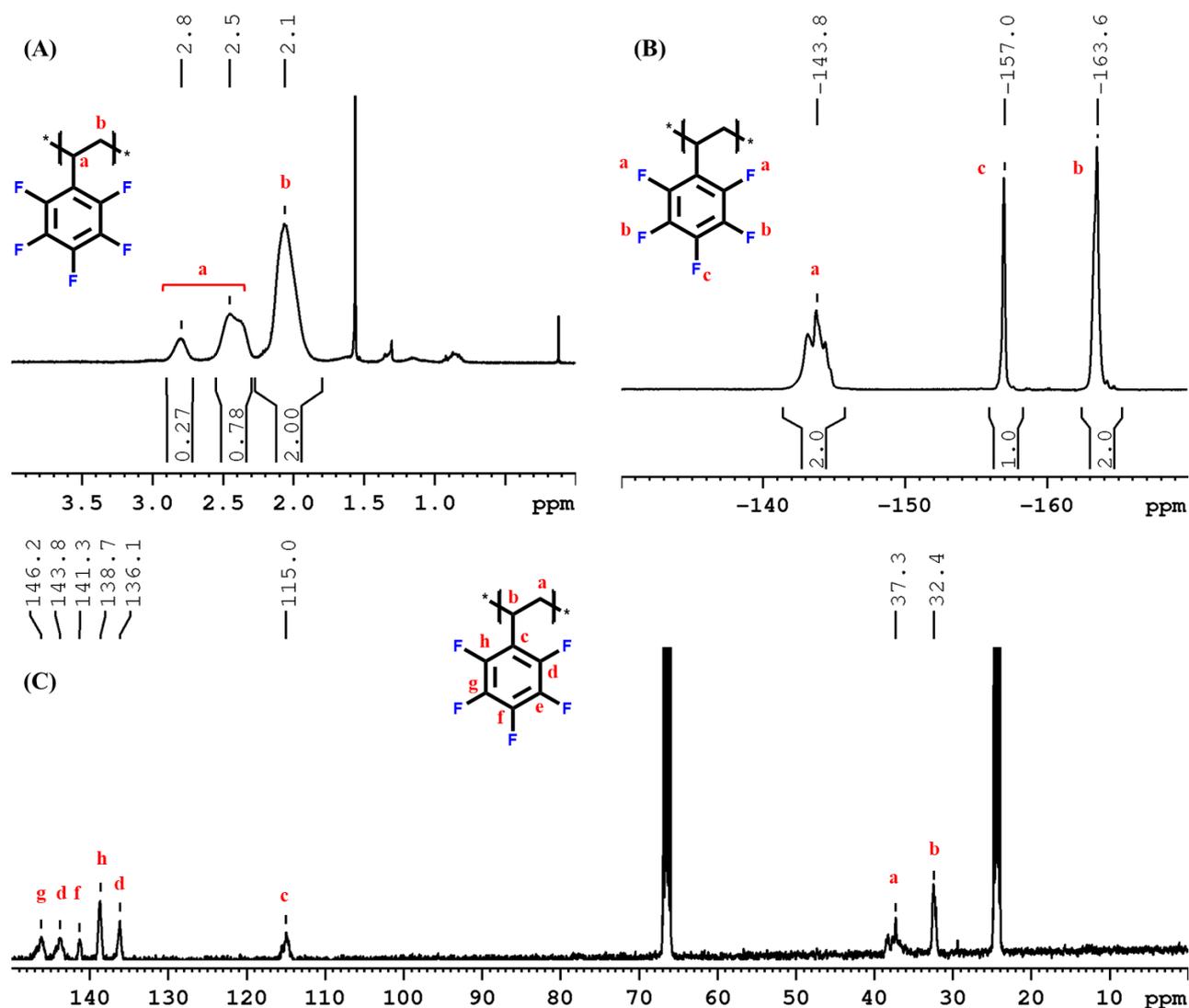


Fig. 3. 6 : Spectres RMN (A)¹H ; (B)¹⁹F (solvant : CDCl₃) ; (C)¹³C (solvant : THF-d₅) du PPFS (S1)

De telles dispersités dans les résultats (Tableau 3. 1) peuvent s'expliquer par la très grande sensibilité aux impuretés et aux conditions de synthèse de ces systèmes catalytiques. De nombreux paramètres expérimentaux peuvent influencer sur la qualité du système catalytique, notamment les impuretés présentes même en très faibles quantités.^[29] D'autres paramètres comme la vitesse d'ajout, la température, le temps de vieillissement du catalyseur peuvent aussi influencer la qualité de celui-ci. Seules les synthèses S6, S8 et S10 ont été réalisées avec le même lot de système catalytique. Les polymères obtenus montrent des masses molaires similaires ($M_n \approx 60 \text{ kg.mol}^{-1}$), mettant en évidence l'importance de la qualité du catalyseur sur la reproductibilité des résultats. Les rendements obtenus sont cependant différents, ceci pouvant être attribué à la probabilité de rencontre, entre la chaîne polymère en croissance et un monomère dans les milieux, plus faible dans les cas de polymérisations en solvant (THF et fluorobenzène) en raison de la concentration des espèces. La différence de solubilité dans le solvant utilisé et les paramètres d'interactions solvant/polymère peuvent aussi expliquer les différences de rendements. En effet, la polymérisation en masse donne des rendements supérieurs (87%) suivi de la synthèse dans le fluorobenzène (72%) et dans le THF (60%).^[3] Sur ces mêmes exemples, la dispersité des polymères est également plus faible pour le THF que pour le fluorobenzène ou encore pour la synthèse en masse. Ici aussi, ce phénomène peut être relié à la faible solubilité du polymère menant à sa précipitation lors de la

réaction et donc de contrôler en partie la longueur des chaînes en croissance. Remarquablement, les dispersités obtenues avec l'utilisation de THF s'approchent des dispersités atteignables en polymérisations radicalaires contrôlées (ATRP, NMP).^[3, 12]

La Fig. 3. 5 (et l'annexe 6) présentent, pour la plupart des échantillons, des distributions bimodales de masses molaires. Cela laisse à penser que plusieurs mécanismes de terminaisons entre en jeu dans notre réaction.

Notre objectif de développer une voie de synthèse du PPFS robuste, permettant d'obtenir à la fois des rendements importants et des masses molaires élevées, est donc rempli. Les masses molaires atteintes peuvent dépasser $M_n > 100 \text{ kg.mol}^{-1}$ et les rendements de l'ordre de 90% pour la polymérisation en masse. Ce rendement est probablement limité par la viscosité du milieu en fin de réaction. Pour aller plus loin dans cette étude, le développement de cette synthèse avec des catalyseurs Ziegler-Natta de nouvelles générations pourrait permettre de simplifier le protocole de polymérisation, tout en étant moins sensibles aux conditions extérieures et aux impuretés. Ces nouveaux catalyseurs pourraient également autoriser un contrôle accru des masses molaires ou encore de contrôler la tacticité du PPFS.

1.3. Analyse thermogravimétrique du PPFS

La stabilité thermique du PPFS a été évaluée par ATG sous atmosphère inerte (argon). La Fig. 3. 7 présente les résultats obtenus. La température de dégradation à 5% de perte de masse mesurée est de $T_{5\%} = 411^\circ\text{C}$ (Fig. 3. 7 (A)) avec une cinétique maximale de dégradation observée à $T = 442^\circ\text{C}$ (Fig. 3. 7 (B)) sans changement significatif en augmentant la masse molaire. Ces valeurs sont cohérentes avec les analyses déjà décrites dans la littérature.^[3]

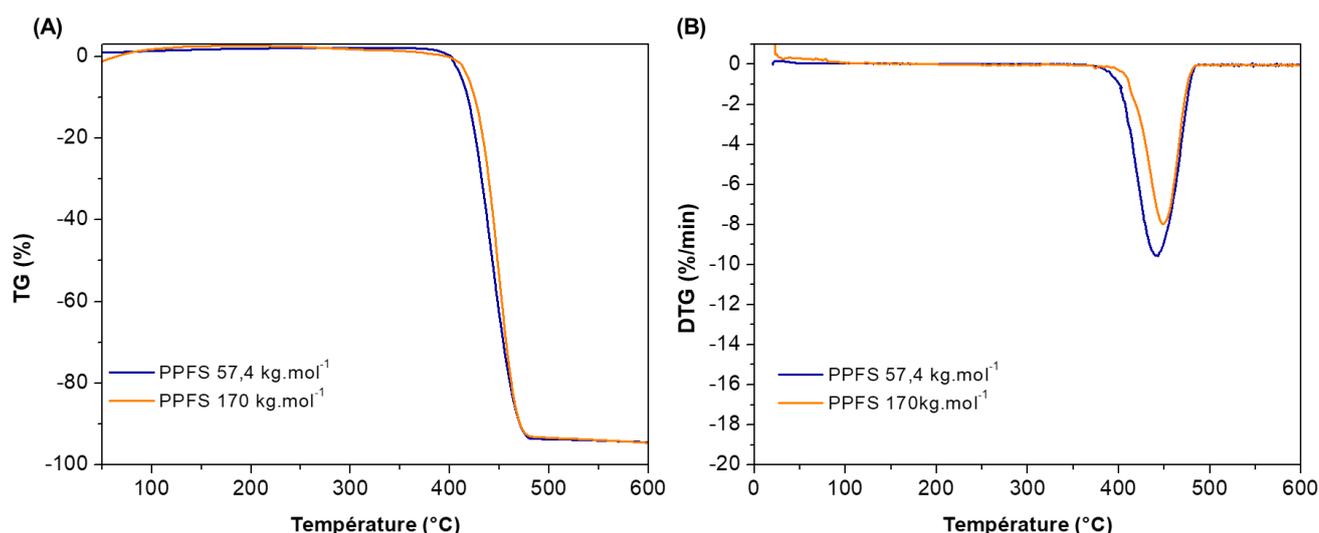


Fig. 3. 7 : Thermogrammes (ATG) des homopolymères PPFS (A) et leurs signaux dérivés (DTG) (B)

1.4. Calorimétrie différentielle à balayage

Les analyses DSC des PPFS réalisées avec une vitesse de balayage de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ entre 25°C et 270°C sont présentées en Fig. 3. 8. La mesure de T_g est déterminée lors de la seconde montée en température. Sur la gamme de température des analyses DSC, aucun endotherme n'est visible, les PPFS synthétisés sont donc totalement amorphes (Fig. 3. 8). Les T_g mesurées sont comprises entre $98^{\pm 5^{\circ}}\text{C} < T_g < 107^{\pm 5^{\circ}}\text{C}$. Ici encore, les valeurs mesurées sont cohérentes avec la littérature ($76^{\circ}\text{C} < T_g < 101^{\circ}\text{C}$ pour $4,0\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1} < M_n < 52,0\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$).^[3]

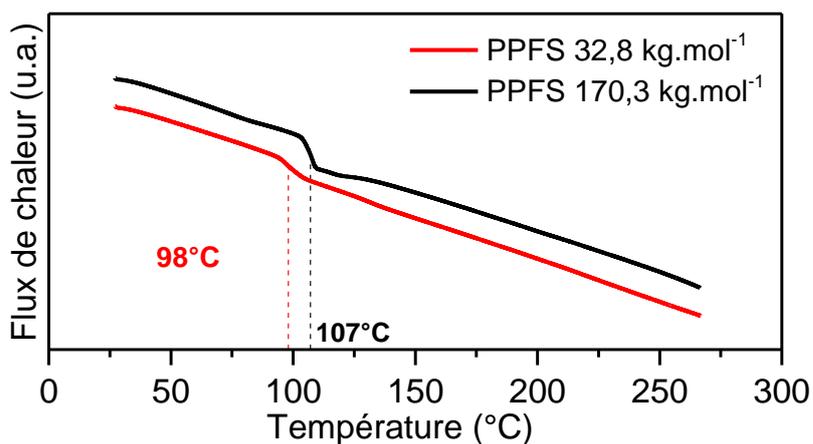


Fig. 3. 8 : Thermogrammes de PPFS de M_n différentes

1.5. Diffusion des rayons X aux petits et grands angles

Les analyses SAXS/WAXS (en configuration transmission) du PPFS sont présentées en Fig. 3. 9. Ces analyses apportent une preuve supplémentaire de la nature totalement amorphe du PPFS. En effet, aucun pic de diffraction à haute valeur de vecteur d'onde n'est mis en évidence sur nos analyses. En revanche, deux pics diffus peuvent être distingués à $q_1 = 0,81\text{ \AA}^{-1}$ ($d_1 = 7,8\text{ \AA}$) et $q_2 = 1,56\text{ \AA}^{-1}$ ($d_2 = 2\pi/q = 4,0\text{ \AA}$).

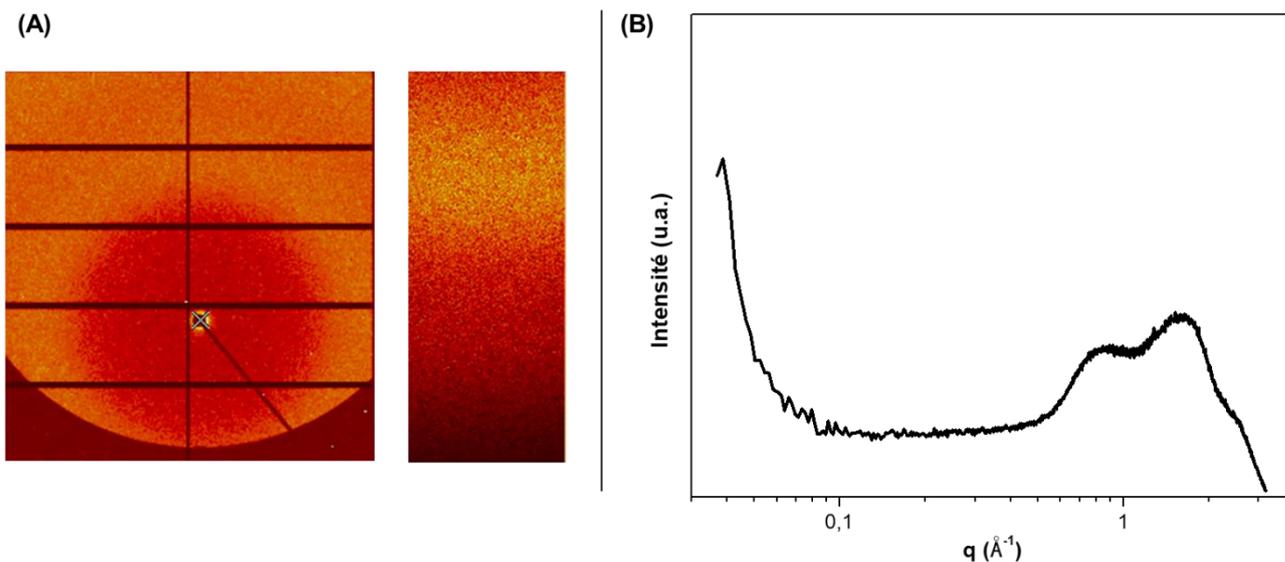


Fig. 3. 9 : (A) Clichés 2D SAXS/WAXS et (B) profils 1D SAXS/WAXS du PPFS ($M_n = 32,8\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Ce diffractogramme est très proche de ceux obtenus sur des polystyrènes amorphes (syndiotactique et atactique).^[30–34] Dans le cas du PS un pic à $q = 1,4-1,5 \text{ \AA}^{-1}$ ($d \approx 4,5-4,2 \text{ \AA}$), reporté sous le nom de halo amorphe, correspond à des corrélations phényle-phényle interchaînes selon Ayyagari *et al.*,^[33] et une combinaison de corrélations inter et intrachaîne (majoritairement intrachaîne) selon Jiao *et al.*^[35] Un second pic diffus est observé à $q \approx 0,75 \text{ \AA}^{-1}$ ($d \approx 8 \text{ \AA}$), souvent appelé pic de polymérisation. Il est associé aux corrélations intermoléculaires entre les squelettes.

On peut donc supposer que la structure du PPFS est semblable à celle du PS. Par analogie, le pic à $q_1 = 0,81 \text{ \AA}^{-1}$ ($d_1 = 7,8 \text{ \AA}$) peut être attribué aux corrélations entre squelettes et le pic à $q_2 = 1,56 \text{ \AA}^{-1}$ ($d_2 = 4,0 \text{ \AA}$) à des corrélations pentafluorophényle-pentafluorophényle (Fig. 3. 10).

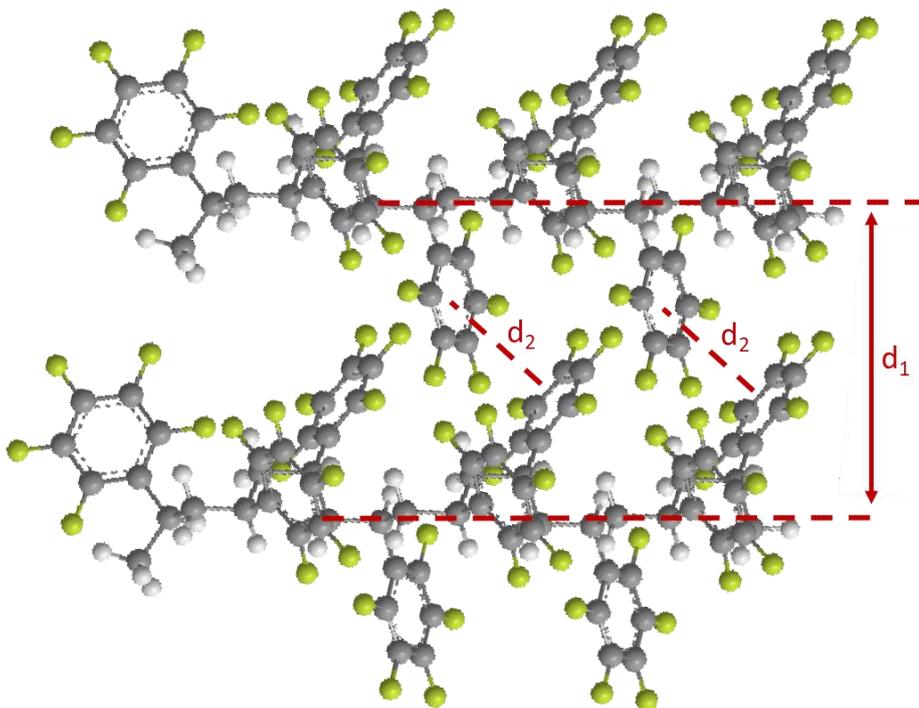


Fig. 3. 10 : Représentation schématique de la structure amorphe du PPFS montrant les corrélations interchaînes (d_1) et pentafluorophényle-pentafluorophényle (d_2)

La présence d'atomes de Fluor sur le cycle aromatique ne semble donc pas changer de manière significative la structure du PPFS en comparaison du PS. Un léger décalage vers des distances plus courtes, pour les corrélations phényle-phényle vs pentafluorophényle-pentafluorophényle, est observé dans le cas du PPFS ($d_1 = 7,8 \text{ \AA}$ vs $d = 9,4-10,0 \text{ \AA}$ pour le PS).^[33, 35] Cette diminution de la distance de corrélation pourrait être attribuée à la présence d'atomes de Fluor qui modifient substantiellement les interactions entre noyaux aromatiques.^[36, 37]

La polymérisation du PFS par catalyse Ziegler-Natta nous a permis d'accéder à des rendements de synthèse importants (jusqu'à 92%) associés à des masses molaires élevées, pouvant atteindre $M_n = 170 \text{ kg.mol}^{-1}$. Ces deux paramètres sont rarement atteints avec les techniques de polymérisations radicalaires contrôlées ou libres. Les caractérisations thermiques de ces matériaux mettent en évidence une stabilité thermique jusqu'à $T_{5\%} = 411^\circ\text{C}$ et une température de transition vitreuse de l'ordre de $T_g \approx 100^\circ\text{C}$. Les mesures SAXS/WAXS montrent une structure du PPFS totalement amorphe (confirmée par l'absence d'endotherme en DSC), proche de celle du polystyrène.

2. Synthèse de copolymères à architecture macromoléculaire en peigne par substitution nucléophile aromatique du PPFS

2.1. Substitution nucléophile aromatique : état de l'art

Une fois le PPFS synthétisé, une réaction de Substitution Nucléophile aromatique (S_N_a) du Fluor en position *para* du cycle aromatique peut être utilisée pour la synthèse de copolymères à architecture macromoléculaires en peigne. Cette réaction a été étudiée depuis les années 1950, dans le cadre de la post-modification de polymères fluorés ainsi que pour des molécules aromatiques fluorées. La S_N_a possède de nombreux avantages, notamment d'être régiosélective avec des taux de conversion très élevés en utilisant des conditions douces.^[4, 5] La spécificité de cette réaction permet de n'avoir que très peu de sous-produits et facilite donc le traitement du milieu réactionnel. Malgré la spécificité de S_N_a du Fluor en *para* décrite dans la majorité de la littérature, certaines études ont pu mettre en évidence la substitution des autres atomes de Fluor.^[38, 39]

Ces réactions sont très versatiles, pouvant mettre en jeu des bases de nature différente ainsi que de nombreux solvants (généralement aprotiques, polaires). Le groupement nucléophile peut être choisi parmi les thiols,^[5, 40, 41] les amines^[42, 43] ou les alcools^[44] (aromatiques ou aliphatiques). Il est à noter que la réactivité est généralement plus importante pour les thiols et moindre pour les alcools dont le caractère nucléophile est moins prononcé. Dans le cas des alcools, les conditions utilisées sont plus sévères (bases fortes à très fortes), tout d'abord pour déprotoner l'alcool, mais aussi en raison de la cinétique de la réaction qui devient plus lente pour atteindre des taux de greffage importants. La fonctionnalisation par d'autres fonctions telles que des phosphates,^[45] sulfonates^[11] et azoture^[46] a aussi été décrite mais de manière plus marginale. La grande majorité des travaux décrit le greffage de petites molécules sur des groupements pentafluorophényle. Selon Agar *et al.*,^[4] la question du greffage de polymères sur polymère reste ouverte en raison de la faible quantité d'exemples traitant de ce cas. Seuls quelques exemples de greffage de PEOs de faible masse molaire terminés par une fonction amine ont été décrits.^[42, 43]

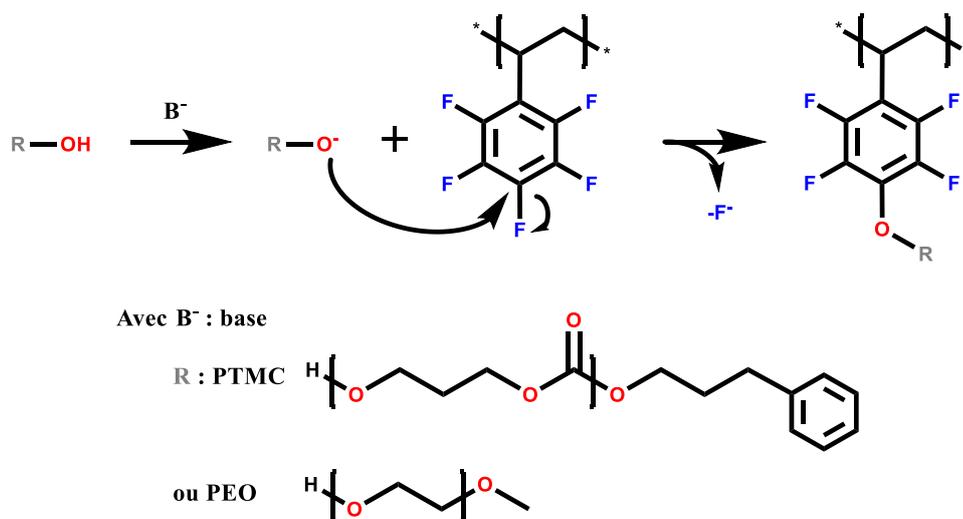


Fig. 3. 11 : Mécanisme de S_N_a du Fluor par un alcool

Le mécanisme de cette réaction de SN_a met en jeu un groupement nucléophile déprotoné par une base venant attaquer la position *para* du cycle aromatique en libérant un ion fluorure (Fig. 3. 11).

Pour nos applications, les thiols et les amines revêtent peu d'intérêt en raison de la présence de liaisons C-S-C et de protons labiles (pour les amines) entraînant une réduction de la stabilité électrochimique des matériaux. Les amines primaires peuvent aussi engendrer une réticulation chimique en substituant deux atomes de fluor.^[42] Nous utiliserons donc, pour la post-modification du PPFS, des polymères hémitéléchéliques ayant une seule extrémité fonctionnalisée par un alcool tels que les PTMCs synthétisés dans le chapitre II. Le mPEO (PEO hémitéléchélique terminé par une fonction OH réactive à l'une de ses extrémités et un groupement méthoxy à l'autre) est également un choix nécessaire pour la comparaison avec la matrice hôte électrolyte polymère de sels de lithium de référence (les analyses des synthons mPEO sont présentés en annexe 6).

De nombreuses modifications du monomère PFS ont déjà été décrites dans la littérature.^[47] En revanche, étant donné la grande réactivité des catalyseurs Ziegler-Natta utilisés pour la polymérisation du PFS, la pré-fonctionnalisation du monomère n'a pas été envisagée pour éviter la dégradation des chaînes latérales.

2.2. Synthèse des copolymères à architecture macromoléculaire en peigne PPFS-*g*-PEO

Pour nos applications en tant qu'électrolytes polymères, la mobilité segmentaire doit être élevée pour favoriser le transport ionique au sein de la matrice hôte polymère. C'est pourquoi nous avons développé le greffage de PEOs et de PTMCs de masses molaires inférieures à $M_n \leq 0,75 \text{ kg.mol}^{-1}$ ($DP_n \leq 17$) et $M_n \leq 5,4 \text{ kg.mol}^{-1}$ ($DP_n \leq 52$) sur le squelette PPFS. Le greffage nous permettra d'avoir une densité de chaînes conductrices importantes ayant une dynamique élevée, du fait de leurs faibles valeurs de DP_n , tout en gardant des propriétés mécaniques intéressantes apportées par le squelette macromoléculaire PPFS.

Dans un protocole classique de post-greffage, le PEO est préalablement dissous dans du THF avant l'ajout de la base forte, suivi de l'addition d'une solution de PPFS dans le THF. Le rapport molaire [PPFS]/[PEO]/[base] utilisé est de [1]/[1,1]/[1,1] pour obtenir un taux de greffage le plus élevé possible. Le milieu réactionnel est porté à reflux. En fin de réaction, le milieu réactionnel est précipité dans l'eau. La solution est ensuite centrifugée pour séparer l'eau de notre produit. Le surnageant est ensuite évacué. Cette opération est répétée trois fois. Après séchage, le copolymère en peigne est obtenu sous la forme d'un polymère visqueux ou d'un solide caoutchouteux de couleur violette Fig. 3. 12 ((A) et (B)).

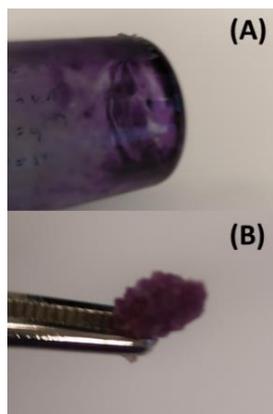


Fig. 3. 12 : Aspects des copolymères en peigne

(A) PPFS_{126k}-g-PEO_{0,35k}
(B) PPFS_{170k}-g-PEO_{0,75k}

Tableau 3. 2 : Bilan des copolymères en peigne PPFS-g-PEO obtenus par SNa du PPFS

M _n PPFS (kg.mol ⁻¹)	M _n PEO (kg.mol ⁻¹)	DS ^a (%)
125,5	0,35	90
	0,75	-
32,8	0,35	100
	0,75	-
170,3	0,35	100
	0,55	-
	0,75	-

^a Déterminé par RMN

La structure chimique des copolymères en peigne a été confirmée par spectroscopies IRTF (Fig. 3. 13) et RMN ¹H (Fig. 3. 14) et ¹⁹F (Fig. 3. 15). La RMN du Fluor nous permet d'accéder à une première estimation du taux de greffage (DS : degré de substitution, résumés en Tableau 3. 2). Le pic du Fluor en *meta* des motifs greffés se déblindé pour atteindre la même position que la position du Fluor en *para* des motifs non greffés (de -163,5 ppm à -158,0 ppm). L'estimation du taux de greffage est donc effectuée avec l'intégrale du pic à -163,5 ppm. Après 24h de réaction l'architecture macromoléculaire en peigne PPFS_{126k}-g-PEO_{0,35k} présente un taux de greffage d'environ 90%. Lorsque le temps de réaction atteint 48h, plus aucun pic du Fluor en position *para* n'est détecté en RMN ¹⁹F (Fig. 3. 15 (B)) nous laissant penser que la substitution est quasi-complète. Le Tableau 3. 2 résume les copolymères synthétisés par cette méthode. Malheureusement, aucun solvant usuel n'a pu solubiliser certains des matériaux synthétisés, les calculs de taux de greffage n'ont donc pas pu être réalisés. En revanche, on peut penser que dans des conditions de réaction similaire (temps, température, concentration, ...) les taux de greffage sont sensiblement identiques et proches de 100%. La qualité des précurseurs PEO commerciaux pourrait en être la cause, il est en effet possible qu'une faible fraction de polymères possède une fonction alcool à chaque extrémité (PEO homotéléchélique) formant en fin de réaction un matériau réticulé chimiquement.

En raison des difficultés de calcul des taux de greffage et pour avoir un point de comparaison, les concentrations en sel de lithium (LiTFSI), dans les électrolytes basés sur les architectures en peigne, seront définis en pourcentage massique (wt%).

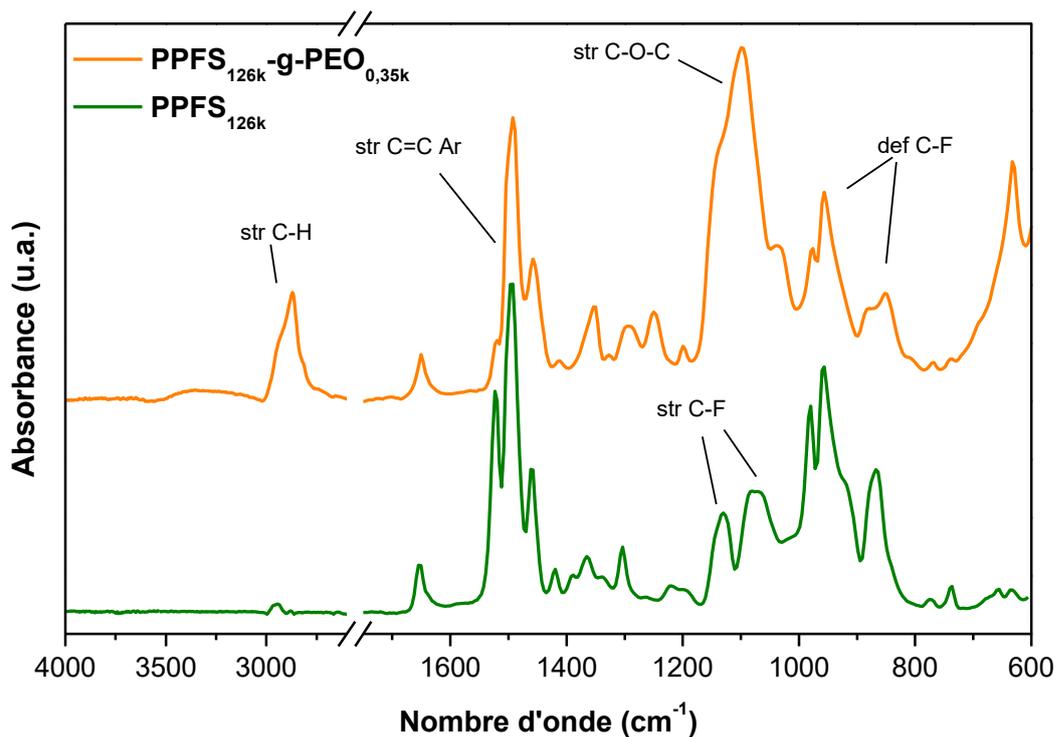


Fig. 3. 13 : Spectres IRTF du copolymère $PPFS_{126k}\text{-g-PEO}_{0,35k}$ et de l'homopolymère $PPFS_{126k}$

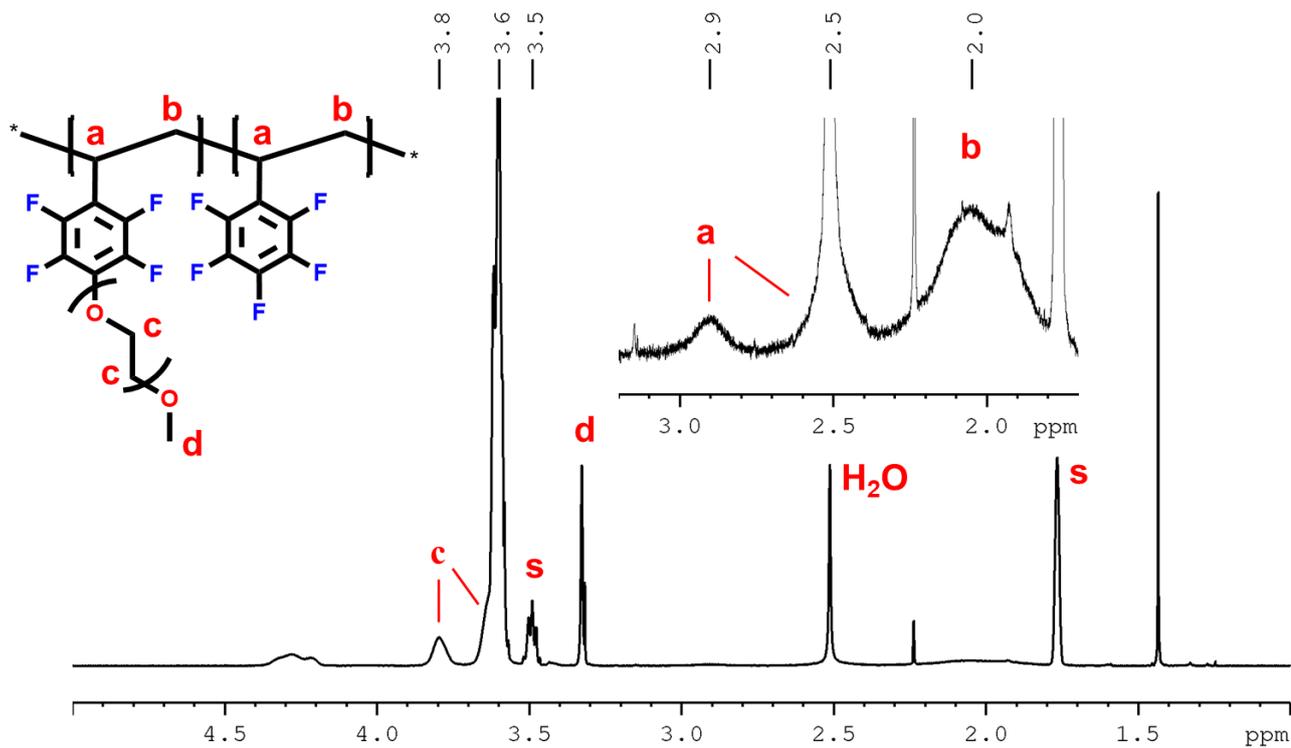


Fig. 3. 14 : Spectre RMN 1H du copolymère $PPFS_{126k}\text{-g-PEO}_{0,35k}$

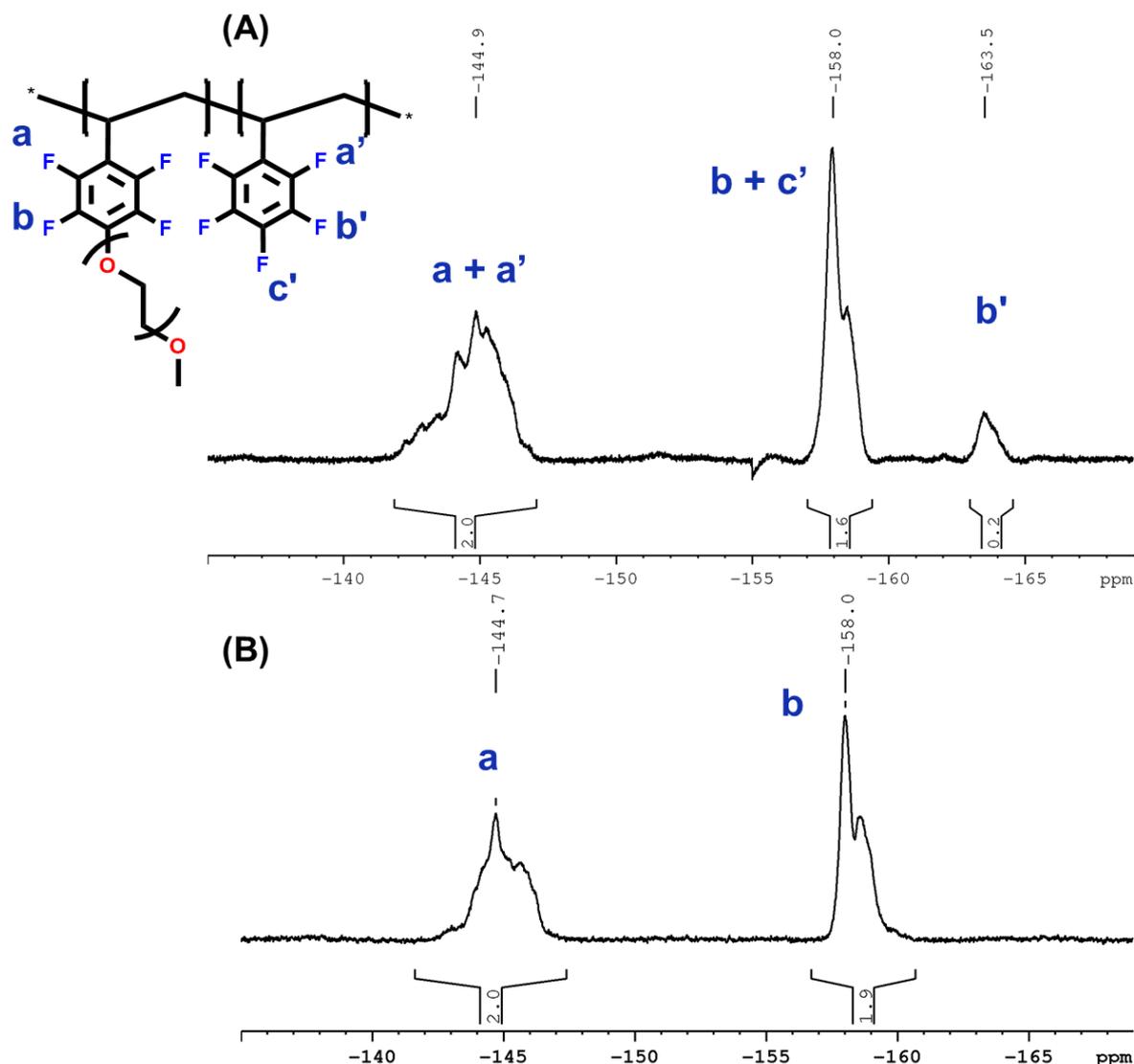


Fig. 3. 15 : Spectres RMN ¹⁹F du PPFS_{126k}-g-PEO_{0,35k} partiellement substitué (A) et du PPFS_{32,8k}-g-PEO_{0,35k} totalement substitué (B)

2.2.1. Analyses thermogravimétriques

2.2.1.1. Analyses thermogravimétriques des copolymères à architecture macromoléculaire en peigne PPFS-g-PEO

Les thermogrammes ATG des copolymères en peigne PPFS-g-PEO montrent une dégradation thermique se produisant en une seule étape (Fig. 3. 16). La température à 5% de perte de masse ne dépend pas de manière significative de la longueur du squelette PPFS ni de la longueur des chaînes latérales PEO. Elle est comprise entre 300°C < T_{5%} < 350°C avec une vitesse de dégradation maximale comprise entre 350°C et 400°C. Aucune tendance de thermostabilité ne peut donc être tirée en fonction de la longueur des chaînes latérales. La post-modification du PPFS par le PEO induit une diminution de 50°C à 100°C de la stabilité thermique du matériau par rapport à l'homopolymère PPFS.

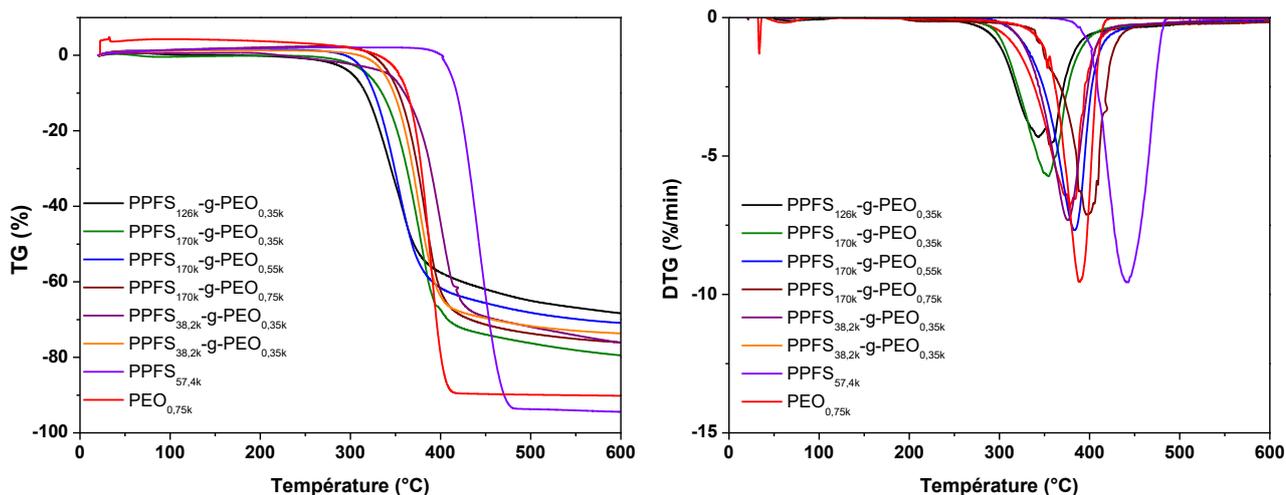


Fig. 3. 16 : Thermogrammes (ATG) des copolymères en peigne PPFS-g-PEO (A) et leurs signaux dérivés (DTG) (B)

2.2.1.2. Analyses thermogravimétriques des électrolytes PPFS-g-PEO/LiTFSI

Les électrolytes copolymères sont réalisés par mélange physique de LiTFSI dans la matrice PPFS-g-PEO. Le LiTFSI possède des stabilités thermique, chimique, et électrochimique élevées, ainsi qu'une nature plastifiante de chaînes polymères. Ces avantages font de ce sel une référence dans des applications électrolytes polymères, c'est pourquoi nous l'utilisons dans notre étude des électrolytes copolymères.

En ajoutant ce sel aux copolymères en peigne PPFS-g-PEO, la thermostabilité des électrolytes n'est pas impactée significativement. Une perte de masse progressive sur le PPFS_{170k}-g-PEO_{0,35k}/LiTFSI et le PPFS_{38k}-g-PEO_{0,35k}/LiTFSI est remarquée à partir de 170°C. Elle peut être attribuée à un résidu d'eau présent dans l'électrolyte en raison du caractère hygroscopique du PEO et du LiTFSI. Il est donc impossible de conclure sur la température à 5% de perte de masse. Cependant si l'on s'intéresse à la température où la cinétique de dégradation est maximale (minimum sur la courbe dérivé de la TG (Fig. 3. 17 (B))), aucune différence significative n'est observée en comparaison des copolymères en peigne sans sel (350°C < T < 400°C).

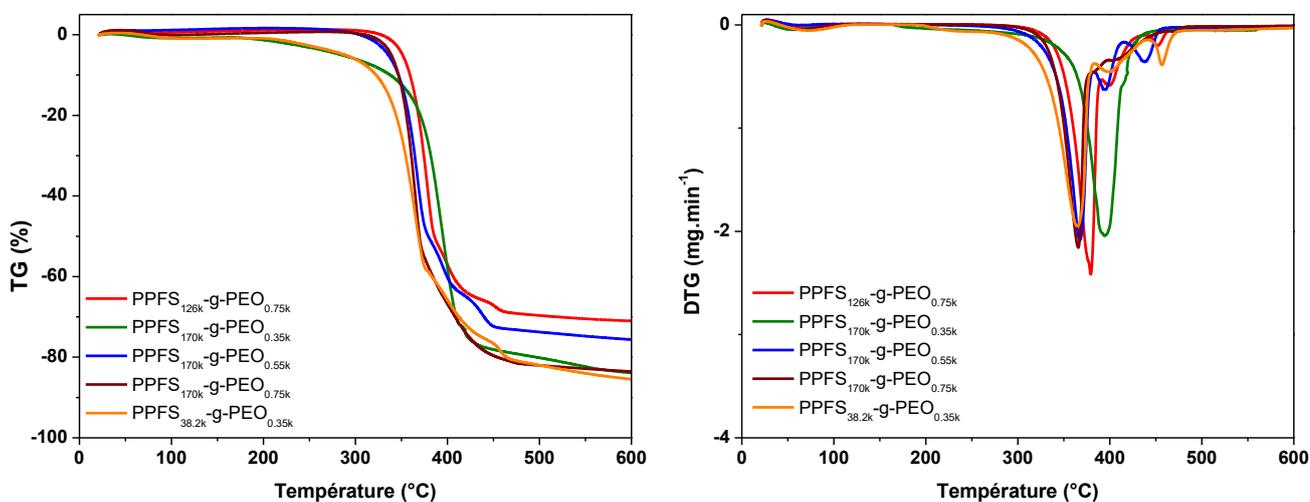


Fig. 3. 17 : Thermogrammes (ATG) des électrolytes PPFS-g-PEO/LiTFSI (20wt%) (A) et leurs signaux dérivés (DTG) (B)

2.2.2. Calorimétrie différentielle à balayage

2.2.2.1. Calorimétrie différentielle à balayage des copolymères à architecture macromoléculaire en peigne PPFS-g-PEO

La Fig. 3. 18 présente les thermogrammes DSC des copolymères en peigne PPFS-g-PEO. En fonction de la longueur de la chaîne latérale, le comportement thermique des copolymères est différent.

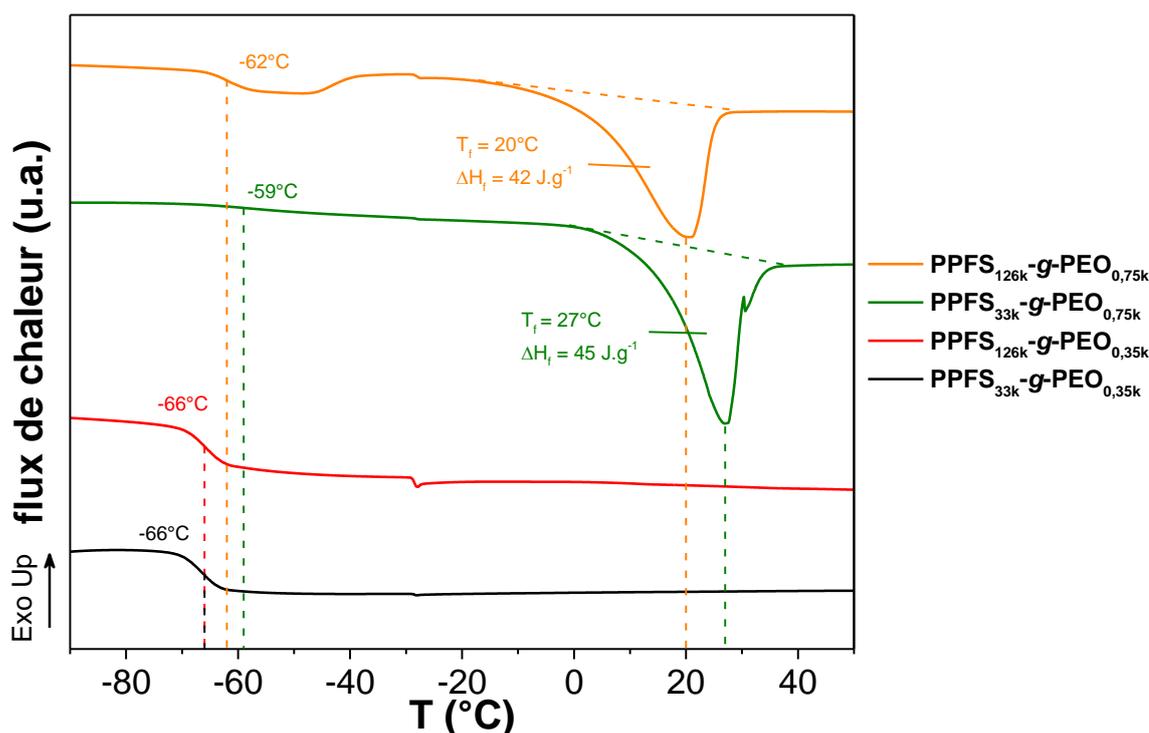


Fig. 3. 18 : Thermogrammes DSC des copolymères en peigne PPFS-g-PEO

Le greffage de chaînes courtes (350 g.mol^{-1} ; $DP_n = 8$) mène à des copolymères en peigne totalement amorphes. Aucun endotherme n'est observé sur la gamme de températures étudiée (de -100°C à 150°C). En revanche, les analyses de copolymères ayant des chaînes latérales plus longues (750 g.mol^{-1} ; $DP_n = 20$) montrent un endotherme à $T \approx 20^\circ\text{C}$ que l'on peut associer à la fusion des chaînes latérales PEO. Le Tableau 3. 3 rassemblent les caractéristiques thermiques (T_g , T_c , T_f et ΔH_f) des copolymères PPFS-g-PEO comparées à celles des homopolymères PPFS et PEOs utilisés comme synthons.

La T_g des copolymères en peigne est supérieure à celle mesurée pour les homopolymères PEOs ayant servi de synthons pour le greffage ($T_g = -81^{\pm 5}\text{C}$ et $T_g = -68^{\pm 5}\text{C}$ respectivement pour le $\text{PEO}_{0,35k}$ et le $\text{PEO}_{0,75k}$) du squelette PPFS. Les copolymères PPFS-g-PEO montrent une T_g similaire quelle que soit la longueur de la chaîne pendante ($T_g = -62^{\pm 5}\text{C}$ vs $T_g = -66^{\pm 5}\text{C}$).

Tableau 3. 3 : Caractéristiques thermiques (T_g , T_c , T_f et ΔH_f) des copolymères en peigne PPFS-g-PEO

matériau	T_g ($\pm 5^\circ\text{C}$)	T_c ($^\circ\text{C}$)	T_f ($^\circ\text{C}$)	ΔH_f ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	X_c (%)
PPFS _{32,8k}	98	-	-	-	-
PPFS _{170k}	107	-	-	-	-
PEO _{0,35k}	-81	-21	-6	95,5	49
PEO _{0,75k}	-68	17	25	110,8	57
PPFS _{126k} -g-PEO _{0,75k}	-62	-35	20	42,0	21
PPFS _{32,8k} -g-PEO _{0,75k}	-59	-17	27	45,6	23
PPFS _{126k} -g-PEO _{0,35k}	-66	-	-	-	-
PPFS _{32,8k} -g-PEO _{0,35k}	-66	-	-	-	-

Les températures de fusion mesurées pour les PPFS-g-PEO ayant une chaîne latérale de $750 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ sont similaires à celles de l'homopolymère PEO et sont proches de $T_f = 25^\circ\text{C}$. En revanche, les températures de cristallisation de ces copolymères sont très inférieures à celle de l'homopolymère (-35 et -17°C pour les copolymères vs 17°C pour le PEO). On peut supposer que le greffage restreint considérablement la mobilité des chaînes latérales PEOs induisant une cinétique de cristallisation plus lente pour les copolymères. Ceci se traduit par une diminution de la température de cristallisation. Le taux de cristallinité des deux copolymères est similaire montrant une enthalpie de fusion du même ordre de grandeur ($\Delta H_f \approx 40 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$) correspondant à un taux de cristallinité d'environ $X_c = 20\%$ (en prenant $\Delta H_{\text{PEO}}^0 = 196 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ pour un PEO qui serait 100% cristallin).^[48]

2.2.2.2. Calorimétrie différentielle à balayage des électrolytes PPFS-g-PEO/LiTFSI

Les analyses DSC des électrolytes PPFS-g-PEO/LiTFSI sont présentées en Fig. 3. 19. Ici encore, un comportement différent est observé selon des longueurs de chaînes latérales utilisées. Les caractéristiques thermiques des électrolytes sont rassemblées dans le Tableau 3. 4. Comme pour le copolymère sans sel, aucune cristallisation/fusion n'est observée pour les électrolytes PPFS_{126k}-g-PEO_{0,35k}/LiTFSI. Plus le taux de LiTFSI est élevé, plus la T_g de l'électrolyte est élevée atteignant $T_g = -36 \pm 5^\circ\text{C}$ [LiTFSI] = 50 wt% (Fig. 3. 20). Ces observations sont en accord avec ce qui est classiquement observé dans des électrolytes à base d'homopolymères PEO/LiTFSI.^[49]

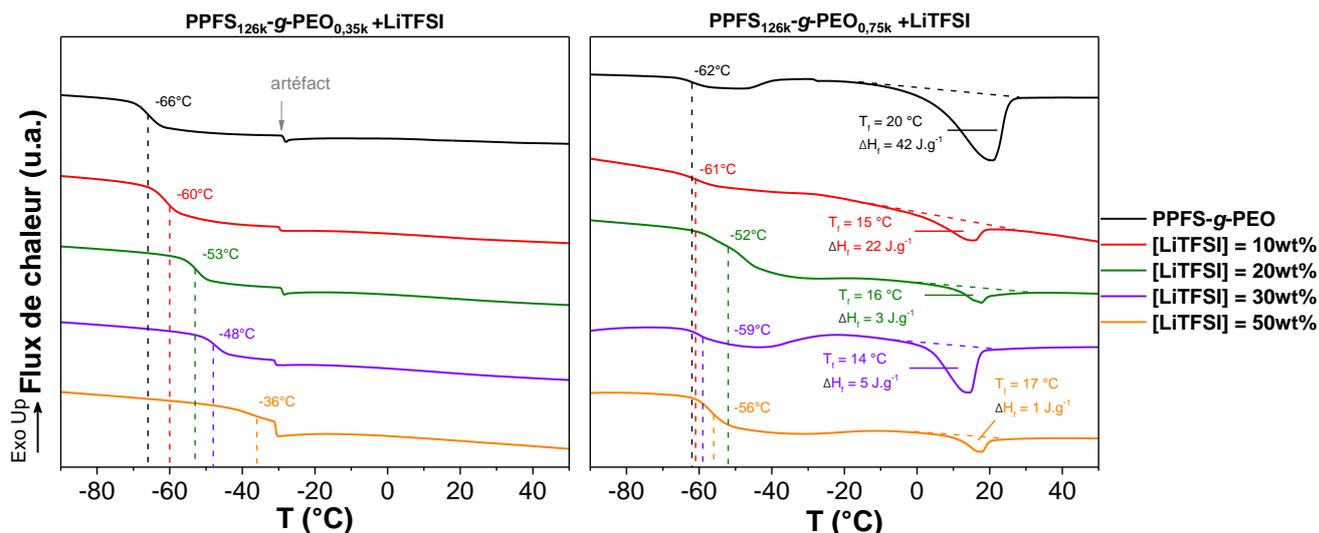


Fig. 3. 19 : Thermogrammes des électrolytes PPFS-g-PEO/LiTFSI

Les électrolytes PPFS_{126k}-g-PEO_{0,75k} en mélange avec le LiTFSI montrent, quant à eux, un endotherme associé à la fusion du PEO proche de $T_f = 20^\circ\text{C}$. Aucun exotherme n'est observé lors de la descente en température, en revanche un exotherme de faible intensité, attribué à la cristallisation des chaînes latérales PEO, apparaît à la deuxième montée en température entre -45°C et -5°C . L'enthalpie de fusion est fortement diminuée par l'ajout du LiTFSI passant de $\Delta H_f = 42 \text{ J.g}^{-1}$, pour le copolymère sans sel, à $\Delta H_f = 1 \text{ J.g}^{-1}$ réduisant le taux de cristallinité de la phase PEO à $X_c = 0,5\%$ pour l'électrolyte le plus concentré ([LiTFSI] = 50 wt%). L'ajout de sel ne modifie pas significativement la température de fusion qui est comprise entre $15^\circ\text{C} < T_f < 20^\circ\text{C}$ quelle que soit la concentration en LiTFSI.

La température de transition vitreuse des électrolytes PPFS_{126k}-g-PEO_{0,75k}/LiTFSI n'est pas sensiblement impactée par l'ajout de sel et reste comprise à environ $T_g \approx -60^\circ\text{C}$. Seul l'électrolyte ayant un taux de sel [LiTFSI] = 20 wt% présente une température de transition vitreuse légèrement supérieure aux autres $T_g = -52^\circ\text{C}$. Il pourrait s'agir ici uniquement d'un effet cinétique.

Tableau 3. 4 : Caractéristiques thermiques (T_g , T_c , T_f et ΔH_f) des électrolytes copolymères en peigne PPFS-g-PEO

matériau	[LiTFSI] (wt%)	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_f ($^\circ\text{C}$)	ΔH_f (J.g^{-1})	X_c (%)
PPFS _{126k} -g-PEO _{0,35k}	0	-66	-	-	-
	10	-60	-	-	-
	20	-53	-	-	-
	30	-48	-	-	-
	50	-36	-	-	-
PPFS _{126k} -g-PEO _{0,75k}	0	-62	20	42	20
	10	-61	15	22	11
	20	-52	16	3	1
	30	-59	14	5	2
	50	-56	17	1	0,5

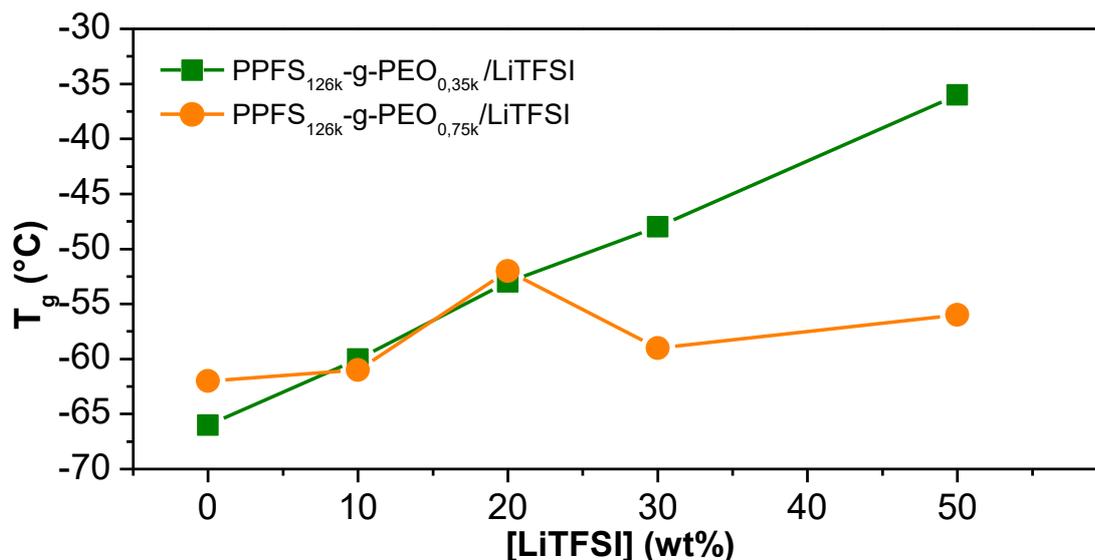


Fig. 3.20 : Dépendance de la T_g des électrolytes copolymères en fonction de la concentration en LiTFSI

2.2.3. Diffusion des rayons X aux petits et grands angles (SAXS/WAXS)

2.2.3.1. Analyses SAXS/WAXS des copolymères à architecture macromoléculaire en peigne PPFS-g-PEO

La Fig. 3.21 représente les clichés 2D et les profils 1D SAXS/WAXS des copolymères PPFS-g-PEO. Le Tableau 3.5 résume la valeur des vecteurs d'onde et les distances associées aux pics observés. A 25°C, les deux matériaux ayant des chaînes latérales de longueurs différentes montrent un profil 1D similaire, avec un halo diffus à $q_2 = 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ ($d_2 = 4,2 \text{ \AA}$) et un pic de corrélation à $q_1 = 0,23 \text{ \AA}^{-1}$ ($d_1 = 27,3 \text{ \AA}$) pour le PPFS_{126k}-g-PEO_{0,35k}, et légèrement décalé pour le PPFS_{126k}-g-PEO_{0,75k} vers les plus petites valeurs de q ($q_1 = 0,19 \text{ \AA}^{-1}$; $d = 33,1 \text{ \AA}$). On peut formuler l'hypothèse que ce pic correspond au pic de corrélation entre les squelettes (observé à $q = 0,81 \text{ \AA}^{-1}$ dans le cas de l'homopolymère PPFS). La présence de chaîne latérale PEO augmente la distance entre les chaînes principales PPFS ce qui décale ce pic de corrélation (observé à $0,81 \text{ \AA}^{-1}$ dans le PPFS) vers des plus petites valeurs de q . Aussi, l'augmentation de la taille des chaînes latérales PEO augmente cette distance de corrélation (donc diminue la valeur du vecteur d'onde) de $q_1 = 0,23 \text{ \AA}^{-1}$ ($d_1 = 27,3 \text{ \AA}$) pour une chaîne latérale de 350 g.mol^{-1} , à $q_1 = 0,19 \text{ \AA}^{-1}$ ($d_1 = 33,1 \text{ \AA}$) pour une chaîne latérale de 350 g.mol^{-1} . Ces distances étant plus courtes que les longueurs de chaînes PEO étendues ($19,48 \text{ \AA}$ pour 7 motifs EO en structure hélicoïdale),^[50, 51] on peut supposer que les chaînes latérales sont repliées sur elles-mêmes et/ou interpénétrées.

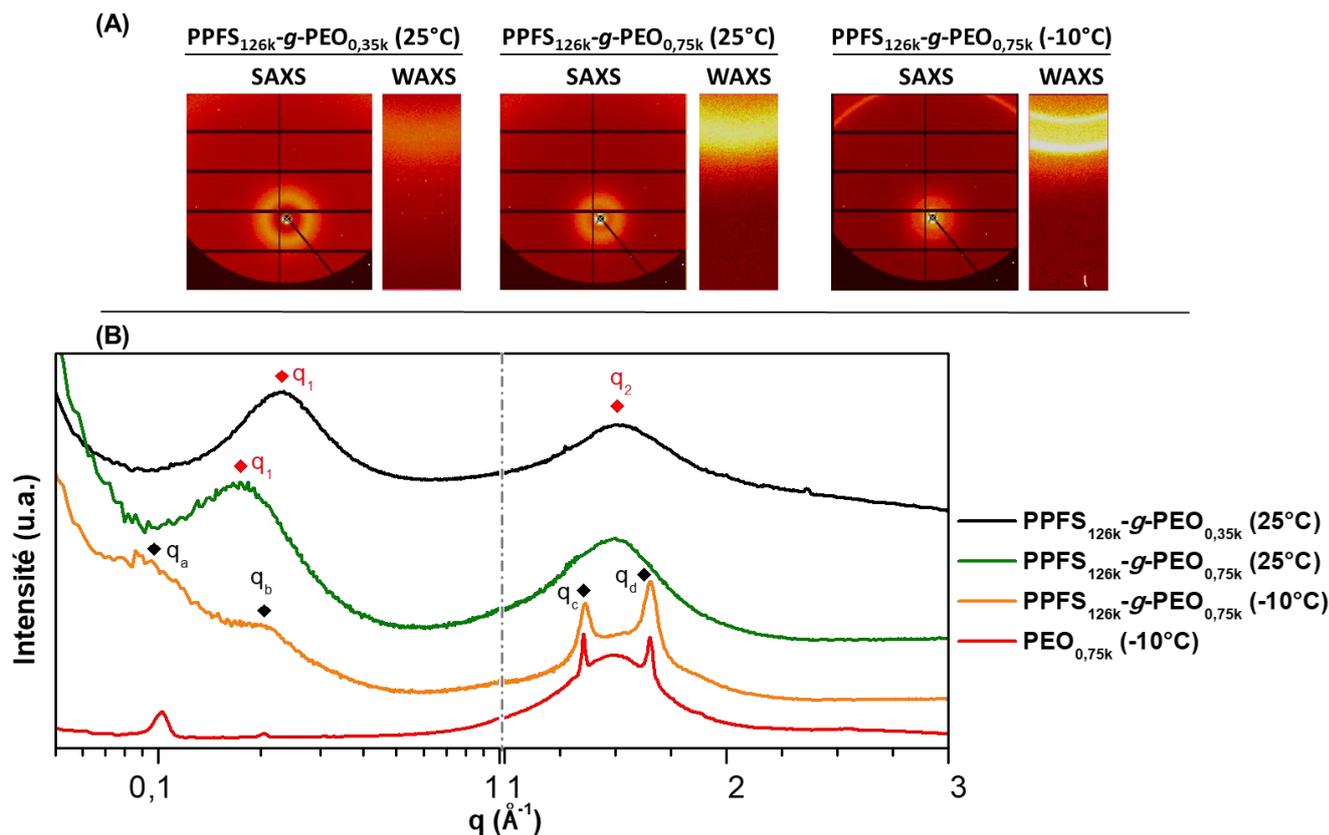


Fig. 3. 21 : (A) Clichés 2D SAXS/WAXS et (B) profils 1D SAXS/WAXS des copolymères en peigne $PPFS_{126k}\text{-}g\text{-}PEO_{0,35k}$ et $PPFS_{126k}\text{-}g\text{-}PEO_{0,75k}$ (25°C et -10°C) (échelle logarithmique pour $0,05 \text{ \AA} < q < 1 \text{ \AA}$, échelle linéaire pour $1 \text{ \AA} < q < 3 \text{ \AA}$)

Tableau 3. 5 : Positions des pics de Bragg, pics de corrélations et halos diffus, et distances associées résultant de la caractérisation SAXS/WAXS des $PPFS\text{-}g\text{-}PEO$

Position des pics		
matériau	$q \text{ (\AA}^{-1}\text{)}$	$d \text{ (\AA)}$
$PPFS_{126k}\text{-}g\text{-}PEO_{0,35k}$ (25°C)	0,23	27,3
	1,5	4,2
$PPFS_{126k}\text{-}g\text{-}PEO_{0,75k}$ (25°C)	0,19	33,1
	1,5	4,2
$PPFS_{126k}\text{-}g\text{-}PEO_{0,75k}$ (-10°C)	0,10	62,8
	0,21	30,0
	1,36	4,6
	1,5	4,2
	1,66	3,8
$PEO_{0,75k}$ (-10°C)	0,10	62,8
	0,20	31,4
	1,36	4,6
	1,50	4,2
	1,65	3,8

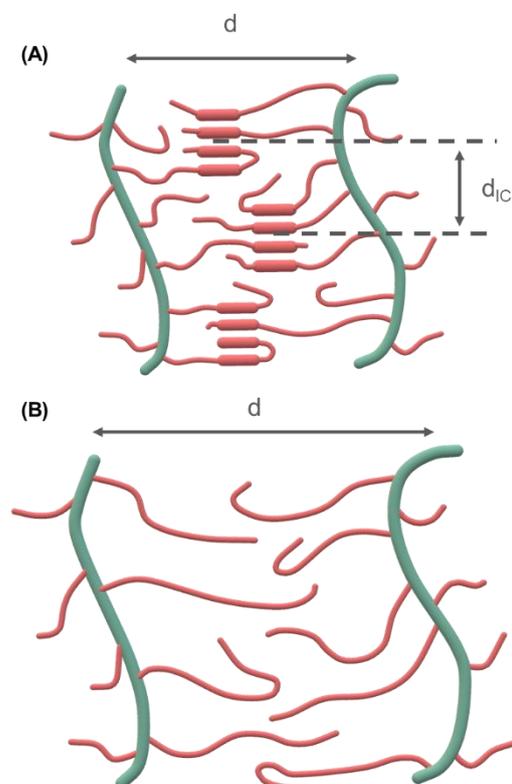


Fig. 3. 22 : Représentation de la structure semi-cristalline (A) et amorphe (B) du $PPFS\text{-}g\text{-}PEO$

A -10°C , en deçà de la température de fusion du $\text{PPFS}_{126\text{k}}\text{-}g\text{-PEO}_{0,75\text{k}}$ ($T_f = 20^{\circ}\text{C}$ en DSC : Fig. 3. 18), une phase cristalline apparaît avec 2 pics de Bragg à $q_c = 1,36 \text{ \AA}^{-1}$ et $q_d = 1,66 \text{ \AA}^{-1}$ ($d_c = 4,6 \text{ \AA}$; $d_d = 3,8 \text{ \AA}$). Ces pics sont associés aux pics cristallins du PEO (plans [120] et [032]), comme le montre la comparaison avec le profil 1D SAXS/WAXS du $\text{PEO}_{0,75\text{k}}$ (Fig. 3. 21 (B)).

A plus petites valeurs de q , 2 pics diffus sont visibles à $q_a = 0,10 \text{ \AA}^{-1}$ ($d_a = 62,8 \text{ \AA}$) et $q_b = 0,21 \text{ \AA}^{-1}$ ($d_b = 30,0 \text{ \AA}$). Deux hypothèses peuvent être formulées quant à l'attribution de ces deux pics. Les valeurs de vecteur d'onde étant identiques à celles du PEO, on peut, par analogie, les attribuer aux ordres 1 et 2 des distances intercrystallites (d_c).

Dans une seconde hypothèse, le pic à $q_a = 0,10 \text{ \AA}^{-1}$ reste attribué à l'ordre 1 des distances intercrystallites. Le pic à $q_b = 0,21 \text{ \AA}^{-1}$ pourrait être quant à lui être attribué à la distance entre squelettes PPFS. A -10°C , la cristallisation des chaînes latérales PEO augmente la densité du matériau ce qui se traduit par la diminution de la distance entre les squelettes PPFS (et donc une augmentation du vecteur d'onde) par rapport à $T = 25^{\circ}\text{C}$.

2.2.3.2. Analyses SAXS/WAXS des électrolytes PPFS-g-PEO/LiTFSI

Comme il a pu être remarqué en DSC, l'enthalpie de fusion du copolymère $\text{PPFS}_{126\text{k}}\text{-}g\text{-PEO}_{0,75\text{k}}$ diminue avec l'ajout de LiTFSI, démontrant une disparition progressive de sa cristallinité. Cette tendance est confirmée grâce aux analyses SAXS/WAXS effectuées à -10°C (Fig. 3. 23 (A)) en raison de la quasi-disparition des deux pics de Bragg des chaînes pendantes PEO à $q_c = 1,36 \text{ \AA}^{-1}$ et $q_d = 1,66 \text{ \AA}^{-1}$ ($d_c = 4,6 \text{ \AA}$; $d_d = 3,8 \text{ \AA}$). De plus, à cette température, les pics de corrélation observés à faibles valeurs de q ($q_a = 0,10 \text{ \AA}^{-1}$; $d = 62,8 \text{ \AA}$ et $q_b = 0,21 \text{ \AA}^{-1}$; $d = 30,0 \text{ \AA}$) disparaissent pour ne laisser place qu'à un seul pic à $q_1 = 0,19 \text{ \AA}^{-1}$ ($d_1 = 27,3 \text{ \AA}$) même à faible concentration en sel ([LiTFSI] = 10 wt%). Au-delà de cette concentration, le profil 1D SAXS à -10°C devient identique à celui acquis à 25°C ne montrant plus aucun pic de Bragg de la structure cristalline du PEO (Fig. 3. 23 (B)). On peut donc conclure que les électrolytes présentent une structure semblable aux copolymères à architecture en peigne à l'état fondu (les électrolytes $\text{PPFS}_{126\text{k}}\text{-}g\text{-PEO}_{0,35\text{k}}/\text{LiTFSI}$ présentent des tendances similaires, cf. Annexe 8).

Comme il a déjà été observé dans les électrolytes PTMC/LiTFSI, un pic de corrélation à $q_2 = 0,94 \text{ \AA}^{-1}$ ($d_2 = 6,7 \text{ \AA}$) apparaît et son intensité relative augmente avec l'augmentation du taux de LiTFSI (cf. Chapitre II, §2.4.2). En augmentant la concentration en sel, l'intensité (et l'aire) du pic à $q_2 = 0,94 \text{ \AA}^{-1}$ augmente. En parallèle, l'intensité du pic à $q_1 = 0,19 \text{ \AA}^{-1}$ diminue. La Fig. 3. 24 présente l'évolution des aires de pics par rapport à l'aire du pic à $q_3 = 1,5 \text{ \AA}^{-1}$. Deux hypothèses peuvent expliquer cette observation : soit la présence de sel diminue la ségrégation de phase entre le squelette PPFS et les chaînes latérales PEO, soit la présence de sel diminue le contraste électronique et donc diminue le signal.

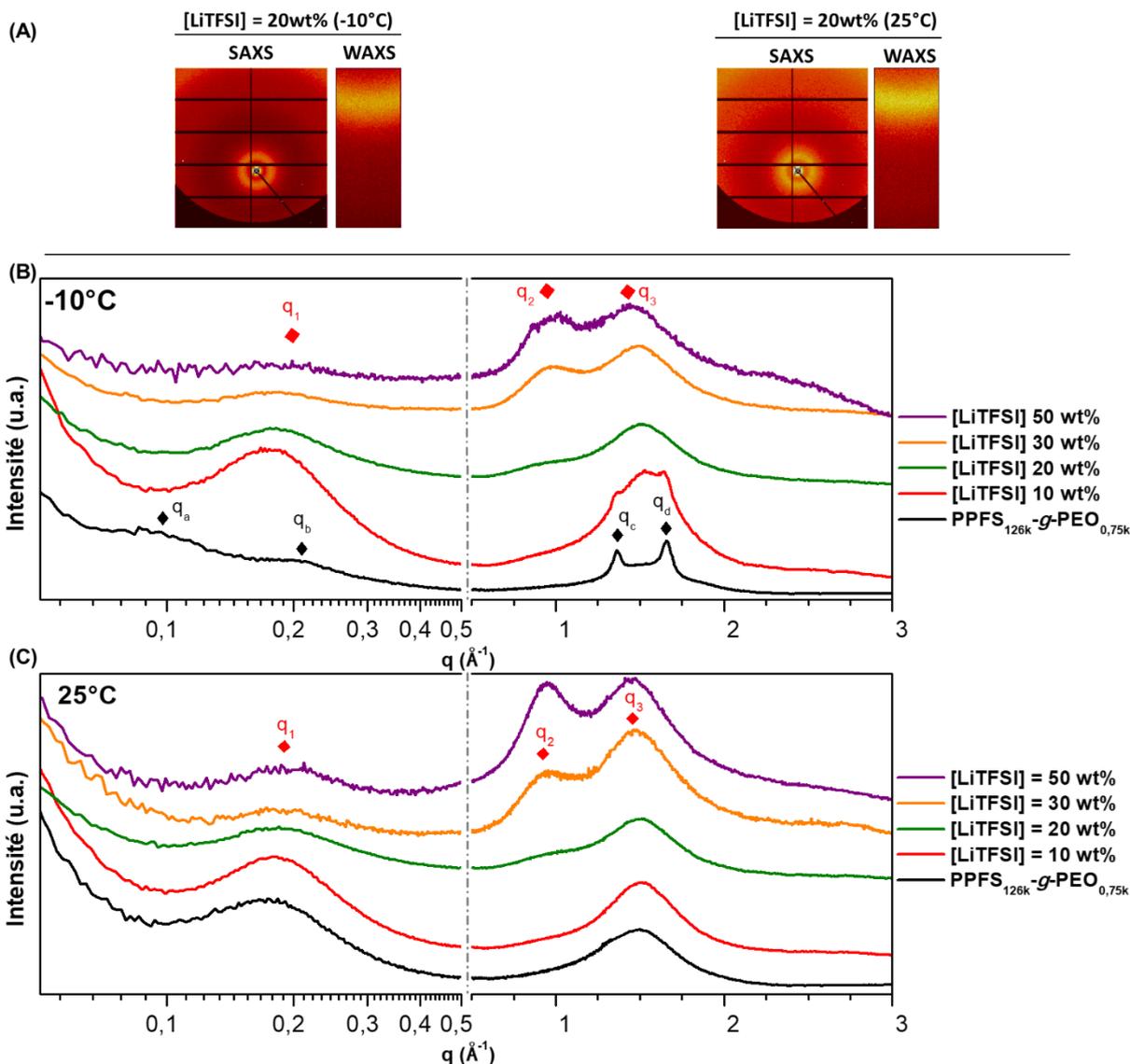


Fig. 3. 23 : (A) Clichés 2D SAXS/WAXS et profils 1D SAXS/WAXS des électrolytes copolymères PPFS_{126k}-g-PEO_{0,75k}/LiTFSI à -10°C (B) et 25°C (C) (échelle logarithmique pour $0,05 \text{ \AA} < q < 0,5 \text{ \AA}$, échelle linéaire pour $0,5 \text{ \AA} < q < 3 \text{ \AA}$)

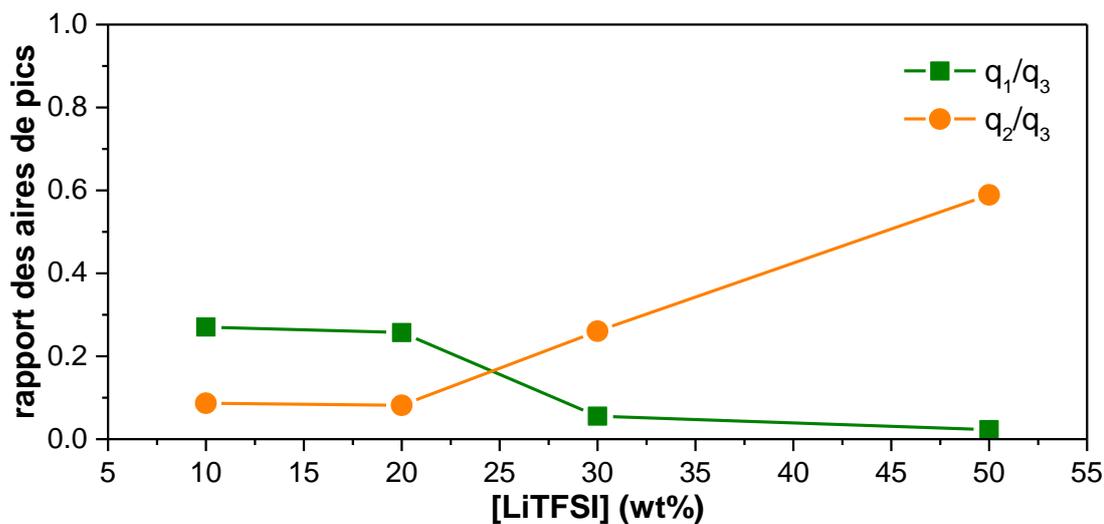


Fig. 3. 24 : Evolution des aires de pics SAXS/WAXS (q_1 et q_2) normalisées par l'aire du pic q_3 des électrolytes PPFS-g-PEO/LiTFSI à -10°C

2.3. Synthèse des copolymères à architecture macromoléculaire en peigne PPFs-g-PTMC

Dans un protocole classique de post-greffage, le PTMC est préalablement dissous dans du THF avant ajout de la base forte, suivi de l'addition d'une solution de PPFs dans le THF. Le rapport molaire [PPFS]/[PTMC]/[base] utilisé est de [1]/[1,1]/[1,1] pour obtenir un taux de greffage le plus élevé possible. Dans les mêmes conditions que pour le greffage de PEO, le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 48h. En fin de réaction, le milieu réactionnel est précipité une première fois dans l'eau pour évacuer le sel (KF), sous-produit de la réaction. Le copolymère en peigne PPFs-g-PTMC et l'homopolymère PTMC ayant des propriétés de solubilité très similaire et difficilement séparable par précipitation, une SEC préparative est utilisée pour purifier notre produit. Après séchage sous vide primaire dynamique ($P \approx 10^{-1}$ mbar) à 80°C pendant au moins 48h, le copolymère en peigne est obtenu sous la forme d'un solide blanc ou d'un polymère fondu transparent qui cristallise lentement au cours du temps (à température ambiante) comme cela a pu être observé avec l'homopolymère PTMC (Fig. 3. 25).

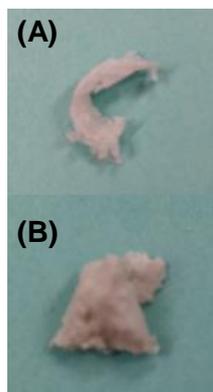


Tableau 3. 6 : Bilan des copolymères en peigne PPFs-g-PTMC obtenus par SN_a du PPFs

M_n PPFs ($kg.mol^{-1}$)	M_n PTMC ($kg.mol^{-1}$)
125,5	5,4
32,8	2,2
	1,9
	1,5

Fig. 3. 25 : Aspect des copolymères en peigne obtenus
 (A) PPFS_{32,8k}-g-PTMC_{1,9k}
 (B) PPFS_{32,8k}-g-PTMC_{1,5k}

La structure chimique des copolymères en peigne PPFs-g-PTMC a été confirmée par spectroscopies RMN 1H et ^{19}F (Fig. 3. 27) et FTIR. Le spectre 1H ne montre que les pics caractéristiques du PTMC. La faible proportion de squelette PPFs ne permet pas de distinguer ses pics caractéristiques (à 2,1, 2,5 et 2,8 ppm) en RMN 1H . En revanche, les fluors aromatiques sont visibles en RMN ^{19}F , permettant de mettre en évidence la présence du squelette PPFs. La faible intensité des pics des fluors (par rapport au bruit) ne nous permet pas de calculer le degré de substitution des copolymères. En effet, en raison de la faible résolution, les pics du Fluor sont difficilement exploitables de manière précise. En revanche, la technique de purification utilisée (SEC préparative) associée à la présence des pics en RMN ^{19}F et des bandes C=C aromatique dans les spectres IRTF du matériau nous laisse penser que le greffage est effectif.

Comme précédemment, en raison des difficultés de calcul des taux de greffage et pour avoir un point de comparaison, les concentrations en sel de lithium (LiTFSI) seront définies en pourcentage massique (wt%).

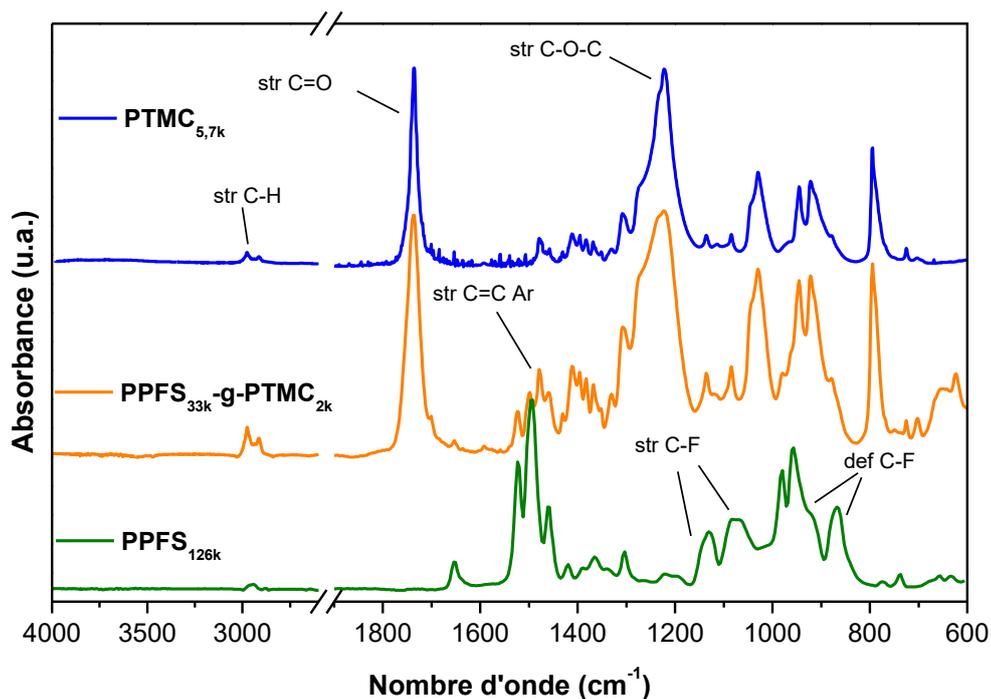


Fig. 3. 26 : Spectres IRTF du copolymère PPFS_{33k}-g-PTMC_{2k} comparé à ceux des homopolymères PPFS et PTMC

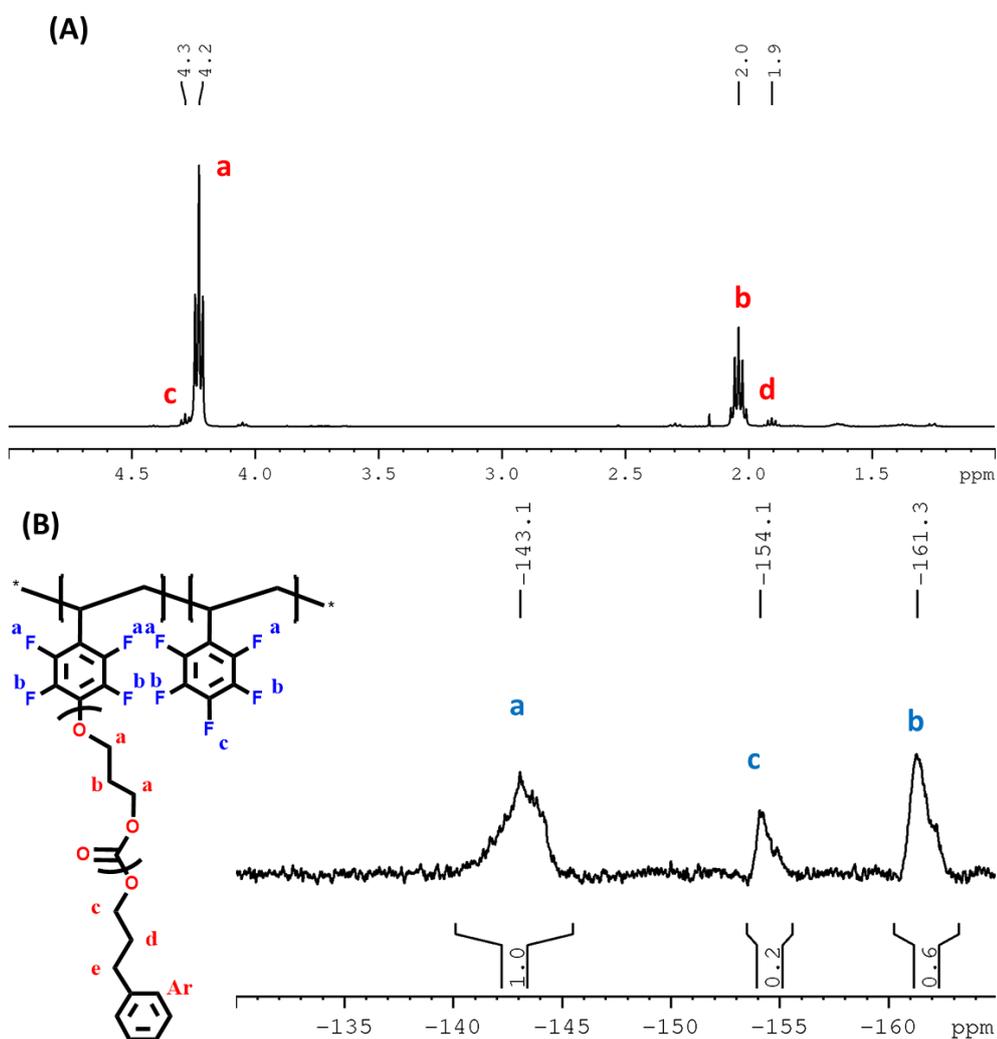


Fig. 3. 27 : Spectres RMN (A)¹H et (B)¹⁹F du PPFS_{126k}-g-PTMC_{5,4k}

2.3.1. Analyses thermogravimétriques

2.3.1.1. Analyses thermogravimétriques des PPFS-g-PTMC

La Fig. 3. 28 présente les thermogrammes ATG des copolymères en peigne PPFS-g-PTMC. Ces matériaux présentent une dégradation en deux étapes. La première apparaît entre $235^{\circ}\text{C} < T < 290^{\circ}\text{C}$ et dépend de la longueur de la chaîne latérale PTMC. En effet pour une chaîne plus longue ($5,4 \text{ kg.mol}^{-1}$), cette première dégradation (probablement une scission des chaînes pendantes en fragments) est visible dès $T = 235^{\circ}\text{C}$ contre $T = 285^{\circ}\text{C}$ pour une plus faible masse molaire ($1,5 \text{ kg.mol}^{-1}$). Le deuxième palier de dégradation apparaît à plus haute température ($T \approx 460^{\circ}\text{C}$) et diminue en intensité lorsque la longueur des chaînes latérales augmente. Cette diminution du palier peut s'expliquer par la plus faible proportion massique de squelette PPFS lorsque la longueur de la chaîne latérale augmente jusqu'à disparaître lorsque la fraction massique en PPFS devient très faible (PPFS_{126k}-g-PTMC_{5,4k}).

Les propriétés thermiques de ces copolymères montrent donc un comportement différent des homopolymères PTMCs. Plus la chaîne latérale est longue, plus la balance des propriétés thermiques se déplace vers le comportement d'un homopolymère PTMC et inversement.

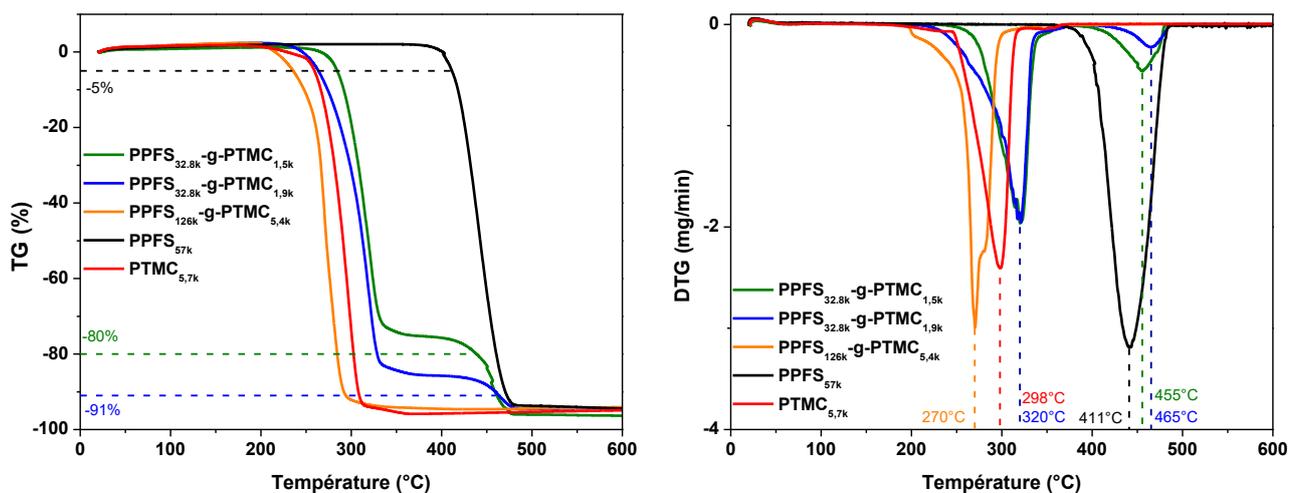


Fig. 3. 28 : Thermogrammes (ATG) des copolymères branchés PPFS-g-PTMC (A) et leurs signaux dérivés (DTG) (B)

2.3.1.2. Analyses thermogravimétriques des électrolytes PPFS-g-PTMC/LiTFSI

L'ajout de LiTFSI (20wt%) dans les copolymères en peigne entraîne une thermostabilité similaire à celle observée dans les homopolymères PTMC (Fig. 3. 29). Une première étape de dégradation de la chaîne pendante PTMCs pouvant être attribuée à la matrice copolymère intervient à $T = 226^{\circ}\text{C}$, suivie d'un deuxième palier, attribué à des produits de décarbonatation de la chaîne PTMC liée au sel. Enfin, le dernier palier à $T = 420^{\circ}\text{C}$ peut être attribué à la dégradation du sel.

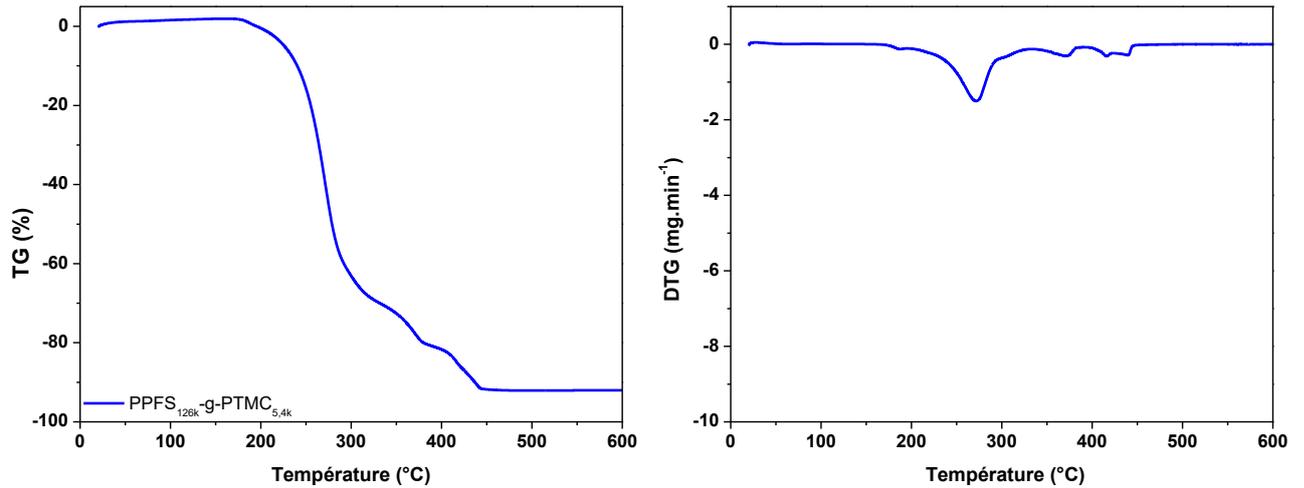


Fig. 3. 29 : Thermogrammes (ATG) de l'électrolyte $PPFS_{126k}\text{-}g\text{-}PTMC_{5,4k}/LiTFSI$ (20wt%) (A) et leurs signaux dérivés (DTG) (B)

2.3.2. Calorimétrie différentielle à balayage

2.3.2.1. Calorimétrie différentielle à balayage des copolymères à architecture macromoléculaire en peigne $PPFS\text{-}g\text{-}PTMC$

La Fig. 3. 30 présente les analyses DSC des copolymères en peigne $PPFS\text{-}g\text{-}PTMC$. Les propriétés thermiques observées sont très proches de celles de l'homopolymère PTMC correspondant. Deux endothermes proches correspondant à la fusion des chaînes PTMC sont observés à $T_f = 38^\circ\text{C}$ et 46°C . Comme dans le cas des homopolymères PTMC, sa cristallisation lente ne permet pas d'observer un exotherme de cristallisation à la descente en température. Un endotherme de très faible intensité est cependant observé à la seconde remontée en température. La T_g mesurée est identique à l'homopolymère : $T_g = -33 \pm 5^\circ\text{C}$.

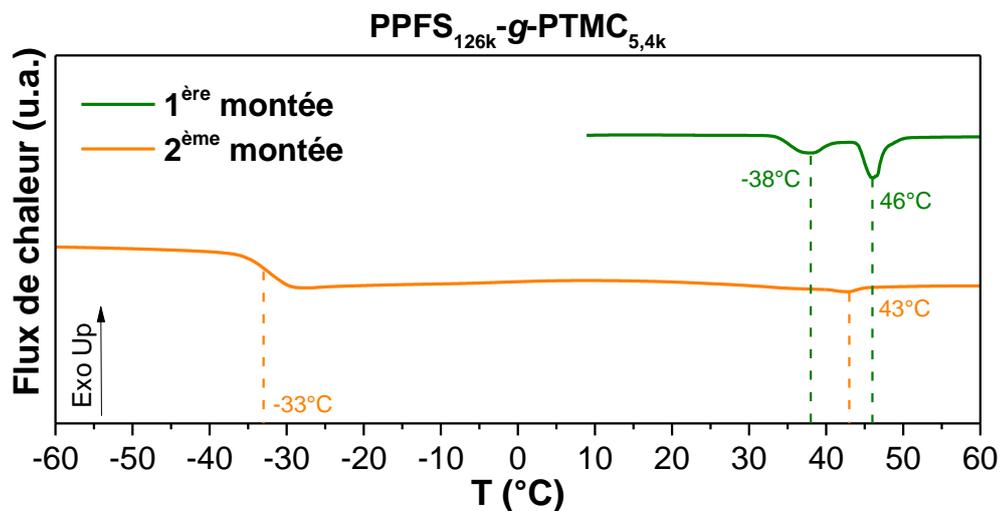


Fig. 3. 30 : Thermogramme DSC du copolymère en peigne $PPFS_{126k}\text{-}g\text{-}PTMC_{5,4k}$

2.3.2.2. Calorimétrie différentielle à balayage des électrolytes copolymères
PPFS-*g*-PTMC/LiTFSI

Avec l'ajout de LiTFSI dans les copolymères en peigne PPFS-*g*-PTMC, comme dans le cas des homopolymères, la cristallinité des chaînes latérales disparaît totalement (Fig. 3. 31). La T_g est proche de celle mesurée pour les électrolytes PTMC/LiTFSI ainsi que de celle des copolymères sans sel ($T_g = -32 \pm 5^\circ\text{C}$)

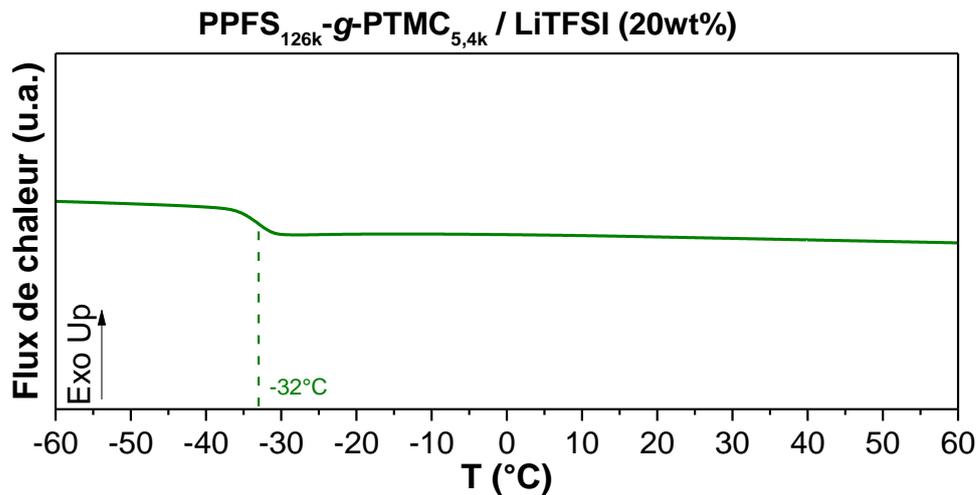


Fig. 3. 31 : Thermogramme DSC de l'électrolyte copolymère en peigne PPFS_{126k}-*g*-PTMC_{5,4k}/LiTFSI (20 wt%)

2.3.3. Diffusion des rayons X aux petits et grands angles (SAXS/WAXS)

2.3.3.1. Analyses SAXS/WAXS des copolymères en peigne PPFS-*g*-PTMC

Les caractérisations structurales SAXS/WAXS menées sur le PPFS-*g*-PTMC sont présentées en Fig. 3. 32. Ces analyses montrent une structure cristalline avec des pics de Bragg à hautes valeurs du vecteur d'onde q ($q > 1 \text{ \AA}^{-1}$). Tous les pics présents sur ces diffractogrammes sont identiques à ceux observés sur les homopolymères PTMCs (Tableau 3. 7). Comme dans le cas des PPFS-*g*-PEO, la structure cristalline des chaînes latérales est retrouvée, confirmée par les analyses DSC (Fig. 3. 28). En revanche, contrairement aux PPFS-*g*-PEO qui montre un pic de corrélation à $q = 0,23 \text{ \AA}^{-1}$ au-dessus de sa température de fusion (Fig. 3. 21), aucun pic comparable n'est observé dans le cas du PPFS-*g*-PTMC. Les masses molaires des chaînes latérales PTMCs sont ici beaucoup plus élevées que dans le cas des PPFS-*g*-PEO, la distance entre squelettes PPFS est probablement plus importante et n'est donc pas visible sur la gamme de vecteur d'onde observée.

On peut donc supposer que la structure du copolymère en peigne PPFS-*g*-PTMC est composée de cristallites formées par les chaînes latérales PTMCs, elles-mêmes liées au squelette PPFS (Fig. 3. 33). Comme dans le cas des homopolymères PTMCs, les pics à $q = 0,065 \text{ \AA}^{-1}$ (et d'ordres supérieurs à $2q = 0,13 \text{ \AA}^{-1}$ et $3q = 0,23 \text{ \AA}^{-1}$) représentent la distance intercristallites $d_{IC} = 94 \text{ \AA}$.

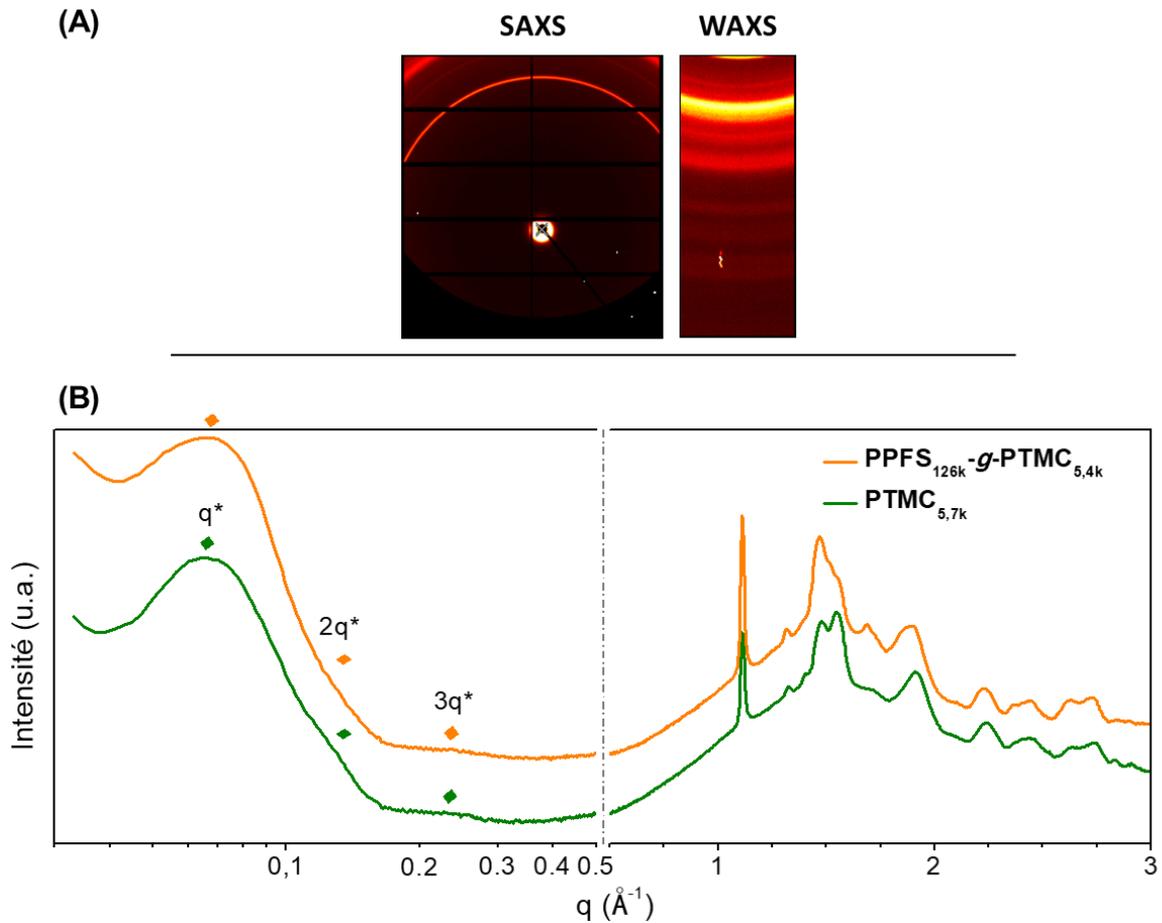


Fig. 3. 32 : (A) Clichés 2D SAXS/WAXS et (B) profils 1D SAXS/WAXS du copolymère $PPFS_{126k}\text{-}g\text{-}PTMC_{5,4k}$ (échelle logarithmique pour $0,05 \text{ \AA} < q < 1 \text{ \AA}$, échelle linéaire pour $1 \text{ \AA} < q < 3 \text{ \AA}$)

Tableau 3. 7 : Positions des pics Bragg, pics de corrélations et halos diffus, et distances associées résultant des analyses SAXS/WAXS du $PPFS_{126k}\text{-}g\text{-}PTMC_{5,4k}$

Position des pics			
PTMC _{5,7k}		PPFS _{126k} -g-PTMC _{5,4k}	
q (Å ⁻¹)	d (Å)	q (Å ⁻¹)	d (Å)
0,065	94	0,065	94
0,13	48,7	0,13	48,7
0,23	27,0	0,23	27,0
1,11	5,66	1,11	5,66
1,33	4,72	1,32	4,75
1,48	4,24	1,47	4,27
1,55	4,05	1,55	4,05
1,72	3,65	1,69	3,71
1,91	3,29	1,89	3,32
2,24	2,80	2,23	2,81
2,43	2,62	2,43	2,62
2,63	2,38	2,62	2,39
2,72	2,29	2,73	2,30

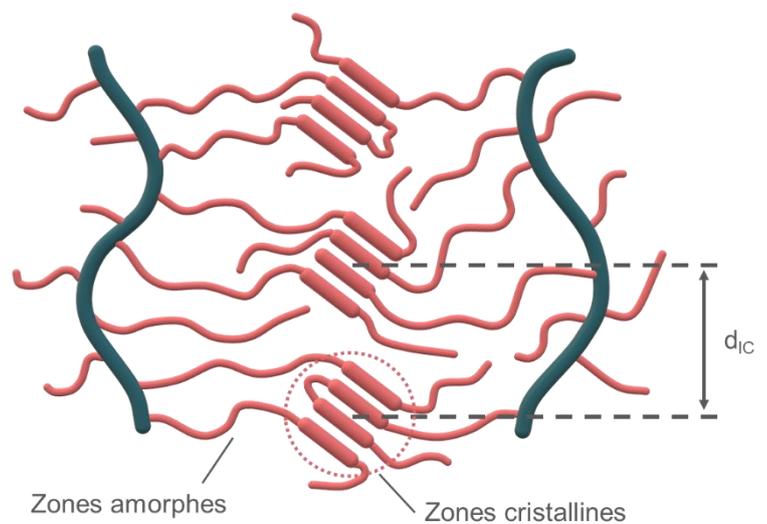


Fig. 3. 33 : représentation de la structure semi-cristalline du $PPFS\text{-}g\text{-}PTMC$

2.3.3.2. Analyses SAXS/WAXS des électrolytes PPFS-g-PTMC/LiTFSI

L'ajout de LiTFSI dans la structure des copolymères PPFS-g-PTMC n'autorise pas la cristallisation du matériau (en accord avec les analyses DSC) (Fig. 3. 31), même à faible taux de sel ([LiTFSI] = 10wt%). L'ajout de sel en plus grande quantité a pour effet d'augmenter l'intensité relative du pic à $q = 1,1 \text{ \AA}^{-1}$ ($d = 5,7 \text{ \AA}$) caractéristique des interactions anions-cations. A forte concentration ([LiTFSI] = 50wt%) ce pic se décale vers de plus faibles valeurs de vecteur d'onde ($q = 0,74 \text{ \AA}^{-1}$; $d = 8,5 \text{ \AA}$).

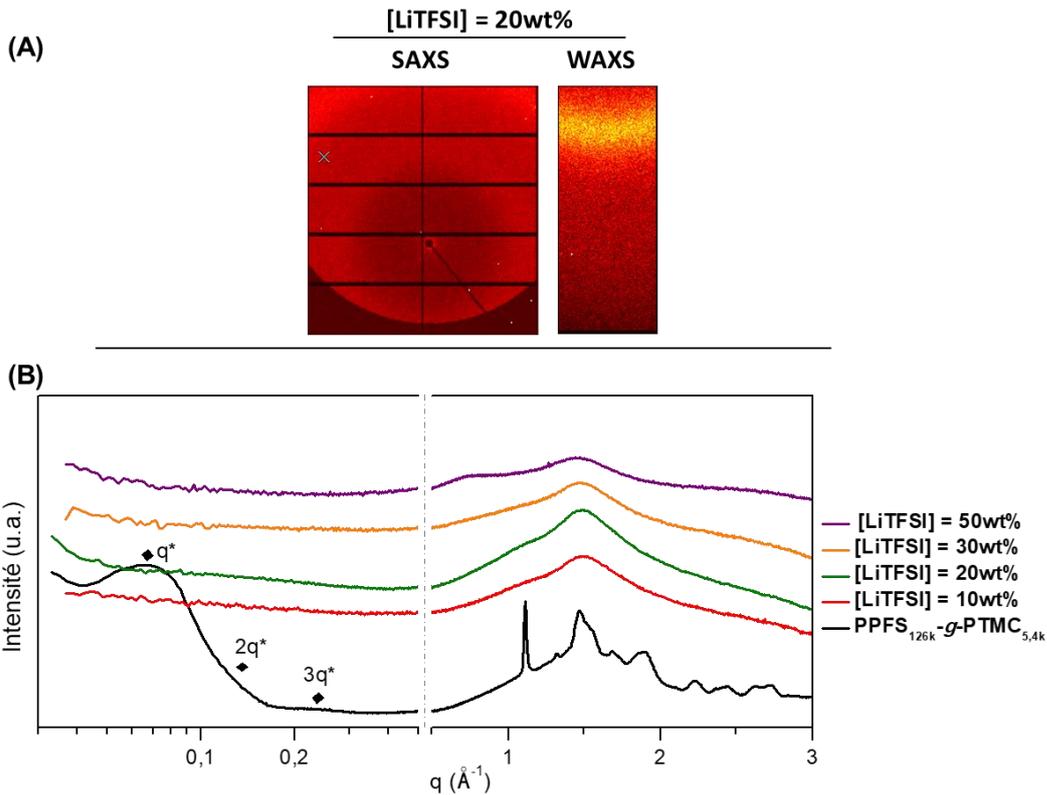


Fig. 3. 34 : (A) Clichés 2D SAXS/WAXS et (B) profils 1D SAXS/WAXS des électrolytes PPFS_{126k}-g-PTMC_{5,4k}/LiTFSI (échelle logarithmique pour $0,05 \text{ \AA} < q < 1 \text{ \AA}$, échelle linéaire pour $1 \text{ \AA} < q < 3 \text{ \AA}$)

Tableau 3. 8 : Positions des pics Bragg, pics de corrélations et halos diffus, et distances associées résultant des analyses SAXS/WAXS des électrolytes PPFS_{126k}-g-PTMC_{5,4k}/LiTFSI

[LiTFSI] (wt%)	Position des pics	
	q (Å ⁻¹)	d (Å)
10	1,48	4,3
	1,08	5,8
20	1,48	4,3
	1,08	5,8
30	1,48	4,3
	1,08	5,8
50	1,48	4,3
	0,74	8,5

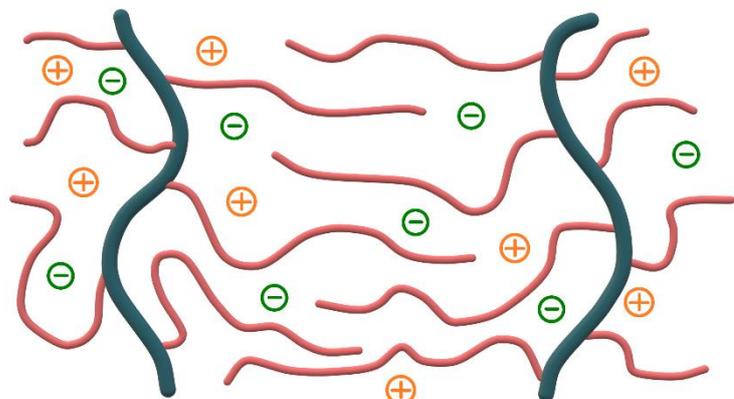


Fig. 3. 35 : représentation de la structure amorphe des électrolytes PPFS-g-PTMC/LiTFSI

Conclusion

Les méthodes de synthèses du PPFs décrites dans la littérature jusqu'à ce jour n'étant pas satisfaisantes pour l'accès aux caractéristiques que nous recherchions (rendements et masses molaires élevées), l'utilisation de la polymérisation par catalyse Ziegler-Natta du PFS a permis l'obtention de matériaux de masses molaires supérieures à $100 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($DP_n > 500$) avec des rendements élevés (jusqu'à 92%). En adaptant le solvant du milieu réactionnel, il a également été possible de réduire la dispersité du PPFs jusqu'à $D_w = 1,26$ dans le THF. Les catalyseurs de premières générations utilisés sont toutefois très sensibles aux conditions réactionnelles, entraînant une reproductibilité relativement faible. Il serait donc intéressant de poursuivre cette étude en utilisant des catalyseurs Ziegler-Natta de génération plus récentes. Les catalyseurs supportés sur MgCl_2 ou encore les catalyseurs homogènes de type métallocène sont reconnus pour être moins sensibles et plus efficaces. Des premiers essais utilisant un système catalytique Zirconocène/MAO ont été effectués sans donner de résultats probants à ce jour. Un des principaux avantages de ce type de catalyse est la facilité de transfert vers l'industrie. La catalyse Ziegler-Natta est en effet l'une des méthodes de synthèses les plus utilisées en termes de volume de production pour les matériaux polymères de grande consommation (PE, PP) ou encore de polymères fluorés (PTFE, PVDF). Les caractéristiques thermiques du PPFs ont pu être déterminées, avec une $T_g \approx 100^{\pm 50} \text{ °C}$ en accord avec la littérature et une température de début de dégradation $T_{d5\%} = 411 \text{ °C}$.

Le greffage d'oligomères du PEO et du PTMC sur le PPFs grâce à la substitution nucléophile aromatique a été un succès menant à des copolymères en peigne (par une voie "grafting onto") ayant des taux de substitution supérieurs à 90% dans le cas du greffage de PEO. Cette technique simple et robuste trouve cependant ses limites dans la purification des matériaux. Il reste en effet difficile, quoique réalisable par SEC préparative, de séparer les copolymères en peigne de l'oligomère n'ayant pas réagi. Le protocole de purification pour une mise à l'échelle de la synthèse reste à développer. Pour pallier à ce problème, il pourrait être envisagé de fonctionnaliser le PFS par un oligomère (PEO ou PTMC) avant de polymériser la chaîne PPFs. Cependant, il faudrait étudier la compatibilité de ces chaînes pendantes (PEO et PTMC) avec des catalyseurs de type Ziegler-Natta pour éviter une dégradation de celles-ci. Une autre méthode pourrait consister à hydroxyler le PPFs selon le protocole de Dimitrov *et al.*,^[52] puis à faire croître une chaîne PTMC selon le protocole de Makiguchi *et al.*^[53, 54] décrit dans le chapitre II. Cette post-modification poserait cependant un problème dans les applications visées car les fonctions alcools présentes en extrémité de chaînes limiteraient la stabilité électrochimique du système (en oxydation et en réduction). Il serait donc nécessaire d'ajouter une étape de protection des fonctions alcools pour éviter ce problème.

Dans le cas des copolymères PPFs-*g*-PTMC, les propriétés thermiques (T_g , température de dégradation, etc) et structurales (cristallisation) sont identiques à celles observées avec les homopolymères PTMCs (cf. chapitre II).

Les propriétés thermiques des copolymères PPFs-*g*-PEO ont pu être déterminées, montrant une stabilité thermique supérieure à 300 °C avec et sans sel. Les T_g de copolymères en peigne sont légèrement supérieures à celles des oligomères PEO utilisés pour le greffage. Dans le cas de chaînes latérales de $M_n = 750 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, les copolymères en peigne montrent une cristallisation des chaînes PEO confirmées par diffusion des rayons X aux grands angles. Les analyses SAXS/WAXS

mettent également en évidence une nanoségrégation de phase observable même en présence de sel. Le pic de corrélation a cependant tendance à disparaître avec l'augmentation du taux de sel dans le copolymère. Nos premières suppositions nous laissent penser que l'ordre observé à grande distance correspond à la distance entre chaînes PPFS, qui augmente avec le greffage de chaînes latérales PEO plus longues. Ces suppositions restent cependant à confirmer par des analyses plus poussées et de la modélisation.

Références du chapitre III :

- [1] H. Liang *et al.*, *Macromolecules*, **52**, 5555-5562, (2019), DOI: [10.1021/acs.macromol.9b01034](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01034).
- [2] E. B. Zhulina *et al.*, *ACS Macro Lett.*, **8**, 1075-1079, (2019), DOI: [10.1021/acsmacrolett.9b00498](https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.9b00498).
- [3] K. Jankova *et S.* Hvilsted, *Macromolecules*, **36**, 1753-1758, (2003), DOI: [10.1021/ma021039m](https://doi.org/10.1021/ma021039m).
- [4] S. Agar *et al.*, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, **56**, 1181-1198, (2018), DOI: [10.1002/pola.29004](https://doi.org/10.1002/pola.29004).
- [5] G. Delaittre *et L.* Barner, *Polym. Chem.*, **9**, 2679-2684, (2018), DOI: [10.1039/C8PY00287H](https://doi.org/10.1039/C8PY00287H).
- [6] E. Nield *et al.*, *J. Chem. Soc.*, 166-171, (1959), DOI: [10.1039/JR9590000166](https://doi.org/10.1039/JR9590000166).
- [7] W. J. Pummer *et L. A.* Wall, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. Phys. Chem.*, **63A**, 167-169, (1959), DOI: [10.6028/jres.063A.010](https://doi.org/10.6028/jres.063A.010).
- [8] S. Hvilsted, *Polym. Int.*, **63**, 814-823, (2014), DOI: [10.1002/pi.4613](https://doi.org/10.1002/pi.4613).
- [9] W. A. Pryor *et T.-L.* Huang, *Macromolecules*, **2**, 70-77, (1969), DOI: [10.1021/ma60007a013](https://doi.org/10.1021/ma60007a013).
- [10] Y. Fu *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, **431**, 180-186, (2014), DOI: [10.1016/j.jcis.2014.05.058](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.05.058).
- [11] V. Atanasov *et al.*, *Solid State Ion.*, **252**, 75-83, (2013), DOI: [10.1016/j.ssi.2013.06.010](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.06.010).
- [12] Q. Yin *et al.*, *Eur. Polym. J.*, **102**, 120-129, (2018), DOI: [10.1016/j.eurpolymj.2018.03.016](https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.03.016).
- [13] K. Ziegler *et al.*, « High molecular polyethylene », 1953DE-Z003799, 1953.
- [14] G. Natta *et al.*, « Isotactic polypropylene », 1954IT-0024227, 1954.
- [15] M. A.-A. AlMa'adeed *et I.* Krupa, Éd., *Polyolefin Compounds and Materials: Fundamentals and Industrial Applications*. Springer International Publishing, 2016.
- [16] D. W. Sauter *et al.*, *Polymers*, **9**, 185, (2017), DOI: [10.3390/polym9060185](https://doi.org/10.3390/polym9060185).
- [17] J. J. Eisch, *Organometallics*, **31**, 4917-4932, (2012), DOI: [10.1021/om300349x](https://doi.org/10.1021/om300349x).
- [18] P. Cossee, *J. Catal.*, **3**, 80-88, (1964), DOI: [10.1016/0021-9517\(64\)90095-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(64)90095-8).
- [19] J. Peyroche *et al.*, *Makromol. Chem.*, **129**, 215-233, (1969), DOI: [10.1002/macp.1969.021290117](https://doi.org/10.1002/macp.1969.021290117).
- [20] G. Allegra, *Makromol. Chem.*, **145**, 235-246, (1971), DOI: [10.1002/macp.1971.021450119](https://doi.org/10.1002/macp.1971.021450119).
- [21] J. Huang *et G. L.* Rempel, *Prog. Polym. Sci.*, **20**, 459-526, (1995), DOI: [10.1016/0079-6700\(94\)00039-5](https://doi.org/10.1016/0079-6700(94)00039-5).
- [22] M. S. Hooper *et A.* Michalak, « Computational Modeling of Polymerization Catalysts », in *Handbook of Transition Metal Polymerization Catalysts*, John Wiley & Sons, Ltd, 2018, 67-130.
- [23] G. W. Coates *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2236-2257, (2002), DOI: [10.1002/1521-3773\(20020703\)41:13<2236::AID-ANIE2236>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020703)41:13<2236::AID-ANIE2236>3.0.CO;2-3).
- [24] L. a. M. Rodriguez *et H. M.* van Looy, *J. Polym. Sci. [A1]*, **4**, 1951-1969, (1966), DOI: [10.1002/pol.1966.150040804](https://doi.org/10.1002/pol.1966.150040804).
- [25] *Polyolefins: 50 years after Ziegler and Natta II*. New York: Springer, 2013.
- [26] M. de F. V. Marques *et al.*, *Appl. Catal. Gen.*, **374**, 65-70, (2010), DOI: [10.1016/j.apcata.2009.11.027](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.11.027).
- [27] L. Wu *et S.* Wanke, « MgCl₂-Supported Ti Catalysts for the Production of Morphology-Controlled Polyethylene », in *Handbook of Transition Metal Polymerization Catalysts*, John Wiley & Sons, Ltd, 2018, 339-368.
- [28] R. C. Hiorns *et al.*, *Polymer*, **43**, 3365-3369, (2002), DOI: [10.1016/S0032-3861\(02\)00128-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00128-3).
- [29] A. Orzechowski, *J. Polym. Sci.*, **34**, 65-92, (1959), DOI: [10.1002/pol.1959.1203412705](https://doi.org/10.1002/pol.1959.1203412705).
- [30] J. R. Katz, *Rubber Chem. Technol.*, **9**, 357-372, (1936), DOI: [10.5254/1.3539746](https://doi.org/10.5254/1.3539746).

- [31] S. M. Wecker *et al.*, *J. Mater. Sci.*, **7**, 1249-1259, (1972), DOI: [10.1007/BF00550690](https://doi.org/10.1007/BF00550690).
- [32] H. H. Song et R. J. Roe, *Macromolecules*, **20**, 2723-2732, (1987), DOI: [10.1021/ma00177a016](https://doi.org/10.1021/ma00177a016).
- [33] C. Ayyagari *et al.*, *Macromolecules*, **33**, 6194-6199, (2000), DOI: [10.1021/ma0003553](https://doi.org/10.1021/ma0003553).
- [34] Q. Xu *et al.*, *Macromolecules*, **42**, 2826-2830, (2009), DOI: [10.1021/ma802648s](https://doi.org/10.1021/ma802648s).
- [35] G. Jiao *et al.*, *Macromolecules*, **53**, 5140-5146, (2020), DOI: [10.1021/acs.macromol.0c00788](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c00788).
- [36] S. Bacchi *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **12**, 3538-3546, (2006), DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.200501248>.
- [37] S. Tsuzuki *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 2027-2033, (2006), DOI: [10.1021/jp054461o](https://doi.org/10.1021/jp054461o).
- [38] C. Liu et B. Zhang, *Chem. Rec.*, **16**, 667-687, (2016), DOI: [10.1002/tcr.201500248](https://doi.org/10.1002/tcr.201500248).
- [39] D. Varadharajan et G. Delaittre, *Polym. Chem.*, **7**, 7488-7499, (2016), DOI: [10.1039/C6PY01711H](https://doi.org/10.1039/C6PY01711H).
- [40] C. R. Becer *et al.*, *Macromolecules*, **42**, 2387-2394, (2009), DOI: [10.1021/ma9000176](https://doi.org/10.1021/ma9000176).
- [41] F. Cavalli *et al.*, *Polym. Chem.*, **10**, 2781-2791, (2019), DOI: [10.1039/C9PY00435A](https://doi.org/10.1039/C9PY00435A).
- [42] J.-M. Noy *et al.*, *Macromolecules*, **50**, 7028-7040, (2017), DOI: [10.1021/acs.macromol.7b01603](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b01603).
- [43] C. Ott *et al.*, *Chem. Commun.*, 3516-3518, (2008), DOI: [10.1039/B807152G](https://doi.org/10.1039/B807152G).
- [44] A. Mueller *et al.*, *Macromolecules*, **31**, 776-786, (1998), DOI: [10.1021/ma971201z](https://doi.org/10.1021/ma971201z).
- [45] V. Atanasov et J. Kerres, *Macromolecules*, **44**, 6416-6423, (2011), DOI: [10.1021/ma2011574](https://doi.org/10.1021/ma2011574).
- [46] J.-M. Noy *et al.*, *Macromolecules*, **52**, 3083-3091, (2019), DOI: [10.1021/acs.macromol.9b00109](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b00109).
- [47] S. Hvilsted, *Polym. Int.*, **63**, 814-823, (2013), DOI: [10.1002/pi.4613](https://doi.org/10.1002/pi.4613).
- [48] C. P. Buckley et A. J. Kovacs, *Colloid Polym. Sci.*, **254**, 695-715, (1976), DOI: [10.1007/BF01643767](https://doi.org/10.1007/BF01643767).
- [49] W. Gorecki *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter*, **7**, 6823-6832, (1995), DOI: [10.1088/0953-8984/7/34/007](https://doi.org/10.1088/0953-8984/7/34/007).
- [50] Y. Takahashi et H. Tadokoro, *Macromolecules*, **6**, 672-675, (1973), DOI: [10.1021/ma60035a005](https://doi.org/10.1021/ma60035a005).
- [51] J. A. Johnson *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **109**, 7005-7010, (1998), DOI: [10.1063/1.477352](https://doi.org/10.1063/1.477352).
- [52] I. Dimitrov *et al.*, *J. Fluor. Chem.*, **149**, 30-35, (2013), DOI: [10.1016/j.jfluchem.2013.02.008](https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2013.02.008).
- [53] K. Makiguchi *et al.*, *Macromolecules*, **44**, 1999-2005, (2011), DOI: [10.1021/ma200043x](https://doi.org/10.1021/ma200043x).
- [54] K. Makiguchi *et al.*, *Macromolecules*, **46**, 1772-1782, (2013), DOI: [10.1021/ma4000495](https://doi.org/10.1021/ma4000495).



Chapitre IV :

Caractérisations électrochimiques des homopolymères et copolymères à architecture macromoléculaire en peigne

Introduction

Le chapitre IV se concentre sur les caractérisations électrochimiques des matériaux macromoléculaires synthétisés dans les chapitres II et III.

Une première sous-partie se focalise sur l'étude des homopolymères PTMCs. Leur fenêtre de stabilité électrochimique (ESW) est tout d'abord étudiée et discutée. Nous nous attachons ensuite à décrire la mesure de leur conductivité ionique à travers la variation de la nature des sels de lithium et des taux de sel (rapport molaire CO_3/Li) utilisés. Dans un premier temps, ces mesures sont effectuées en cellules symétriques avec des électrodes bloquantes (Fig 4. 1 (A)) : cette configuration permet de s'affranchir d'éventuelles réactions parasites aux interfaces d'une électrode en lithium métal. Dans un second temps, des cellules symétriques avec électrodes injectantes (lithium métal, Fig 4. 1 (B)) ont été utilisées pour les mesures du nombre de transport. La tenue des électrolytes en cyclage galvanostatique a permis d'évaluer la qualité du dépôt/dissolution du lithium métal ainsi qu'accéder à une première évaluation de la stabilité des électrolytes en cyclage. Finalement, un premier test en cellule complète Li/Electrolyte/NMC a été réalisé pour proposer une preuve de concept de l'utilisation de ces matériaux dans des dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie.

Suivant la même progression et schéma d'analyse identique, les propriétés de transport ionique des architectures macromoléculaires en peigne PPFS-*g*-PEO et PPFS-*g*-PTMC additionnées de sels de lithium seront discutées dans une seconde sous-partie de ce chapitre.

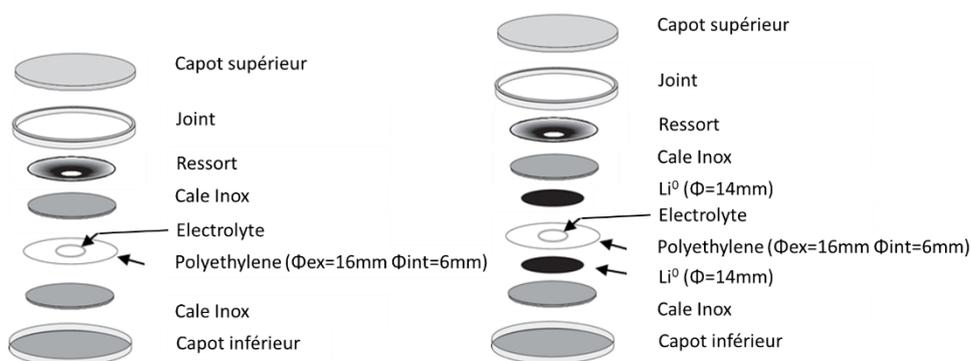


Fig 4. 1 : Schéma des configurations expérimentales (vues éclatées) utilisées pour les caractérisations électrochimiques des électrolytes (A) bloquantes, (B) injectantes

Dans ce chapitre IV, nous utilisons donc principalement des techniques d'analyses électrochimiques. La principale, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS : Electrochemical Impedance Spectroscopy), nous permettra d'évaluer la conductivité ionique de nos électrolytes et de déterminer le nombre de transport par la technique dite de "Bruce et Vincent" modifiée.^{[1], [2]} Les spectres d'impédances expérimentaux obtenus peuvent être analysés à l'aide de circuits équivalents tels que ceux représentés en Fig 4. 2. Dans le cas de cellules en configuration bloquantes, le circuit équivalent est composé **i**) d'une résistance (R) en série avec une inductance (L) caractéristique de la contribution des câbles et du support de pile, **ii**) d'une résistance en parallèle d'un élément à phase constante (CPE : Constant Phase Element) pour modéliser la contribution de la conductivité ionique du matériau (RC), et **iii**) d'un CPE pour la contribution purement capacitive

des interfaces bloquantes. Avec l'utilisation d'électrodes injectantes (Li), l'ajout d'une seconde contribution RC permet de modéliser les interfaces électrodes/électrolytes et celui d'un élément de Warburg permet d'appréhender la diffusion ionique au sein de l'électrolyte.^[3, 4] Dans les modèles utilisés, les contributions inductives et résistives du circuit électrique (câbles + porte-pile) sont négligeables, ne montrant, dans la gamme de fréquences étudiées, qu'une faible contribution résistive ($R < 10 \Omega$). La composante capacitive des processus de transport est modélisée par un élément CPE (au lieu d'un condensateur) en raison de l'imperfection de cette composante dans nos systèmes. L'élément CPE permettra d'appliquer un facteur correctif (α) décrivant cet écart à l'idéalité.

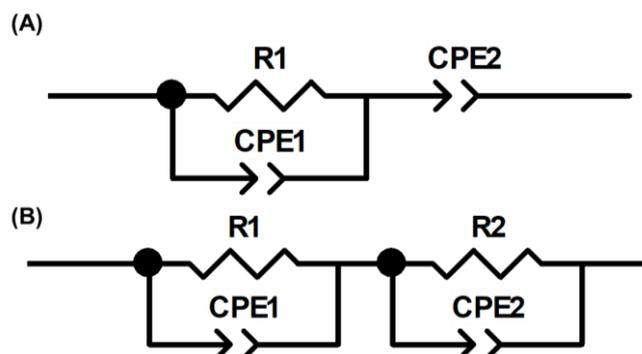


Fig 4. 2 : Schéma des circuits équivalents utilisés pour les analyses EIS avec des électrodes (A) bloquantes, (B) injectantes

Un exemple de spectre EIS représenté selon le diagramme de Nyquist est présenté en Fig 4. 3. Cette représentation trace la partie imaginaire de l'impédance du circuit en fonction de sa partie réelle et permet de visualiser sous la forme d'un demi-cercle les contributions des éléments RC et sous forme de droite l'élément CPE seul. Ici les unités d'échelles sont données en kOhm.cm. Les parties réelles et imaginaires de l'impédance mesurée sont multipliées par la surface et divisées par l'épaisseur de l'électrolyte (dimensions imposées par l'entretoise en PE). Cette normalisation permet d'obtenir des représentations comparables d'une cellule à une autre.

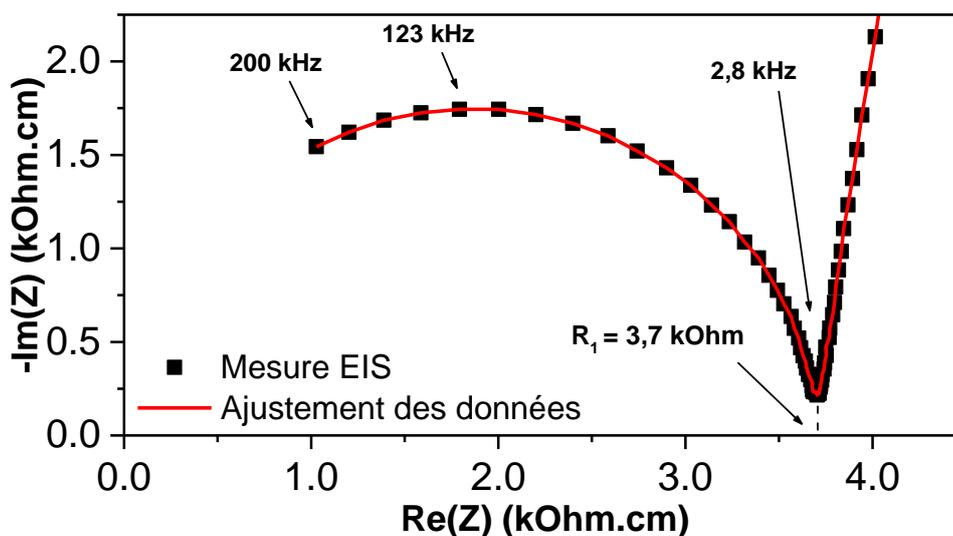


Fig 4. 3 : Exemple de diagramme de Nyquist obtenu par analyse EIS d'un électrolyte (PTMC_{5,7k}/LiTFSI, CO₃/Li = 14 à 60°C, e = 50 μm, Φ = 6 mm) modélisé avec le circuit équivalent Fig. 4. 2 (A)

La représentation de Bode (Fig 4. 4) trace le module et la phase de l'impédance en fonction de la fréquence du signal imposé. La représentation module vs. fréquence montre un plateau correspondant à la résistance du phénomène observé (égale au diamètre du demi-cercle dans le diagramme de Nyquist) et une droite à basses fréquences correspondant au phénomène de double couche capacitive aux interfaces électrode/électrolyte. La représentation phase vs. fréquence montre un maximum de phase (proche de 0°) correspondant à la fréquence caractéristique du phénomène observé, ici la conductivité ionique au sein de l'électrolyte.

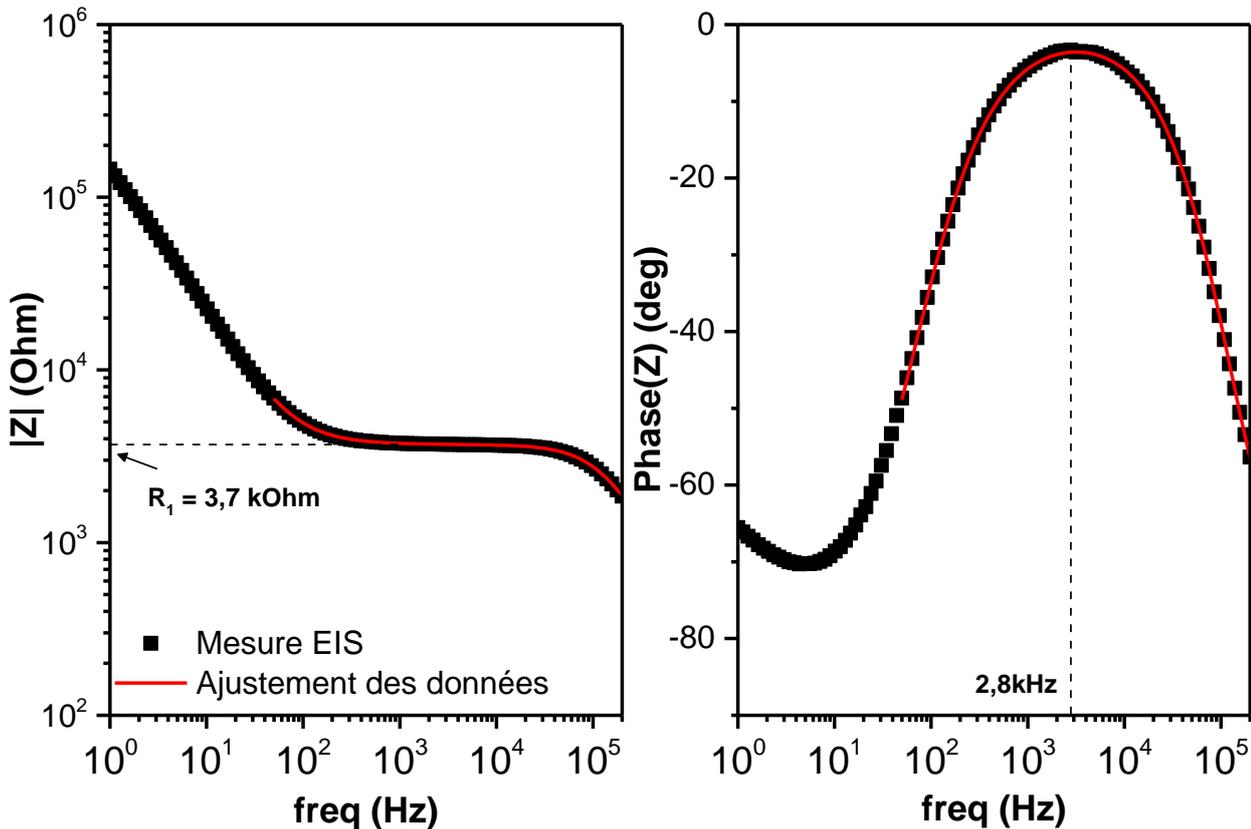


Fig 4. 4 : Exemple de diagramme de Bode obtenu par analyse EIS d'un électrolyte (PTMC_{5,7%}/LiTFSI, CO₃/Li = 14 à 60°C, e = 50 μm, Φ = 6 mm) modélisé avec le circuit équivalent Fig. 4. 2 (A)

Après l'ajustement des données EIS avec ces modèles, il est possible de calculer la conductivité de l'électrolyte grâce à l'équation (1) :

$$(1) \quad \sigma = \frac{e}{S \cdot R_1}$$

avec e l'épaisseur de l'électrolyte, S sa surface et R₁ la résistance obtenue par ajustement des données EIS avec le modèle de la Fig 4. 2 (A).

Dans la suite de ce manuscrit, les unités des axes sur ces deux représentations seront normalisées par la surface (Φ = 6 mm, S = 28 mm²) et l'épaisseur (≈ 50 μm) de l'échantillon donnant ainsi accès directement à la résistivité du matériau étudié.

La dépendance de la conductivité suit habituellement dans les électrolytes polymères à faible T_g un comportement VTF (Vogel-Tamman-Fulcher).^[5-7] Ce type de dépendance implique que la

conductivité est liée à la mobilité segmentaire des chaînes polymères. Ce type de comportement peut être modélisé selon l'équation (2) :

$$(2) \quad \sigma = \sigma_0 * e^{\frac{-E_a}{K*(T-T_0)}} \quad \text{avec } \sigma_0 = \frac{A}{\sqrt{T}}$$

avec E_a la pseudo-énergie d'activation, K la constante des gaz parfaits et $T_0 \approx T_g - 50^\circ\text{C}$. Dans ce modèle, T_0 correspond à une température à laquelle il n'existe plus aucun mouvement entre les chaînes polymères.

Dans le cadre de nos travaux, les nombres de transport seront mesurés par la méthode de Bruce et Vincent modifiée.^[1, 2] Les analyses EIS ayant été effectuées sur une fenêtre spectrale réduite, l'élément de Warburg ne sera donc pas modélisé ici. La méthode de Bruce et Vincent permet avec deux spectres EIS et une chronoampérométrie (CA) d'obtenir une estimation de la valeur du nombre de transport. Il est ensuite possible grâce à la détermination des résistances interfaciales de remonter au nombre de transport via l'équation (3)

$$(3) \quad t_{Li^+} = \frac{I_{SS}*(\Delta E - I_0 R_0)}{I_0*(\Delta E - I_{SS} R_{SS})}$$

avec I_0 et I_{SS} l'intensité du courant respectivement en début de polarisation et à l'état stationnaire (4h), ΔE la polarisation imposée (20mV), R_0 et R_{SS} les résistances d'interfaces respectivement en début de polarisation et à l'état stationnaire (R_0 et R_{SS} correspondent aux résistances mesurées sur le deuxième demi-cercle du spectre d'impédance : R_2 sur la Fig. 4. 2.).

Cette technique présente cependant des limites. En effet, pour avoir une estimation la plus proche de la réalité possible, le système étudié doit s'approcher d'un système idéal, sans convection, avec des interactions anions/cations faibles, ne formant pas de paires d'ions, et la polarisation imposée devant être faible (< 20 mV).^[8-13]

Dans notre étude GCPL, 6 cycles de 4 heures en courant positif puis 4 heures en courant négatif sont imposés à une densité de courant fixée avant d'augmenter cette dernière pour à nouveau engager 6 cycles de 2 fois 4 heures (Fig 4. 5). Avant et après chaque changement de régime, une caractérisation EIS est effectuée pour suivre l'évolution de l'électrolyte et des interfaces. (Les densités de courant appliquées sont de 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 et 300 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)

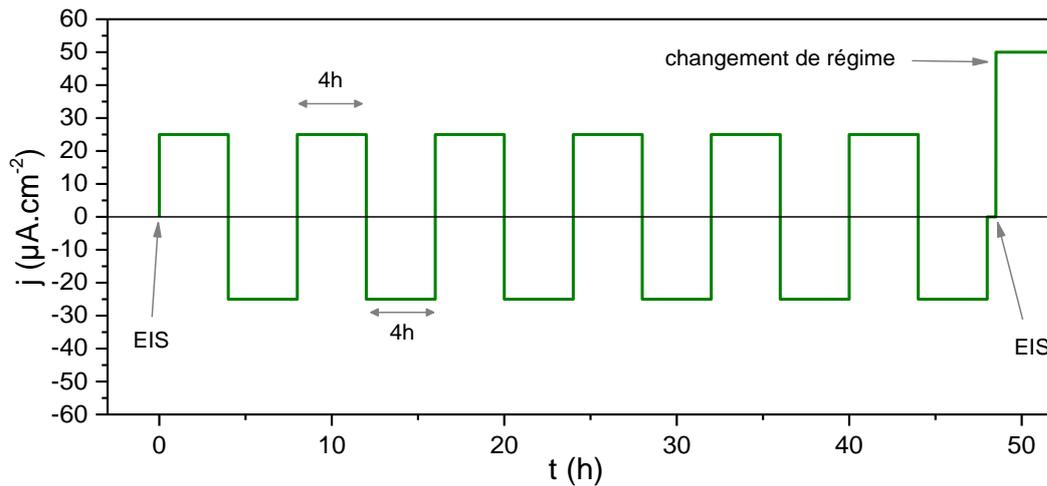


Fig 4. 5 : Schéma des profils de densité de courant appliqués pour les GCPL

Une étude préliminaire du comportement des électrolytes polymères en demi-cellules est effectuée. Le comportement des électrolytes basés sur le PEO est évalué en présence de LFP à l'électrode positive en raison de la faible stabilité électrochimique ($< 4,1 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$) du PEO. Les électrolytes basés sur le PTMC montrent quant à eux un potentiel d'oxydation plus élevé (voir § 1.1). Il est donc possible d'utiliser la NMC622 comme matériau actif d'électrode positif. Dans notre étude, les 5 premiers cycles à C/20 (charge et décharge complètes des cellules en 20h) seront présentés.

1. Caractérisations électrochimiques des électrolytes homopolymères PTMC/sel de lithium

1.1. Stabilité électrochimique des PTMC/LiTFSI

Pour estimer la fenêtre de stabilité électrochimique (ESW : Electrochemical Stability Window) des PTMCs et déterminer le type de matériau actif d'électrode positive utilisable avec des électrolytes à base de PTMCs, la voltampérométrie cyclique (CV : Cyclic Voltametry) est utilisée. La Fig 4. 6 montre les CV réalisées sur des PTMCs présentant 3 masses molaires différentes, une inférieure ($1,5 \text{ kg.mol}^{-1}$) et deux supérieures à la masse molaire critique d'enchevêtrement ($5,7 \text{ kg.mol}^{-1}$ et $24,6 \text{ kg.mol}^{-1}$).

Tout d'abord, ces voltamogrammes montrent un comportement similaire en oxydation pour les trois masses molaires. Le potentiel d'oxydation des électrolytes PTMC/LiTFSI ($\text{CO}_3/\text{Li} = 14$, $T = 60^\circ\text{C}$) est mesuré à $4,8\text{V}$ vs Li^+/Li . Un pic de faible intensité est observé à $E = 4,1 \text{ V}$ vs Li^+/Li , pouvant être attribué à l'oxydation des extrémités de chaînes hydroxyles,^[14] moins visible pour les masses molaires importantes (notamment $M_n = 24,6 \text{ kg.mol}^{-1}$) en raison de la concentration plus faible en extrémités de chaîne.

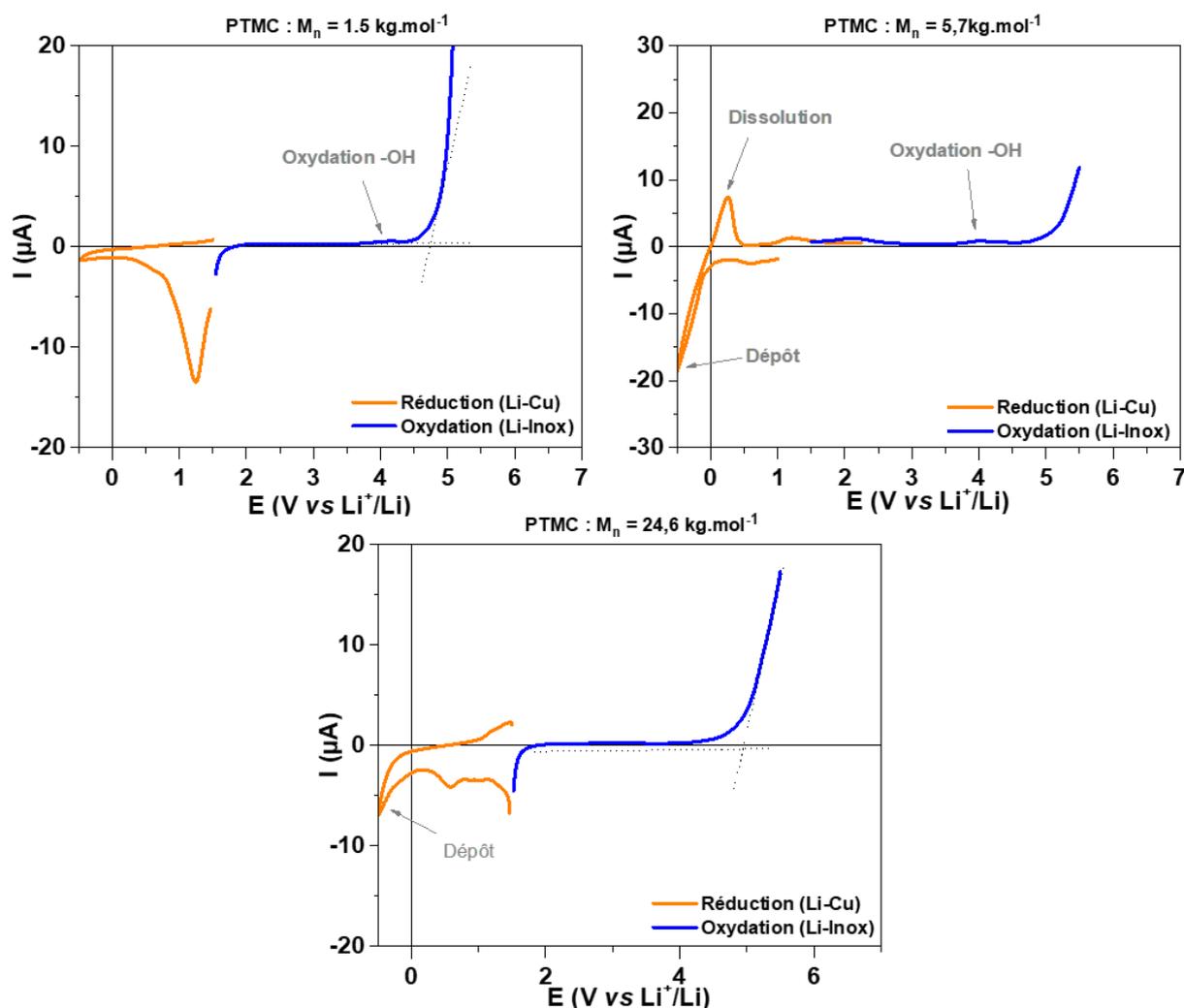


Fig 4. 6 : CVs des électrolytes PTMC/LiTFSI ($\text{CO}_3/\text{Li} = 14$ à $T = 60^\circ\text{C}$)

En réduction, le dépôt de lithium est observé en dessous de 0 V vs Li⁺/Li avec l'augmentation de l'intensité (en valeur absolue). La dissolution intervient au retour avec un pic de courant entre 0 V et 0,5 V vs Li⁺/Li. Le dépôt électrochimique est visible pour les polymères ayant une matrice PTMC de M_n > 5 kg.mol⁻¹. En revanche, pour la matrice PTMC de M_n = 1,5 kg.mol⁻¹, l'augmentation de l'intensité en dessous de 0 V est très faible laissant penser qu'une couche de passivation s'est formée (en raison de la forte concentration en fonction OH) et empêche le dépôt de lithium.

Les valeurs de stabilité en oxydation mesurées à 4,8 V vs Li⁺/Li sont similaires à celles obtenues dans la littérature.^[15-17] De telles valeurs permettent d'envisager l'utilisation des électrolytes PTMCs/LiTFSI en présence de matériaux d'électrode positive à haut potentiel tels que les NMCs, le LCO ou encore les LMOs (cf. Chapitre I, Tableau 1)

1.2. Mesure de la conductivité ionique des électrolytes PTMC/sels de lithium

1.2.1. Influence de la nature du sel sur la conductivité des électrolytes PTMC/Sels de lithium

Les propriétés de conduction ionique de différents sels de lithium de natures chimiques différentes (Fig 4. 7) et classiquement envisagés dans des applications batteries, ont été étudiées.

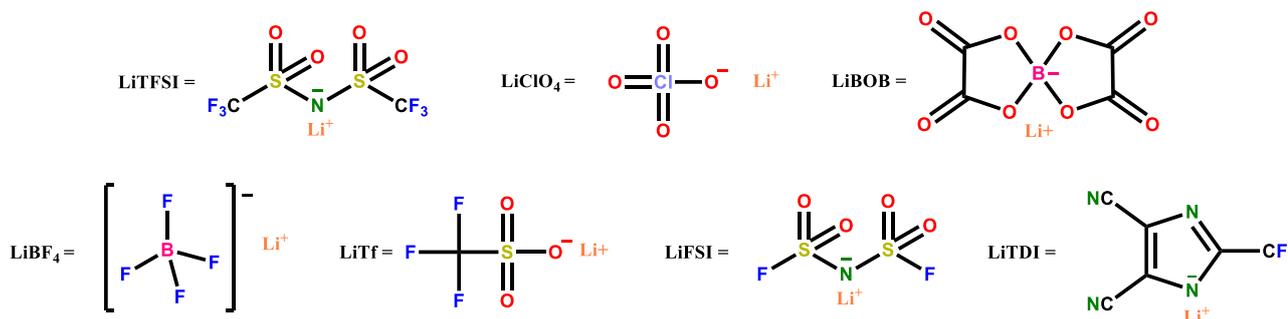


Fig 4. 7 : Structures chimiques des sels utilisés

La Fig 4. 8 présente les analyses EIS menées à 60°C sur les électrolytes PTMC_{5,7k}/sels de lithium (CO₃/Li = 14). De ces mesures, la conductivité ionique des électrolytes est extraite grâce au modèle électrique Fig 4. 1 (A) et à l'équation (1).

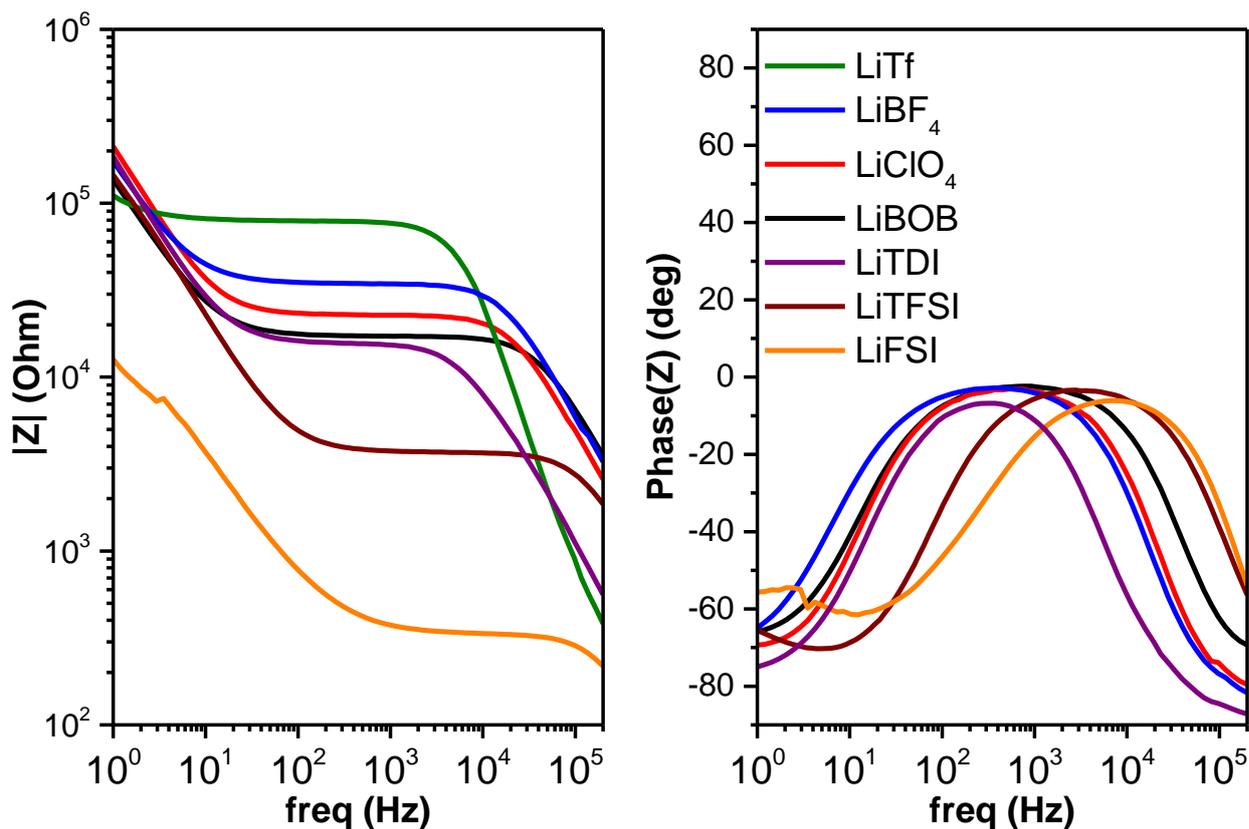


Fig 4. 8 : Représentations de Bode (A) et (B) des mesures EIS effectuées sur des électrolytes PTMCs avec différents sels de lithium ($\text{CO}_3/\text{Li} = 14$, $T = 60^\circ\text{C}$)

La dépendance en température de la conductivité ionique avec les différents sels est représentée en Fig 4. 9. Quel que soit le sel utilisé, la conductivité montre un comportement VTF dont les paramètres sont donnés en Tableau 4. 1

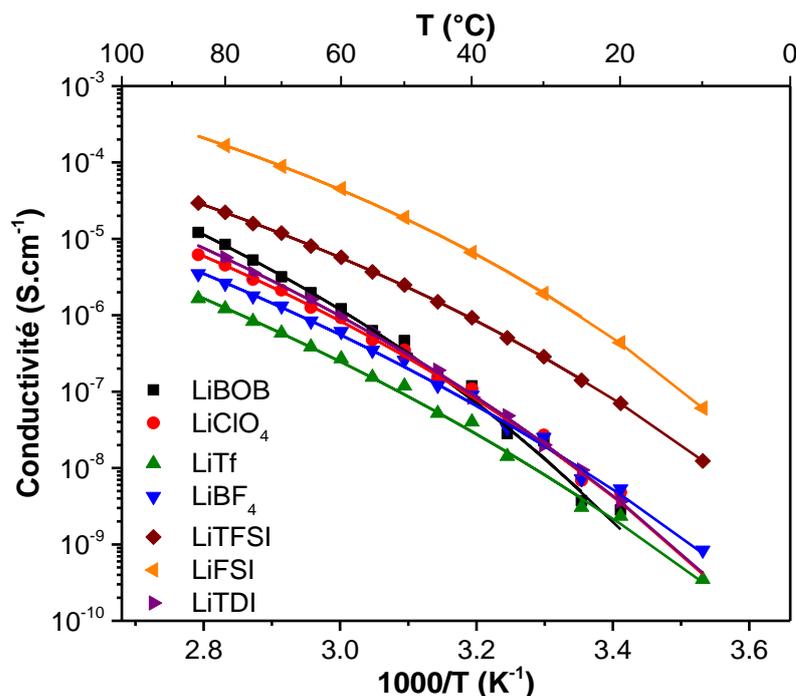


Fig 4. 9 : Dépendance en température de la conductivité ionique des électrolytes $\text{PTMC}_{5,7\text{K}}$ /sels de lithium ($\text{CO}_3/\text{Li} = 14$)

Tableau 4. 1 : Paramètres VTF issus de l'ajustement des données pour les électrolytes homopolymères PTMC/sels de lithium ($CO_3/Li = 14$)

Sel	A ($S.cm^{-1}.K^{1/2}$)	E_a ($kJ.mol^{-1}$)	T_g (K)	$\sigma_{80^\circ C}$ ($S.cm^{-1}$)
LiBOB	43,5	15,3	206,1	$8,5 \cdot 10^{-6}$
LiClO ₄	10,5	15,3	195,9	$4,5 \cdot 10^{-6}$
LiTf	17,3	20,5	170,4	$1,3 \cdot 10^{-6}$
LiBF ₄	14,9	18,5	176,5	$2,7 \cdot 10^{-6}$
LiTFSI	7,0	12,9	193,5	$2,2 \cdot 10^{-5}$
LiFSI	15,6	10,2	209,0	$1,7 \cdot 10^{-4}$
LiTDI	42,9	17,6	189,0	$5,6 \cdot 10^{-6}$

A rapport CO_3/Li identique, les électrolytes PTMCs à base de sels d'imide (LiTFSI et LiFSI) montrent une conductivité ionique plus élevée que les autres sels, supérieure d'un ordre de grandeur à 25°C, pour atteindre $\sigma = 2,2 \cdot 10^{-5} S.cm^{-1}$ et $\sigma = 1,7 \cdot 10^{-4} S.cm^{-1}$ à 80°C, respectivement pour le LiTFSI et le LiFSI. En reliant ces analyses aux analyses FTIR décrites dans le Chapitre II, Fig 2.14, il apparaît que les sels montrant des interactions $C=O-Li$ les plus importantes, donc plus facilement dissociés, sont ceux qui atteignent les meilleures conductivités ioniques (LiTFSI \approx LiClO₄ \approx LiFSI > LiTDI \approx LiTf > LiBF₄). C'est le cas pour le LiFSI, le LiTFSI et le LiClO₄. La nature plastifiante des anions imides FSI⁻ et TFSI⁻ plus prononcée que celle de l'anion perchlorate (ClO₄⁻) permet d'augmenter la dynamique des chaînes PTMCs et ainsi de favoriser le transport ionique dans les électrolytes PTMCs/sels de lithium.

1.2.2. Influence de la masse molaire sur la conductivité ionique des électrolytes PTMC/LiTFSI

La dépendance en température de la conductivité ionique des électrolytes PTMC/LiTFSI de différentes masses molaires ($CO_3/Li = 14$) est présentée en Fig 4. 10.

L'ajustement des données EIS selon le modèle VTF est fait en ne laissant libres que les paramètres A et E_a de la fonction VTF et en fixant $T_g = 245 K$ comme elles ont pu être mesurées dans le Chapitre II, Fig 2. 18. Les paramètres issus de ces ajustements sont donnés dans le Tableau 4. 2. L'analyse de ces données montre une augmentation de l'énergie d'activation avec la masse molaire pour finalement atteindre un plateau à environ $E_a \approx 14 kJ.mol^{-1}$ (Fig 4. 11). Cette tendance est confirmée par la différence de conductivité (entre les faibles et hautes masses molaires), plus faible à $T = 80^\circ C$ qu'à $T = 25^\circ C$.

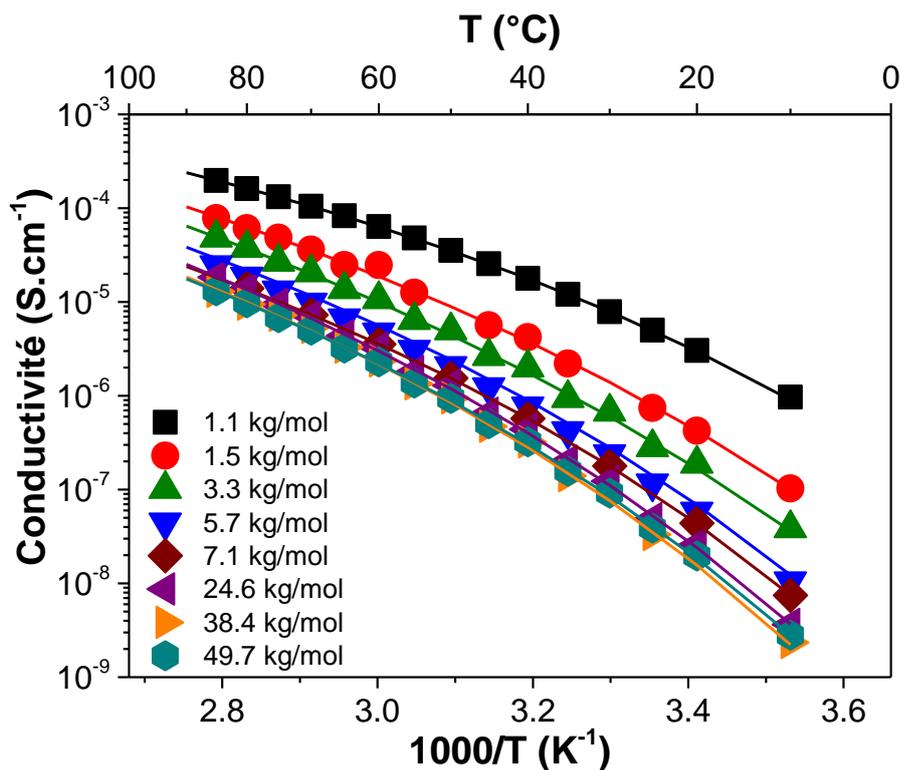


Fig 4. 10 : Dépendance en température de la conductivité ionique des électrolytes PTMC/LiTFSI ($CO_3/Li = 14$) de différentes masses molaires.

Tableau 4. 2 : Paramètres VTF des électrolytes PTMC/LiTFSI ($CO_3/Li = 14$) de différentes masses molaires.

M_n ($kg.mol^{-1}$)	A ($S.cm^{-1}.K^{1/2}$)	E_a ($kJ.mol^{-1}$)	T_g (K)	$\sigma_{80^\circ C}$ ($S.cm^{-1}$)
1,1	2,4	8,8	245	$1,6 \cdot 10^{-4}$
1,5	4,6	10,9	245	$6,2 \cdot 10^{-5}$
3,3	5,8	11,9	245	$3,7 \cdot 10^{-5}$
5,7	5,9	12,6	245	$1,9 \cdot 10^{-5}$
7,1	3,8	12,6	245	$1,4 \cdot 10^{-5}$
24,6	9,0	13,8	245	$1,4 \cdot 10^{-5}$
38,4	8,4	14,0	245	$9,7 \cdot 10^{-6}$
49,7	6,1	13,7	245	$9,7 \cdot 10^{-6}$

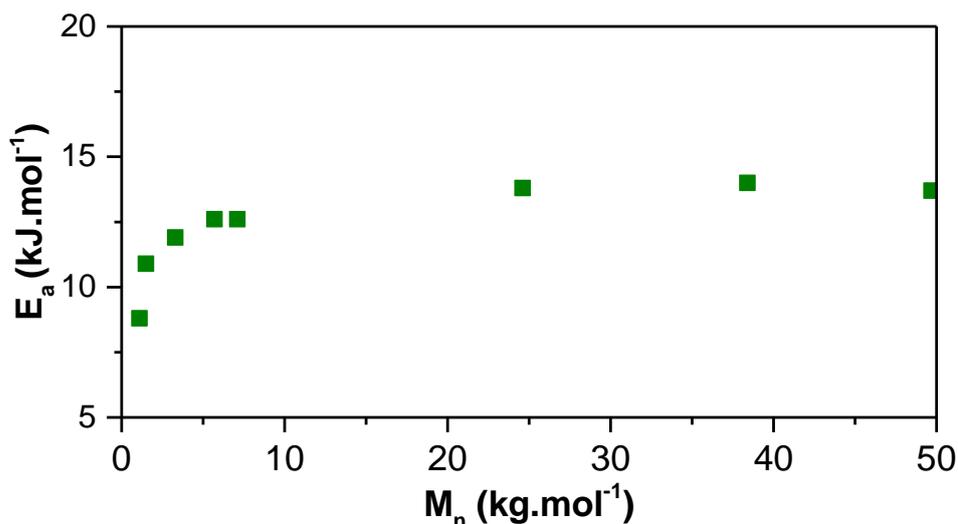


Fig 4. 11 : Evolution de l'énergie d'activation de la conductivité des électrolytes PTMC/LiTFSI ($\text{CO}_3/\text{Li} = 14$) en fonction de la masse molaire de la matrice hôte polymère

Le transport ionique dans les électrolytes solides polymères de type 'Salt-in-Polymer' étant dépendant de la mobilité segmentaire, la masse molaire des polymères a une influence directe sur la conductivité de l'électrolyte. La masse molaire critique d'enchevêtrement (M_e) permet de délimiter deux régimes de dynamique des chaînes polymères. Pour $M_n < M_e$, la friction entre les chaînes polymères est négligeable, la dynamique des chaînes est donc importante (dynamique de Rouse). Pour $M_n > M_e$, la dynamique des chaînes est impactée par les nœuds d'enchevêtrement et donc diminue.^[18] Cette diminution pourrait expliquer la différence d'énergie d'activation observée entre différentes masses molaires. En effet l'énergie nécessaire au processus de transport ionique est minimisée par l'augmentation de la mobilité segmentaire impliquant une diminution de l'énergie d'activation dans le régime de la dynamique de Rouse.

Cette évolution est aussi visible sur la Fig 4. 12, qui présente l'évolution de la conductivité ionique en fonction de la masse molaire des matrices PTMCs.

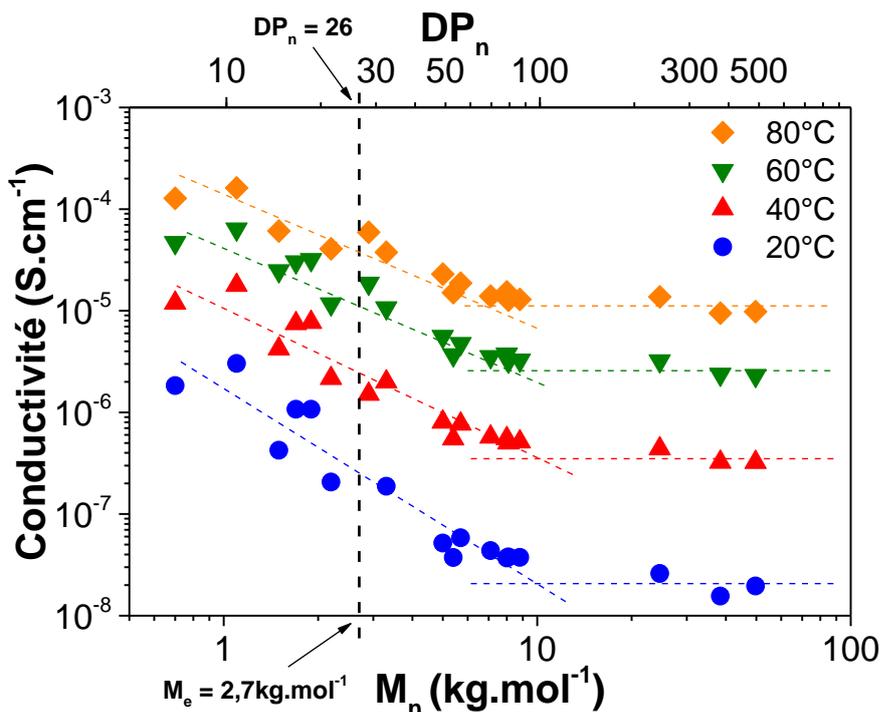


Fig 4. 12 : Influence de la masse molaire des matrices PTMC sur la conductivité des électrolytes ($\text{CO}_3/\text{Li} = 14$)

Comme dans le cas du PEO,^[18] la conductivité est maximale pour les masses molaires de PTMCs les plus faibles (inférieures à $M_e = 2,7 \text{ kg.mol}^{-1}$),^[19] atteignant $\sigma = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ (à 80°C) pour une masse molaire $M_n = 1,1 \text{ kg.mol}^{-1}$ ($\text{DP}_n = 10$). En augmentant la masse molaire de l'hôte PTMC, la conductivité ionique diminue continuellement jusqu'à atteindre un plateau à $\sigma \approx 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ (80°C) pour des masses molaires supérieures à $M_n = 10 \text{ kg.mol}^{-1}$. Au-delà de la gamme de masses molaires étudiée ici, une conductivité proche de celle mesurée au plateau est obtenue par Sun *et al.*^[17] pour une matrice PTMC de $M_n = 368 \text{ kg.mol}^{-1}$ ($\sigma = 5 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$, $\text{CO}_3/\text{Li} = 13$, $T = 75^\circ\text{C}$). Cette mesure est donc dans la continuité de nos observations pour des masses molaires élevées ($M_n > 10 \text{ kg.mol}^{-1}$). Ce type d'évolution est aussi identique à l'influence de la masse molaire sur la viscosité des PTMCs. Toutes ces observations mettent en évidence l'impact de la mobilité segmentaire sur la conductivité ionique (Chapitre II, Fig. 2. 28).

1.2.3. Influence de la concentration en LiTFSI sur la conductivité des électrolytes PTMC/LiTFSI

La concentration en LiTFSI a été modifiée pour déterminer la conductivité optimale atteignable avec ce type d'électrolyte PTMC/LiTFSI. La Fig 4. 13 présente la conductivité ionique obtenue pour des électrolytes PTMC_{5,7K}/LiTFSI ayant des taux de sel compris entre $0,9 < \text{CO}_3/\text{Li} < 38$.

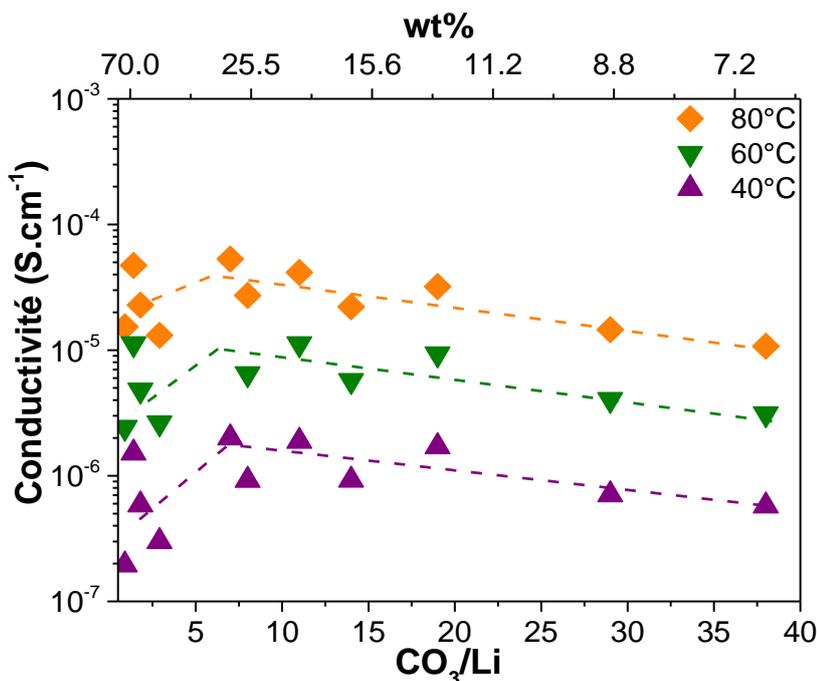


Fig 4. 13 : Evolution de la conductivité ionique à 20°C, 40°C, 60°C et 80°C avec le taux de sel des électrolytes PTMC_{5,7}/LiTFSI

Pour des taux de sel supérieurs à $\text{CO}_3/\text{Li} = 7$, la conductivité ionique augmente quasi-linéairement avec l'augmentation du taux de sel. La T_g de ces électrolytes étant peu influencée par le taux de sel dans cette gamme ($\text{CO}_3/\text{Li} > 7$; Chapitre II, Fig 2.18), l'augmentation de la conductivité ionique est donc directement reliée à l'augmentation du nombre de porteurs de charge. En revanche pour des taux de LiTFSI inférieurs à $\text{CO}_3/\text{Li} = 7$, la conductivité ionique des électrolytes a tendance à diminuer. L'augmentation de la T_g (comme a pu le montrer Sun *et al.*^[17]) pour de telles concentrations, due à la réticulation physique du PTMC par le sel, ainsi que la formation de paires d'ions et d'agrégats d'ions peuvent expliquer cette diminution de la conductivité ionique. Cette hypothèse est confortée par les analyses FTIR (Chapitre II, Fig 2.14) qui montrent une diminution très importante de la proportion d'ions libres en deçà de $\text{CO}_3/\text{Li} = 3$.

Le taux de LiTFSI optimum pour un électrolyte PTMC/LiTFSI semble s'établir donc à $\text{CO}_3/\text{Li} = 7$. Cette valeur est cohérente avec des études précédentes menées sur des électrolytes PTMC/LiTFSI^[17] et PTMC/LiPF₆.^[16]

1.3. Caractérisations des électrolytes PTMC/LiTFSI en cellules symétriques Li-Li

1.3.1. Détermination du nombre de transport

1.3.1.1. Influence de la nature du sel sur le nombre de transport des électrolytes PTMC/LiTFSI

Le nombre de transport est déterminé par la méthode Bruce et Vincent modifiée en suivant l'évolution de l'impédance des interfaces avant et après chronoampérométrie via l'équation (3). La Fig 4. 14 montre un exemple de résultat obtenu pour un électrolyte PTMC_{5,7k}/LiTFSI.

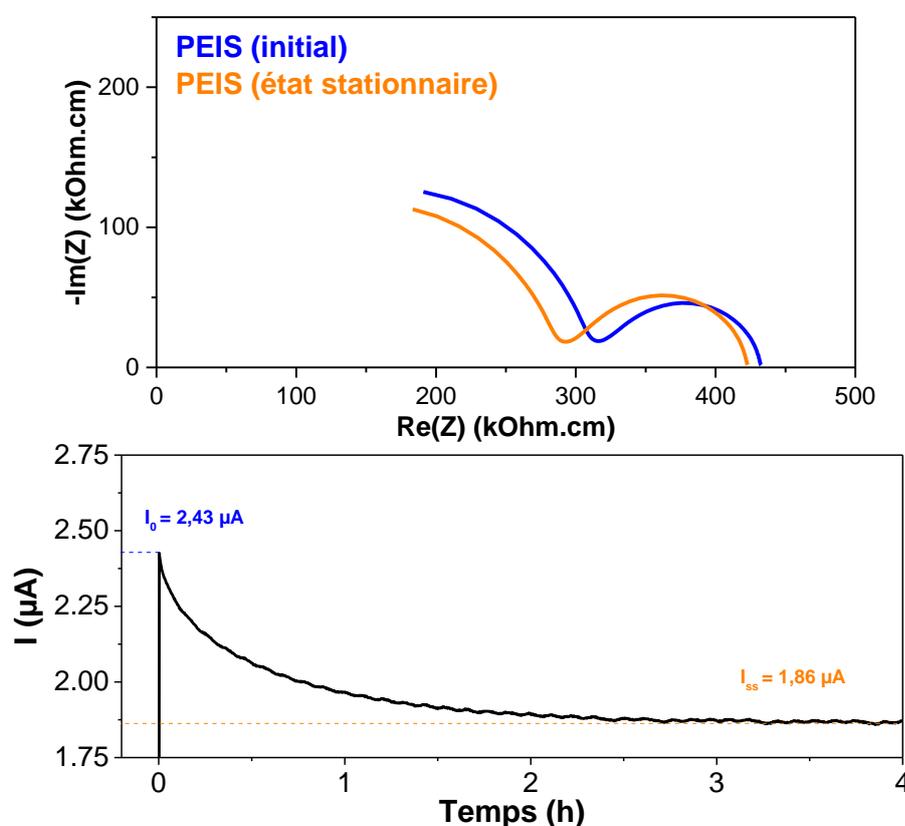


Fig 4. 14 : (A) Mesures EIS à l'état initial et l'état final et (B) chronoampérométrie utilisées pour la mesure du nombre de transport par la méthode de Bruce et Vincent modifiée (PTMC_{5,7k}/LiTFSI ; CO₃/Li = 14 ; 60°C)

Le Tableau 4. 3 rassemble les valeurs des nombres de transport (t_{Li^+}) obtenues pour des sels de lithium de différentes natures. Cette grandeur étant liée à la nature des interactions sel/matrice mais également à la mobilité des ions, elle-même liée au volume de chaque ion, il est normal d'observer des valeurs différentes en fonction de la nature du sel. On peut tout d'abord relier ces résultats aux analyses FTIR montrant une différence dans la dissociation des sels. En effet, si l'on prend l'exemple du LiBOB, dont les analyses infrarouges montrent une faible dissociation (cf. Chapitre 2, Fig 2.12), le nombre de transport est beaucoup plus faible que dans le cas d'autres sels plus dissociés (LiTFSI, LiFSI, LiClO₄ et LiTDI). D'autre part, la faible différence de t_{Li^+} observée en utilisant le LiTFSI et le LiFSI peut s'expliquer par le volume de l'anion qui réduit la mobilité de celui-ci et donc augmente

artificiellement celui du cation. En effet, le LiTFSI possède deux groupements trifluorométhyles sur les atomes de soufre alors que le LiFSI ne porte que deux atomes de fluor.

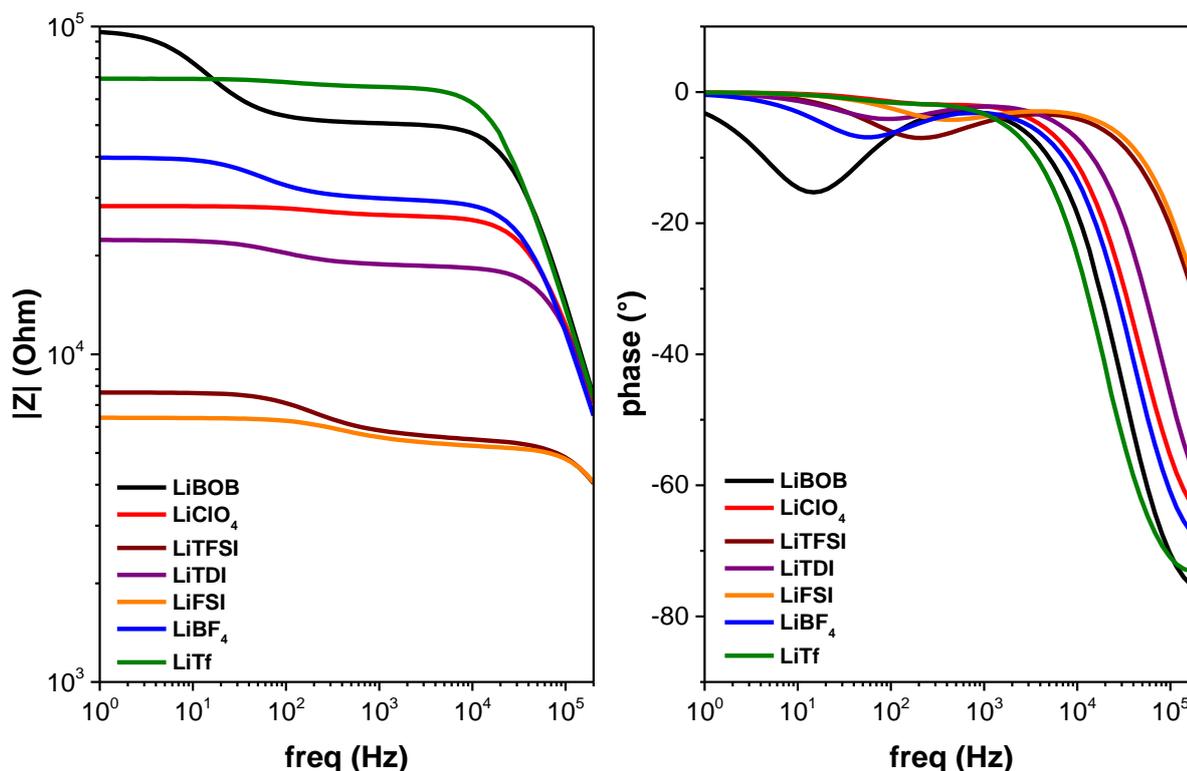


Fig 4. 15 : Diagrammes de Bode des mesures EIS des électrolytes PTMC_{5,7K}/sels de lithium (CO₃/Li = 14 à 60°C) avant chronoampérométrie

Tableau 4. 3 : Valeurs de t_{Li^+} obtenues pour différents sels de lithium (CO₃/Li = 14 à 60°C)

Sel	LiBOB	LiClO ₄	LiTf	LiBF ₄	LiTFSI	LiFSI	LiTDI
t_{Li^+}	0,56	0,91	0,94	0,82	0,73	0,65	0,80

Quel que soit le sel de lithium utilisé, les nombres de transport obtenus pour des électrolytes PTMC/sels de lithium sont largement supérieurs à ceux obtenus dans des électrolytes analogues basés sur le PEO ($t_{Li^+} < 0,5$). Des différences de résistances interfaciales peuvent aussi être remarquées sur la Fig 4. 15, mettant en évidence la contribution des sels sur la formation des interfaces sur les électrodes de lithium métal.

1.3.1.2. Influence de la masse molaire des matrices sur le nombre de transport des électrolytes PTMC/LiTFSI

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I. § 1.2.3, deux mécanismes de transport ionique interviennent dans les électrolytes basés sur le PEO, en fonction de la masse molaire de la matrice. C'est la masse molaire critique d'enchevêtrement qui permet de délimiter les deux régimes ($M_e = 5,0 \text{ kg.mol}^{-1}$ dans le cas du PEO).^[18] Pour $M_n < M_e$, la friction entre chaînes polymères devient négligeable et le mécanisme de transport du Li⁺ devient principalement véhiculaire c'est-à-dire que

le cation Li^+ diffuse lié à sa sphère de solvation. Pour $M_n > M_e$, la dynamique des chaînes est limitée par la présence de nœuds d'enchevêtrement. Un mécanisme par saut du cation Li^+ d'un site de coordination à un autre (assisté par la mobilité segmentaire) devient donc majoritaire.^[18, 20-23]

Dans le cas des électrolytes basés sur les polycarbonates, où le nombre de transport du cation Li^+ est élevé ($t_{\text{Li}^+} = 0,8$), si un mécanisme véhiculaire intervenait, on pourrait s'attendre à une diminution du nombre de transport. Or les mesures de t_{Li^+} effectuées sur différentes masses molaires ne montrent aucune variation significative du nombre de transport avec la masse molaire de la matrice PTMC (Fig 4. 16).

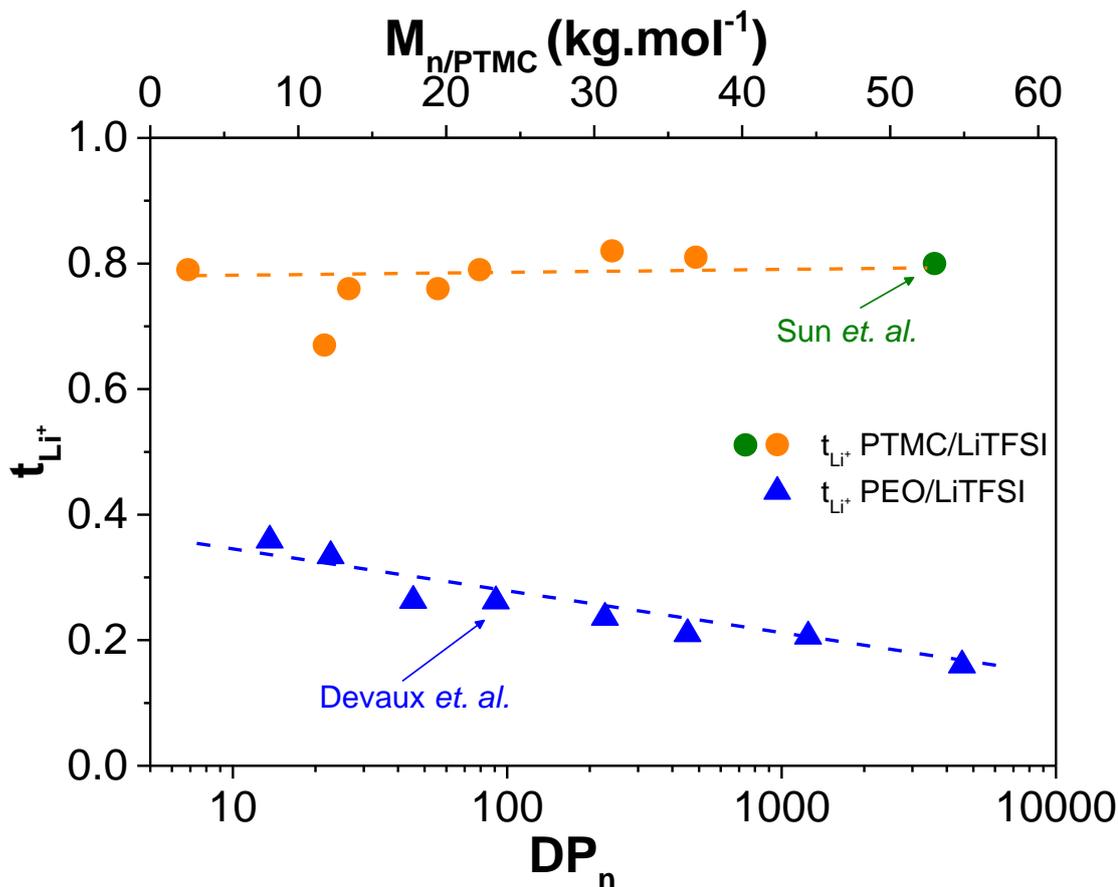


Fig 4. 16 : Evolution du nombre de transport t_{Li^+} des électrolytes $\text{PTMC}_{14}/\text{LiTFSI}$ et $\text{PEO}_{12,5}/\text{LiTFSI}$ avec la masse molaire de la matrice (sel = LiTFSI , $T = 60^\circ\text{C}$)^[18, 24]

Sur la gamme de masses molaires étudiée ($0,7 \text{ kg.mol}^{-1} < M_n < 50,0 \text{ kg.mol}^{-1}$), le nombre de transport en cation Li^+ reste proche de $t_{\text{Li}^+} = 0,8$. Cette différence de comportement (vis-à-vis de celui d'électrolytes basés sur le PEO) peut s'expliquer par la nature des interactions sel/matrice. En effet, les énergies de liaison Li^+/PEO sont beaucoup plus fortes que les énergies de liaison Li/PTMC .^[24, 25] Pour $M < M_e$ ($2,7 \text{ kg.mol}^{-1}$) dans le cas d'électrolytes $\text{PTMC}/\text{LiTFSI}$ un mécanisme classique de transport faisant intervenir la mobilité segmentaire de la matrice polymère semble rester prépondérant face au transport véhiculaire du Li^+ .

1.3.1.3. Influence de la concentration en LiTFSI sur le nombre de transport des électrolytes PTMC/LiTFSI

La Fig 4. 17 montre l'évolution du nombre de transport des électrolytes PTMC_{5,7k}/LiTFSI en fonction de la concentration en LiTFSI. Ici encore, un comportement différent est observé pour des taux de sel inférieurs ou supérieurs à CO₃/Li = 7. Au-delà de CO₃/Li = 7, le nombre de transport reste quasi-constant, dans une gamme 0,72 < t_{Li+} < 0,80. A plus hauts taux de LiTFSI, le nombre de transport tend à diminuer vers t_{Li+} < 0,69.

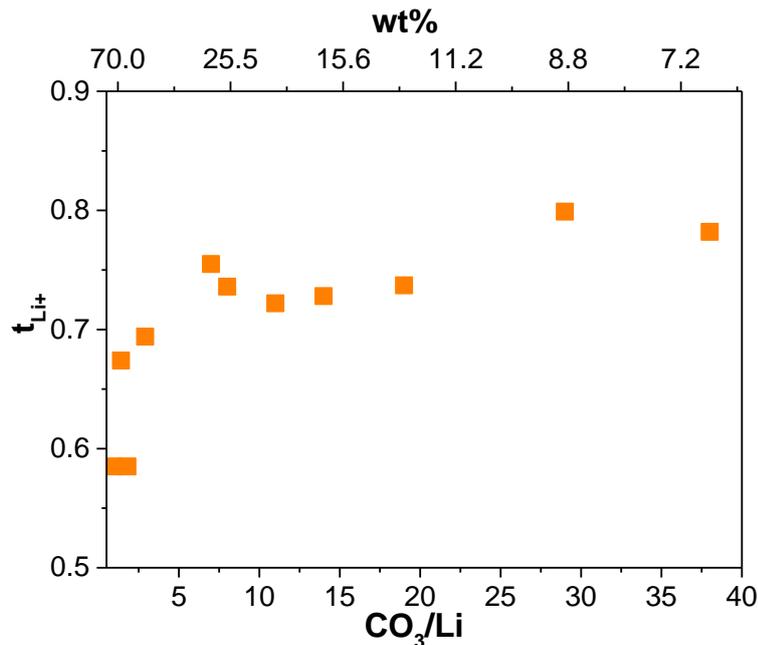


Fig 4. 17 : t_{Li+} des électrolytes PTMC_{5,7k}/LiTFSI en fonction de la concentration en sel mesurée par la méthode de Bruce et Vincent (à 60°C)

Tableau 4. 4 : t_{Li+} des électrolytes PTMC_{5,7k}/LiTFSI en fonction de la concentration en sel mesurée par la méthode de Bruce et Vincent modifiée (à 60°C)

CO ₃ /Li	[LiTFSI] (wt%)	t _{Li+}
38	7	0,78
29	9	0,80
19	13	0,74
14	16	0,73
11	20	0,72
8	25	0,74
7	30	0,76
3	49	0,69
1,8	62	0,59
1,4	67	0,67
0,9	75	0,59

Ces observations sont néanmoins à nuancer car la méthode de Bruce et Vincent n'est applicable que pour des systèmes électrolytiques dilués dans lesquels les interactions anions-cations sont faibles et comportent donc une faible proportion de paires d'ions. Or, les rapports molaires CO_3/Li élevés utilisés ne permettent pas de remplir ces conditions comme les analyses FTIR peuvent le mettre en évidence (Chapitre II, Fig 2.18).

Quoi qu'il en soit, les nombres de transport mesurés (t_{Li^+}) pour les électrolytes PTMC/LiTFSI ($\text{CO}_3/\text{Li} < 7$) sont proches de ceux décrits dans la littérature ($t_{\text{Li}^+} = 0,8$).^[24] En comparaison, les nombres de transport mesurés ici sont 3 à 4 fois supérieurs à ceux habituellement mesurés dans les électrolytes basés sur le PEO ($t_{\text{Li}^+} < 0,3$).^[20]

Cette matrice polymère PTMC possède donc un avantage majeur vis-à-vis d'autres électrolytes polymères solides dont la nature chimique des matrices polymères est différente. En effet, la haute constante diélectrique et les faibles interactions matrice/ Li^+ permettent d'atteindre un nombre de transport 3 à 4 fois plus élevé que dans une matrice PEO. En contrepartie, l'énergie d'activation du phénomène de transport est beaucoup plus élevée. Le transport ionique est donc principalement porté par le cation Li^+ , qui est l'ion électroactif dans les accumulateurs au lithium. Cette faculté permet aussi de limiter le phénomène de polarisation des cellules électrochimiques réduisant ainsi la nucléation et la croissance dendritique dans le cas de l'utilisation d'électrode négative en lithium métal selon les considérations théoriques de Chazalviel *et al.*^[26, 27]

1.3.2. Cyclage galvanostatique

Le cyclage galvanostatique (GCPL : Galvanostatic Cycling with Potential Limitation) en cellule symétrique Li/Li est utilisé pour obtenir une première évaluation du comportement de l'électrolyte en cyclage ainsi que pour évaluer l'évolution de la morphologie du lithium métal lors des étapes de dépôts/dissolutions en présence de l'électrolyte. La Fig 4. 18 présente les GCPL de deux électrolytes PTMC/LiTFSI de masses molaires différentes ($M_n = 5,4 \text{ kg.mol}^{-1}$ et $M_n = 49,7 \text{ kg.mol}^{-1}$). Les profils de tension observés sont très similaires pour les deux masses molaires. Tout d'abord pour une densité de courant $|j| = 25 \mu\text{A.cm}^{-2}$, la polarisation augmente très légèrement au cours du plateau. Au-delà de $|j| = 25 \mu\text{A.cm}^{-2}$, la polarisation augmente rapidement avec le temps, montrant une polarisation de plus en plus importante. A partir de $75 \mu\text{A.cm}^{-2}$, la polarisation devient très importante rapidement, conduisant à l'arrêt du cycle en raison de l'atteinte des bornes de sécurité (5V vs Li^+/Li).

Les spectres EIS montrent également une évolution similaire pour les deux masses molaires concernant l'évolution de l'impédance de l'électrolyte et des interfaces. En effet, une légère augmentation de la contribution de l'électrolyte est observée au cours du cyclage et est de plus en plus prononcée avec l'augmentation de la densité de courant. Cette augmentation nous laisse à penser que la surface de lithium disponible est de moins en moins importante, pouvant signifier qu'une couche de passivation ou de lithium mort se forme. Cette couche n'étant pas conductrice ionique, elle limite l'accès des ions Li^+ à la surface de l'électrode, se traduisant par une augmentation de la polarisation, force motrice du transport ionique. L'augmentation des résistances d'interface peut aussi être attribuée en partie à la présence de groupements hydroxyles en extrémité de chaînes qui peuvent dégrader la surface de lithium.

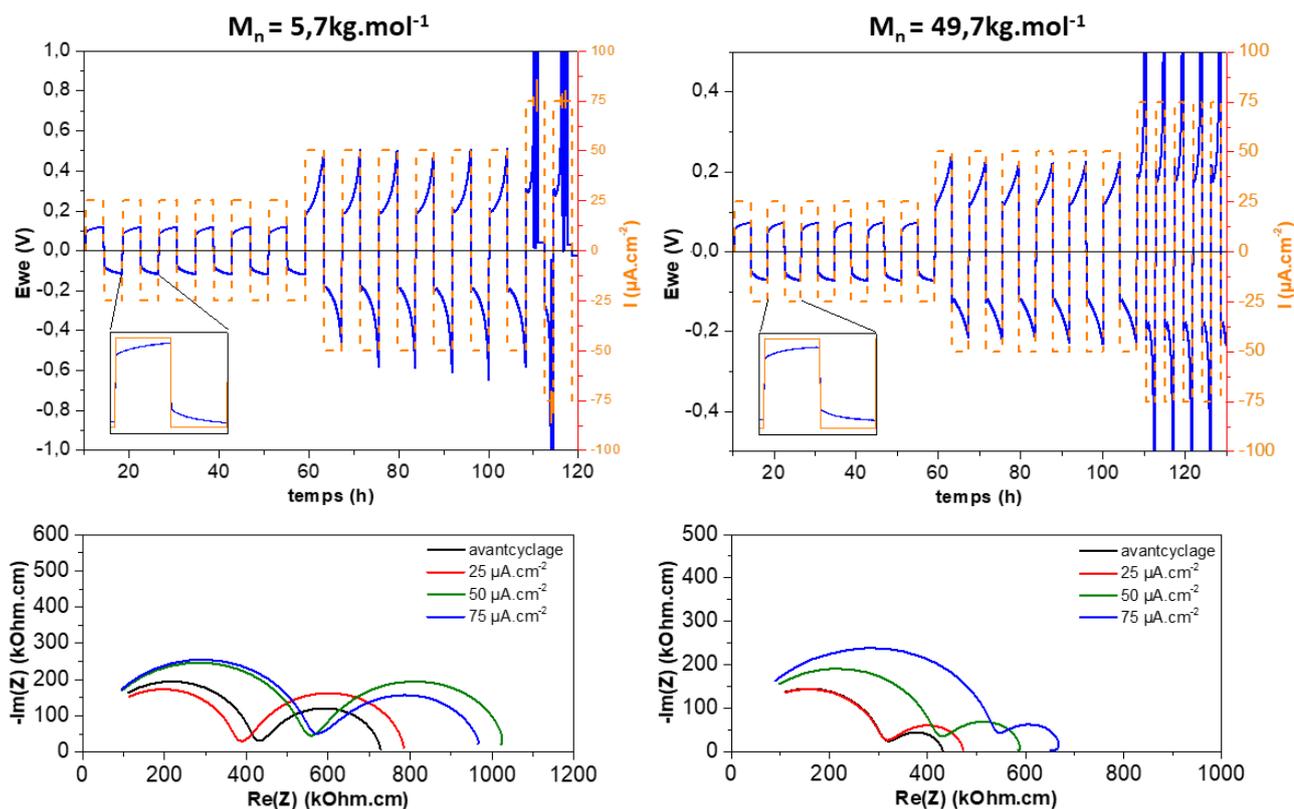


Fig 4. 18 : GCPL des électrolytes PTMC_{5,7K}/LiTFSI et PTMC_{49,7K}/LiTFSI ($CO_3/Li=14$ à $60^\circ C$)

Plusieurs études tendent à expliquer la forme de ces créneaux grâce à des analyses *in situ* ou post-mortem. La légère augmentation de polarisation observée à $|j| = 25 \mu A.cm^{-2}$, laisse penser que le dépôt de lithium est homogène en surface de l'électrode.^[28] D'autres études tendent à attribuer la forme en arc au début du cyclage à des zones de nucléations de dendrite de lithium.^[29-33]

L'augmentation rapide de la polarisation observée pour $|j| > 25 \mu A.cm^{-2}$ est caractéristique d'une augmentation rapide du lithium inactif ("mort"), issu du décrochage de mousse ou de dendrites de lithium en surface de l'électrode, qui augmente la tortuosité de la surface et donc limite la diffusion des cations Li^+ dans cette SEI.^[30-33]

Ces explications sont cohérentes avec nos observations EIS. Cependant, en l'absence d'analyses post-mortem de nos échantillons, il est difficile de conclure sur l'origine et l'explication de la forme des créneaux en GCPL. Il est aussi à noter qu'une étude statistique serait nécessaire pour obtenir des informations plus précises sur le comportement des électrolytes en cyclage galvanostatique.

1.4. Caractérisations électrochimiques des électrolytes PTMC/LiTFSI en cellules Li-NMC

Des essais préliminaires ont été effectués en demi-cellules pour déterminer le comportement de nos électrolytes polymères en formulation complète avec un matériau actif à haut potentiel. Pour valider notre démarche, une électrode négative en lithium métal, une électrode positive en NMC (622) (formulation en Tableau 4. 5) et un électrolyte PTMC/LiTFSI ($\text{CO}_3/\text{Li} = 14$) à 60°C sont utilisés. Les 5 premiers cycles à C/20 (charge et décharge complètes de la batterie sur une période de 20 heures) sont présentés en Fig 4. 19. Trois masses molaires ont été utilisées pour déterminer l'influence de celles-ci sur le comportement de ces électrolytes basés sur le PTMC en cellules complète.

Tableau 4. 5 : formulation des électrodes positives des demi-cellules Li//PTMC/LiTFSI/NMC

Matériaux	Composition
NMC622	70 wt%
KB600	2 wt%
PVDF	4 wt%
PTMC/LiTFSI ($\text{CO}_3/\text{Li} = 14$)	24 wt%

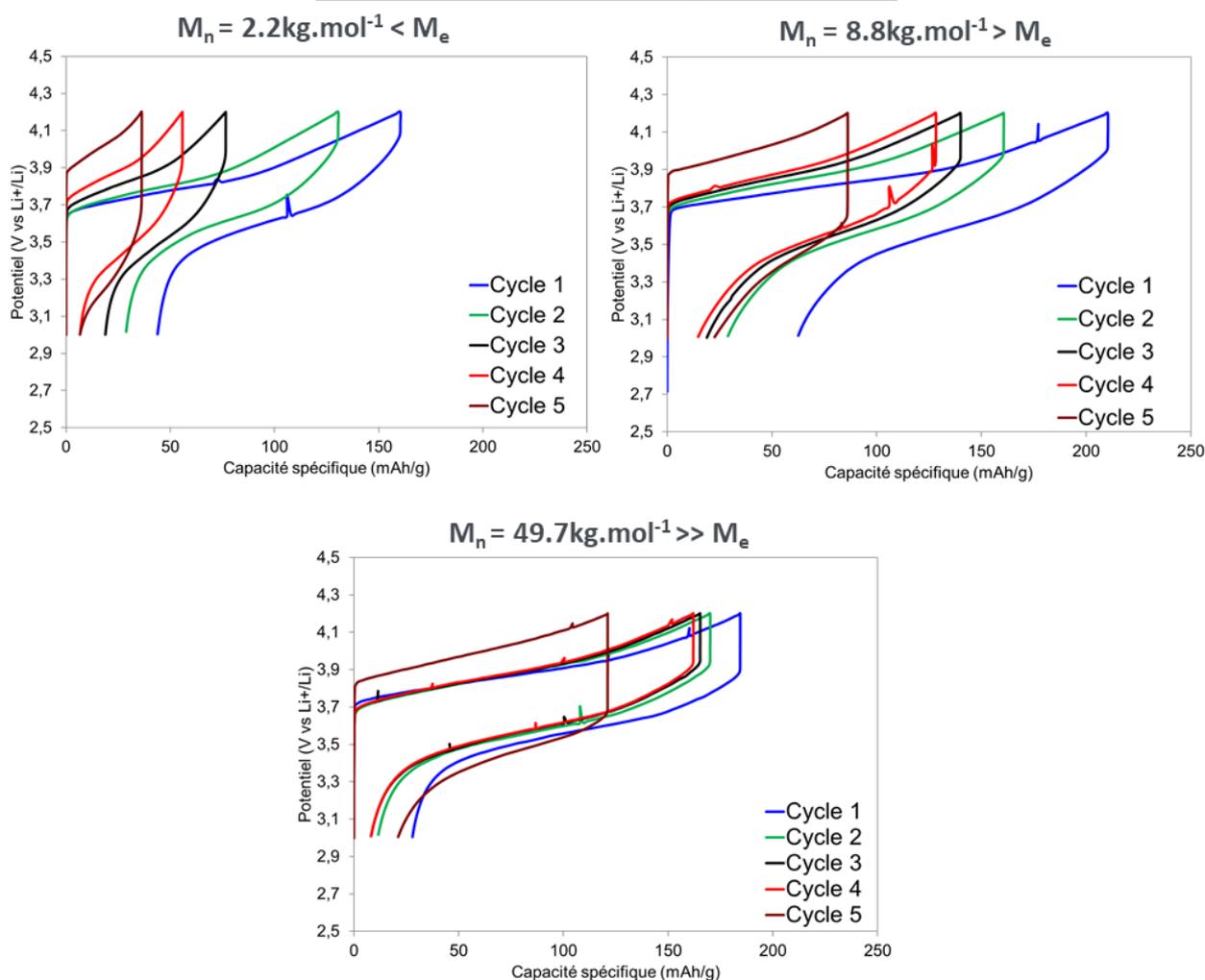


Fig 4. 19 : Comportement en cyclage Li-NMC des électrolytes PTMC/LiTFSI ($\text{CO}_3/\text{Li} = 14$) à 60°C de masses molaires $M_n = 2,2 \text{ kg.mol}^{-1}$ ($<M_e$), $M_n = 8,8 \text{ kg.mol}^{-1}$ ($>M_e$) et $M_n = 49,7 \text{ kg.mol}^{-1}$ ($>>M_e$)

Des différences notables peuvent être remarquées sur ces 5 premiers cycles en fonction de la masse molaire de la matrice. En premier lieu, la polarisation est beaucoup moins importante dans le cas de l'électrolyte PTMC_{2,2k}/LiTFSI et augmente avec l'augmentation de la masse molaire. Ceci peut être lié à la conductivité des électrolytes qui est plus élevée dans le cas de matrice des masses molaires plus faibles. Il semble donc que la conductivité ionique soit le paramètre le plus important pour limiter la polarisation excessive lors du cyclage en cellule complète. D'autre part, la capacité irréversible au premier cycle est plus importante pour les masses molaires les plus faibles, atteignant environ 50 mAh.g⁻¹. Ce phénomène peut être attribué à la présence de groupements hydroxyles en extrémités de chaînes.

Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine de la faible cyclabilité sur ce qui constitue seulement de premiers essais. Tout d'abord la formulation des électrodes n'est pas idéale et doit être améliorée. Ensuite, la présence de groupements hydroxyles en extrémités de chaînes polymères PTMCs nuit gravement à la cyclabilité de nos cellules. En effet, ces groupements OH ne sont stables ni en réduction sur le lithium métal, ni en oxydation au-delà de 4,1 V vs Li⁺/Li.

1.5. Discussion sur le mécanisme de transport ionique dans une matrice PTMC

Au vu des résultats de nos caractérisations électrochimiques, un mécanisme différent des mécanismes classiquement admis dans les matrices PEO peut être proposé pour les électrolytes à matrice PTMC.

Il faut tout d'abord rappeler que les interactions entre le sel et le polymère sont fondamentalement différentes dans les cas des matrices PEO et des matrices PTMC (voir Chapitre I. §2.1.2). En effet, si la sphère de coordination du Li⁺ est similaire dans les deux polymères, avec l'intervention de 4 oxygènes provenant du polymère et de 1 à 2 oxygènes provenant de l'anion TFSI⁻, les énergies de liaisons sont beaucoup plus faibles dans le cas d'une matrice PTMC. Ces faibles interactions électrostatiques permettent l'augmentation de la mobilité du cation au sein de la matrice. Ceci explique en partie la différence significative du nombre de transport dans ces deux électrolytes : $t_{Li^+} \approx 0,2$ pour PEO/LiTFSI et $t_{Li^+} = 0,8$ pour PTMC/LiTFSI.^[24, 34, 35]

Tout comme dans le PEO, les électrolytes basés sur le PTMC voient leur conductivité augmenter lorsque la masse molaire de la matrice diminue (Fig 4. 12). Dans le chapitre II., nous avons pu voir que la viscosité (Chapitre II. §2.5) et la T_g (Chapitre II. §2.3.1) des matrices seules diminuent, en diminuant la masse molaire du PTMC. En revanche, en mélange avec le LiTFSI, la T_g des électrolytes reste constante quels que soit le taux de sel et la masse molaire de la matrice. Ce comportement pourrait s'expliquer par la compétition entre la réticulation physique de la matrice par les cations Li⁺ et la plastification des chaînes par l'anion.

D'autre part, les ajustements VTF des données Fig 4. 10 montrent une diminution de l'énergie d'activation avec la diminution de la masse molaire du polymère et notamment en deçà de la masse molaire critique d'enchevêtrement ($M_e = 2,7 \text{ kg.mol}^{-1}$). Ceci tend à prouver que la diminution de la

friction entre chaînes polymères dans le régime de dynamique de Rouse est à l'origine de l'augmentation de conductivité observée pour des $M_n < M_e$.

Les analyses des valeurs du nombre de transport des électrolytes PTMC/LiTFSI ne montrent aucune dépendance de t_{Li^+} vis-à-vis de la masse molaire de la matrice PTMC. Ces résultats sont orthogonaux à ceux observés dans un électrolyte PEO/LiTFSI où le nombre de transport a tendance à augmenter avec la diminution de la masse molaire, notamment pour $M_n < M_e$ où un mécanisme véhiculaire intervient majoritairement. Si tel était le cas dans la matrice PTMC, on pourrait s'attendre à une diminution du nombre de transport en raison de la diminution de la mobilité du Li^+ avec sa sphère de solvation. Mais les mesures du nombre de transport montrent un $t_{Li^+} \approx 0,8$ pour $0,7 \text{ kg.mol}^{-1} < M_n < 360 \text{ kg.mol}^{-1}$, ce qui signifie que la diffusion du cation Li^+ avec sa sphère de solvation (par un mécanisme véhiculaire) n'est pas le mécanisme de transport prépondérant. Les faibles interactions carbonate/ Li^+ pourraient expliquer cette différence. Les faibles interactions $C=O-Li^+$ permettraient au cation Li^+ de se décoordonner facilement de sa sphère de solvation ce qui minimise l'énergie nécessaire pour un transport par saut vis-à-vis d'un transport véhiculaire.

Un mécanisme par décoordination/cooordination, assisté par la mobilité segmentaire sur toute la gamme de masse molaire, serait donc prépondérant. Pour confirmer cette hypothèse, une étude de la diffusion en RMN 1H , ^{19}F et 7Li permettant de mesurer les coefficients de diffusion respectivement de la matrice, de l'anion et du Li^+ serait nécessaire.

2. Caractérisations électrochimiques des électrolytes copolymères à architecture en peigne

2.1. Mesure de la conductivité ionique des électrolytes copolymères à architecture en peigne

2.1.1. *Mesure de la conductivité ionique des copolymères PPFS-g-PTMC/LiTFSI*

Les conductivités ioniques des électrolytes à architecture en peigne PPFS-g-PTMC/LiTFSI ([LiTFSI] = 20 wt%) mesurées par EIS sont présentées en Fig 4. 20. Ces mesures sont réalisées en cellule symétrique avec des électrodes bloquantes.

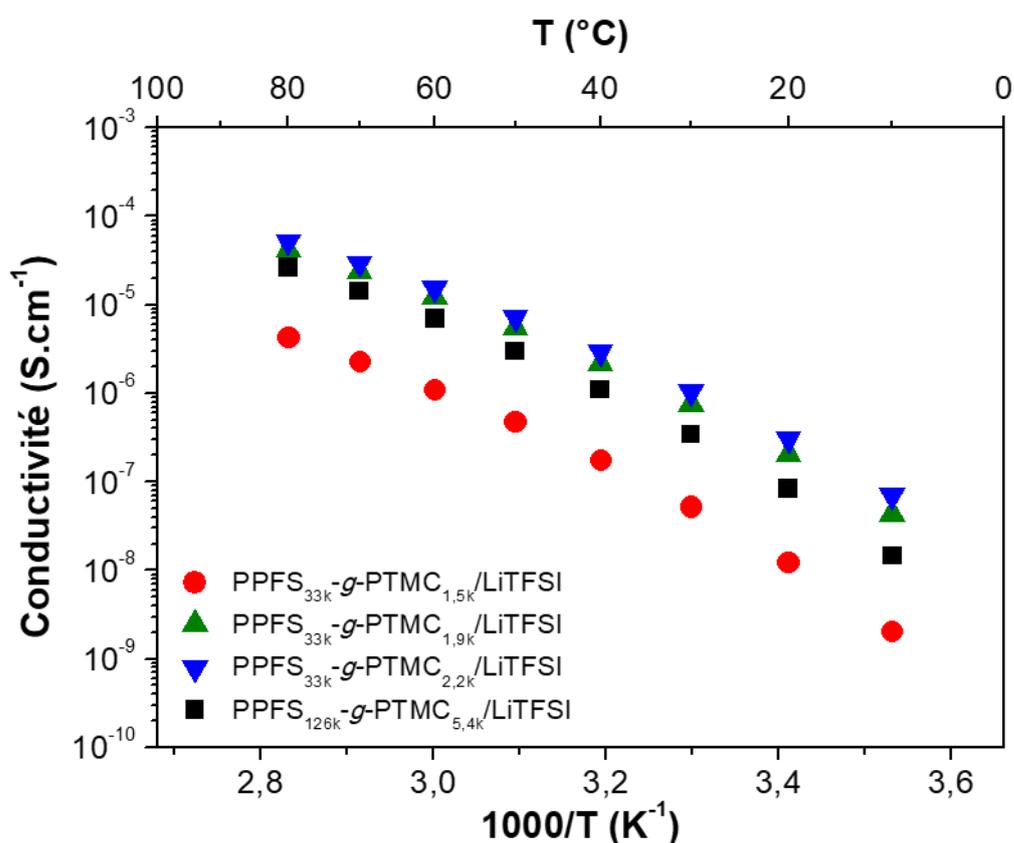


Fig 4. 20 : Dépendance en température de la conductivité ionique des PPFS-g-PTMC/LiTFSI ([LiTFSI] = 20 wt%)

Comme dans le cas des électrolytes basés sur les homopolymères (PTMC/LiTFSI), les conductivités ioniques obtenues pour les électrolytes PPFS-g-PTMC/LiTFSI, varient en fonction de la longueur des chaînes latérales PTMCs. En revanche, l'évolution observée est légèrement différente de celle observée dans le cas des électrolytes basés sur les homopolymères.

Pour des chaînes latérales de $M_n \geq 1,9 \text{ kg.mol}^{-1}$ la conductivité ionique des architectures en peigne PPFS-g-PTMC/LiTFSI est similaire à celle des homopolymères PTMC/LiTFSI de masses molaires équivalentes, atteignant $\sigma = 5,2 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$, $\sigma = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ et $\sigma = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ (à 80°C) respectivement pour des chaînes latérales de masses molaires $M_n = 1,9 \text{ kg.mol}^{-1}$, $M_n = 2,2 \text{ kg.mol}^{-1}$ et $M_n = 5,4 \text{ kg.mol}^{-1}$.

En deçà de cette valeur, par exemple pour l'électrolyte PPFS_{33k}-*g*-PTMC_{1,5k}/LiTFSI la conductivité ionique mesurée est plus faible que celle de l'homopolymère PTMC_{1,5k}/LiTFSI correspondant, atteignant $\sigma = 4,3 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à 80°C.

La diminution de la conductivité pour des longueurs de chaînes latérales plus courtes a déjà pu être observée dans le cas de chaînes latérales PEO et d'un squelette rigide polyacrylate,^[36] polynorbornène,^[37] ou encore polycarbonate.^[25, 38] Cette diminution est attribuée à la faible dynamique des chaînes latérales plus courtes qui sont liées chimiquement à un squelette où l'influence de la rigidité du squelette impacte fortement la mobilité segmentaire des chaînes latérales.

2.1.2. Mesure de la conductivité ionique des copolymères PPFS-*g*-PEO/LiTFSI

La dépendance en température des conductivités ioniques des électrolytes copolymères PPFS-*g*-PEO/LiTFSI ([LiTFSI] = 20 wt%) mesurée par EIS est présentée en Fig 4. 21.

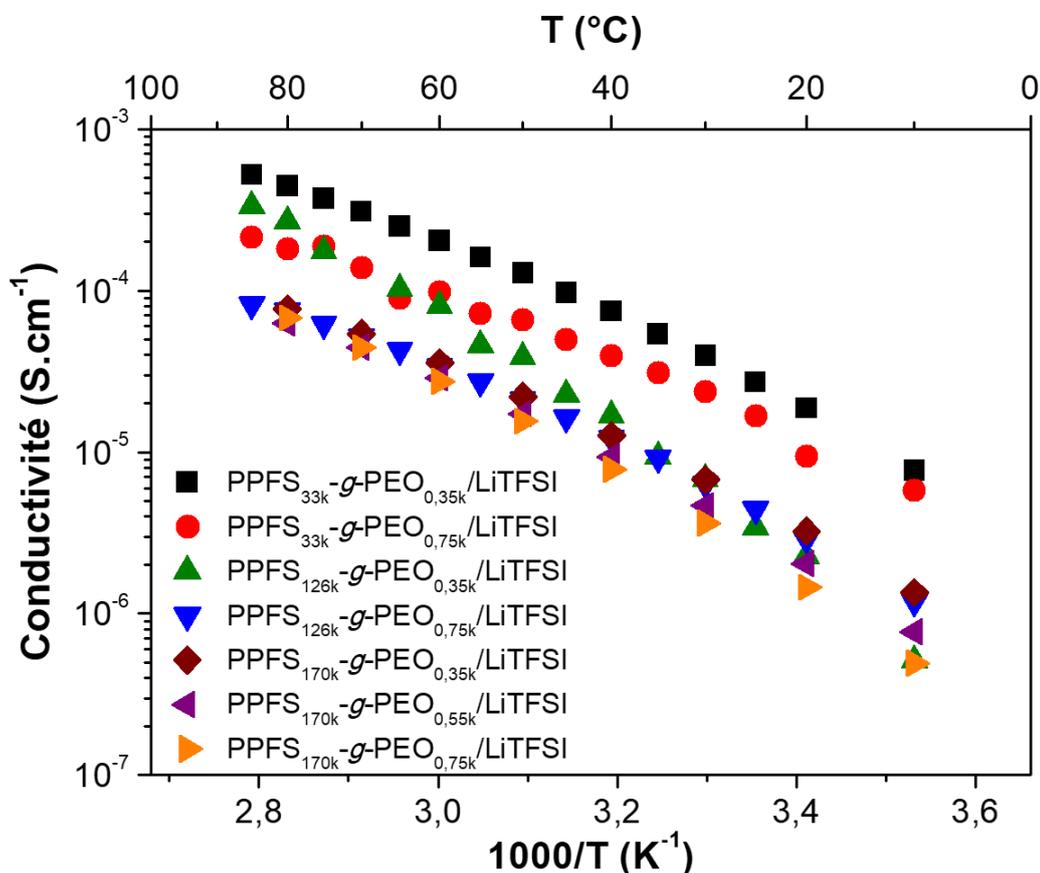


Fig 4. 21 : Dépendance en température de la conductivité ionique des électrolytes copolymères à architecture en peigne PPFS-*g*-PEO/LiTFSI ([LiTFSI] = 20 wt%)

La dépendance en température de la conductivité ionique dans ces électrolytes copolymères à architecture en peigne suit un comportement VTF. Les conductivités ioniques mesurées sont comprises entre $\sigma = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ et $\sigma = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 80°C respectivement pour les électrolytes PPFS_{170k}-*g*-PEO_{0,75k}/LiTFSI et PPFS_{33k}-*g*-PEO_{0,35k}/LiTFSI.

Plusieurs tendances peuvent être observées selon la longueur de chaîne du squelette PPFS et des chaînes latérales PEO.

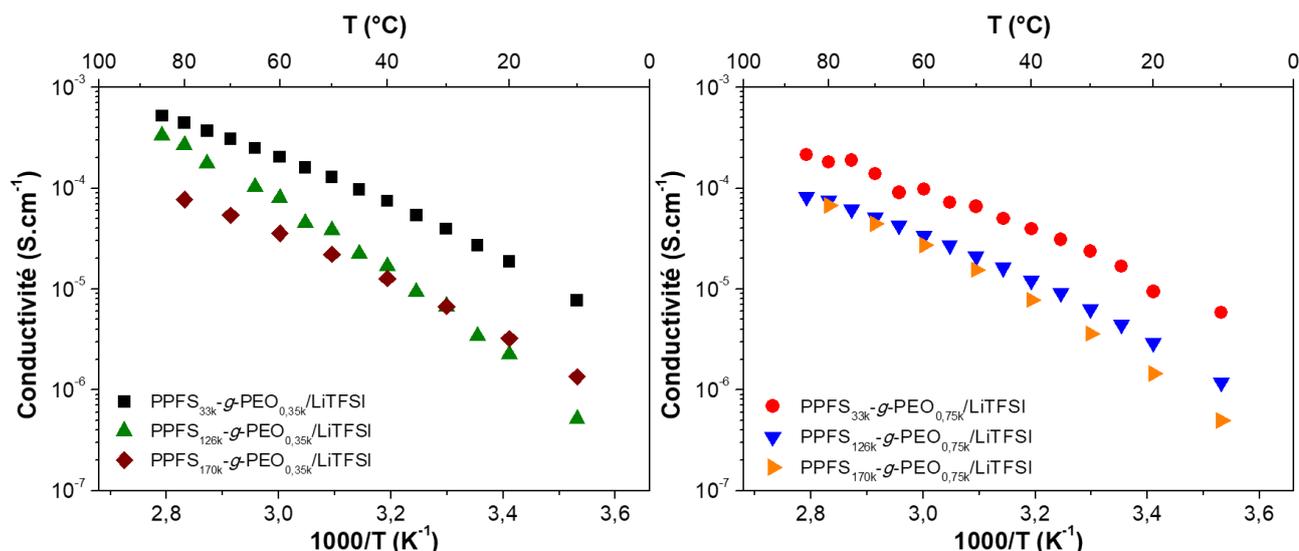


Fig 4. 22 : Influence de la longueur de chaîne du squelette PPFS (à longueurs de chaînes latérales PEO équivalentes) sur la dépendance en température de la conductivité ionique des électrolytes copolymères à architecture en peigne PPFS-g-PEO/LiTFSI ([LiTFSI] = 20 wt%)

La comparaison entre électrolytes copolymères dont la longueur de chaîne latérale PEO est équivalente montre que plus la masse molaire du squelette est élevée, plus la conductivité est faible. Cette tendance se vérifie pour des chaînes latérales PEO de masses molaires 0,35 kg.mol⁻¹ et 0,75 kg.mol⁻¹ (Fig 4. 22). On peut supposer qu'un squelette principal de longueur plus élevée apporte une rigidité de la structure accrue diminuant d'autant plus la dynamique des chaînes et donc la conductivité ionique, liée à la mobilité segmentaire. Dans la continuité de cette hypothèse, la Fig 4. 22 (B) montre que l'écart entre la conductivité ionique des électrolytes PPFS_{170k}-g-PEO_{0,75k}/LiTFSI et PPFS_{126k}-g-PEO_{0,75k}/LiTFSI tend à disparaître, leur conductivité ionique restant significativement inférieure à celle du PPFS_{33k}-g-PEO_{0,75k}/LiTFSI.

La Fig 4. 22 (A) montre une différence significative entre l'énergie d'activation de la conductivité ionique de l'électrolyte copolymère à architecture en peigne PPFS_{126k}-g-PEO_{0,35k}/LiTFSI en comparaison des deux autres électrolytes copolymères. Cette différence pourrait être liée au taux de greffage observé par RMN ¹⁹F (cf. Chapitre III. Tableau 3. 2.). En effet, le taux de greffage, observé par RMN, de la matrice PPFS_{126k}-g-PEO_{0,35k} n'est que de 90% alors qu'un taux approchant 100% est observé pour les deux autres matrices (PPFS_{33k}-g-PEO_{0,35k} et PPFS_{170k}-g-PEO_{0,35k}).

Des tendances similaires sur des électrolytes copolymères à architecture en peigne ayant pour squelette principal des chaînes polyacrylate^[36] et polynorbornène^[37] ont déjà pu être observées.

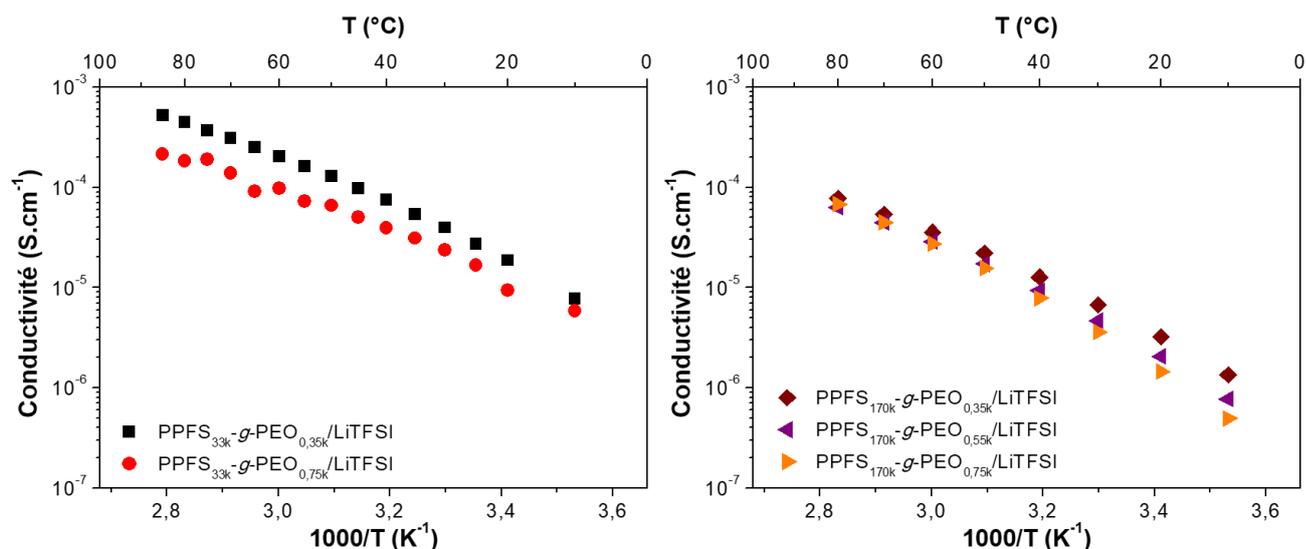


Fig 4. 23 : Influence de la longueur des chaînes latérales PEO (à longueur équivalente de squelette PPFS : 33 kg.mol⁻¹ et 170 kg.mol⁻¹) sur la dépendance en température de la conductivité ionique des électrolytes copolymères à architecture en peigne PPFS-g-PEO ([LiTFSI] = 20 wt%)

La Fig 4. 23 présente l'influence de la longueur de la chaîne latérale PEO sur la conductivité ionique des électrolytes copolymères PPFS-g-PEO/LiTFSI. Pour un squelette macromoléculaire PPFS de $M_n = 33 \text{ kg.mol}^{-1}$, l'augmentation de la longueur de la chaîne latérale PEO induit une diminution de la conductivité ionique des électrolytes passant de $\sigma = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à $\sigma = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ (à 80°C) respectivement pour les électrolytes copolymères PPFS_{33k}-g-PEO_{0,35k}/LiTFSI et PPFS_{33k}-g-PEO_{0,75k}/LiTFSI. Cette différence tend à s'amenuiser pour le squelette macromoléculaire PPFS de $M_n = 170 \text{ kg.mol}^{-1}$, notamment à haute température : $\sigma = 7,7 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à $\sigma = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ respectivement pour les électrolytes copolymères PPFS_{170k}-g-PEO_{0,35k}/LiTFSI et PPFS_{170k}-g-PEO_{0,75k}/LiTFSI.

Cette diminution de la conductivité ionique avec la longueur de la chaîne latérale PEO a déjà pu être observée pour d'autres électrolytes copolymères à architecture en peigne basés sur un squelette polyacrylate. Des travaux menés par Bannister *et al.*^[36] montrent un effet similaire de la longueur de la chaîne latérale PEO et précise que la conductivité ionique maximale est obtenue pour des chaînes latérales de longueur $DP_n = 9$. En deçà de cette valeur, le squelette polyacrylate module la dynamique de la chaîne latérale oligomère PEO/LiTFSI. Pour des $DP_n > 9$, la mobilité segmentaire de la chaîne latérale diminue. Le meilleur compromis est donc obtenu pour un $DP_n = 9$.

2.2. Caractérisations des électrolytes en cellules symétriques Li-Li

2.2.1. Mesure du nombre de transport

2.2.1.1. Mesures du nombre de transport des électrolytes PPFS-g-PTMC/LiTFSI

Pour confirmer que le greffage a peu d'influence sur les mécanismes de transport intervenant dans l'électrolyte PTMC/LiTFSI, le nombre de transport des électrolytes copolymères à architecture en peigne PPFS-g-PTMC/LiTFSI ([LiTFSI] = 20 wt%) a été mesuré.

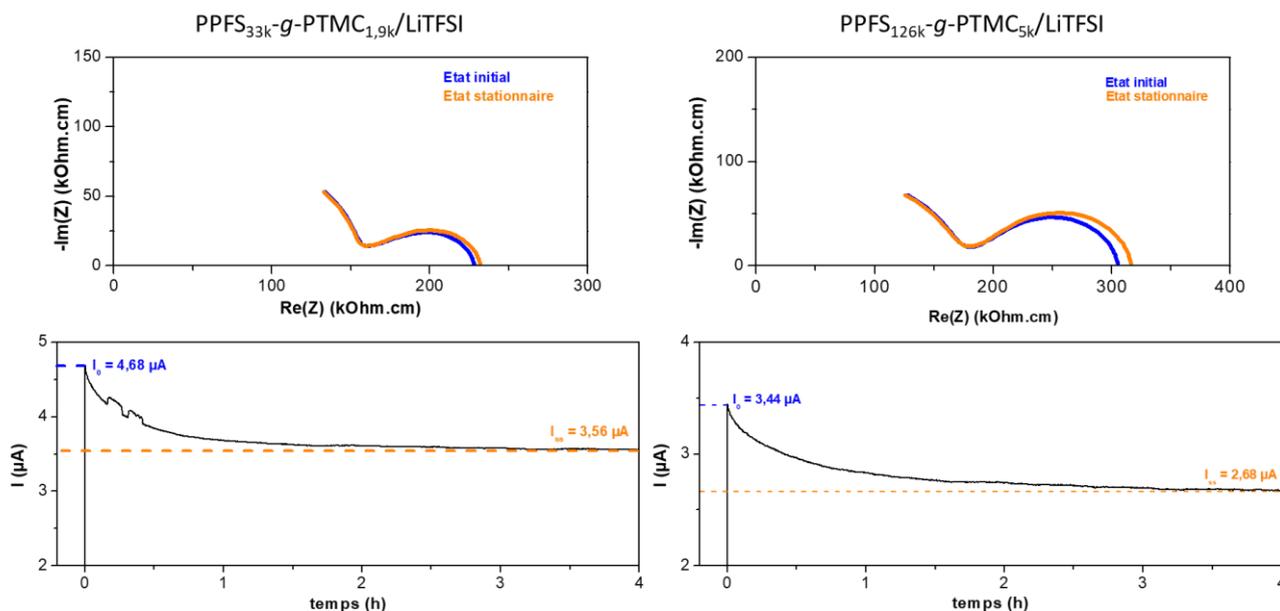


Fig 4. 24 : Mesure du nombre de transport par la méthode de Bruce et Vincent modifiée des copolymères à architecture en peigne PPFS_{33,0k}-g-PTMC_{1,9k}/LiTFSI et PPFS_{126k}-g-PTMC_{5,4k}/LiTFSI ([LiTFSI] = 20 wt%) à 60°C

La Fig 4. 24 montre les spectres EIS (Diagrammes de Nyquist) et la CA permettant de calculer le nombre de transport grâce à la méthode de Bruce et Vincent dans les électrolytes PPFS_{33,0k}-g-PTMC_{1,9k}/LiTFSI et PPFS_{126k}-g-PTMC_{5k}/LiTFSI ([LiTFSI] = 20 wt%). Les nombres de transport calculés atteignent respectivement $t_{Li^+} = 0,70$ et $t_{Li^+} = 0,71$. Ces valeurs sont très proches des valeurs obtenues avec les électrolytes homopolymères homologues PTMC_{1,9k}/LiTFSI et PTMC_{5,0k}/LiTFSI ($t_{Li^+} \approx 0,80$, Fig 4. 16). Le squelette PPFS, après greffage de groupement pendant PTMC n'a donc qu'une influence modérée sur le nombre de transport du cation Li⁺ et les interactions du sel dans la matrice PTMC.

2.2.1.2. Mesures du nombre de transport des électrolytes PPFS-g-PEO/LiTFSI

Pour confirmer l'intérêt de l'utilisation de chaînes latérales conductrices ioniques PTMC dans les électrolytes copolymères PPFS-g-PTMC/LiTFSI, une étude comparative du nombre de transport dans des électrolytes PPFS_{170k}-g-PEO_{0,35k}/LiTFSI et PPFS_{170k}-g-PEO_{0,75k}/LiTFSI ([LiTFSI] = 20 wt%) a été menée. Ces résultats sont représentés dans la Fig 4. 25.

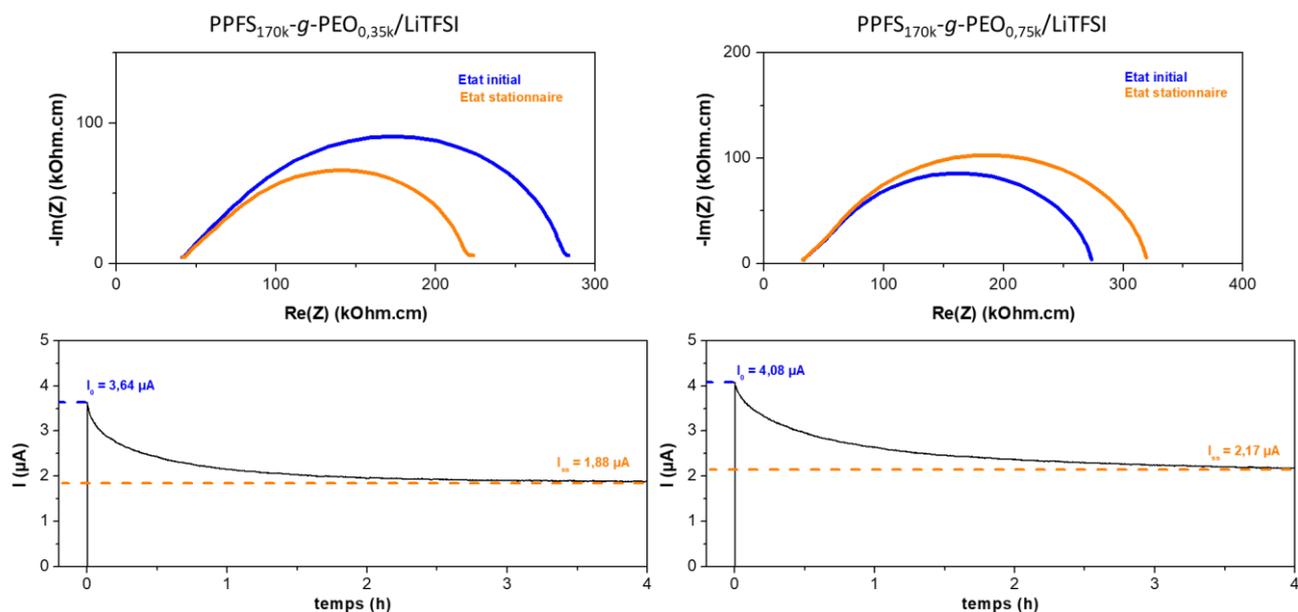


Fig 4. 25 : Mesure du nombre de transport par la méthode de Bruce et Vincent modifiée pour des électrolytes copolymères à architecture en peigne PPFS_{170k}-g-PEO_{0,35k}/LiTFSI et PPFS_{170k}-g-PEO_{0,75k}/LiTFSI ([LiTFSI] = 20 wt%) à 60°C

Les nombres de transport mesurés pour les électrolytes copolymères à architecture peigne PPFS_{170k}-g-PEO_{0,35k}/LiTFSI et PPFS_{170k}-g-PEO_{0,75k}/LiTFSI sont respectivement égaux à $t_{Li^+} = 0,20$ et $t_{Li^+} = 0,18$. Ces valeurs sont cohérentes avec les valeurs classiquement obtenues pour des électrolytes PEO/LiTFSI.

On aurait pu cependant s'attendre dans le cas de chaînes latérales conductrices OligoEO/LiTFSI de faible DP_n ($\approx 8-9$ pour $M_n \approx 0,35 \text{ kg.mol}^{-1}$) à une augmentation du nombre de transport vers une valeur $t_{Li^+} \approx 0,5$ comme c'est le cas pour les électrolytes OligoEO/LiTFSI.^[18, 21] Ceci nous conduit à conclure à l'absence d'un mécanisme véhiculaire de transport ionique dans les électrolytes copolymères à architecture peigne PPFS_{170k}-g-PEO_{0,35k}/LiTFSI et PPFS_{170k}-g-PEO_{0,35k}/LiTFSI. La dynamique de ces chaînes pendantes PEO présentant une $M_n \ll M_e$ de PEO/LiTFSI^[18] mais chimiquement liées au squelette PPFS est fortement réduite et s'écarte d'une dynamique de Rouse.

2.2.2. Cyclage galvanostatique

2.2.2.1. Cyclage galvanostatique des électrolytes PPFS-g-PTMC/LiTFSI

Une première évaluation des capacités en cyclage des électrolytes PPFS-g-PTMC/LiTFSI et du comportement des interfaces Li/électrolyte a été réalisée par cyclage galvanostatique en cellule symétrique Li/électrolyte/Li. Les résultats montrant la polarisation en fonction du temps et de l'intensité du courant imposé pour l'électrolyte à architecture en peigne PPFS_{33k}-g-PTMC_{1,5k}/LiTFSI sont présentés sur la Fig. 4.19

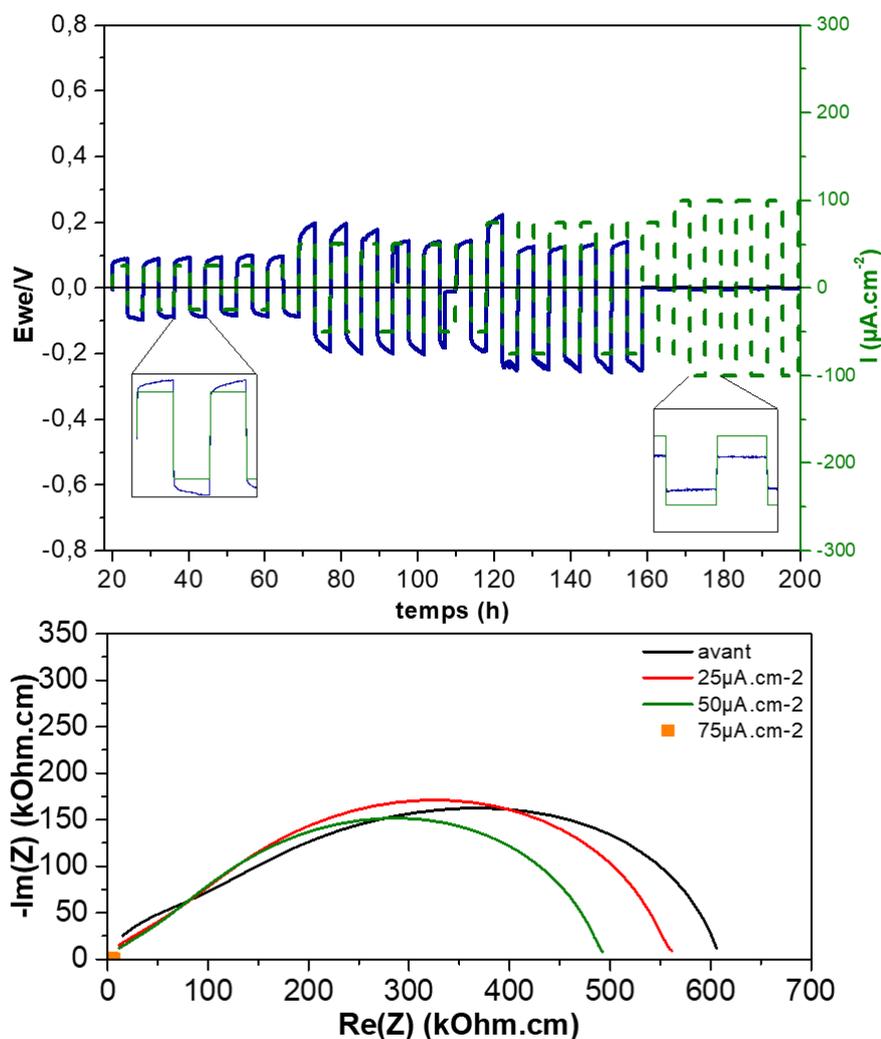


Fig 4. 26 : GCPL et évolution de l'EIS de l'électrolyte à architecture en peigne PPFS_{33k}-g-PTMC_{1,5k}/LiTFSI ([LiTFSI] = 20 wt%) à 60°C

Malgré la conductivité ionique modérée de cet électrolyte, la polarisation induite par le GCPL reste relativement faible (< 0,25V jusqu'à une densité de courant $|j| = 75 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Le profil des créneaux obtenus pour une densité $|j| = 25 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ est carré, caractéristique d'un dépôt homogène de lithium à la surface de l'électrode. A partir de $|j| = 50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ des phénomènes parasites apparaissent. Après 94 heures et 106 heures de cyclage, deux micro courts-circuits sont observés. Ils sont cependant réversibles et permettent de continuer le cyclage. En revanche au sixième cycle du cyclage à $|j| = 50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, un court-circuit franc apparaît. Ces phénomènes ainsi que

l'augmentation constante de la polarisation observée à chaque demi-cycle pour ces régimes ($|j| = 50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et $|j| = 75 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) sont les signatures caractéristiques d'un dépôt inhomogène de lithium, menant à une croissance de dendrites et au contact électronique entre les deux électrodes. Un court-circuit est clairement visible sur le spectre d'impédance. Cette hypothèse est confortée par le suivi des spectres EIS : la diminution de la résistance des interfaces peut être interprétée comme une augmentation de la surface de contact électrode/électrolyte due à la croissance de mousse ou de dendrites de lithium.

Ces résultats préliminaires restent cependant encourageants. Les performances obtenues avec ces électrolytes copolymères à architecture en peigne sont meilleures que celles obtenues avec leurs analogues homopolymères (PTMC/LiTFSI). La polarisation au plateau à faible régime ($|j| = 25 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) est équivalente mais dans le cas de régime plus élevé ($|j| > 50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), elle tend à être plus faible pour les électrolytes copolymères ($\approx 0,25 \text{ V}$ maximum contre $0,50 \text{ V}$ dans le cas des électrolytes homopolymères).

Le dépôt de lithium pourrait aussi être de meilleure qualité. En effet, qualitativement, la forme des créneaux dans le cas des électrolytes copolymères est carrée ou montre une légère augmentation de la polarisation au cours du temps, mais de manière moindre que dans le cas des électrolytes homopolymères qui montrent une augmentation de plus en plus rapide avec le temps de la polarisation pour des régimes $|j| \geq 50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

2.2.2.2. Cyclage galvanostatique des électrolytes PPFS-*g*-PEO/LiTFSI

Une première évaluation des capacités en cyclage des électrolytes copolymères PPFS-*g*-PEO/LiTFSI et du comportement des interfaces Li/électrolyte au cours de celui-ci a été réalisée par cyclage galvanostatique en cellule symétrique Li//PPFS-*g*-PEO/LiTFSI//Li. Les résultats montrant la polarisation en fonction du temps et de l'intensité du courant imposée pour trois électrolytes à architecture en peigne PPFS-*g*-PEO/LiTFSI ayant des chaînes latérales de longueurs différentes ($0,35$, $0,55$ et $0,75 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) sont présentés en Fig 4. 27, Fig 4. 28 et Fig 4. 29.

La forme générale de la polarisation durant le cyclage pour les trois électrolytes est similaire. Tout d'abord, à faible régime de courant ($|j| \leq 50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), la polarisation reste inférieure à $0,3 \text{ V}$, pour augmenter avec le régime de cyclage, avant de se stabiliser au cours du temps en formant des créneaux ayant une forme proche d'un carré. Pour une densité de courant comprise entre $50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2} < |j| \leq 100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ la polarisation devient de plus en plus élevée à chaque régime et augmente progressivement lors d'un cycle sans atteindre le plateau observé à plus faible régime pour les électrolytes copolymères PPFS_{170k}-*g*-PEO_{0,35k}/LiTFSI et PPFS_{170k}-*g*-PEO_{0,55k}/LiTFSI. La forme de ces créneaux est indicatrice de la formation d'un dépôt de lithium sous la forme d'une mousse qui augmente la tortuosité de la SEI et donc nécessite une plus grande force motrice (différence de potentiel) au cation Li^+ pour atteindre l'électrode et se déposer à sa surface. Etant donné la formation de cette mousse lors d'un premier demi-cycle (à courant positif), au demi-cycle suivant (courant négatif) la forme des créneaux devient asymétrique. Il en résulte que les deux interfaces de part et d'autre de l'électrolyte deviennent différentes, ce qui se traduit sur les spectres EIS par une modification de la contribution des interfaces.

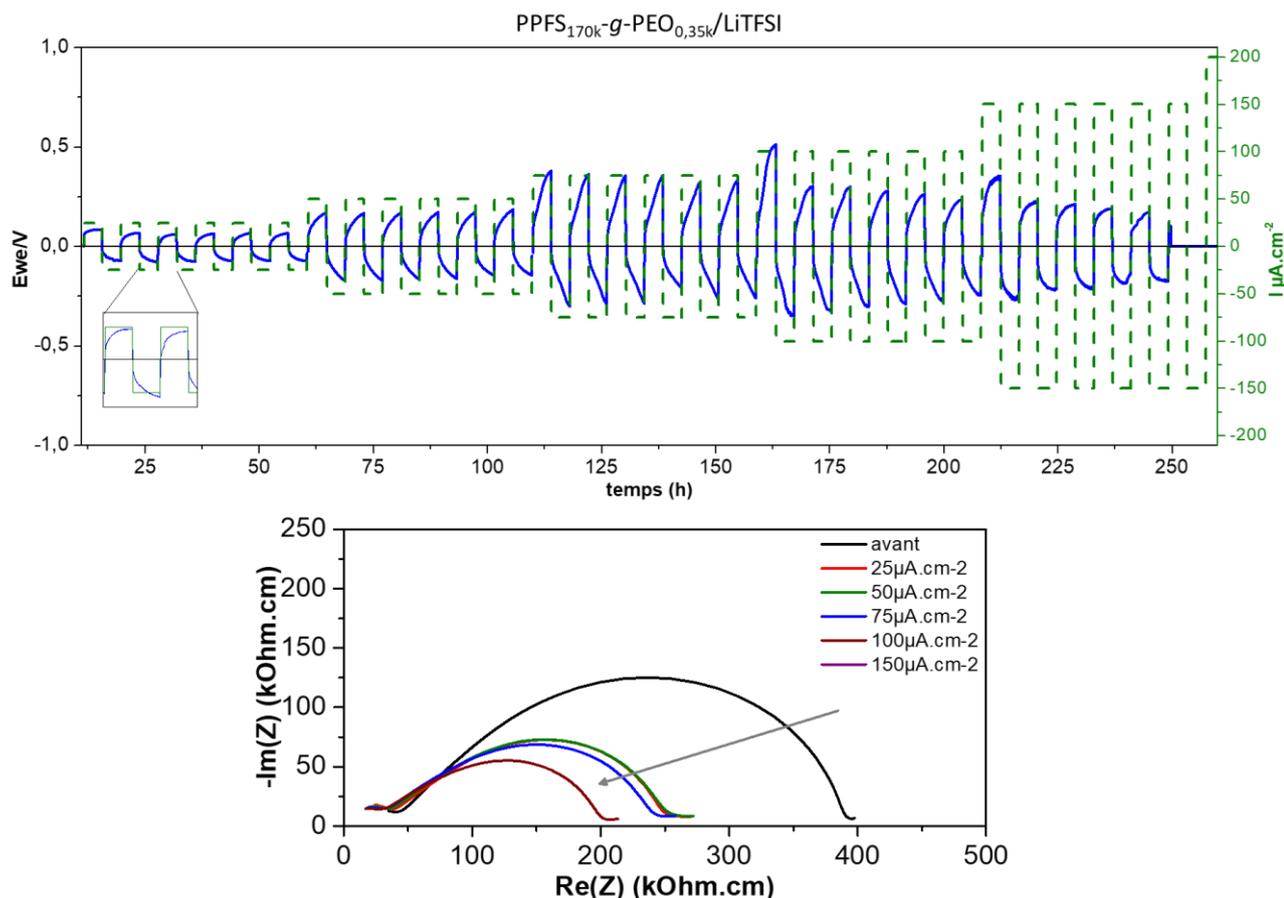


Fig 4. 27 : GCPL et évolution des spectres EIS (diagrammes de Nyquist) de l'électrolyte copolymère à architecture en peigne PPFS_{170k}-g-PEO_{0,35k}/LiTFSI ([LiTFSI] = 20 wt%) à 60°C

A partir de $150 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, deux phénomènes différents sont observés. Pour l'électrolyte PPFS_{170k}-g-PEO_{0,35k}/LiTFSI la polarisation tombe subitement à 0, induit par un court-circuit après quelques cycles à $|j| = 150 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. La faible intégrité mécanique de cet électrolyte ne lui permet pas de lutter contre la nucléation et la propagation de dendrites à travers la cellule. Pour l'électrolyte copolymère à architecture en peigne PPFS_{170k}-g-PEO_{0,55k}/LiTFSI une polarisation très importante (5V) est atteinte, suivie (lorsque le courant change de signe) par une deuxième polarisation puis une subite diminution de cette polarisation (à 210, 216 et 223 heures de cyclage). Ce type de phénomène a déjà été étudié et attribué (notamment via des caractérisations post-mortem) au dépôt inhomogène du lithium métal suivi du décrochage de la surface du lithium de celui-ci, formant une couche de "lithium mort" qui n'est plus en contact avec l'électrode. Cette couche de lithium mort, une fois détachée, donne accès à une nouvelle surface active du lithium permettant la reprise du cyclage et l'observation de nouveaux cycles ayant une forme de créneaux proche des premiers obtenus.

L'évolution des spectres EIS permet aussi de visualiser les évolutions des interfaces. Dans tous les cas étudiés ici, les contributions des résistivités d'interfaces après cyclage diminuent mettant en évidence soit l'augmentation de la surface de contact électrode/électrolyte via la formation de mousse, soit par un dépôt homogène améliorant la qualité de l'interface électrode/électrolyte. La déformation des demi-cercles observée dans les diagrammes de Nyquist, notamment dans le cas de l'électrolyte copolymère à architecture en peigne PPFS_{170k}-g-PEO_{0,55k}/LiTFSI à haute densité de courant, provient d'une asymétrie de la qualité des interfaces lithium électrolytes.

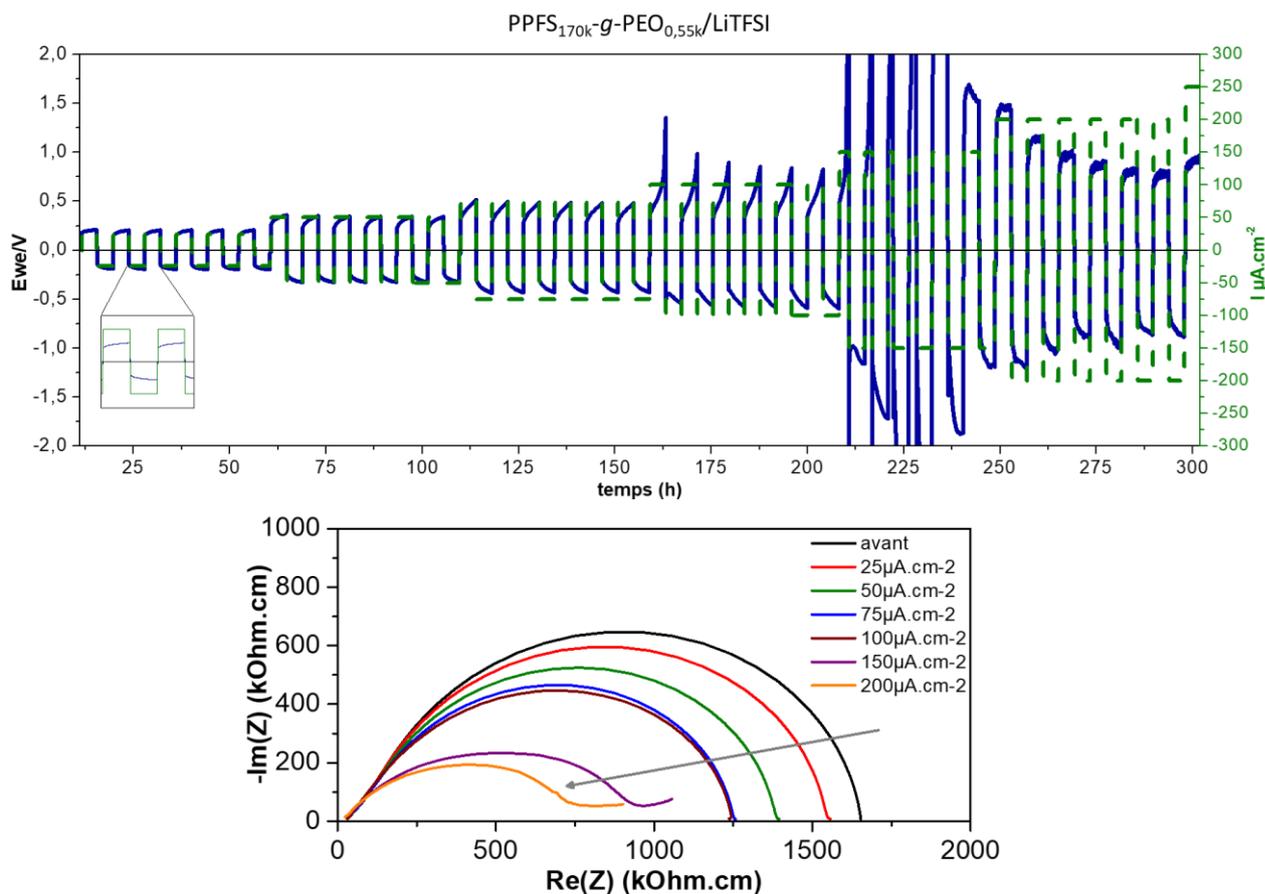


Fig 4. 28 : GCPL et des spectres EIS (diagrammes de Nyquist) de l'électrolyte PPFS_{170k-g}-PEO_{0,55k}/LiTFSI ([LiTFSI] = 20 wt% à 60°C)

Les meilleures performances en cyclage sur le long terme sont obtenues avec l'électrolyte PPFS_{170k-g}-PEO_{0,75k}/LiTFSI (Fig 4. 29). Une densité de courant de 300 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ peut être atteinte sans court-circuit ni polarisations supérieures à 0,5V (pour le premier cycle du cyclage à 200 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Cette cellule Li//PPFS_{170k-g}-PEO_{0,75k}/LiTFSI//Li a été cyclée pendant plus de 1200 heures sous une densité de courant de 300 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ avec des plateaux d'intensité de 10 heures, correspondant à un déplacement de 15 μm de lithium d'une électrode à l'autre. Les spectres EIS acquis durant le GCPL de la cellule montre une diminution de la résistivité des interfaces Li/électrolytes.

La longévité du cyclage de la cellule électrochimique Li//PPFS_{170k-g}-PEO_{0,75k}/LiTFSI//Li ainsi que la forme en créneau de chaque cycle indique que le dépôt de lithium est de bonne qualité. La diminution des résistances d'interface nous laisse à penser qu'une mousse se forme, augmentant la surface de contact électrode/électrolyte. Cette croissance de mousse est cependant lente puisqu'un court-circuit n'intervient qu'après plusieurs centaines d'heures à des régimes élevés.

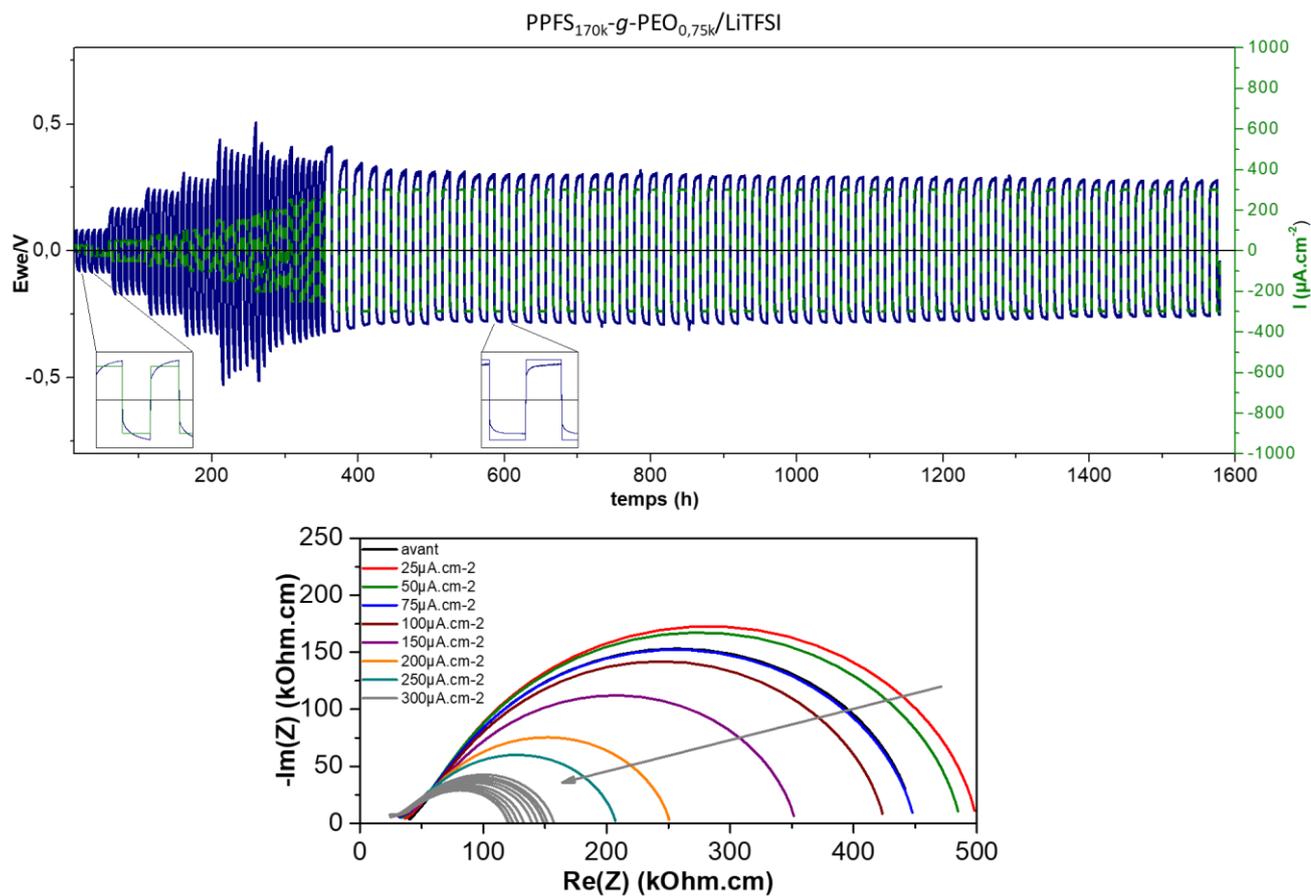


Fig 4. 29 : GCPL et spectres EIS (diagrammes de Nyquist) de l'électrolyte PPFS_{170k-g}-PEO_{0,75k}/LiTFSI ([LiTFSI] = 20 wt% à 60°C)

2.3. Caractérisation des électrolytes copolymères à architecture en peigne en cellules complètes.

2.3.1. Caractérisation des électrolytes PPFS-g-PTMC/LiTFSI en cellules Li/NMC

De premiers essais en configuration Li/NMC ont été effectués pour les électrolytes PPFS-g-PTMC/LiTFSI pour accéder à une première évaluation de l'intégration de ces électrolytes dans une demi-cellule. Pour ces systèmes, la formulation d'électrode positive utilise la NMC622 comme matériau actif, le KB600 comme additif conducteur électronique, le PVDF comme liant et les électrolytes copolymères à architecture en peigne PPFS-g-PTMC/LiTFSI pour assurer la conductivité ionique au sein de l'électrode. La composition est détaillée dans le Tableau 4. 7. Cette formulation, sous forme d'encre dans la NMP (N-Méthyl-2-Pyrrolidone), est ensuite enduite ($e = 150 \mu\text{m}$) sur un collecteur de courant protégée par une couche de carbone à sa surface puis séchée. La Fig 4. 30 reporte la capacité restituée par ces systèmes.

Tableau 4. 6 : Formulation des électrodes positives pour le cyclage Li/NMC avec électrolytes PPFS-g-PTMC/LiTFSI

Matériaux	Composition
NMC622	70 wt%
KB600	2 wt%
PVDF	4 wt%
Electrolyte ([LiTFSI] = 20 wt%)	24 wt%

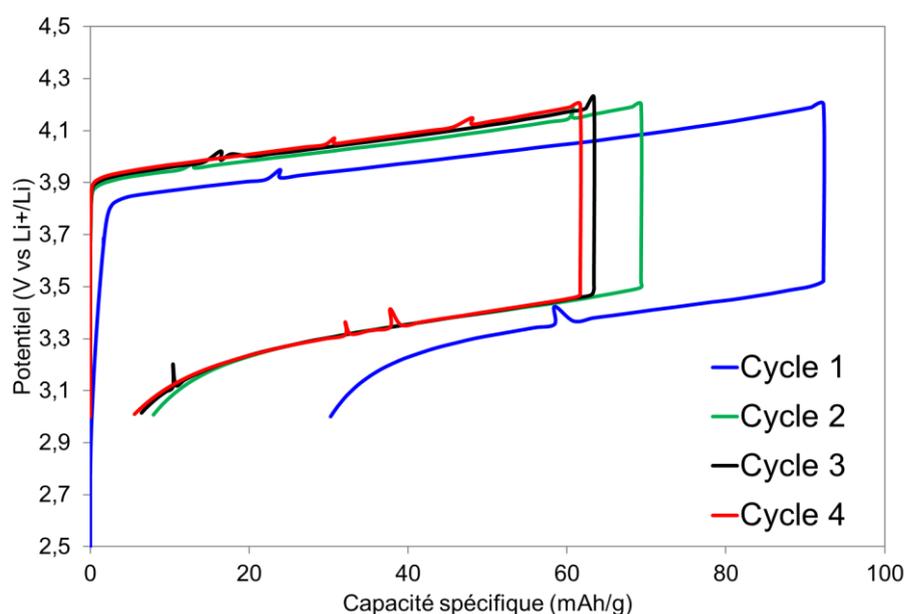


Fig 4. 30 : Comportement en cyclage Li-NMC des électrolytes PPFS_{33k}-g-PTMC_{1,5k}/LiTFSI ([LiTFSI] = 20 wt%) à 60°C

Ces premiers tests en cellule complète montrent sur les premiers cycles une très faible restitution de capacité comparée à la capacité théorique du matériau (186 mAh.g^{-1}). Le premier cycle montre une capacité de 92 mAh.g^{-1} ($< 50\%$ de la capacité théorique). Ces faibles propriétés de stockage seraient principalement dues à la très forte polarisation du système, proche de $0,7 \text{ V}$, en raison de la conductivité relativement faible de cet électrolyte ($\sigma = 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à 60°C). De la même façon l'évolution de la capacité restituée au cours des quatre premiers cycles diminue, tout en gardant une très forte polarisation du même ordre de grandeur qu'au premier cycle. L'origine de cette polarisation peut être due à la fois à la faible conductivité du matériau ainsi qu'à la formulation qui n'est pas optimisée.

2.3.2. Caractérisation des électrolytes PPFS-*g*-PEO/LiTFSI en cellules Li/LFP

La caractérisation des électrolytes PPFS-*g*-PEO/LiTFSI a été effectuée en présence de LFP comme matériau actif d'électrode positive, en raison de la stabilité électrochimique du PEO inférieure à $4,1 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$. Pour ces essais, la formulation de l'électrode positive utilise le LFP comme matériau actif, du noir de carbone (KB600) comme additif conducteur électronique, le PVDF comme liant et les électrolytes copolymères à architecture en peigne PPFS-*g*-PEO/LiTFSI pour assurer la conductivité ionique au sein de l'électrode. La composition est détaillée en Tableau 4. 7. Cette formulation est ensuite enduite ($e = 150 \text{ }\mu\text{m}$) sur un collecteur de courant protégée par une couche de carbone à sa surface puis séchée. La Fig 4. 31 reporte la capacité restituée par ces systèmes.

Tableau 4. 7 : Formulation des électrodes positives pour le cyclage Li/LFP avec des électrolytes PPFS-*g*-PEO/LiTFSI

Matériaux	Composition
LFP	70 wt%
KB600	2 wt%
PVDF	4 wt%
Electrolyte ([LiTFSI] = 20 wt%)	24 wt%

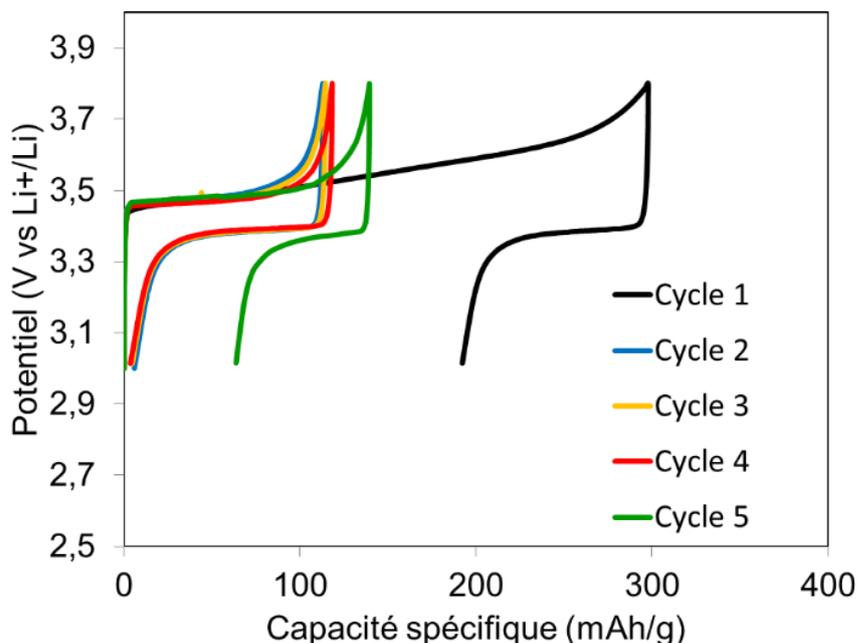


Fig 4. 31 : Comportement en cyclage Li/LFP de l'électrolyte PPFS_{170k}-g-PEO_{0,75k}/LiTFSI ([LiTFSI] = 20 wt%) à 60°C

Sur le premier cycle, une capacité plus élevée que la capacité théorique (proche de 300 mAh.g⁻¹, soit $\approx 180\%$ de la capacité théorique) du matériaux LFP est atteinte ainsi qu'une polarisation importante ($> 0,1$ V). Ceci résulte probablement de croissance dendritique qui vient mettre en contact les deux électrodes ponctuellement avant dissolution (courts-circuits mous), augmentant artificiellement la capacité spécifique. Sur les cycles suivants, la capacité diminue pour revenir à des capacités proches et légèrement inférieures à la capacité théorique ($\approx 70\%$ de la capacité théorique) tout en réduisant la polarisation. En revanche sur le dernier cycle, la capacité augmente à nouveau. Il est donc probable que les contacts électrodes/électrolyte au sein de l'électrode ne soient pas optimaux et s'améliorent au cours des cycles.

Ses premiers tests en cellules complètes Li//PPFS-g-PEO/LiTFSI//LFP sont donc tout à fait préliminaires. Il conviendra notamment de retravailler et d'optimiser la formulation de la cathode LFP.

Conclusion

Ce chapitre IV s'est concentré sur l'analyse des propriétés électrochimiques des matériaux macromoléculaires fonctionnels synthétisés dans les précédents chapitres.

Dans une première partie, une étude exhaustive des propriétés des électrolytes homopolymères PTMC/sels de lithium a été conduite pour caractériser plus finement les propriétés de transport des cations Li^+ dans cette une matrice PTMC. Ceci nous a servi de base de comparaison à l'étude des électrolytes copolymères présentant une architecture en peigne avec un squelette macromoléculaire PPFs et des groupements pendants conducteurs ioniques PTMC/sels de lithium.

- Des sels de natures chimiques différentes ont été utilisés pour déterminer quel pourrait être le meilleur en terme de conductivité pour des applications en tant qu'électrolytes d'accumulateur au lithium. Notre étude montre que les sels d'imides et en particulier le LiFSI permettent d'atteindre les meilleures conductivités ioniques ainsi que des nombres de transport les plus élevés en raison de la stabilité de la charge négative sur l'anion et de son effet plastifiant.
- Dans le cas d'électrolytes homopolymères PTMC/LiFSI, la conductivité ionique croît quasi-linéairement avec le taux de sel jusqu'à une concentration de $\text{CO}_3/\text{Li} = 7$, puis diminue. Cette observation a été attribuée à l'augmentation de la T_g pour des taux de sel très élevés. D'autre part, le nombre de transport ne varie que très peu avec le taux de sel, restant autour de $t_{\text{Li}^+} = 0,75$ pour des taux de sel supérieurs à $\text{CO}_3/\text{Li} = 7$.
- L'influence de la masse molaire sur les propriétés de transport a également été étudiée montrant une augmentation de la conductivité ionique lorsque la masse molaire de la matrice diminue, atteignant $\sigma \approx 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 80°C pour $M_n < 1,0 \text{ kg.mol}^{-1}$ ($\text{CO}_3/\text{Li} = 14$). En revanche, une différence notable du comportement des électrolytes homopolymères PTMC/LiFSI réside dans le nombre de transport, qui reste constant sur toute la gamme de masses molaires étudiée ($0,7 \text{ kg.mol}^{-1} < M_n < 50 \text{ kg.mol}^{-1}$). Cette différence s'explique par la différence des forces d'interactions existant entre le cation Li^+ et la matrice polymère qui sont beaucoup plus faibles (donc favorisant une dissociation plus aisée) dans le cas d'une matrice PTMC en comparaison d'une matrice PEO.

Ces résultats obtenus sur les électrolytes homopolymères PTMC/sels de lithium nous permettent de proposer un mécanisme de transport sensiblement différent de celui communément admis dans les électrolytes basés sur le PEO. A haute masse molaire ($M_n \gg M_e$) la mobilité segmentaire resterait le déterminant crucial pilotant les processus de transport ionique des électrolytes PTMC/LiFSI, tout comme dans le PEO. En revanche à faible masse molaire, ($M_n \leq M_e$) le mécanisme impliqué dans le transport ionique est différent dans le cas des électrolytes PTMCs/LiFSI. En effet, l'invariance du nombre de transport avec la masse molaire de la matrice suggère qu'un mécanisme véhiculaire (migration du cation Li^+ avec sa sphère de solvation) est minoritaire pour des oligomères OTMCs. Le mode de transport des ions est donc majoritairement porté par la coordination/décoordination du cation assistée par la mobilité segmentaire. Des analyses de diffusion par RMN sont nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

De premiers essais de cyclage en configuration symétrique Li//PTMC/LiFSI//Li et en cellules complètes Li//PTMC/LiFSI//NMC₆₂₂ ont aussi été effectués pour une première évaluation des

performances de ces électrolytes. Le cyclage galvanostatique montre un bon comportement du plating/stripping à faible régime ($|j| < 50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) puis une augmentation de la polarisation de plus en plus conséquente pour des régimes plus élevés avant court-circuit.

Cette polarisation se retrouve sur les cyclages en systèmes complets Li//PTMC/LiTFSI//NMC₆₂₂, induisant des phénomènes irréversibles importants et une faible restitution de capacité sur les premiers cycles (< 75% après 5 cycles). Il faut cependant noter que les formulations utilisées ici ne sont pas optimales. Un réel travail d'amélioration de ces formulations est à mener pour atteindre de meilleures performances en termes de capacité restituée et de stabilité en cyclage. Parmi deux premières améliorations qui pourraient être facilement apportées on peut citer : **i)** la post-fonctionnalisation d'une des deux extrémités de chaînes PTMC par la conversion de la fonction OH terminale en un groupement électrochimiquement plus stable (vis-à-vis du lithium et des matériaux d'électrodes positives à hauts potentiels) et **ii)** l'utilisation de matériaux actifs d'électrode positive ayant une couche de protection permettant une meilleure compatibilité entre l'électrode et l'électrolyte.

Dans une deuxième partie du chap. IV, la caractérisation électrochimique des électrolytes copolymères à architecture en peigne a été réalisée.

La conductivité ionique des électrolytes copolymères à architecture en peigne PPFS-*g*-PTMC/LiTFSI augmente avec la diminution de la longueur de la chaîne latérale et est similaire à celle des électrolytes homopolymères PTMC/LiTFSI de même masse molaire jusqu'à $M_n = 1,9 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, soit un DP_n d'environ 18-19. En deçà de cette valeur, la conductivité ionique des électrolytes copolymères en peigne PPFS-*g*-PTMC/LiTFSI chute brutalement de plus d'un ordre de grandeur. On peut supposer ici, que la rigidité du squelette principal PPFS restreint la mobilité segmentaire des chaînes latérales conductrices PTMC/LiTFSI en impactant leur dynamique. Les valeurs du nombre de transport $t_{\text{Li}^+} \approx 0,70$ mesurées pour les électrolytes copolymères PPFS-*g*-PTMC/LiTFSI sont similaires à celles observées pour les électrolytes homopolymères PTMC/LiTFSI ($t_{\text{Li}^+} \approx 0,70-0,80$). Les premiers tests en cellule symétrique Li//PPFS-*g*-PTMC/LiTFSI//Li montrent un comportement similaire aux électrolytes homopolymères PTMC/LiTFSI, avec un bon comportement et une faible polarisation à faible régime ($|j| < 50 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) puis une augmentation de la polarisation progressive en augmentant le régime de densité de courant avant d'observer finalement un court-circuit. Dans le cadre des premières cellules complètes Li//PPFS-*g*-PTMC/LiTFSI//NMC₆₂₂ testées, la polarisation très importante observée sur les premiers cycles mènent à des restitutions de capacité très faibles (< 50% de la capacité théorique après 5 cycles) ainsi que des capacités irréversibles importantes.

Dans le cas des électrolytes copolymères à architecture en peigne PPFS-*g*-PEO/LiTFSI la conductivité ionique est influencée à la fois par le DP_n de la chaîne latérale PEO ainsi que par le DP_n du squelette macromoléculaire PPFS. En augmentant la longueur de l'un ou de l'autre, la conductivité ionique a tendance à diminuer. Cette tendance est atténuée pour des squelettes de très hautes masses molaires ($M_{n\text{PPFS}} = 170 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$). Dans ce cas aussi, les valeurs du nombre de transport mesurées dans les électrolytes copolymères à architecture en peigne PPFS-*g*-PEO/LiTFSI sont du même ordre de grandeur que ce qui est classiquement obtenu dans les électrolytes homopolymères PEO/LiTFSI soit $t_{\text{Li}^+} \approx 0,20$. Le comportement en GCPL de ces électrolytes copolymères PPFS-*g*-PEO/LiTFSI montrent une tenue en régime de cyclage globalement plus

élevée que dans le cas des électrolytes copolymères PPFS-*g*-PTMC/LiTFSI malgré une polarisation légèrement supérieure. Le meilleur électrolyte, le PPFS_{170k}-*g*-PEO_{0,75k}/LiTFSI, a permis de faire cycliser de manière réversible, et sans observation de micro-court-circuits, une cellule pour des densités de courant comprises entre $25 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2} \leq |j| \leq 300 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pendant plus de 1600 heures. Les cellules complètes en configuration Li//PPFS-*g*-PEO/LiTFSI//LFP montrent une polarisation ainsi que des capacités irréversibles importantes.

Ici aussi pour les deux électrolytes copolymères, il est important de noter que les formulations d'électrodes utilisées sont loin d'être optimales. Elles nécessiteront un réel travail d'amélioration/optimisation des formulations pour atteindre de meilleures performances en termes de capacité restituée et de stabilité au cyclage. De plus, ces caractérisations ne sont que faiblement représentatives et mériteraient une étude statistique sur plusieurs piles pour pouvoir conclure sur leurs performances.

Pour conclure sur ces caractérisations électrochimiques, les conductivités du lithium des électrolytes copolymères à architecture en peigne PPFS-*g*-PTMC/LiTFSI vs. PPFS-*g*-PEO/LiTFSI ayant des longueurs de chaînes équivalentes (en terme de nombre d'unités de répétition) sont comparées (Fig 4. 32).

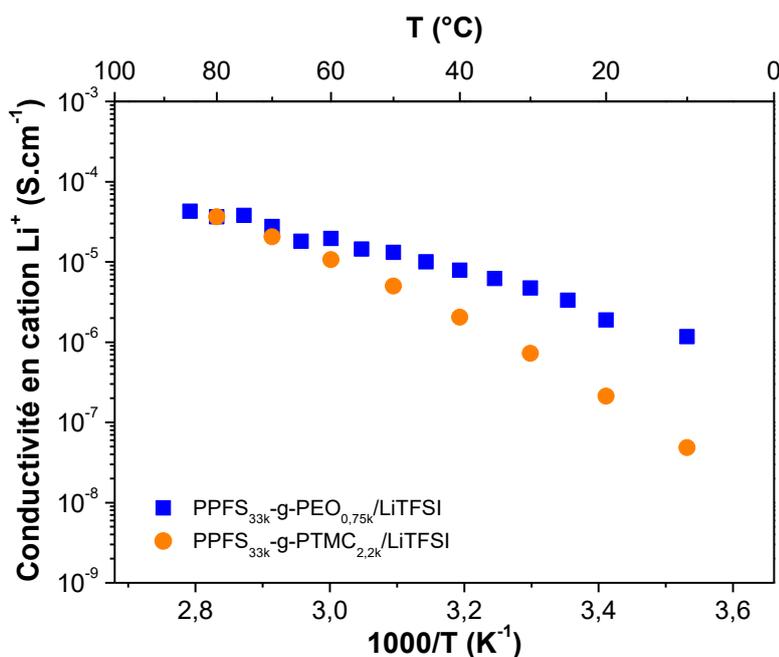


Fig 4. 32 : Comparaison de la dépendance en température de la conductivité en cation Li⁺ dans les électrolytes copolymères à architecture en peigne PPFS_{33k}-*g*-PTMC_{2,2k}/LiTFSI et PPFS_{33k}-*g*-PEO_{0,75k}/LiTFSI ([LiTFSI] = 20 wt%)

Cette figure met en évidence l'intérêt de l'utilisation de matrice permettant un transport ionique dans un électrolyte principalement porté par le cation Li⁺ grâce à un nombre de transport élevé comme dans les polycarbonates. En effet, au-delà de 60°C, les conductivités en cation Li⁺ dans les deux copolymères à architecture en peigne PPFS_{33k}-*g*-PEO_{0,75k}/LiTFSI et PPFS_{33k}-*g*-PTMC_{2,2k}/LiTFSI sont équivalentes. Grâce à leur fenêtre de stabilité électrochimique plus étendue (et une conductivité du lithium similaire pour T > 60°C), des densités d'énergie plus élevées sont donc accessibles avec l'utilisation de ces copolymères à architectures en peigne basés sur le PTMC en tant qu'électrolyte d'accumulateur au lithium.

Références du chapitre IV :

- [1] P. G. Bruce et C. A. Vincent, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **225**, 1-17, (1987), DOI: [10.1016/0022-0728\(87\)80001-3](https://doi.org/10.1016/0022-0728(87)80001-3).
- [2] J. Evans *et al.*, *Polymer*, **28**, 2324-2328, (1987), DOI: [10.1016/0032-3861\(87\)90394-6](https://doi.org/10.1016/0032-3861(87)90394-6).
- [3] X. Yang et A. L. Rogach, *Adv. Energy Mater.*, **9**, 1900747, (2019) DOI: [10.1002/aenm.201900747](https://doi.org/10.1002/aenm.201900747).
- [4] M. Watanabe *et al.*, *Macromolecules*, **17**, 2902-2908, (1984), DOI: [10.1021/ma00142a078](https://doi.org/10.1021/ma00142a078).
- [5] H. Vogel, *Phys.Z.*, **22**, 645-646, (1921).
- [6] G. Tammann et W. Hesse, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, **156**, 245-257, (1926), DOI: [10.1002/zaac.19261560121](https://doi.org/10.1002/zaac.19261560121).
- [7] G. S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.*, **8**, 339-355, (1925), DOI: [10.1111/j.1151-2916.1925.tb16731.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1925.tb16731.x).
- [8] P. G. Bruce et C. A. Vincent, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **88**, 43-54, (1989), DOI: [10.1039/DC9898800043](https://doi.org/10.1039/DC9898800043).
- [9] P. G. Bruce et C. A. Vincent, *Solid State Ion.*, **40-41**, 607-611, (1990), DOI: [10.1016/0167-2738\(90\)90079-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(90)90079-7).
- [10] P. G. Bruce, *Synth. Met.*, **45**, 267-278, (1991), DOI: [10.1016/0379-6779\(91\)91783-7](https://doi.org/10.1016/0379-6779(91)91783-7).
- [11] P. G. Bruce *et al.*, *Electrochim. Acta*, **37**, 1517-1520, (1992), DOI: [10.1016/0013-4686\(92\)80102-R](https://doi.org/10.1016/0013-4686(92)80102-R).
- [12] P. G. Bruce *et al.*, *Solid State Ion.*, **53-56**, 1087-1094, (1992), DOI: [10.1016/0167-2738\(92\)90295-Z](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90295-Z).
- [13] M. Doyle et J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3465, (1995), DOI: [10.1149/1.2050005](https://doi.org/10.1149/1.2050005).
- [14] X. Yang *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, (2020), DOI: [10.1039/D0EE00342E](https://doi.org/10.1039/D0EE00342E).
- [15] M. M. Silva *et al.*, *Electrochim. Acta*, **49**, 1887-1891, (2004), DOI: [10.1016/j.electacta.2003.12.017](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.12.017).
- [16] P. C. Barbosa *et al.*, *Solid State Ion.*, **193**, 39-42, (2011), DOI: [10.1016/j.ssi.2011.03.005](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.03.005).
- [17] B. Sun *et al.*, *Solid State Ion.*, **262**, 738-742, (2014), DOI: [10.1016/j.ssi.2013.08.014](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.08.014).
- [18] D. Devaux *et al.*, *Solid State Ion.*, **227**, 119-127, (2012), DOI: [10.1016/j.ssi.2012.09.020](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.09.020).
- [19] A. P. Pêgo *et al.*, *Polymer*, **44**, 6495-6504, (2003), DOI: [10.1016/S0032-3861\(03\)00668-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00668-2).
- [20] K. Timachova *et al.*, *Macromolecules*, **48**, 7882-7888, (2015), DOI: [10.1021/acs.macromol.5b01724](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b01724).
- [21] K. Hayamizu *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **117**, 5929-5939, (2002), DOI: [10.1063/1.1501279](https://doi.org/10.1063/1.1501279).
- [22] J. Shi et C. A. Vincent, *Solid State Ion.*, **60**, 11-17, (1993), DOI: [10.1016/0167-2738\(93\)90268-8](https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90268-8).
- [23] S. Panero *et al.*, *Electrochim. Acta*, **37**, 1533-1539, (1992), DOI: [10.1016/0013-4686\(92\)80106-V](https://doi.org/10.1016/0013-4686(92)80106-V).
- [24] B. Sun *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 9504-9513, (2016), DOI: [10.1039/C6CP00757K](https://doi.org/10.1039/C6CP00757K).
- [25] T. Morioka *et al.*, *Polymer*, **84**, 21-26, (2016), DOI: [10.1016/j.polymer.2015.12.036](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.12.036).
- [26] J.-N. Chazalviel, *Phys. Rev. A*, **42**, 7355-7367, (1990), DOI: [10.1103/PhysRevA.42.7355](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.42.7355).
- [27] C. Brissot *et al.*, *J. Power Sources*, **81-82**, 925-929, (1999), DOI: [10.1016/S0378-7753\(98\)00242-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00242-0).
- [28] A. Gupta *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, A2801, (2018), DOI: [10.1149/2.0901811jes](https://doi.org/10.1149/2.0901811jes).
- [29] M. Golozar *et al.*, *Commun. Chem.*, **2**, 1-9, (2019), DOI: [10.1038/s42004-019-0234-0](https://doi.org/10.1038/s42004-019-0234-0).
- [30] K.-H. Chen *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 11671-11681, (2017), DOI: [10.1039/C7TA00371D](https://doi.org/10.1039/C7TA00371D).
- [31] Y. Zhang *et al.*, *Mater. Today*, **33**, 56-74 (2020), DOI: [10.1016/j.mattod.2019.09.018](https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.09.018).
- [32] K. N. Wood *et al.*, *ACS Cent. Sci.*, **2**, 790-801, (2016), DOI: [10.1021/acscentsci.6b00260](https://doi.org/10.1021/acscentsci.6b00260).

- [33] X.-B. Cheng *et al.*, *Chem. Rev.*, **117**, 10403-10473, (2017), DOI: **10.1021/acs.chemrev.7b00115**.
- [34] T. Okumura et S. Nishimura, *Solid State Ion.*, **267**, 68-73, (2014), DOI: **10.1016/j.ssi.2014.09.011**.
- [35] K. Kimura *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 12385-12391, (2016), DOI: **10.1021/acs.jpcc.6b03277**.
- [36] D. J. Bannister *et al.*, *Polymer*, **25**, 1600-1602, (1984), DOI: **10.1016/0032-3861(84)90152-6**.
- [37] D. Rosenbach *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 3373-3388, (2019), DOI: **10.1021/acsaem.9b00211**.
- [38] M. Matsumoto *et al.*, *Ionics*, **19**, 615-622, (2013), DOI: **10.1007/s11581-012-0796-7**.

Conclusion générale

L'objectif principal de cette thèse visait à développer la synthèse de matériaux basés sur des polycarbonates permettant leur utilisation en tant que matrices hôtes polymères pour des sels de lithium et d'évaluer leurs propriétés électrochimiques et de transport ionique pour leur intégration dans des batteries au lithium 'tout-solides'.

Le premier chapitre de ce manuscrit discute de l'intérêt de l'utilisation du lithium métal comme électrode négative dans les batteries au lithium et montre l'intérêt particulier de l'utilisation d'électrolytes polymères avec cette électrode. Ce chapitre synthétise l'état de l'art de ce types d'électrolytes. Les différentes familles de polymères étudiées sont abordées en commençant par la matrice hôte polymère de référence dans ce domaine, le PEO. Les propriétés des électrolytes basés sur le PEO sont maintenant bien connues et ont permis un développement jusqu'à l'échelle industrielle. Cependant deux propriétés majeures, la conductivité à température ambiante et la stabilité électrochimique à haut potentiel, limitent encore leurs performances en systèmes complets. Pour ces raisons, d'autres familles de polymères ont été étudiées. Parmi celles-ci, les matrices possédant une fonction carbonyle (cétones, esters et carbonates) présentent un intérêt majeur notamment grâce à leur stabilité à haut potentiel supérieure à 4,5 V. Leurs autres avantages sont leur faible cristallinité et leur nombre de transport de lithium élevé ($t_{Li^+} > 0,5$). Les différentes approches permettant de pallier à un ou plusieurs des inconvénients des électrolytes homopolymères (faible module d'Young, faible conductivité à température ambiante, etc...) telles que les approches copolymères (statistique, à blocs ou encore à architecture en peigne) ou polymères ioniques (poly(liquide ionique) et électrolyte à conduction unipolaire) sont aussi détaillées. Cette étude bibliographique permet de positionner notre travail vis-à-vis de l'état de l'art et de valider la pertinence de l'étude des PTMCs et de copolymères à architecture en peigne comme matrice hôte polymère pour des sels de lithium.

Le deuxième chapitre se consacre à la description et l'étude de la synthèse des homopolymères PTMCs. Après un état de l'art rapide des méthodes de synthèses du PTMC, la ROP organocatalysée au DPP a été retenue pour la synthèse de nos matériaux. Nous avons pu, grâce à cette catalyse et en changeant les conditions de synthèse, accéder à une large gamme de masses molaires allant de $M_n = 0,7 \text{ kg.mol}^{-1}$ à $M_n = 50 \text{ kg.mol}^{-1}$ présentant des faibles dispersités $D_w < 1,18$ et ayant des extrémités de chaînes contrôlées. L'utilisation de la ROP organocatalysée au DPP permet aussi l'accès à des polymères ne présentant aucun défaut de type éther dans leur structure macromoléculaire. Pour les applications visées, c'est un avantage considérable pour ne pas limiter la fenêtre de stabilité électrochimique en oxydation. L'utilisation d'amorceurs de nature différente permet aussi d'envisager de nouvelles architectures des matériaux synthétisés par ROP organocatalysée au DPP. Outre l'utilisation de (fluoro)phénols ayant permis d'atteindre des masses molaires élevées, nous avons montré que cette catalyse est efficace en utilisant des amorceurs plurifonctionnels permettant l'accès à des architectures en étoiles ainsi que des macroamorceurs menant à des copolymères à blocs. Dans ce chapitre sont présentés les caractérisations physico(chimique)s, thermiques, structurales et rhéologiques des homopolymères et des électrolytes PTMCs/sels de lithium. Le principal verrou à l'utilisation de ces électrolytes dans les applications batteries est leur module d'Young. En effet l'étude rhéologique (sur les homopolymères sans sel) montre qu'une très faible viscosité est atteinte ($< 10^4 \text{ Pa.s}$ à 20°C) même pour des masses molaires de 50 kg.mol^{-1} . Pour pallier à ce problème, plusieurs approches pourraient être envisagées : la réticulation chimique des homopolymères ou encore la copolymérisation du PTMC

avec un autre bloc rigide pour former des copolymères à blocs qui pourraient permettre d'apporter une rigidité mécanique suffisante.

Les analyses MALDI-TOF ont cependant révélé, dans ce type de catalyse, l'intervention de mécanismes secondaires menant à des structures différentes de celles attendues. L'un d'entre eux (mécanisme ACE) mène à des polymères homotéléchéliques ayant deux extrémités hydroxyles, l'autre (échange alcool/carbonate) présente des polymères à deux extrémités ayant le motif de l'amorceur. Ces réactions parasites entraînent une dispersité plus élevée pour les masses molaires comprises entre $5 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1} < M_n < 10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Les extrémités de chaînes hydroxyles posent problèmes du point de vue de leur stabilité électrochimique limitée en oxydation et en réduction. Pour la synthèse de copolymères à architecture en peigne par post-greffage, les chaînes présentant deux extrémités hydroxyles (homotéléchéliques) pourraient mener à une réticulation chimique du matériau. Les chaînes ayant deux extrémités phényles, quant à elles ne pourraient pas réagir. Une amélioration de la synthèse est donc nécessaire pour les applications visées.

Le chapitre III est dédié à l'approche copolymère à architecture en peigne. Il décrit tout d'abord la stratégie adoptée pour la synthèse du squelette PPFs utilisé comme squelette macromoléculaire des copolymères. Pour cette synthèse, nous nous sommes tournés vers une catalyse organométallique de type Ziegler Natta pour s'écarter des contraintes de faibles rendements obtenus avec l'utilisation de polymérisation radicalaire libre et des faibles masses molaires obtenues en polymérisation radicalaire contrôlée. Le développement de la catalyse Ziegler-Natta (avec des catalyseurs de première génération) sur le PFS nous a permis d'atteindre nos objectifs en obtenant des masses molaires élevées, jusqu'à $170 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, ainsi que des rendements importants ($\approx 90\%$ pour la polymérisation en masse). De plus, il a été possible d'atteindre des dispersités remarquables, proches de celles obtenues en ATRP ($D_w \approx 1,3$). Pour consolider le développement de ce travail, il serait intéressant d'utiliser des catalyseurs de générations plus récentes tels que des catalyseurs supportés ou encore des catalyseurs de types métallocènes. Ces générations de catalyseurs proposent généralement (pour des polymères de grandes consommations) des activités plus importantes, une moins grande sensibilité aux conditions réactionnelles notamment aux impuretés (donnant des résultats avec une plus grande reproductibilité) et peuvent être stéréo et régiosélectifs ce qui laisse envisager une maîtrise de la tacticité du PPFs.

L'accès au PPFs nous a par la suite permis de développer des copolymères à architecture en peigne par post-greffage utilisant la réaction de substitution nucléophile aromatique du Fluor. L'utilisation de chaînes latérales PEOs (commerciaux) et PTMCs (synthétisés durant cette thèse) a donné l'accès à des copolymères à architecture en peigne PPFs-*g*-PEO et PPFs-*g*-PTMC. Le greffage de chaînes PEOs de masses molaires comprises entre 350 à $750 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et de chaînes latérales PTMC de masses molaires comprises entre $1,5 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $5,4 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ a été réalisé. Le taux de greffage des copolymères PPFs-*g*-PEO est supérieur à 90% . Ces matériaux permettent une comparaison des performances des électrolytes basés sur le PTMC vis-à-vis de celles des électrolytes basés sur une matrice hôte polymère de référence pour les sels de lithium. Les caractérisations de ces deux copolymères et des électrolytes basés sur ces copolymères montrent des comportements similaires aux homopolymères PEOs et PTMCs en termes de propriétés thermiques (température de dégradation, T_g , T_f) et en terme de structure cristalline. Dans le cas des copolymères PPFs-*g*-PEO, les analyses SAXS/WAXS montrent un pic de corrélation à faibles valeurs de vecteur d'onde laissant

penser qu'une nanoségrégation de phases est présente dans le matériau et disparaît avec l'ajout de sel. Nos premières analyses attribuent ce pic à une distance de corrélation entre chaînes principales PPFs. La modélisation couplée à une étude SAXS/WAXS plus poussée de ces systèmes devrait permettre de valider cette hypothèse.

Plusieurs améliorations de la synthèse de ces matériaux seraient nécessaires, notamment pour passer à l'échelle supérieure. En effet, la purification des PPFs-g-PTMC reste pour l'instant conditionnée à l'utilisation d'une SEC préparative. Pour nos applications, il serait aussi intéressant de faire varier le taux de greffage pour permettre de comprendre l'influence de la présence des chaînes latérales sur les propriétés de ces matériaux.

Le dernier chapitre se consacre à la description des propriétés électrochimiques des matériaux synthétisés dans les chapitres II et III. Dans une première sous-partie, l'étude des électrolytes basés sur les homopolymères PTMCs est détaillée. Les premières mesures de voltamétrie cyclique confirment la stabilité électrochimique de la matrice PTMC jusqu'à 4,8 V vs Li⁺/Li, permettant d'envisager l'utilisation de matériaux actifs d'électrodes positives à haut potentiel en présence de ces électrolytes. Cependant, la présence des extrémités de chaînes hydroxyles montrent une vague d'oxydation sur le voltamogramme ($\approx 4,1$ V vs Li⁺/Li). Il serait donc nécessaire, pour optimiser la durée de vie des cellules, de protéger cette fonction par une fonction stable à haut potentiel. La mesure des propriétés de transport ionique d'électrolyte PTMC/sels de lithium de natures chimiques différentes montre que les sels d'imines présentent une conductivité ionique plus élevée. L'utilisation de LiFSI permet notamment d'atteindre une conductivité ionique de $1,7 \cdot 10^{-4}$ S.cm⁻¹ à 80°C, supérieure d'un ordre de grandeur à la conductivité du PTMC/LiTFSI. La suite de l'étude sur les électrolytes PTMC/LiTFSI montrent qu'une concentration en sel de CO₃/Li = 7 semble être la concentration optimale pour atteindre la conductivité la plus élevée ($\sigma = 6 \cdot 10^{-5}$ S.cm⁻¹). En diminuant la masse molaire de la matrice, la conductivité ionique des électrolytes PTMC/LiTFSI augmente d'un ordre de grandeur (à 80°C) pour atteindre $\sigma = 2 \cdot 10^{-4}$ S.cm⁻¹ pour une masse molaire de 1,0 kg.mol⁻¹. Cette augmentation est associée à l'augmentation de la mobilité segmentaire, liée à la dynamique de Rouse des chaînes de $M_n < M_e = 2,7$ kg.mol⁻¹. La mesure du nombre de transport des électrolytes PTMC/LiTFSI montre un $t_{Li^+} \approx 0,75$, constant sur toute la gamme de masses molaires 0,7 kg.mol⁻¹ < M_n < 50 kg.mol⁻¹ étudiée. Ce nombre de transport est aussi supérieur à 0,5 quelle que soit la nature du sel utilisé. Cette caractéristique met en évidence les faibles interactions sel/matrice PTMC.

Ces études nous permettent de suggérer qu'un mécanisme de transport ionique par saut du cation Li⁺ d'un site de coordination à un autre, assisté par la mobilité segmentaire, intervient et est prépondérant sur toute la gamme étudiée de masses molaires. Ce mécanisme semble rester majoritaire devant le mécanisme véhiculaire, également à faibles masses molaires et notamment en deçà de la masse molaire critique d'enchevêtrement. Cette hypothèse sur le mécanisme de transport serait à confirmer en effectuant des analyses RMN ¹H, ¹⁹F et ⁷Li, permettant de mesurer les coefficients de diffusion respectivement de la chaîne polymère, de l'anion et du cation.

Une première évaluation du comportement de ces électrolytes en cyclage symétrique et en demi-cellule a été présentée. En cyclage symétrique (Li/Li), les électrolytes PTMC/LiTFSI montrent une polarisation importante à $|j| = 50$ μ A.cm⁻² avant court-circuit pour des densités de courant supérieures, preuve d'une croissance dendritique rapide. En cellule complète, une faible rétention

de capacité après 5 cycles (< 75% de la capacité théorique) avec une polarisation et des capacités irréversibles importantes sont observées. La présence d'hydroxyles en extrémité de chaînes ainsi que les formulations d'électrodes non-optimisées sont en partie à l'origine de ces observations. Pour le futur développement de ces matériaux, il sera donc impératif de protéger les extrémités de chaînes. L'optimisation des formulations d'électrodes permettra aussi d'améliorer et de prolonger la cyclabilité de ces cellules. Ces résultats sont cependant des résultats préliminaires effectués sur un nombre restreint de cellules. Pour comprendre plus précisément le comportement de ces électrolytes en cyclage, une étude statistique sur un grand nombre de piles serait nécessaire.

La deuxième sous-partie du chapitre IV décrit les propriétés électrochimiques des copolymères à architecture en peigne. Les électrolytes PPFS-*g*-PTMC montrent des conductivités similaires à celles des homopolymères pour des chaînes latérales de $M_n > 1,9 \text{ kg.mol}^{-1}$. En deçà de cette valeur, la conductivité chute brutalement d'un ordre de grandeur par rapport à l'homopolymère. Ceci peut s'expliquer par la diminution de la mobilité segmentaire due à la présence du squelette PPFS. Le nombre de transport mesuré pour ces électrolytes à architecture en peigne basés sur le PTMC est similaire à celui des homopolymères ($t_{\text{Li}^+} \approx 0,70$).

Les électrolytes PPFS-*g*-PTMC/LiTFSI ont un comportement similaire au homopolymère PTMC/LiTFSI en cyclage. Une forte polarisation à partir d'une densité de courant de $|j| = 50 \mu\text{A.cm}^{-2}$ avant court-circuit est observée en GCPL. En demi-cellule, la polarisation est très importante sur les premiers cycles ($\approx 0,7 \text{ V}$) et ne permet donc qu'une restitution de capacité inférieure à 50% de la capacité théorique après 5 cycles.

L'étude sur les électrolytes PPFS-*g*-PEO/LiTFSI a montré une dépendance de la conductivité en fonction de la masse molaire de la chaîne latérale ainsi que du squelette PPFS. En augmentant la longueur des chaînes (squelette ou chaînes latérales), la conductivité diminue. La conductivité la plus élevée atteint $\sigma = 7,7 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ pour les électrolytes copolymères PPFS_{170k}-*g*-PEO_{0,35k}/LiTFSI. Le nombre de transport est identique à celui classiquement mesuré dans ce type de matrice basée sur le PEO ($t_{\text{Li}^+} \approx 0,2$).

En cyclage galvanostatique, ces matériaux ont démontré un comportement exceptionnel, montrant des cyclages stables jusqu'à $|j| = 150 \mu\text{A.cm}^{-2}$ avant court-circuit. L'électrolyte ayant la longévité de cyclage la plus importante est le PPFS_{170k}-*g*-PEO_{0,75k}/LiTFSI, dont la cellule symétrique a pu être cyclée pendant près de 1600 heures à des régimes compris entre $25 \mu\text{A.cm}^{-2} \leq |j| \leq 300 \mu\text{A.cm}^{-2}$. Ici encore, une étude statistique sur plusieurs piles serait nécessaire pour obtenir un comportement représentatif du matériau.

En ne s'intéressant qu'à la conductivité du lithium, on peut remarquer que la conductivité au-delà de 60°C devient équivalente pour les électrolytes PPFS-*g*-PTMC/LiTFSI et PPFS-*g*-PEO/LiTFSI. La conductivité, portée principalement par le cation grâce au nombre de transport élevé dans les matrices PTMCs permet en effet d'approcher les performances des matrices PEO dans les polymères à architecture en peigne développés dans cette thèse. Sur des architectures en peigne similaires, un accumulateur ayant une densité d'énergie plus importante dans le cas d'électrolyte PPFS-*g*-PTMC/LiTFSI que leurs homologues basés sur le PEO (PPFS-*g*-PEO/LiTFSI) peut être envisagé. En effet la fenêtre de stabilité électrochimique plus étendue des PTMCs permet l'utilisation de matériaux d'électrode à haut potentiel.

Ce projet constitue une preuve de concept de l'utilisation de copolymères à architecture en peigne basés sur le PTMC et le PEO. Pour aller plus loin, il serait nécessaire sur la synthèse des homopolymères PTMCs d'optimiser la ROP organocatalysée pour éviter toutes réactions parasites pouvant intervenir. Pour l'utilisation de ces homopolymères dans un accumulateur, l'augmentation du module d'Young est indispensable pour assurer l'intégrité mécanique de la cellule.

Concernant la synthèse des copolymères à architecture macromoléculaire en peigne, des recherches supplémentaires sont nécessaires, principalement sur le procédé de purification des matériaux. D'autres voies de synthèse pourraient être explorées pour simplifier le protocole de purification. On pourrait envisager une voie de post-greffage (hydroxylation) du PPFS puis faire croître une chaîne PTMC par ROP. Une autre voie pourrait se faire par fonctionnalisation du PFS suivi d'une polymérisation de ce motif pour faire croître l'architecture macromoléculaire en peigne.

L'ajustement des conditions de synthèse pour obtenir des matériaux ayant des taux de greffage modulables serait aussi intéressant pour connaître l'influence du taux de greffage sur les propriétés physicochimiques du matériau ainsi que pour leur utilisation en tant qu'électrolyte. Des études structurales SAXS/WAXS plus poussées, complétées par des modélisations moléculaires, pourraient permettre de mieux définir la structure des copolymères en peigne.

Une étude systématique de l'influence de la longueur des chaînes latérales et du squelette, de l'influence de la nature et du taux de sel serait intéressante pour la compréhension des propriétés de transport ionique et pour optimiser celles-ci dans le cadre de l'application visée. L'accès à ces matériaux en plus grande quantité grâce à une mise à l'échelle de la synthèse permettrait l'étude de ceux-ci en systèmes électrochimiques plus détaillée et plus aboutie. Notamment, il serait ainsi possible d'optimiser les formulations d'électrodes pour améliorer de façon considérable la longévité des accumulateurs. Enfin des études statistiques en cyclage symétrique et en demi-cellule pourraient permettre d'appréhender de manière plus représentative le comportement du matériau en cyclage.



Partie expérimentale

Synthèses des matériaux

Protocole de synthèses des PTMCs

Dans une procédure classique, 5g de TMC sont dissous dans 25ml de toluène dans un ballon. Lorsque tout le monomère est dissous, 119 µl de 3-phénylpropan-1-ol (amorceur) et 875 µl de solution de DPP 1M sont ajoutés. Après 48h de réaction à température ambiante, le polymère obtenu est précipité dans 250 ml de méthanol. Après décantation, le méthanol est séparé du produit puis relavé avec 25 ml de méthanol et agité pendant 15 min. Cette opération est répétée 3 fois. Après séparation du méthanol, le produit est récupéré et séché à 80°C, durant 48h (minimum) sous vide primaire dynamique ($P \approx 10^{-1}$ mbar). Les rendements obtenus sont de l'ordre de 80%.

Pour les temps de réactions inférieurs à 48h, les réactions sont arrêtées par ajout de triéthylamine

RMN ^1H (CD_2Cl_2) : $\delta = 2,1$ ppm (q, 2H, $\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O}$), 1,9 ppm (q, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ar} + 2\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) ; 2,7 ppm (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{Ar}$), 3,7 ppm (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 4,16 ppm (t, 2H, $\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$) ; 4,24 ppm (t, 4H, $\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O}$) ; 4,28 ppm (t, 2H, $\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O}$) ; 7,2 ppm (m, 5H, Aromatique)

RMN ^{13}C (CDCl_3) : $\delta = 28$ ppm ($\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O}$) ; 64 ppm ($\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O}$) ; 155 ppm (O-C(O)-O)

RMN ^{19}F (CDCl_3) : (amorçage aux fluorophénols) :

Amorceur : (2,3,4,5,6-pentafluoro)phénol :

$\delta = -164$ ppm (F, 2,6-ortho) ; -165 ppm (F, 3,5-meta) ; -169 ppm (F, 4-para)

Amorceur : (2,3,5,6-tetrafluoro)phénol :

$\delta = -137$ ppm (F, meta) ; -141 ppm (F, ortho)

Amorceur : (2,3,6-pentafluoro)phénol :

$\delta = -120$ ppm (F, 2-ortho) ; -133 ppm (F, 5-meta) ; -137 ppm (F, 6-ortho)

Amorceur : (2,4,6-pentafluoro)phénol :

$\delta = -119$ ppm (F, 4-para) ; -132 ppm (F, 4,6-meta)

Amorceur : (3,5-pentafluoro)phénol :

$\delta = -110$ ppm (F, meta)

Amorceur : (2,6-pentafluoro)phénol :

$\delta = -136$ ppm (F, ortho)

Amorceur : (4-pentafluoro)phénol :

$\delta = -120$ ppm (F, 4-para)

Protocole de synthèse des PPFs

Dans une procédure classique, le monomère et les solvants utilisés sont préalablement distillés sur CaH₂. En boîte à gants, 500µL de TiCl₄ sont ajoutés à 6mL de toluène dans un ballon (25ml). 750µL de AlEt₃ sont ajoutés dans 6mL de toluène et introduits dans une ampoule d'addition. Hors de la boîte à gant, la solution de AlEt₃ est ajoutée goutte à goutte à la solution de TiCl₄ à 0°C. Le mélange est « vieilli » pendant 30 minutes. 1,5mL du catalyseur est ajouté à 3ml de PFS en une fois à température ambiante. Le milieu est agité et porté à 120°C pendant 48h. Le produit obtenu est dissout dans le fluorobenzène puis le catalyseur est neutralisé avec de l'éthanol. Une première filtration pour retirer le catalyseur solide est effectuée. La solution de polymère est ensuite précipitée dans le méthanol. Les rendements obtenus sont de l'ordre de 90%.

RMN ¹H (CD₂Cl₂) : δ = 2,1 ppm (s, 2H, (Ar)CH-CH₂-) ; 2,5-2,8 ppm (1H, (Ar)CH-CH₂-)

RMN ¹⁹F (CD₂Cl₂) : δ = -144 ppm (t, 2F, aromatiques *ortho*) ; -157 ppm (s, 1F, aromatique *para*) ; -164ppm (s, 2F, aromatiques *meta*)

RMN ¹³C (THF_{d5}) : δ = 32 ppm ((Ar)CH-CH₂) ; 32 ppm ((Ar)CH-CH₂) ; 115 ppm (Aromatique C-CH-) ; 136-146 ppm (aromatiques C-F)

Protocole de synthèse des PPFs-*g*-PEO

Dans un protocole classique de post-greffage, 6,33g de mPEO (750 g.mol⁻¹) est préalablement dissous dans 20ml de THF, 500mg de KOH sont ajoutés suivi de l'addition d'une solution de 1,5 g de PPFs dans 20ml de THF. Le rapport molaire [PPFS]/[PEO]/[base] utilisé est de [1]/[1,1]/[1,1]. Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 48h pour viser une conversion la plus élevée possible. En fin de réaction, le milieu réactionnel est précipité dans 500 ml d'eau. Le THF est évaporé à l'évaporateur rotatif pour limiter la solubilité du produit dans le milieu de précipitation. La solution est ensuite refroidie puis centrifugée pour séparer l'eau de notre produit. Le surnageant est ensuite évacué. Cette opération est répétée trois fois. Après séchage (à 100°C pendant 48h minimum sous vide primaire dynamique (P ≈ 10⁻¹ mbar), le copolymère en peigne est obtenu sous la forme d'un solide caoutchouteux de couleur violette.

RMN ¹H (THF, d₅) : δ = 2,0 ppm (s, 2H, (Ar)CH-CH₂-) ; 2,5-2,8 ppm (1H, (Ar)CH-CH₂-) ; 1,9 ppm (s, 3H, O-CH₃) ; 3,6 ppm (4H, O-CH₂CH₂-O) ; 3,8 ppm (2H, CH₂CH₂-O-CH₃) ; 4,3 ppm (2H, Ar-O-CH₂)

RMN ¹⁹F (THF, d₅) : δ = -144 ppm (aromatiques *ortho*) ; -158 ppm (aromatique *para* + *meta* de motifs greffés) ; -164ppm (Aromatiques, *meta* des motifs non greffés)

Protocole de synthèse des PPFs-*g*-PTMC

Dans un protocole classique de post-greffage, le PTMC est préalablement dissous dans du THF avant ajout de KOH, suivi de l'addition d'une solution de PPFs dans le THF. Le rapport molaire [PPFS]/[PTMC]/[base] utilisé est de [1]/[1,1]/[1,1] pour obtenir un taux de greffage le plus élevé possible. Dans les mêmes conditions que pour le greffage de mPEO, le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 48h. En fin de réaction, le milieu réactionnel est précipité une première fois dans l'eau pour évacuer le sel (KF), sous-produit de la réaction. Le copolymère en peigne PPFs-*g*-PTMC

et l'homopolymère PTMC ayant des propriétés de solubilité très similaires et difficilement séparables par précipitation, une SEC préparative (débit : 0,5 ml.min⁻¹) est utilisée pour purifier notre produit. Deux pics apparaissent sur l'élugramme. Les deux fractions sont récupérées. Après analyses, le pic ayant le plus faible volume d'élution est attribué au copolymère greffé PPFS-*g*-PTMC et le second correspond au PTMC non réagi. Après séchage (à 80°C pendant 48h minimum sous vide primaire dynamique ($P \approx 10^{-1}$ mbar)), le copolymère en peigne est obtenu sous la forme d'un solide blanc ou d'un polymère fondu transparent qui cristallise lentement au cours du temps (à température ambiante).

RMN ¹H (CD₂Cl₂) : $\delta = 2,0$ ppm (s, 2H, (Ar)CH-CH₂-) ; 2,5-2,8 ppm (1H, (Ar)CH-CH₂-) ; 2,1 ppm (q, 2H, O-CH₂CH₂CH₂-O), 1,9 ppm (q, 2H, -OCH₂CH₂CH₂Ar) ; 4,24 ppm (t, 4H, O-CH₂CH₂CH₂-O) ; 4,28 ppm (t, 2H, ArCH₂CH₂CH₂-O) ; 7,2 ppm (m, 5H, Aromatique)

RMN ¹⁹F (CD₂Cl₂) : $\delta = -144$ ppm (aromatiques *ortho*) ; -158 ppm (aromatique *para*) ; -164 ppm (aromatiques *meta*)

Préparation des électrolytes

La préparation des électrolytes est réalisée en boîte à gants. Le polymère et le sel sont pesés dans les proportions voulues, puis dissous dans l'acétone et mélangés. L'acétone est ensuite évaporée, puis l'électrolyte est séché à 80°C (100°C dans le cas des électrolytes basés sur le PEO) sous vide primaire dynamique ($P \approx 10^{-1}$ mbar) pendant 48h au minimum. Pour extraire les dernières traces d'eau, l'électrolyte est séché pendant une heure à 110°C sous un balayage d'argon. Tous les échantillons sont stockés par la suite en boîte à gants.

Analyses physico-chimiques, thermiques, structurales et rhéologiques

Analyses infrarouges

Les analyses infrarouges sont effectuées sur un spectromètre ThermoScientific Nicolet 6700 FT-IR en configuration ATR sur la gamme spectrale 600-4000 cm⁻¹ avec une résolution de 4 cm⁻¹. Le signal est moyenné sur 64 scans.

Pour l'analyse des électrolytes (Chapitre II. §2.1), les échantillons sont préparés en boîte à gants, déposés et pressés sur le diamant ATR, avec un dispositif étanche permettant de garder une atmosphère contrôlée pour éviter l'absorption d'eau par l'échantillon pendant l'analyse. L'analyse est effectuée sur la gamme spectrale 600-4000 cm⁻¹ avec une résolution de 2 cm⁻¹ moyennée sur 5000 scans. La déconvolution des pics est réalisée avec une fonction pseudo-Voigt sur le logiciel OriginLab.

Chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique est réalisée sur un chromatographe Viscotek GPC Max avec un analyseur TDA 305. Quatre colonnes (Malvern T6000, T1000, LT5000L et T1000) sont utilisées pour la séparation de polymères jusqu'à 20000 kg.mol⁻¹. En sortie de colonnes, quatre

détecteurs sont associés pour la mesure de la masse molaire : LALS (Low Angle Light Scattering), RALS (Right Angle Light Scattering), RI (indice de réfraction) et viscosimétrie (pont de Wheastone). Le solvant utilisé est le THF avec un débit de 1 ml.min⁻¹. Tout le système de colonnes et de détecteurs est placé dans un four dont la température est régulée à 35°C.

Les calibrations (par triple détection et universelle) sont réalisées avec des standards polystyrènes (Malvern) : **i**) Un polystyrène monodisperse de $M_n = 105 \text{ kg.mol}^{-1}$ ($D_w = 1,02$) pour l'utilisation de la triple détection **ii**) 12 polystyrènes monodisperses ($955 \text{ g.mol}^{-1} < M_n < 3900 \text{ kg.mol}^{-1}$) pour la calibration universelle (Fig. 1).

La préparation des échantillons est réalisée en dissolvant le polymère dans le THF pour obtenir une solution de concentration de 1 à 5 mg.ml⁻¹, 100 µl de ces solution sont injectés.

La mesure du $\frac{dn}{dc}$ d'un polymère peut être faite grâce à l'analyse SEC, en injectant différents volumes d'une même solution de concentration connue. Le logiciel nous permet, après calibration de l'appareillage de calculer le $\frac{dn}{dc}$. Pour nos analyses, 4 injections sont faites (de 50,100, 150 et 200µl) d'une solution du polymère dans le THF.

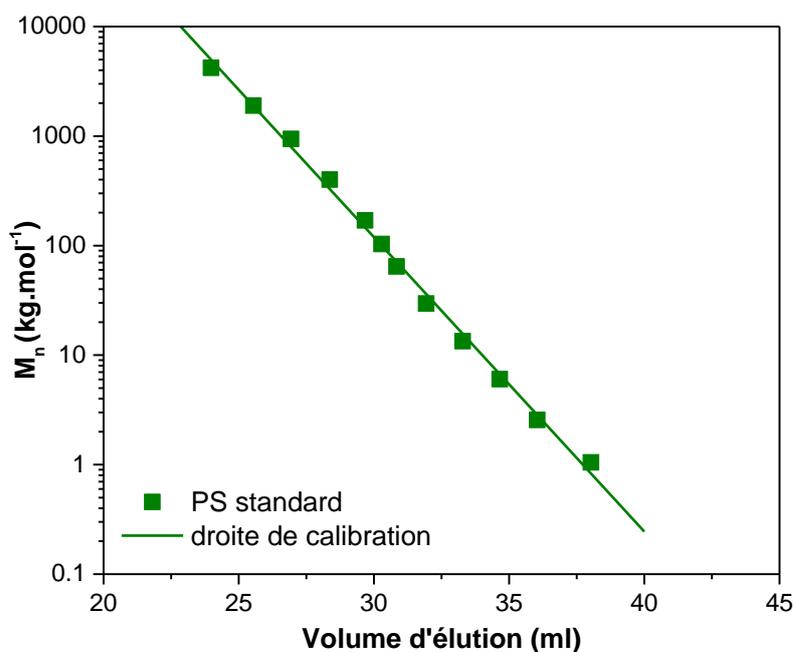


Fig. 1 : Calibration de la SEC avec des standards PS

Analyses DSC

Deux appareils ont été utilisés. Pour les analyses des électrolytes PTMCs/sels de lithium (Chapitre II, § 2.3.2.2.) ont été réalisées sur une DSC Netzsch, LFA 401 apparatus. Toutes les autres analyses ont été effectuées sur une DSC TA Instrument, Q2000.

Les conditions d'analyses sont identiques. La rampe de température utilisée pour les analyses DSC est de 10°C.min⁻¹. Les propriétés thermiques (T_g et T_f) sont mesurées à la deuxième montée en température précédée d'une première montée (à 100°C pour les PTMCs et les PPFS-*g*-PTMC, 150°C pour les PPFS-*g*-PEO et 270°C pour le PPFS) permettant d'effacer l'historique thermique du

matériau. Pour les électrolytes, la préparation des échantillons est faite en boîte à gants pour éviter l'absorption d'eau.

La T_f des matériaux est mesurée au pic de fusion et la T_g est mesurée par la méthode des tangentes (Fig. 2).

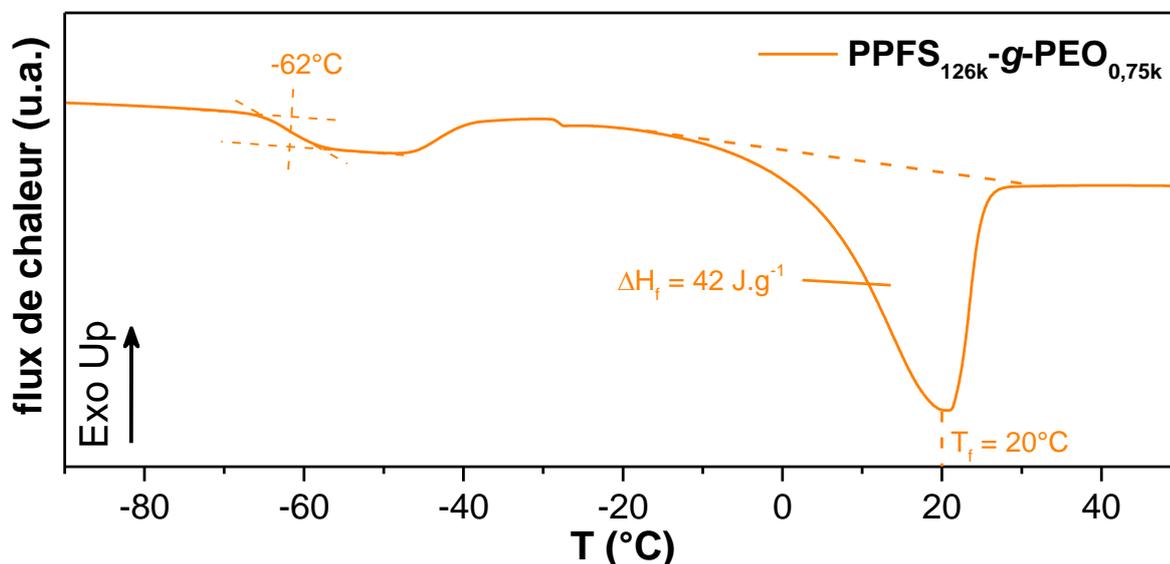


Fig. 2 : Thermogramme DSC du PPFS_{126k}-g-PEO_{0,75k}

Analyses thermogravimétriques

Les analyses thermogravimétriques sont effectuées avec une rampe de température de 5°C.min⁻¹ de la température ambiante à 600°C. Pour les électrolytes, la préparation des échantillons est faite en boîte à gants. L'échantillon est exposé à l'air quelques instants pour l'introduction du creuset sur la balance.

Viscosimétrie

Les analyses viscosimétriques sont effectuées sur un Rhéomètre Gemini Bohlin 2. Une géométrie cône-plan (2°, 20 mm de diamètre) est utilisée avec un gap (cône-plan) de 50 µm. Les mesures sont effectuées entre 0,2 et 200 s⁻¹ et de 80°C à 20°C (en diminuant la température).

SAXS/WAXS

Une plateforme de diffusion des rayons X DEXS Xeuss 2.0 (Xenocs) est utilisé pour les analyses SAXS/WAXS avec une source au cuivre ($K_{\alpha 1}$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). La distance échantillon-détecteur est d'environ 350 mm. Le détecteur est préalablement calibré avec un standard de calibration présentant une organisation lamellaire : le bécénate d'argent ([CAS : 2489-05-6], [$d_{001} = 58,38 \text{ \AA}$]). L'échantillon est placé dans une enceinte sous vide pendant l'analyse. Pour les électrolytes, la préparation des échantillons est faite en boîte à gants pour éviter au maximum l'absorption d'eau. Un support hermétique est utilisé, composé de deux fenêtres de mica sur lesquels sont déposés

l'échantillon, séparées par un joint. Pour l'échantillon de PPFS, un film de 310 μm a été réalisé et analysé par pressage à chaud (sans fenêtre en mica).

Caractérisations électrochimiques

Les CV, les EIS, les chronoampérométries, les GCPL sont réalisés sur un banc Biologic VMP-3. Les caractérisations électrochimiques sont effectuées dans le format pile bouton. Le diamètre et l'épaisseur de l'électrolyte sont fixés par une entretoise de diamètre intérieur 6 mm et d'épaisseur $e \approx 50 \mu\text{m}$ (mesurée pour chaque pile). La régulation de la température pour ces expériences est effectuée dans une étuve programmable. Des expériences préliminaires ont été menées pour mesurer le temps minimum d'équilibrage de la température par suivi EIS. Après 2h à la température de consigne l'impédance est stabilisée. Un délai de minimum 2h est donc imposé préalablement à toute mesure.

Mesure de la stabilité électrochimique

La stabilité électrochimique des matériaux est mesurée par voltamétrie cyclique à 60°C. La vitesse de balayage en potentiel est de 1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ de 1,5 à 5,5 V vs Li^+/Li en oxydation, et de 1,5 à -0,5 V vs Li^+/Li en réduction. En réduction une électrode de lithium et de cuivre sont utilisées. En oxydation une électrode de lithium et une en acier inoxydable sont utilisées

Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures d'impédance sont identiques pour les mesures de conductivité, du nombre de transport et le suivi de l'impédance en GCPL. La spectroscopie d'impédance électrochimique est effectuée en mode potentiostatique, entre 200 kHz et 1 Hz avec une différence de potentiel d'amplitude 70 mV (meilleur compromis obtenu sur des expériences contrôle pour avoir un signal EIS exploitable sur la plage 10-80°C). 13 points par décades moyennés sur 10 mesures sont acquis.

Mesure de la conductivité

Après montage en pile bouton de l'électrolyte en cellule symétrique à électrodes bloquantes (cales en acier inoxydable), la conductivité ionique des électrolytes est mesurée par EIS. Les piles sont placées dans une étuve dont la température est contrôlée. Après trois heures d'équilibre à la température de consigne, la mesure EIS est réalisée. La conductivité du matériau est ensuite calculée avec l'équation (1) après ajustement des données avec un modèle RC (Fig. 3).

$$(1) \quad \sigma = \frac{e}{S \cdot R_1}$$

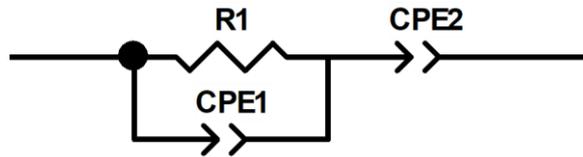


Fig. 3 : Circuit équivalent RC utilisé pour l'ajustement des données d'impédance (piles en configuration électrodes bloquantes)

Mesure du nombre de transport

Les nombres de transport ont été mesurés par la méthode de Bruce et Vincent modifiée à 60°C. Après 4 heures dans une enceinte à 60°C pour atteindre l'équilibre thermique de la pile, une première mesure EIS est effectuée (état initial (0)), suivi d'une chronoampérométrie avec une polarisation imposée de 20 mV pendant 4h (des mesures contrôles avec une CA de 12h ne montrent plus d'évolution du courant après 4h de CA). Suite à la chronoampérométrie, une seconde EIS est effectuée (à l'équilibre (SS)). Le nombre de transport est calculé avec l'équation (2) après ajustement des données avec le circuit équivalent décrit en Fig. 4.

$$(2) \quad t_{Li^+} = \frac{I_{SS} * (\Delta E - I_0 R_0)}{I_0 * (\Delta E - I_{SS} R_{SS})}$$

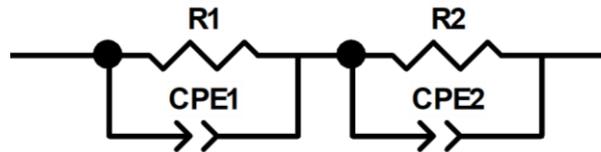


Fig. 4 : Circuit équivalent utilisé pour l'ajustement des données d'impédance (piles en configuration électrodes injectantes)

Cyclage galvanostatique

La Fig. 5 présente le profil de densité de courant utilisé pour les études en cellules symétriques Li/Li. Avant le début du cyclage, une première caractérisation EIS est effectuée. Une première polarisation de 4h à 25 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ est imposée suivi d'une deuxième à -25 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ pendant 4h. Cinq cycles supplémentaires identiques sont effectués avant une mesure EIS, puis une augmentation de la densité de courant. Les densités de courant appliquées sont de 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250 et 300 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Pour $|j| = 300 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, les plateaux durent 10h et une impédance est effectuée tous les 6 cycles.

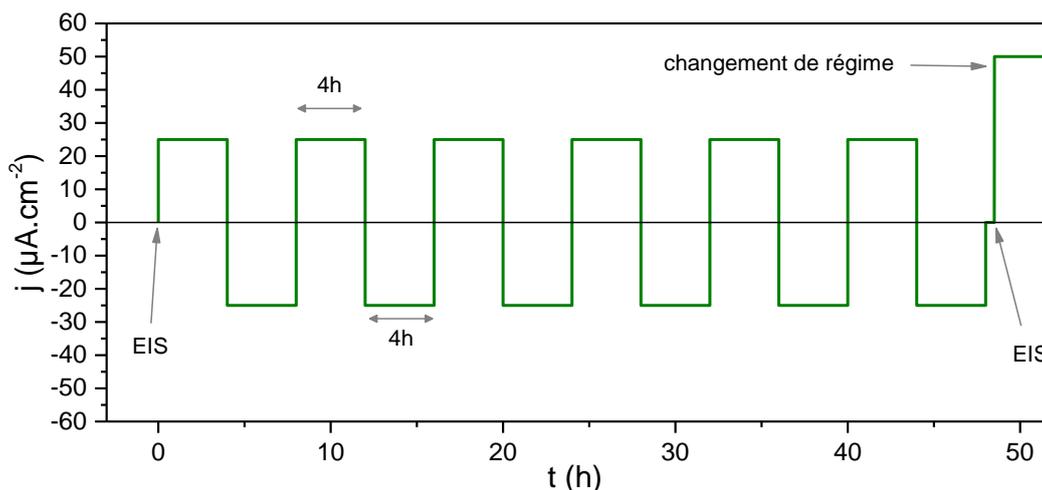


Fig. 5 : Profil de densité de courant appliqué pour les études GCPL

Cyclage en demi-pile

Deux types de cellules sont utilisées, avec des matériaux différents d'électrode positive. La NMC est utilisée en présence d'électrolytes basés sur les PTMCs, et le LFP en présence d'électrolytes basés sur le PEO. La formulation des électrodes est identique pour les deux matériaux et est résumée en Tableau 1.

L'enduction des électrodes est effectuée en salle anhydre (point de rosée -20°C). La formulation est enduite sur aluminium protégé par une couche de carbone avec une épaisseur de $150\ \mu\text{m}$ humide. L'électrode est ensuite séchée sous sorbonne en salle anhydre pendant 48h puis 24 h à 100°C sous vide primaire dynamique.

Tableau 1 : Composition des formulations d'électrodes positives

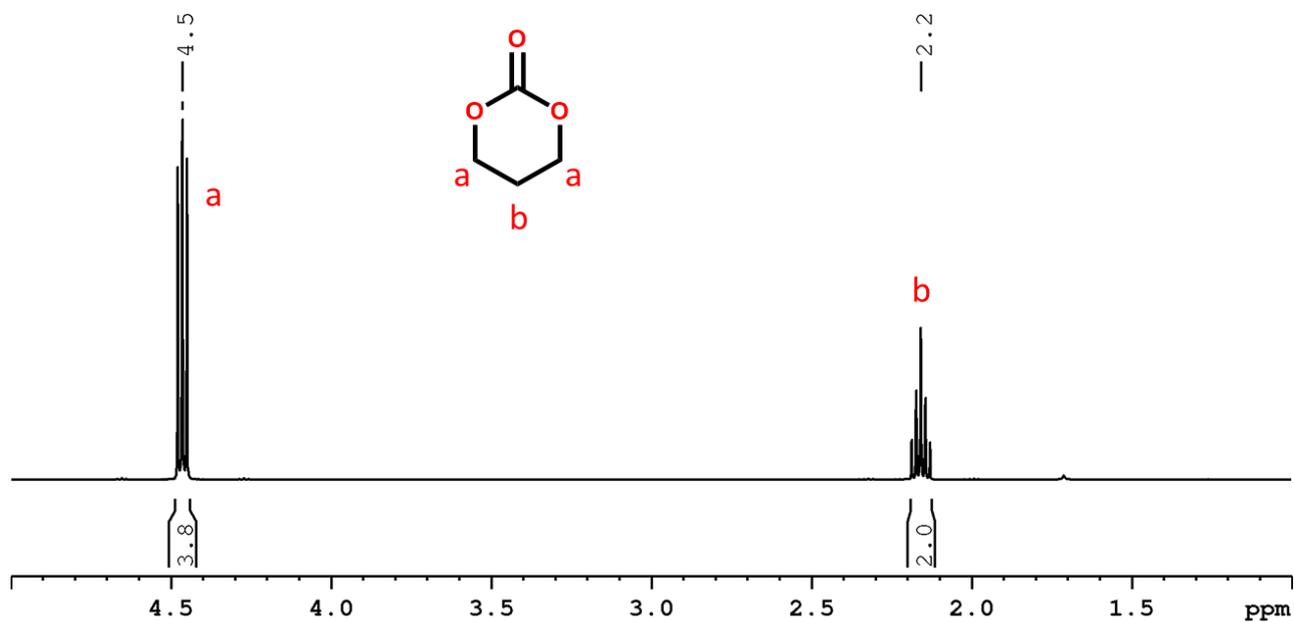
Matériaux	Composition
Matériau actif (LFP ou NMC)	70 wt%
KB600	2 wt%
PVDF	4 wt%
Electrolyte	24 wt% (20 wt% de sel dans la matrice)
NMP (solvant)	3 ml

Le cyclage est ensuite effectué sur des bancs de test Arbin, à un régime de C/20 (charge (et décharge) complète des cellules en 20h).

Les bornes de cyclage sont comprises entre 3,0 V et 3,8 V pour les électrodes en LFP et entre 3,0 V et 4,2 V pour les électrodes en NMC.

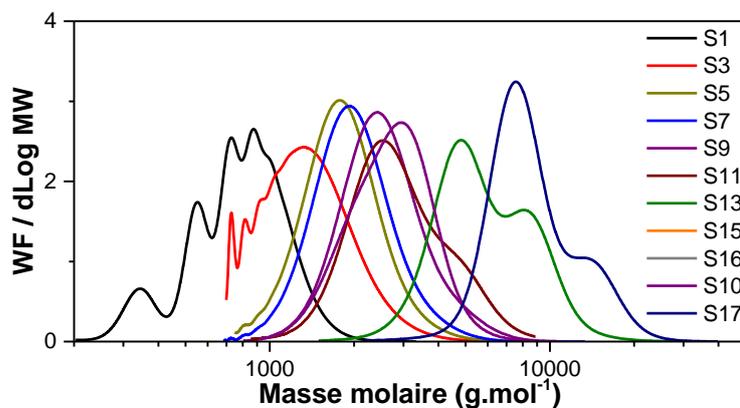
Annexes

Annexe 1 : Spectre RMN ^1H du TMC

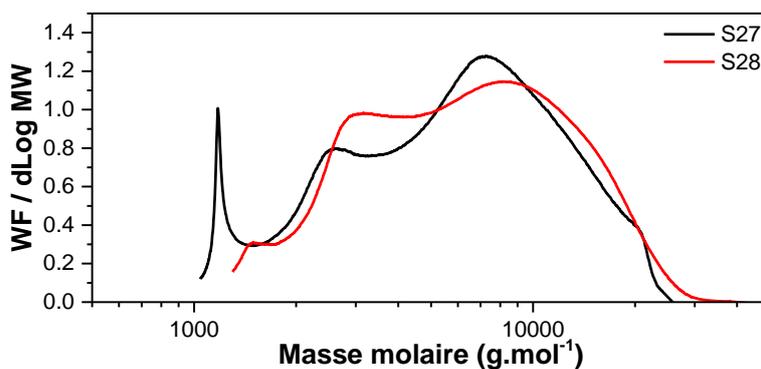


Annexe 2 : analyses SEC des PTMCs

- Distribution des masses molaires des PTMCs amorcés au PPOH

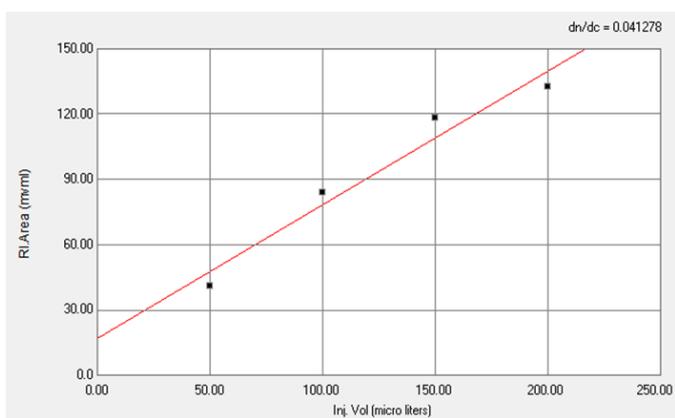
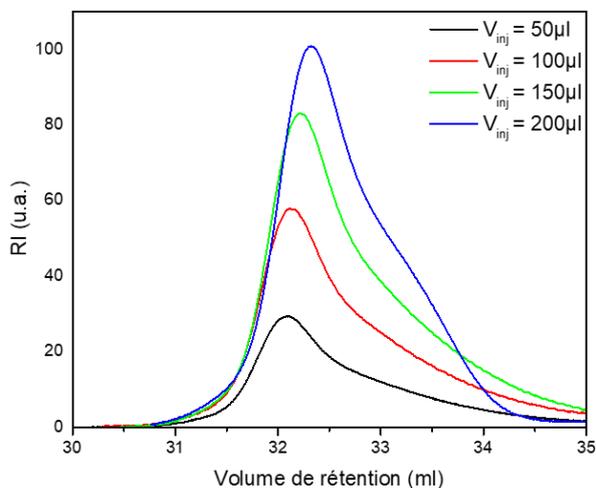


- Distribution des masses molaires des PTMCs amorcés au PPOH

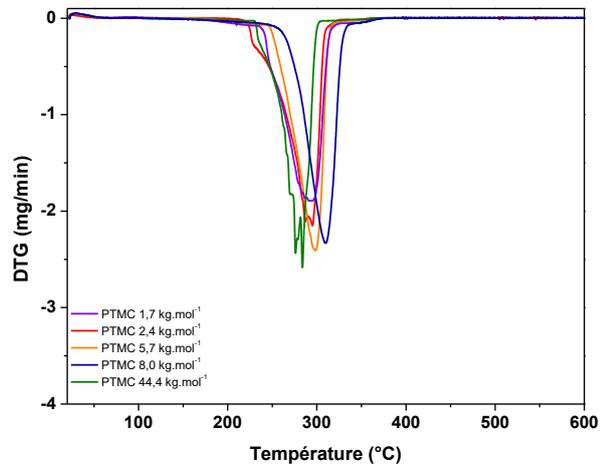
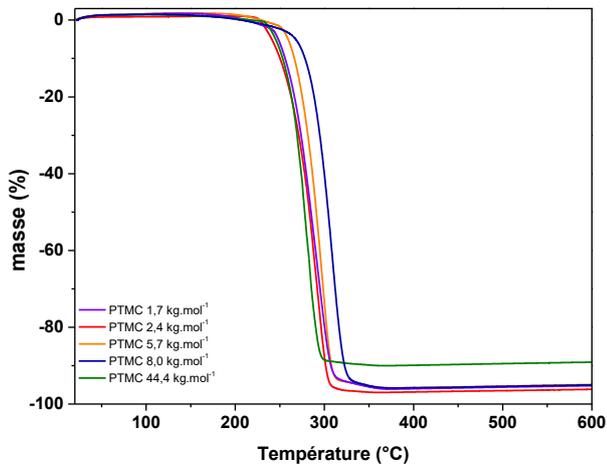


- Mesure du $\frac{dn}{dc}$ du PTMC

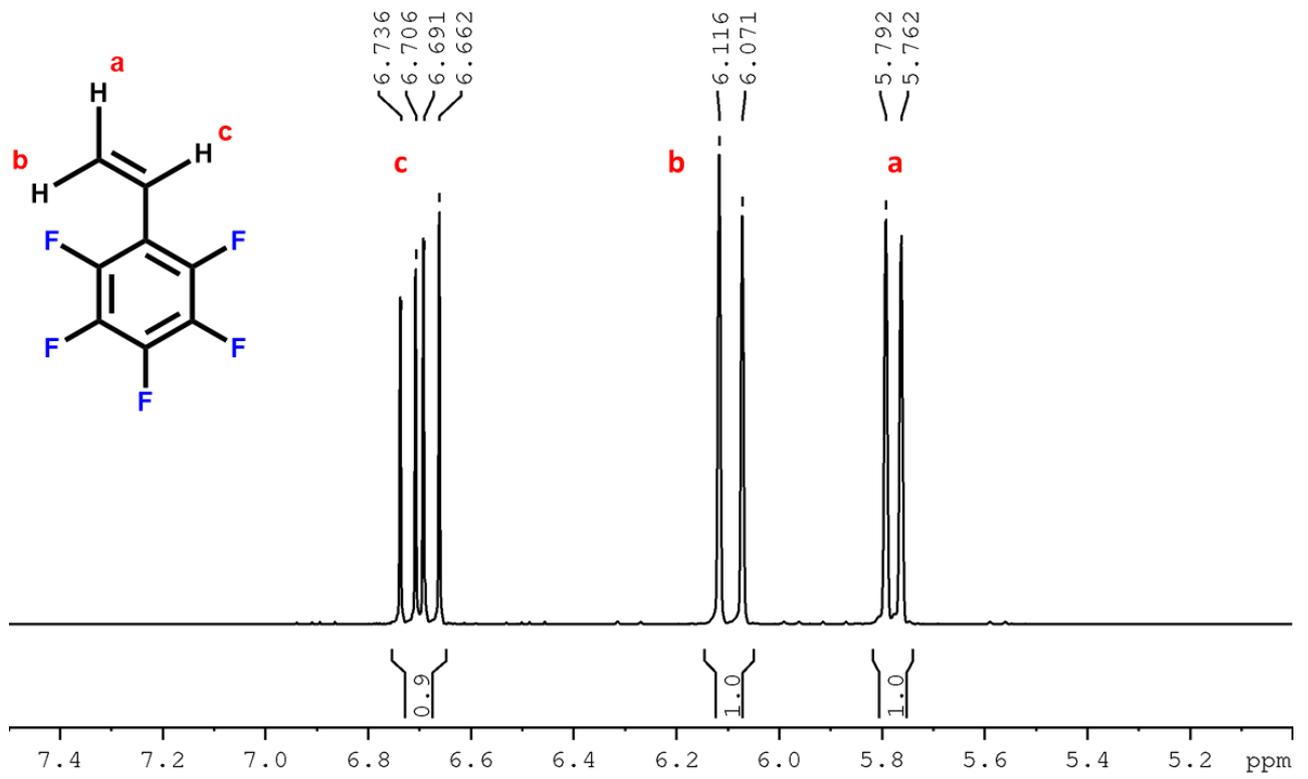
La solution de PTMC dans le THF est à $2,33 \text{ mg.mL}^{-1}$. La mesure donne $\frac{dn}{dc} = 0,041$.



Annexe 3 : ATG des PTMCs

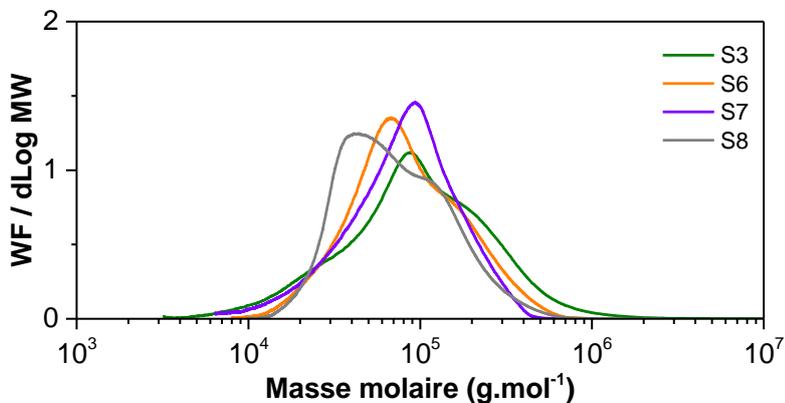


Annexe 4 : analyse RMN ¹H du PFS



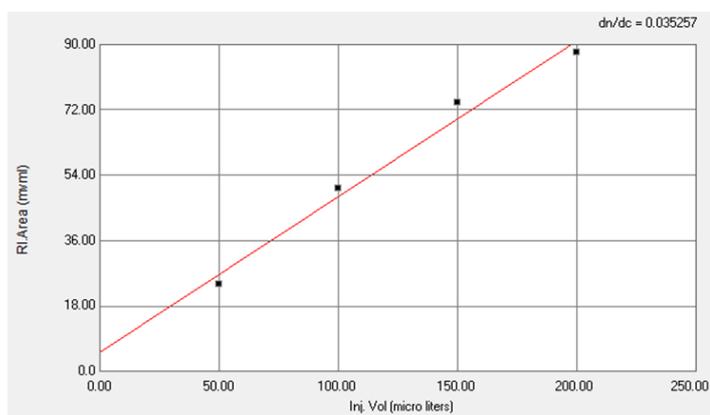
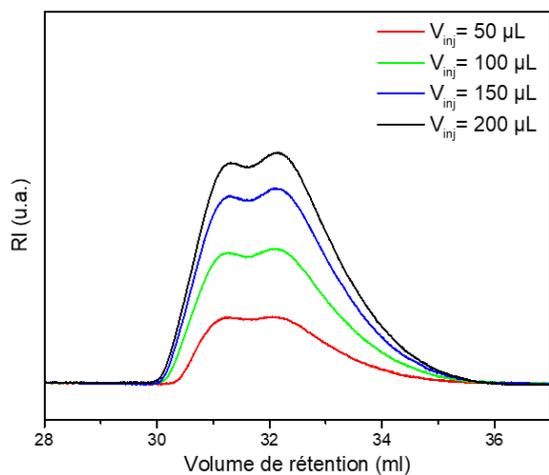
Annexe 5 : analyse SEC des PPFs

- Distribution des masses molaires des PPFs

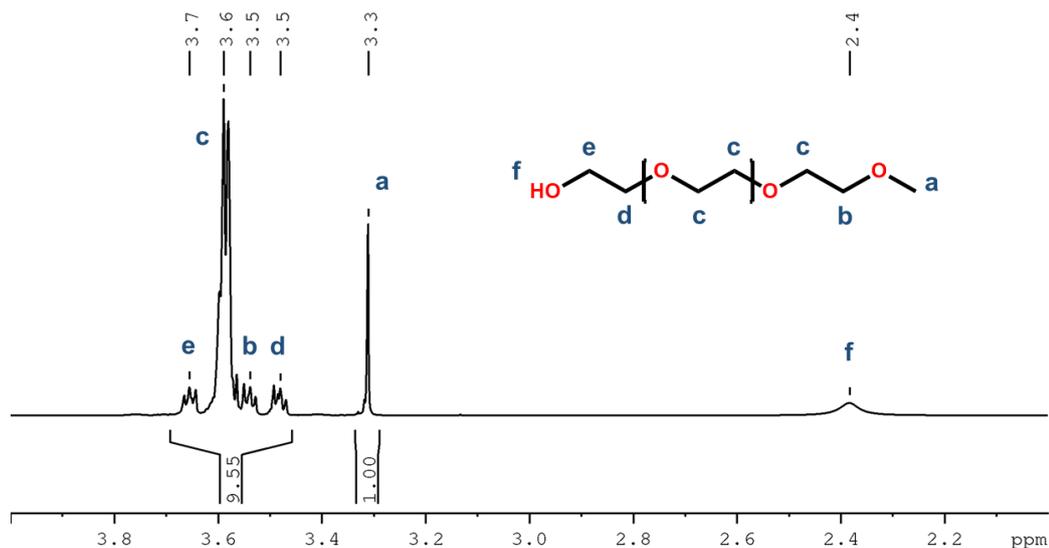


- Mesure du $\frac{dn}{dc}$ du PPFs

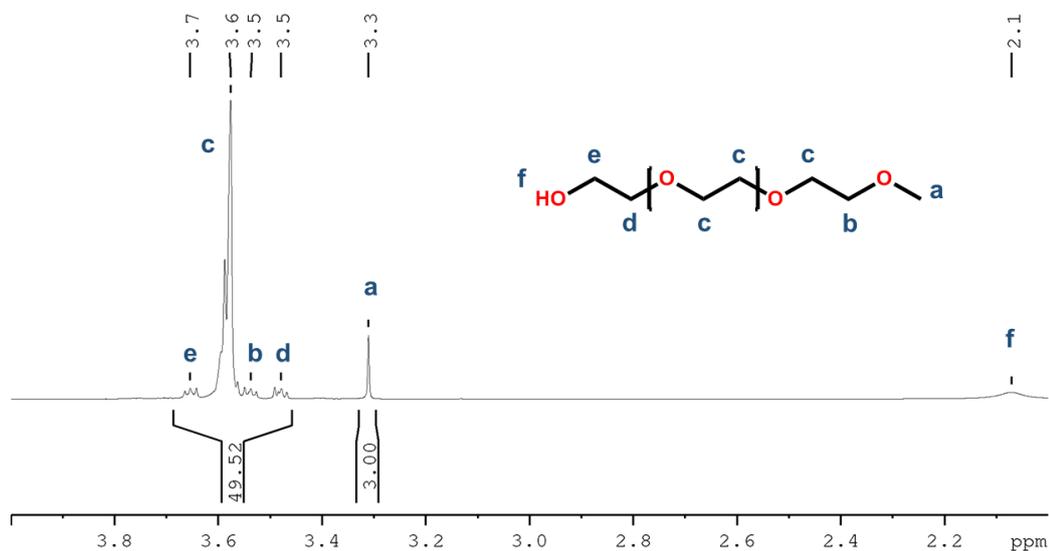
La solution de PPFs dans le THF est à 2.00 mg.mL⁻¹. La mesure donne $\frac{dn}{dc} = 0,035$



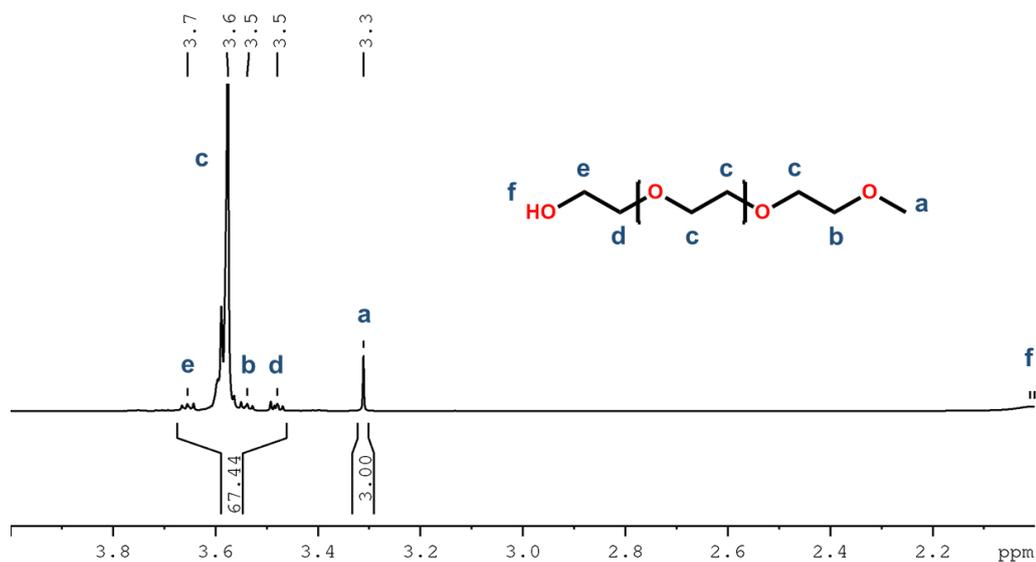
Annexe 6 : analyse des synthons mPEOs



Spectre RMN ^1H du mPEO $M_n = 0,35 \text{ kg.mol}^{-1}$



Spectre RMN ^1H du mPEO $M_n = 0,55 \text{ kg.mol}^{-1}$

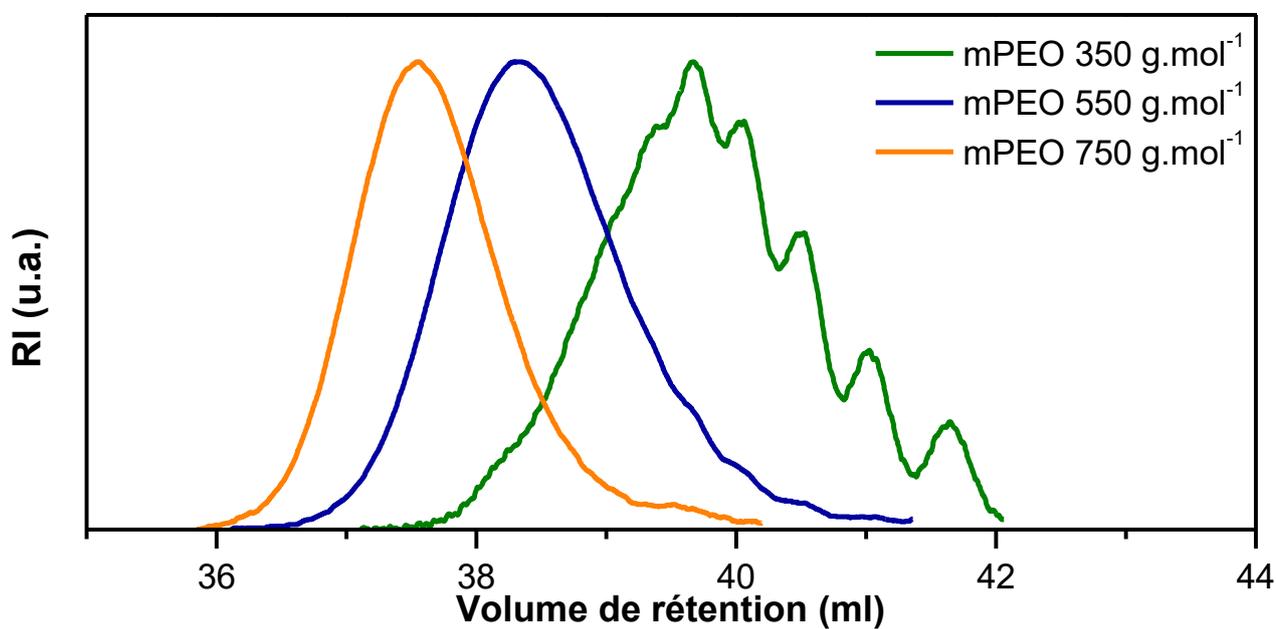


Spectre RMN ^1H du mPEO $M_n = 0,75 \text{ kg.mol}^{-1}$

A partir des analyses RMN ^1H et SEC (calibration universelle), les DP_n , les masses molaires moyennes et les dispersités peuvent être calculés.

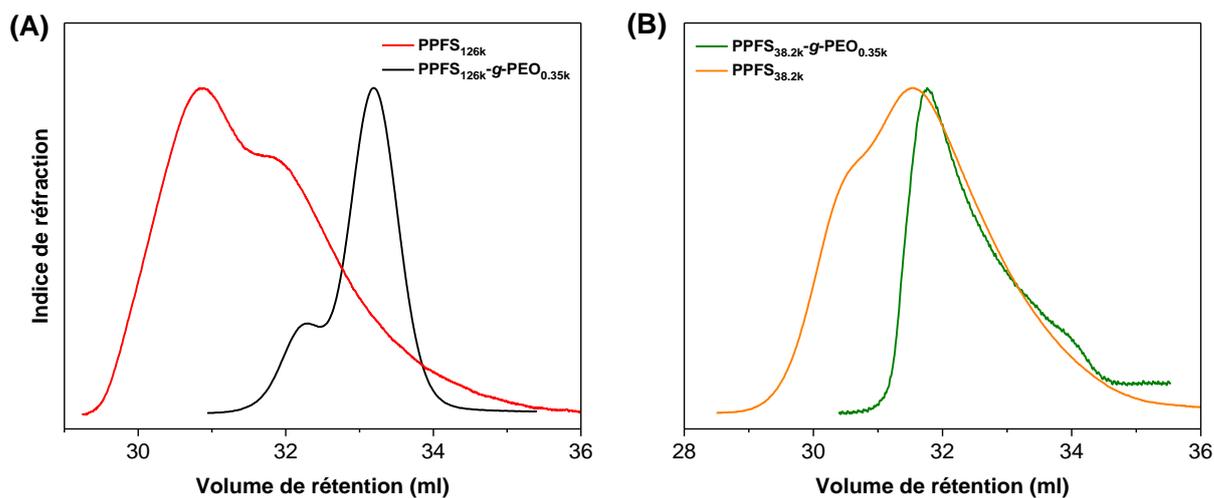
Nom	DP_n^a	M_n^a ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	D_w^b
mPEO _{0,35k}	7,2	350	1,4
mPEO _{0,55k}	12,4	580	1,03
mPEO _{0,75k}	16,9	770	1,02

^a Mesuré par RMN ^1H , ^b mesuré par SEC



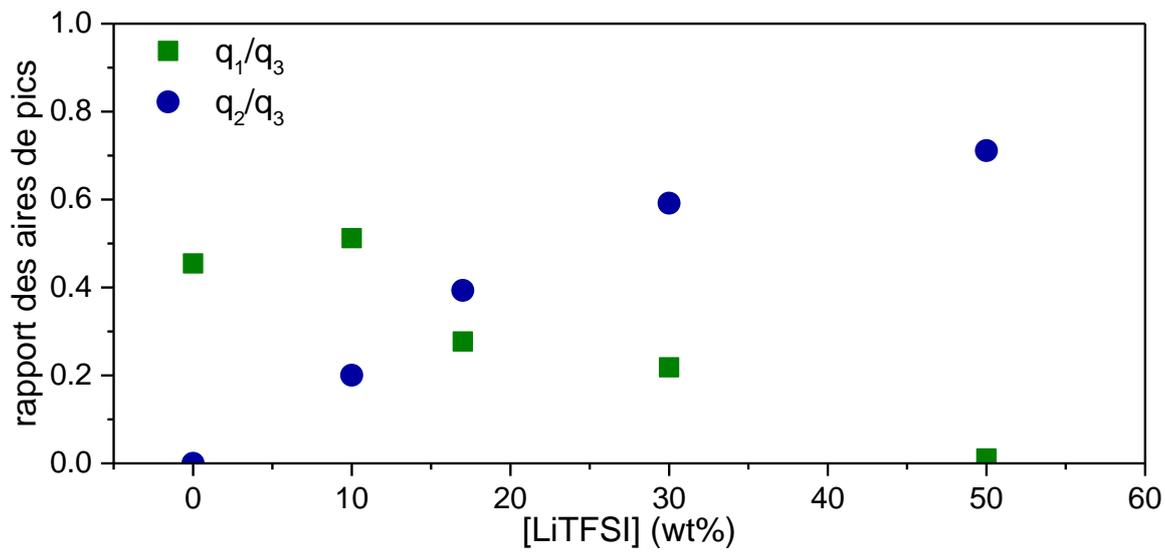
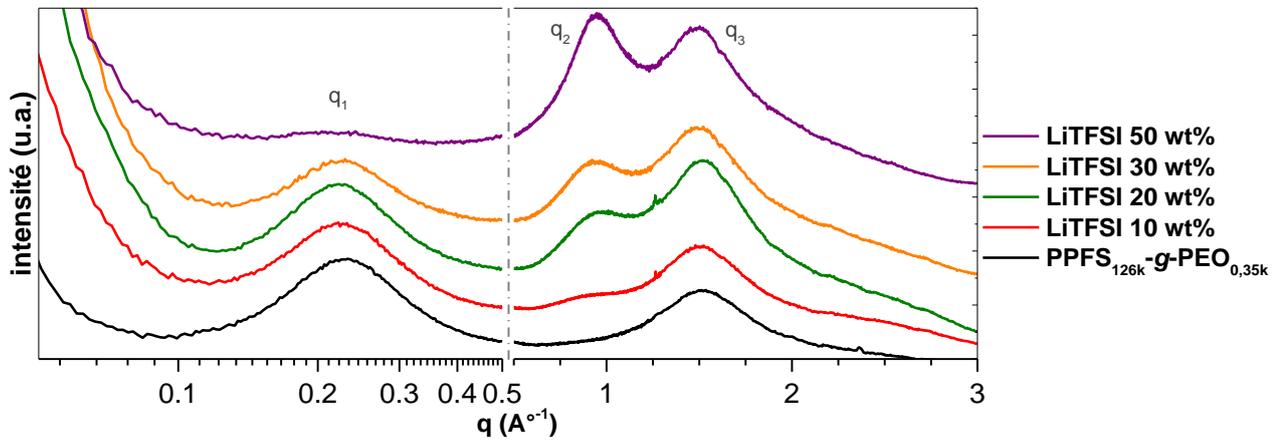
Annexe 7 : analyse SEC des PPFS-*g*-PEO

Les élugrammes obtenus par SEC comparant les PPFS greffés aux homopolymères PPFS sont représentés ci-dessous. De manière contre-intuitive, un décalage vers des volumes de rétention plus important est observé pour le matériau greffé. Les affinités entre les colonnes SEC, le solvant (THF) et les polymères sont donc différentes. On peut supposer que les chaînes latérales PEO permettent une meilleure perméation du polymère dans la colonne.



Annexe 8 : Données SAXS/WAXS des électrolytes

PPFS_{126k}-g-PEO_{0,35k}/LiTFSI



Productions scientifiques

Communication par affiche

T. Clément*, L. Picard, P. Rannou, "Trimethylene carbonate-based bottlebrush polymer electrolytes for solid-state lithium-ion batteries", 47th IUPAC Chemistry Congress-IUPAC2019, Paris, FRANCE, 07/07-12/07/2019.

Brevets

T. Clément, L. Picard, P. Rannou, "Electrolyte polymérique solide à base de polymère en peigne", Demande de brevet d'invention Français n° 20/01488 déposée à l'INPI le 14 Février 2020.

T. Clément, L. Picard, P. Rannou, "Polymère en peigne" Demande de brevet d'invention Français n° 20/01490 déposée à l'INPI le 14 Février 2020.

G. Ozouf, F. Fouda-Onana, J. Pauchet, L. Picard, "Procédé de formation d'une couche microporeuse électroconductrice hydrophobe utile à titre de couche de diffusion de gaz". EP3754770, date de publication 23/12/2020

T. Clément, L. Picard, P. Rannou, "Procédé de polymérisation de polymère fluoré par catalyse Ziegler Natta".FR3097548, date de publication : 25/12/2020

Séminaires

T. Clément*, L. Picard, P. Rannou, "Electrolytes copolymères en peigne à base de groupements pendants poly(carbonate)s", journée des thèses CEA/Liten, 16/09/2020

T. Clément*, L. Picard, P. Rannou, "Electrolytes copolymères basés sur le PTMC", séminaire interne CEA/Liten/DEHT/STB/LM, 21/02/2020

T. Clément*, L. Picard, P. Rannou, "Electrolytes polymères basés sur le PTMC", journée scientifiques du pôle PEM, 27/11/2019

T. Clément*, L. Picard, P. Rannou, "Solid-State Electrolytes for Lithium-ion Batteries: The Bottlebrush Polymer Approach", journée scientifiques du SyMMES, 01/10/2019

T. Clément*, L. Picard, P. Rannou, "Copolymères à blocs auto-organisés pour la génération et le stockage de l'énergie", journée des thèses CEA/Liten, 20/03/2019

T. Clément*, L. Picard, P. Rannou, "Hierarchically self-assembled block copolymer electrolytes and Luminescent Solar Concentrator thin films", journée des thèses CEA/Liten, 20/03/2018

Résumé

Les densités d'énergie des accumulateurs au lithium métal actuels restent limitées en raison de la stabilité électrochimique réduite à haut potentiel des électrolytes basés sur le PEO. D'autres familles de polymères ont été étudiées pour pallier à ce problème, montrant une stabilité pouvant atteindre 5V vs Li⁺/Li. Les polycarbonates font partie de ces matériaux. Dans ce contexte, cette thèse décrit la synthèse et le développement de polymères et de copolymères en peigne basés sur le poly(triméthylènegcarbonate) (PTMC) pour leur utilisation en tant que matrice hôte polymère de sels de lithium. La synthèse de PTMCs par ROP organocatalysée du TMC est ici décrite et permet d'obtenir une large gamme de masses molaires de faibles dispersités ($0,7 \text{ kg.mol}^{-1} < M_n < 50 \text{ kg.mol}^{-1}$; $DP_n < 1,18$). Les caractérisations électrochimiques des électrolytes PTMC/sels de lithium sont développées. Elles permettent l'optimisation de ces électrolytes (nature du sel, concentration, M_n , etc) et de proposer un mécanisme de transport ionique dans les matrices PTMCs. Le développement de la synthèse de copolymères en peigne, basés sur un squelette poly(pentafluorostyrène) (PPFS) et des chaînes latérales PEOs et PTMCs (PPFS-*g*-PEO et PPFS-*g*-PTMC), permet de pallier aux faibles valeurs du module d'Young des homopolymères tout en gardant une dynamique de chaînes latérales importantes, favorable au transport ionique. A longueurs équivalentes de chaînes PTMCs (et $M_n > 1,9 \text{ kg.mol}^{-1}$), les électrolytes PPFS-*g*-PTMC/LiTFSI ont une conductivité ionique similaire à celle des électrolytes homopolymères PTMC/LiTFSI. De plus, la comparaison des électrolytes copolymères basés sur des chaînes latérales PEOs et PTMCs de DP_n similaires montre une conductivité identique pour $T > 60^\circ\text{C}$. Nos études constituent donc une preuve de concept de l'utilisation de ces matériaux basés sur les polycarbonates en tant qu'électrolytes polymères pour batterie lithium métal.

Abstract

The energy density of current lithium metal batteries remain limited due to the reduced electrochemical stability at high potential of PEO-based electrolytes. Other families of polymer electrolytes have been investigated to overcome this issue, showing stability up to 5V vs Li⁺/Li. Polycarbonates are among these materials. In this context, this thesis describes the synthesis and development of poly(trimethylenecarbonate) (PTMC) based polymers and bottlebrush copolymers for their use as polymeric host matrices for lithium salts to allow for *salt-in-polymer* solid polymer electrolytes. We report the synthesis of PTMCs by organocatalysed ROP of TMC, allowing the generation of an extended range of molecular masses combined with low dispersity ($0.7 \text{ kg.mol}^{-1} < M_n < 50 \text{ kg.mol}^{-1}$; $DP_n < 1.18$). The electrochemical characterizations of PTMC/lithium salts electrolytes are presented and discussed, allowing the optimization of these electrolytes (nature of the salt, concentration, M_n , etc.) and the tentative proposition of an ionic transport mechanism within these PTMC matrices. The syntheses of bottlebrush copolymers, based on a poly(pentafluorostyrene) (PPFS) backbone and PEO and PTMC side-chains (PPFS-*g*-PEO and PPFS-*g*-PTMC), allow to overcome low Young modulus values while keeping a high side-chain dynamics favorable to ion transport. At equivalent PTMC chain lengths (and $M_n > 1.9 \text{ kg.mol}^{-1}$), PPFS-*g*-PTMC/LiTFSI has an ionic conductivity similar to that of their homopolymer electrolyte counterparts. Furthermore, comparison of bottlebrush copolymer electrolytes based on similar DP_n PEO and PTMC side-chains show identical conductivity for $T > 60^\circ\text{C}$. These studies are therefore a proof of concept for the use of these polycarbonate-based materials as polymer electrolytes for lithium metal batteries.