



HAL
open science

Synthèse et caractérisation de membranes nano-structurées pour les batteries organiques au calcium

Justine Solier

► **To cite this version:**

Justine Solier. Synthèse et caractérisation de membranes nano-structurées pour les batteries organiques au calcium. Chimie organique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2023. Français. NNT : 2023GRALI123 . tel-04531727

HAL Id: tel-04531727

<https://theses.hal.science/tel-04531727>

Submitted on 4 Apr 2024

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale : I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production

Spécialité : 2MGE - Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie

Unité de recherche : Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-Chimie des Matériaux et des Interfaces.

Synthèse et caractérisation de membranes nano-structurées pour les batteries organiques au calcium

Synthesis and characterisation of nanostructured membranes for organic calcium batteries

Présentée par :

Justine SOLIER

Direction de thèse :

Cristina IOJOIU

DIRECTRICE DE RECHERCHE, Université Grenoble Alpes

Directrice de thèse

Jean-Claude LEPRETRE

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Grenoble Alpes

Co-encadrant de thèse

Laure LAVERNOT-COINTEAUX

INGENIEURE DE RECHERCHE, CNRS

Co-encadrante de thèse

Rapporteurs :

Laurent RUBATAT

MAITRE DE CONFERENCES HDR, Université de Pau et des Pays de l'Adour

François TRAN-VAN

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Tours

Thèse soutenue publiquement le 12 décembre 2023, devant le jury composé de :

Cristina IOJOIU

DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS délégation Alpes

Directrice de thèse

Laurent RUBATAT

MAITRE DE CONFERENCES HDR, Université de Pau et des Pays de l'Adour

Rapporteur

François TRAN-VAN

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Tours

Rapporteur

Renaud BOUCHET

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Grenoble INP

Examineur

Jean-Sébastien FILHOL

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université de Montpellier

Président

Laurent BERNARD

INGENIEUR DOCTEUR, CEA centre de Grenoble

Examineur

Invités :

Lionel Ogier

INGENIEUR DOCTEUR, ERAS Labo



A ma maman, Christine

Remerciements

Cette thèse est le résultat d'une succession de choix professionnel et personnel mais qui n'aurait jamais pu voir le jour sans le soutien de nombreuses personnes.

En premier lieu, je tiens à remercier mes encadrants de thèse, Dr. Cristina Iojoiu, Prof. Jean-Claude Leprêtre et Dr. Laure Cointeaux, de m'avoir permis de réaliser ces travaux de thèse dans leur équipe. Je tiens particulièrement à remercier Cristina de m'avoir soutenu et encouragé dans les moments difficiles et d'avoir toujours répondu présente.

Je remercie les membres du jury pour leurs compliments et leur commentaires qui m'ont permis de réfléchir autrement à certains résultats.

Une thèse est aussi riche de tous les échanges scientifiques et de l'aide que l'on nous apporte. D'abord à travers le projet VIDICAT, je souhaite remercier Prof. Jean-Yves Sanchez et Dr. Marie-Liesse Doublet pour nos échanges constructifs et encourageants et je souhaite aussi remercier Lionel Ogier pour ses conseils.

Au sein du LEPMI, j'ai eu l'occasion d'échanger et d'apprendre auprès de nombreuses personnes, Prof. Renaud Bouchet et Dr. Nicolas Sergent qui m'ont apporté une aide précieuse pour avancer dans ce projet. Je souhaite très chaleureusement remercier Tony Bertaux sans qui ce projet n'aurait pas pu aboutir. Je le remercie pour son aide au quotidien, pour son soutien et tous ces moments partagés à raconter des bêtises autour d'un repas ou d'un café. Je remercie aussi Dr. Laure Cointeaux sans qui le labo ne pourrait pas tourner, principalement celui de synthèse, et qui m'a conseillé et aidé à de nombreuses reprises. Je tiens à remercier mes stagiaires qui ont contribué activement à ce projet : Oussoufi Kaanbi, Baptiste Bach et Timothé Mutel. Il y a aussi ceux avec qui j'ai pu partager des moments, des discussions scientifiques (ou pas) : Didier, Claire, Lauréline, James, Franck et sûrement tant d'autres.

Enfin les collègues, étudiants ou non, que j'ai croisés pendant ces trois années au labo ou autour d'un verre. Je pense à Benjamin pour son regard tranché et précis sur la vie, Yunfan avec qui on peut refaire le monde, Greg pour son calme à toute épreuve, Lysandre pour son grain de folie, Pierre pour nos conversations touchantes, puis il y a Anne, Batiste, Thomas BB, Kaique et plein d'autres... Et tous ceux qui sont déjà parti, Adriana et nos conversations sans fin, Régis la force

tranquille et Léa que rien ne pouvait perturber, Mathieu, Nieves...

Je souhaite expressément remercier Valentin, qui a toujours répondu présent durant ces trois années, qui m'a soutenu et accompagné. Merci de m'avoir fait rire et de m'avoir changé les idées. Merci aussi pour ton aide jusqu'au bout, malgré ton opinion tranché "Matplotlib c'est mieux que Origin, désolé pas désolé" et de m'avoir forcé à l'écrire.

J'ai une pensée toute particulière pour Fil qui m'a suivi depuis mes débuts dans cette thèse jusqu'à maintenant qui m'a vu traverser le pire comme le meilleur, qui a toujours été là, à l'écoute et disponible. Merci pour nos échanges scientifiques et ta contribution dans cette thèse. Merci pour ces soirées du mardi au RockTavern et tant d'autres fois, à refaire le monde et la sciences.

Je tiens chaleureusement à remercier toutes les personnes en dehors de cette thèse, tous ces amis qui m'ont tellement apporté et soutenu : Manix, Clémence, François, Élodie, Batou, Matthieu, Thibi, Marie, Géraldine, Vincent, Greg, ... et toutes celles qui sont loin mais toujours là : Anna, Eve, Céline, Laura, Anne-So. Pour toutes ces soirées à papoter, toutes ces histoires et anecdotes à se raconter, nos coup de folies, nos doutes, nos pleurs et nos rires, je ne vous remercierais jamais assez.

Enfin, je pense évidemment à ma famille, ma sœur et mon père. Je n'aurai jamais réussi tout ça sans savoir que vous étiez toujours là pour moi malgré la distance. Je pense aussi à Marine qui fait indéniablement partie de cette famille. Cette année fut difficile, mais nous l'avons traversé ensemble. Je serai toujours là pour vous comme vous l'avez été pour moi.

Et surtout, j'aurais aimé pouvoir dire tout ça à ma mère ♡

Table des matières

Introduction et présentation du projet	10
1 État de l'art	17
1 Introduction	17
1.1 Termes et principes de fonctionnement	17
1.2 Premiers pas dans la recherche sur les batteries	18
2 Les batteries au lithium	20
2.1 La technologie Li-Ion	20
2.2 La technologie LMP	24
3 Les électrolytes polymères à base de POE	26
3.1 Le POE linéaire	28
3.2 Les copolymères à base de POE	35
3.3 Le POE réticulé	38
3.4 Les polymères "single-ion" à partir de POE	41
4 Technologies post-lithium : Batteries au calcium	46
4.1 Électrodes de calcium	48
4.2 Électrolytes liquides	49
4.3 Électrolytes solides	53
5 Conclusions	57
2 Synthèses des ionomères $I_mP_nSO_3\text{-db}$ réticulables et préparation des membranes	61
1 Présentation de la synthèse $I_{5000}P_{1000}SO_3\text{-MP}$	62
2 Synthèse d'ionomères $I_{5000}P_{600}SO_3\text{-db}$	69
2.1 Choix des ionomères $I_mP_nSO_3\text{-db}$	69
2.2 Impact du solvant et de l'agent de déprotonation	72
2.3 Synthèse $I_{5000}P_{1000}SO_3^{CH_3}\text{-MP}$: Nouveau protocole	75
3 Échange d'ions et caractérisation de l'ionomère $I_{5000}P_{1000}SO_3^{CH_3}\text{-MP}$	79

TABLE DES MATIÈRES

3.1	Échange d'ions	79
3.2	Caractérisations de l'ionomère	81
4	Préparation des membranes : $\text{NI}_{5000}\text{P}_{1000}\text{SO}_3^{\text{CH}_3}\text{-MP}$	82
5	Conclusions	85
3	Caractérisations sous forme lithiée et calcique des ionomères et des membranes	87
1	Caractérisation des ionomères linéaires	88
1.1	Caractérisations thermiques	88
1.2	Caractérisations rhéologiques	91
1.3	Conductivité des ionomères	93
1.4	Spectroscopie Raman des ionomères	102
2	Caractérisation des membranes réticulées Nlp-Li et Nlp-Ca	107
2.1	Caractérisations thermiques	107
2.2	Nombre de transport	108
2.3	Conductivité des membranes	110
2.4	Spectroscopie Raman des membranes	115
3	Discussions et conclusions	117
4	Membranes réticulées plastifiées. Étude de l'impact d'ajout de polymères et de solvants	119
1	Membranes plastifiées avec des solvants éthers	120
1.1	Membrane Nlp-Ca dopées avec du PC1000	120
1.2	Membranes Nlp-Ca dopées avec du POE	124
1.3	Membranes dopées avec du PEG1000 et du tétraglyme	127
2	Membranes plastifiées par des carbonates	138
2.1	Caractérisations thermiques	139
2.2	Mesures d'impédance et conductivités	141
2.3	Conductivités réduites et ajustement VTF	143
2.4	Spectroscopie Raman	145
3	Membranes plastifiées avec du N-méthylformamide	147
3.1	Caractérisations thermiques	148
3.2	Mesures d'impédance et conductivités	149
3.3	Spectroscopie Raman	152
4	Discussions et conclusions	154
	Conclusion générale	156

Annexes	160
Synthèses et préparation de membranes	161
Méthode et protocole de caractérisation	166
Bibliographie	173

Introduction et présentation du projet

"Our choices will reverberate for hundreds, even thousands of years"

GIEC, AR6, 2023

Ces dernières années ont été marquées par des bouleversements climatiques sans précédent : inondations, tempêtes, canicules, sécheresses extrêmes, incendies. Depuis quelques années, la fonte des glaces est attestée et s'aggrave, les océans se réchauffent et s'élèvent, certaines zones sont déjà difficilement habitables et les migrations humaines vont s'accroître dans les prochaines années. Notre rapport à la consommation et l'énergie doit indéniablement évoluer pour les prochaines décennies.

L'origine anthropique de ces bouleversements n'est plus à prouver. Depuis la révolution industrielle, l'humain n'a cessé de croître ces activités de façon exponentielle. Il produit toujours plus, avec de meilleurs rendements et sans compter. L'avènement des énergies fossiles est à l'origine de l'augmentation des gaz à effet de serre (GES) responsables de l'augmentation de la température mondiale.

L'origine des GES n'est pas la même selon les zones géographiques et les secteurs. La figure 1 résume l'origine des GES à l'échelle du monde, de l'Union Européenne et de la France selon les secteurs d'activité. Dans l'Europe des 28 et plus fortement en France, le transport représente un quart des émissions de GES et ce sont principalement les véhicules thermiques qui sont à l'origine de ces GES.

Pour cette raison, l'UE a récemment voté l'arrêt de la production des véhicules thermiques à l'horizon 2035, mettant ainsi en avant le développement des véhicules électriques (VE).

Le Marché du véhicule électrique est déjà en développement depuis quelques années mais le défi pour 2035 est majeur. Développer le marché du VE implique

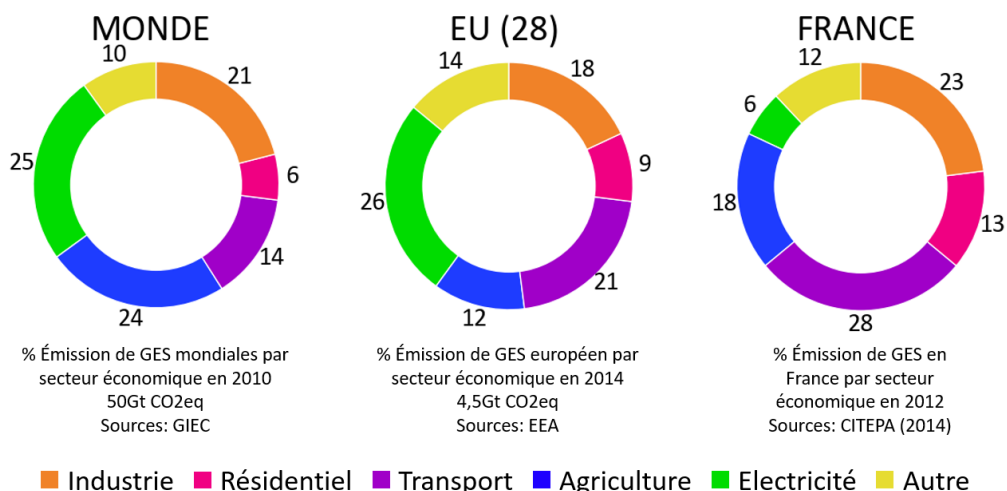


Figure 1 – Proportion des émissions de GES en fonction des secteurs. Schéma inspiré de "The Shift Project" [1]

de produire plus de batteries et surtout plus performantes et durables. L'UE et la France investissent de plus en plus dans l'industrialisation des batteries au lithium et aident au déploiement depuis quelques années des gigafactories sur le territoire (figure 2) [2].

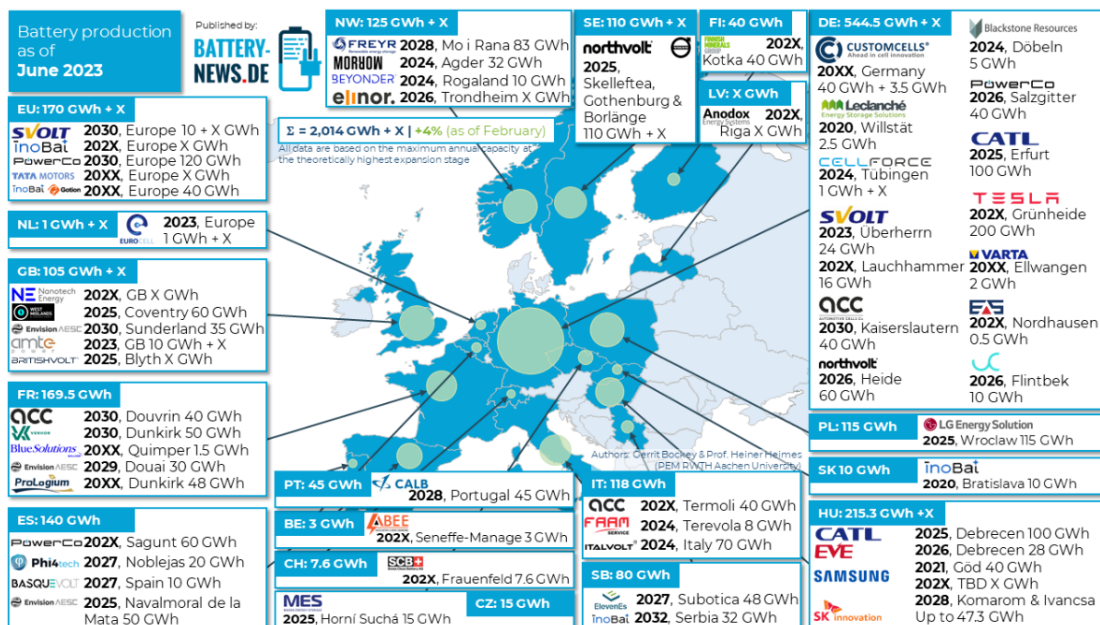


Figure 2 – Production de batteries en Europe, recensé en juin 2023 [2]

Même si la production des VE et de leurs batteries génère plus de GES que la production des véhicules thermiques, le cycle de vie des VE (de la production jusqu'à leur fin d'utilisation) émet moins de GES que les véhicules thermiques [3].

Donc le déploiement d'une telle industrie devrait permettre de réduire sur la durée une partie des GES mais les efforts sur les autres secteurs doivent aussi être amorcés.

Au-delà des émissions GES et du changement climatique, d'autres limites ne doivent pas être dépassées. Le concept de limites planétaires a été proposé par une équipe internationale de vingt-six chercheurs et publié en 2009 [4]. Il consiste en neuf limites planétaires à ne pas franchir pour préserver la stabilité de la biosphère (figure 3) [5].

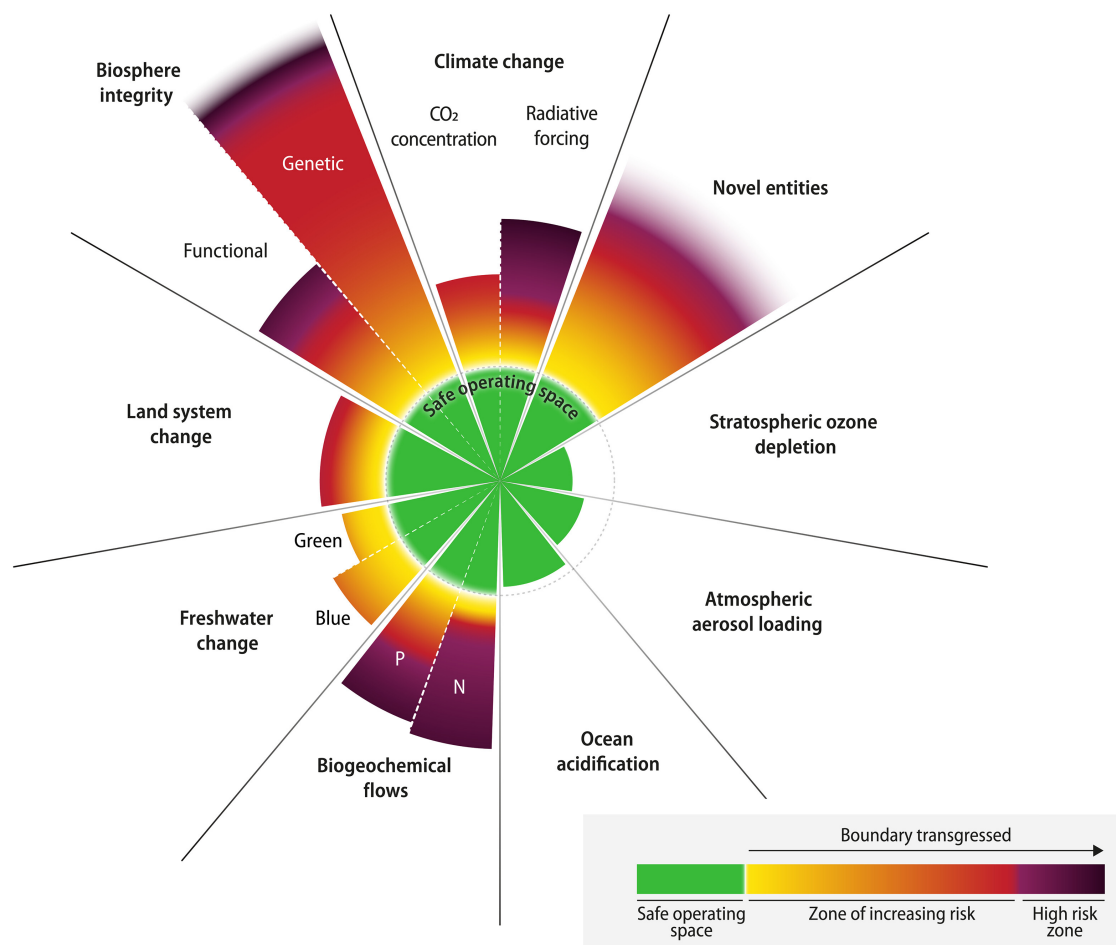


Figure 3 – État actuel des variables de contrôle pour les neuf limites planétaires [5] *Septembre 2023*. 1) Changement climatique ; 2) Érosion de la biodiversité ; 3) Modifications des usages des sols ; 4) Pollution chimique (nouvelles entités) ; 5) Perturbation des cycles biochimiques de l'azote et du phosphore ; 6) Acidification des océans ; 7) Aérosols atmosphériques ; 8) Diminution de la couche d'ozone ; 9) Utilisation d'eau douce.

Parmi ces neuf limites, six sont déjà franchies. Or le déploiement des VE implique une plus grande utilisation des ressources minières notamment pour les

batteries (lithium, cobalt, nickel, *etc.*). Cette utilisation des ressources impacte la modification des sols, la pollution chimique et l'utilisation d'eau douce. Donc cette augmentation des besoins pose aussi des questions en termes de viabilité. Par ailleurs, le lithium, élément essentiel aux batteries, est déjà une ressource limitée, il ne représente que 0,002% de la croûte terrestre avec un épuisement probables/prévisibles des gisements. Outre cette inéluctable raréfaction, 90% des gisements connus sont localisés dans le « Triangle du Lithium » (*i.e.* Argentine, Bolivie et Chili).

Les menaces sur l'approvisionnement ne se limitent pas au seul lithium mais concernent de nombreux éléments chimiques présents dans les électrodes ou dans les collecteurs de courant. Par ailleurs, l'Union Européenne a établi une liste de matières premières critiques, *Critical Raw Materials*, CRM [6]. Toute nouvelle technologie devra tenir compte de ces CRM. A moyen et long terme, de nouvelles générations de batteries Post-Li, basées sur des matériaux non-CRM devraient succéder aux actuelles batteries au lithium.

Ainsi, la recherche se tourne en partie vers des solutions post-Li à partir de métaux alcalins ou alcalino-terreux tel que le sodium, le magnésium ou le calcium, plus abondants, accessibles et moins coûteux.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet européen VIDICAT (*Versatile Ionomers for Divalent CALcium baTteries*). Ce projet a pour objectif de développer un nouveau concept de batteries au calcium fiables. Il propose le développement des composants essentiels au bon fonctionnement d'une batterie, les électrodes et l'électrolyte. La recherche d'électrolytes est en partie réalisée au LEPMI en collaboration avec l'entreprise ERAS Labo.

L'objectif de cette thèse cible la synthèse d'électrolytes polymères à conduction unipolaire, des ionomères, sous forme calcique et leur caractérisation.

La première partie est une étude bibliographique dans lequel s'inscrit ce travail, en focalisant cette étude sur les progrès en matière d'électrolyte solide pour les batteries sous forme lithiées et calciques.

La deuxième partie concerne la synthèse d'ionomères, c'est à dire de polymères porteurs de fonctions ioniques, à base de poly(éthylène glycol) connu pour être un bon solvant et conducteur ionique, plus particulièrement quand il est associé à un sel fluoré. Ces ionomères sont donc porteurs des fonctions perfluorosulfonées

mais également des fonctions réticulables qui permettent d'obtenir des membranes jouant ainsi le rôle d'électrolyte solide et de séparateur entre les deux électrodes.

La troisième partie de ce travail porte sur la caractérisation des ionomères obtenus et des membranes afin de définir leurs propriétés intrinsèques. Ils sont caractérisés sous forme lithée et calcique pour mieux comprendre les caractéristiques du calcium.

Quant à la dernière partie, elle concerne l'optimisation de la conduction des membranes grâce à l'ajout de composés qui peuvent contribuer tant au transport qu'à la dissociation des ions.

Chapitre 1

État de l'art

1 Introduction sur les batteries

1.1 Termes et principes de fonctionnement

Piles, accumulateurs, batteries, *etc.* sont autant de mots désignant des systèmes capables de transformer l'énergie chimique en énergie électrique grâce à une réaction chimique d'oxydoréduction. Deux types de systèmes sont à distinguer : primaire et secondaire. Le système primaire est non-rechargeable et couramment désigné par le terme de pile, alors que le système secondaire est rechargeable, il s'agit alors d'un accumulateur électrique, généralement appelé batterie d'accumulateur, ou simplement batterie, car ce système est composé d'un ensemble d'accumulateurs électriques reliés entre eux pour créer un générateur électrique de tension et de capacité ajustable.

Ces systèmes sont constitués de deux électrodes, une positive et une négative, et d'un électrolyte entre ces deux électrodes, formant une cellule électrochimique. A l'interface électrode/électrolyte se produit une réaction électrochimique, d'oxydation ou de réduction. Elle induit à chaque interface une circulation d'électrons en circuit externe et un flux ionique via l'électrolyte.

Les termes anode et cathode sont incorrectement utilisés dans le cas de batteries secondaire car par définition l'anode est le siège de l'oxydation et la cathode celle de la réduction. Selon que la batterie est en charge ou en décharge la borne positive peut être anode ou cathode respectivement. Pour plus de clarté dans la suite des travaux, les termes d'électrode négative ou positive seront utilisés.

La circulation d'électrons génère un travail électrique, celui-ci dépend de

l'énergie chimique du système, elle-même proportionnelle à la différence de potentiel (de Nernst si le système suit une loi thermodynamique) entre les couples redox en jeu aux électrodes et au nombre d'électrons échangés. Cette différence de potentiel correspond à la tension nominale du système, notée E^0 et donnée en Volt (V). Il existe quatre autres grandeurs caractéristiques pour définir un accumulateur électrique :

- La capacité électrique est la quantité d'électricité stockée dans le système, exprimée en Ampère-heure (A.h) ou plus rarement en Coulomb (C). Elle peut être massique ou volumique donc par unité de masse ($A.h.g^{-1}$) ou de volume ($A.h.cm^{-3}$).
- Les densités d'énergie massique ou volumique traduisent les quantités d'énergie qui peuvent être stockées par unité de masse et de volume de la cellule. Il s'agit du produit de la capacité et de la tension nominale exprimé en $W.h.kg^{-1}$ ou $W.h.l^{-1}$.
- La cyclabilité correspond à la durée de vie du système. Il s'agit du nombre de cycles de charge/décharge pour lequel la capacité n'a chuté que de 20% par rapport à la capacité initiale, c'est-à-dire au premier cycle (paramètre applicatif).
- L'efficacité coulombique ou rendement faradique (%) est la proportion d'électricité restituée lors de la décharge par rapport à celle emmagasinée pendant la charge.

1.2 Premiers pas dans la recherche sur les batteries

La première batterie secondaire a été inventée en 1859 par G. Planté [7], il s'agit d'une technologie plomb-acide. Les électrodes sont à base de plomb, la borne négative au plomb et celle positive en oxyde de plomb, l'électrolyte est composé d'acide sulfurique concentré, les ions H^+ et HSO_4^- assurent la conductivité ionique. Cette batterie fut commercialisée des années plus tard et est encore largement utilisée de nos jours [8, 9]. Sa recyclabilité et son prix relativement bas lui permettent d'être utilisée pour les véhicules malgré son poids important.

Le deuxième accumulateur sur le marché est une technologie Nickel - Cadmium (Ni-Cd) [10] inventée par W. Jungner en 1899. Celui-ci est composé d'une électrode positive de nickel et une négative de cadmium, séparées par une solution aqueuse riche en hydroxyde de potassium comme électrolyte. Malgré ses

avantages notamment sa longue durée de vie, elle est remplacée dans les années 90 par un système Nickel-Métal-Hydrure (Ni-MH) [11] qui a permis d'éviter l'utilisation du Cadmium hautement toxique. Cependant, le développement rapide des technologies nomades a imposé de trouver des technologies plus légères et compactes que Ni-MH.

Les technologies lithium ont alors émergé dans les années 90 et ont rapidement envahi le marché pour les systèmes mobiles. Le diagramme de Venn (figure 1.1) réalisé par J.M. Tarascon *et al* en 2001 [12] permet un aperçu de l'évolution des technologies des batteries dans les années 2000, illustrant l'intérêt des batteries au lithium bien plus légères et petites.

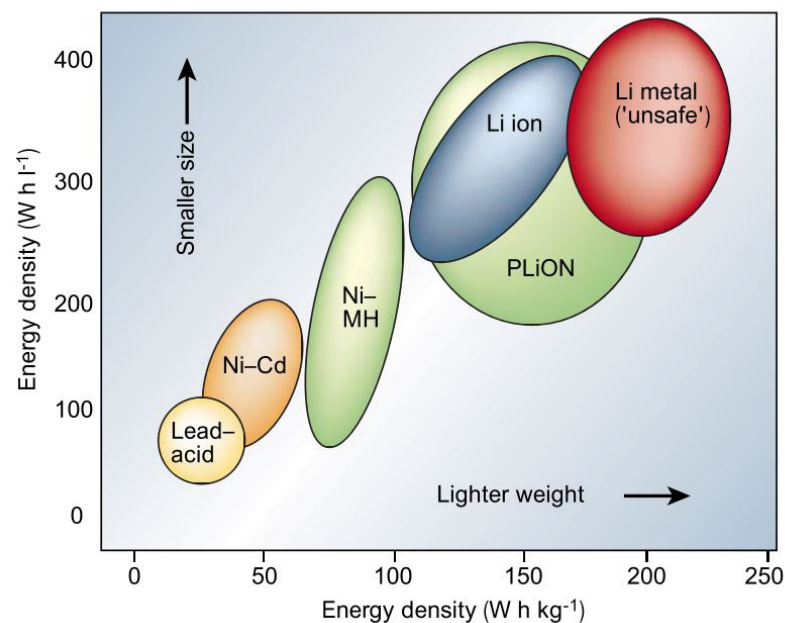


Figure 1.1 – Comparaison des différentes technologies de batteries en termes de densité énergétique volumique et massique [12]. (Lead-acid : Plomb-Acide ; PLiON : Polymère-Lithium-Ion)

2 Les batteries au lithium

Le lithium a l'avantage d'être à la fois petit (faible rayon atomique 80 pm), monovalent et être le métal le plus léger de la classification périodique (faible masse volumique et molaire) et donc d'avoir une capacité théorique de 3860 mAh.g^{-1} [13]. Par ailleurs, il a un des potentiels les plus bas ($-3,04 \text{ V vs. Standard Hydrogen Electrode, SHE}$). Toutes ces propriétés lui permettent d'atteindre des densités d'énergie massique et volumique très élevées et de conduire à des batteries avec le potentiel de cellule le plus élevé.

2.1 La technologie Li-Ion

Commercialisée par Sony[®] en 1991, la batterie Li-ion s'est imposée pour les applications portatives [14]. Celles-ci ont une haute densité d'énergie massique et volumique ($100\text{-}200 \text{ Wh.kg}^{-1}$ et $220\text{-}400 \text{ Wh.L}^{-1}$ respectivement).

L'efficacité du lithium en accumulateur est démontrée depuis les années 70 mais sa mise sur le marché a été compromise par la nécessité de trouver des matériaux d'électrodes. En effet, le développement de matériaux d'insertion ou intercalation à la borne positive et la combinaison des électrodes ont nécessité de nombreuses recherches. Cette technologie n'a pu se déployer que 20 ans plus tard.

A la borne positive, l'électrode est un réseau solide, qui peut stocker des ions Li^+ insérés, associé à un collecteur de courant, généralement une feuille de cuivre. Ces ions peuvent être insérés dans le réseau hôte et en être retirés de manière réversible dans une large variété de matériaux tels que des chalcogènes métalliques, des oxydes de métaux de transition et des composés polyanioniques [15]. Les matériaux les plus communs [16] sont : LMO pour *lithium manganese oxide* [17], NMC pour *nickel manganese cobalt oxide* [18], NCA pour *nickel cobalt aluminum oxide* [19], LFP pour *lithium fer phosphate* [20] et historiquement le LCO pour *lithium cobalt oxide* [21].

A la négative, des matériaux composites ont été développés pour les batteries Li-ion car le lithium métal ne se dépose pas de façon homogène sur une électrode de lithium. Des dendrites se forment durant la recharge qui peuvent provoquer des courts-circuits, déclencher une réaction thermique d'emballement sur l'électrode et provoquer un incendie de la batterie. Les principaux matériaux de

borne négative [15] sont le carbone/graphite [22] (339 mAh.g^{-1} [13]), LTO *lithium titanium oxide* et les matériaux de conversion Type B (matériaux d'alliage) et Type A (LiO_2 , MgH_2 , $\text{Li}_{1,07}\text{V}_{0,93}\text{O}_2$, etc...).

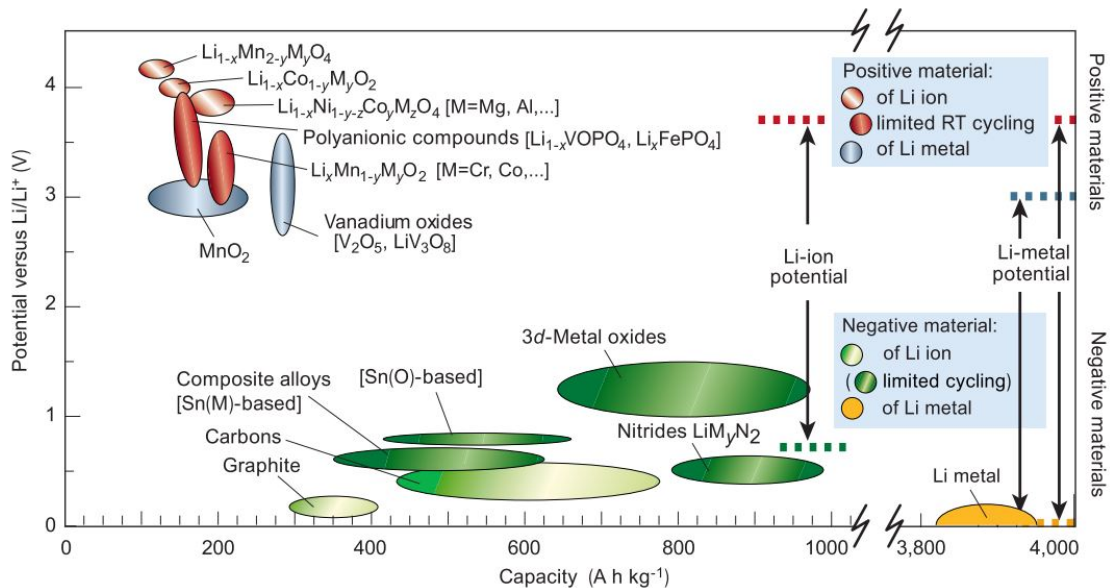


Figure 1.2 – Potentiels nominaux vs. la capacité pour les matériaux des électrodes positives et négatives actuellement utilisés ou envisagés pour les cellules rechargeables à base de lithium [12].

La figure 1.2 établit un comparatif entre les différents matériaux utilisés aux bornes négative et positive en rapportant leur potentiel en fonction de leur capacité.

Le troisième élément clé d'une batterie concerne l'électrolyte. Actuellement la plupart des électrolytes utilisés sont liquides, constitués de mélanges de carbonates d'alkyle comme les carbonates d'éthylène, de diméthyle, de diéthyle, d'éthyle-méthyle ou de propylène (EC, DMC, DEC, EMC et PC respectivement, figure 1.3) dans lesquels sont dissous des sels de lithium tel que LiPF_6 [23].

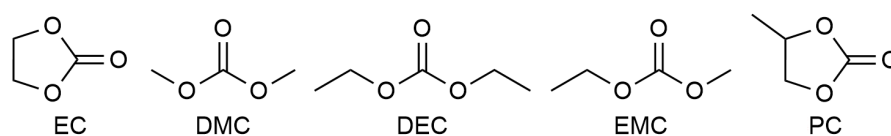


Figure 1.3 – Exemple de carbonates organiques dans les électrolytes de batteries lithium

Cette solution est imprégnée dans une membrane poreuse de Polyéthylène (PE) ou Polypropylène (PP) qui sert de séparateur entre les deux électrodes.

D'autres sels de lithium ont été utilisés, mais ont souvent un désavantage par rapport à LiPF_6 [24] : LiAsF_6 est toxique, LiClO_4 est explosif et LiBF_4 dont l'anion est instable à bas potentiel. De façon générale, les avantages des électrolytes liquides reposent principalement sur leur haute conductivité et bonne stabilité électrochimique mais posent des problèmes de sécurité liés à leur stabilité thermique, inflammabilité (fuite, incendie etc...) et toxicité.

Dès 1994 chez Bellcore[®], la technologie Polymer-Lithium-Ion (PLION) voit le jour [25, 26]. Il s'agit d'un polymère gélifié, constitué d'un mélange de copolymère PVDF-co-HFP (poly(fluorure de vinylidène)-co-hexafluoropropylène, figure 1.4) et d'un électrolyte liquide (LiPF_6 dans EC/PC). Les parties amorphes de ce polymère permettent de dissoudre l'électrolyte liquide tandis que les parties cristallines apportent une tenue mécanique. L'ensemble constitue une membrane conductrice séparatrice.

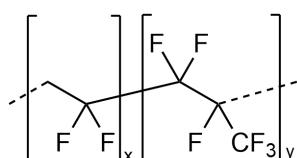


Figure 1.4 – Structure du poly(fluorure de vinylidène)-co-HexaFluoroPropylène (PVDF-co-HFP)

Cette technologie gélifiée a permis de conserver les performances des batteries au lithium-ion (avec un séparateur) mais n'a pas complètement éliminé les risques de fuites et donc d'inflammabilité et de toxicité. Finalement, pour éviter les problèmes de sécurité causés par l'utilisation d'un électrolyte liquide, la recherche d'électrolytes s'oriente vers le tout solide.

Malgré les progrès de ces trente dernières années, la technologie Li-ion fait encore face à de nombreux obstacles. Même si la densité d'énergie du Li-ion est supérieure à celle des technologies précédentes celle-ci n'est pas optimale et les batteries Li-ion posent des problèmes de sécurité pour le marché du petit électronique et pour les véhicules électriques [27]. En effet, l'utilisation d'électrolytes liquides, même gélifiés, occasionne des incendies particulièrement violents. Lorsque la batterie est éventrée en cas de forte chaleur, la pression interne ayant été trop forte, les composants lithiés réducteurs exposés à l'air et à l'humidité entraînent une réduction de l'eau extrêmement exothermique et enflamment ainsi les solvants de l'électrolyte. De plus, les éléments qui composent l'électrolyte sont très corrosifs

et instables, accélérant sa dégradation.

Un autre inconvénient est lié à la relativement mauvaise cyclabilité au niveau de la borne négative notamment pour les électrodes mettant en jeu du lithium métal. Un électrolyte liquide ne permet pas de cycliser du lithium métal. Cela impose l'utilisation de matériaux d'intercalation à la borne négative mais ces derniers réduisent considérablement la densité d'énergie et la capacité de batteries. En effet, le bon fonctionnement de l'électrode négative et plus particulièrement de lithium métal est très affecté par deux phénomènes :

— **Interphase d'électrolyte solide (Solid Electrolyte Interphase : SEI)**

[28, 29, 30] : Une couche passive se développe entre l'électrode négative et l'électrolyte pendant la charge aux basses valeurs de potentiel qui est appelée interphase d'électrolyte solide. Cette interphase solide résulte de la réduction/dégradation de l'électrolyte concomitante de la réduction des ions lithium. Celle-ci doit être stable dans le temps et permettre la conduction ionique tout en isolant le lithium métal électriquement. La nature, à la fois de l'électrode négative et de l'électrolyte, détermine les propriétés de la SEI, parmi lesquelles : sa composition, sa structure, sa stabilité, son caractère résistif au transport électronique mais aussi ionique et la quantité de charge consommée de façon irréversible pour assurer sa formation. Dans le cas d'un électrolyte liquide, cette SEI est souvent dissoute et régénérée en continu au fil des cycles d'utilisation et consomme l'électrolyte jusqu'à parfois le dégrader en totalité.

— **Dendrites** [31, 32, 33] : A chaque cycle charge/décharge, les ions lithium ne se déposent pas de façon homogène sur la négative en métal. En effet dès les premiers cycles, le lithium s'agrège sur certaines zones où croissent des électrodépôts hétérogènes appelés dendrites. Celles-ci réduisent ainsi le réservoir de lithium, diminuant la capacité et l'efficacité de la batterie et peuvent être responsables de court-circuit si elles atteignent la borne positive. Dans le cas d'un électrolyte liquide, ces phénomènes sont relativement favorisés à hautes densités de courant. Monroe et Newman [34] ont introduit l'idée que la croissance des dendrites peut être complètement stoppée en utilisant un séparateur mécaniquement résistant. En évaluant l'effet de la déformation élastique de l'électrode et du séparateur sur la cinétique de la réaction de dépôt,

les auteurs ont constaté qu'aucun dépôt non uniforme de lithium n'est observé lorsque la condition $G > 1,8G_{Li}$ est remplie. Ici, G et G_{Li} sont respectivement le module de cisaillement du séparateur et du métal Li. Cette condition est remplie pour $G \approx 6$ GPa à température ambiante, mais pourrait être atteinte avec un module de séparation beaucoup plus faible à mesure que l'on s'approche de la température de fusion ($T = 180^\circ\text{C}$) du Li.

Pour pallier les problèmes de sécurités ainsi qu'à l'utilisation de lithium métal comme négative [35, 36], beaucoup d'équipes de recherche se tournent vers l'utilisation d'électrolytes solides, tels que les céramiques, polymères ou bien les composites. Les polymères permettent ainsi l'émergence de la technologie Lithium-Métal-Polymère (LMP) [37].

2.2 La technologie LMP

Au début des années 2010 est apparue à Paris l'Autolib[®], une petite voiture électrique en autopartage. Cette voiture est mise sur le marché par le groupe Bolloré (Bluecar). Dans ce contexte, le groupe est devenu spécialiste des films polymères minces et à la suite de cette évolution, la filiale *Blue Solutions* a été créée, spécialisée dans la conception et l'assemblage d'autobus électriques et la fabrication de batteries Lithium-Métal-Polymère.

Cette technologie a une sécurité renforcée grâce à l'absence de liquide inflammable. L'utilisation de lithium pur associé à des matériaux de borne positive sans nickel, cadmium ou cobalt en font des batteries moins toxiques et plus recyclables.

Leur technologie utilise des matériaux déjà bien connus de la recherche en matière de batterie (figure 1.5). Le LiFePO_4 (LFP) était déjà utilisé pour les batteries Li-ion et le mélange poly(oxyde d'éthylène) (POE) + sels de lithium est étudié depuis les années 70. Les sels utilisés dans le système Li-ion n'ont pas de bonnes propriétés de transport en électrolyte solide par conséquent de nombreuses études pour développer des sels plus adaptés ont été menées. Cela sera discutés par la suite.

La technologie Li-LFP n'est pas la seul à se développer et ce deuxième diagramme de Venn (figure 1.6) montre plus en détail l'évolution des technologies

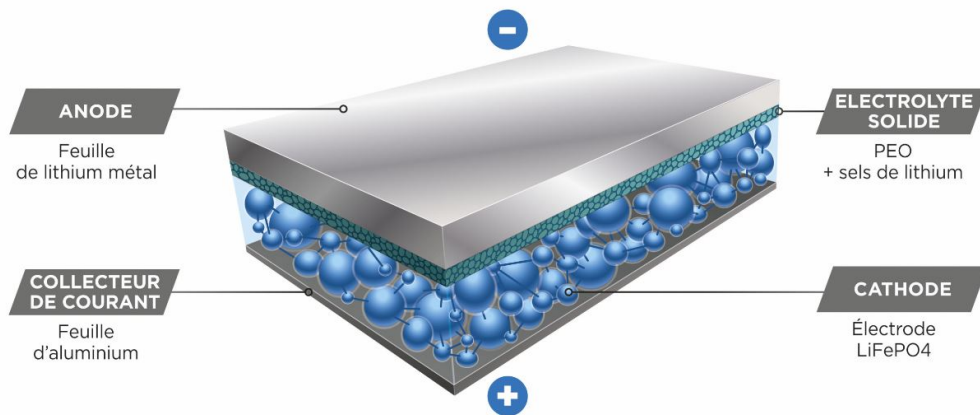


Figure 1.5 – Description schématique de la technologie LMP de *Blue Solutions* [38]

actuelles [39].

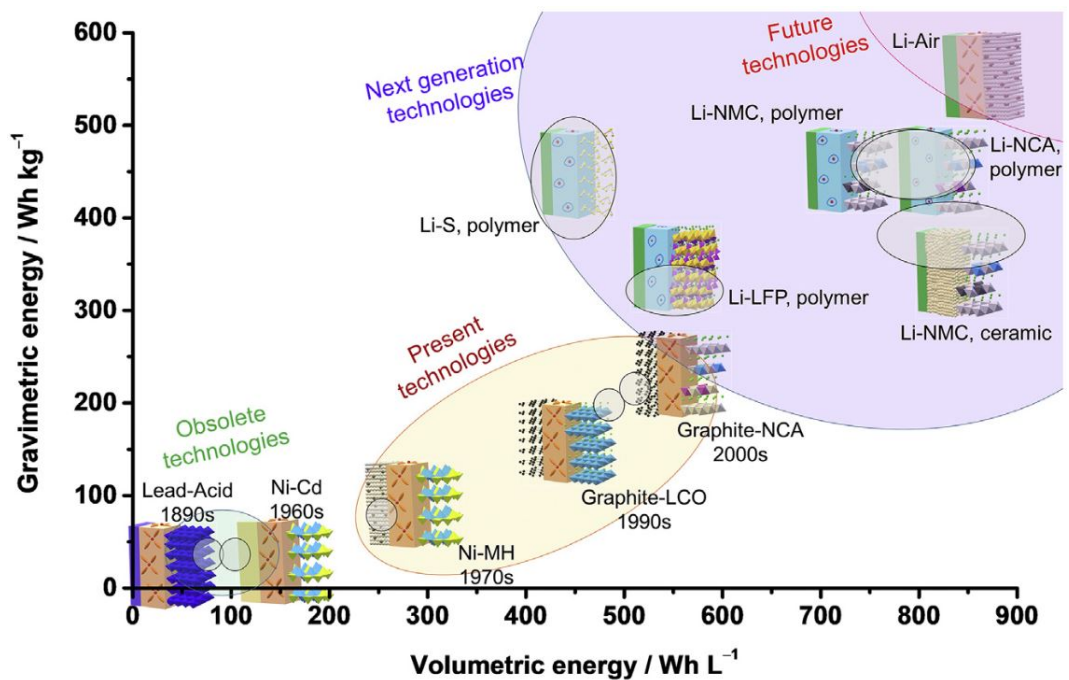


Figure 1.6 – Aperçu de l'évolution des technologies des batteries et du rôle des batteries lithium tout-solides à cathode d'intercalation (positive) [39]

En ce qui concerne les polymères, les travaux de P. Wright [40, 41] et de M. Armand [42] ont prouvé que des sels inorganiques peuvent être solubilisés par des polymères comme le POE et ainsi servir d'électrolytes. De nombreuses recherches se sont développées autour de cet axe pour obtenir un électrolyte jouant aussi le rôle de membrane séparatrice. Plusieurs polymères ont été testés [43, 44] dès lors qu'ils

possédaient une fonction polaire : éther, ester, aziridine, sulfure ou phosphazène.

Ces avancées, principalement avec des composés à base d'éther, seront discutées dans la partie suivante.

3 Les électrolytes polymères à base de POE

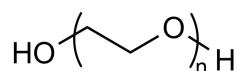


Figure 1.7 – Structure du POE/PEG : poly(oxyde d'éthylène)/Polyéthylène glycol

Le nom POE est couramment utilisé pour les masses molaires supérieures à $20\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($n > 450$) et PEG (polyéthylène glycol) pour les masses inférieures [45]. Mais cette distinction n'est pas toujours utilisée dans les différents travaux cités par la suite.

Le POE est un polymère semi-cristallin possédant une température de transition vitreuse très faible ($T_g = -60^\circ\text{C}$ [46]) donc une forte mobilité des chaînes. Grâce à ses fonctions éther, plus particulièrement à leur fort nombre donneur, le POE est capable de solvater des cations (Li^+ , Ca^{2+} ...) [13, 47]. Les interactions entre le lithium et cinq oxygènes [48, 49, 50] permettent la dissociation ionique du sel et grâce au mouvement segmentaire des chaînes, les ions peuvent présenter une mobilité inter-chaîne selon un mécanisme de solvation/désolvation présenté dans la figure 1.8.

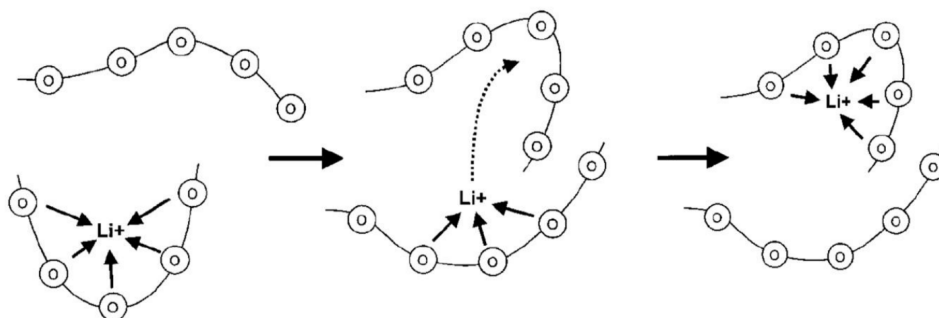


Figure 1.8 – Phénomène de solvation/désolvation du cation Li^+ dans un POE [51].

Ces mécanismes de conduction peuvent avoir lieu que dans les zones amorphes du POE où les chaînes polymères sont mobiles. Par conséquent, une

conductivité suffisante dans ces électrolytes polymères est obtenue au-dessus de la température de fusion de POE ($T_f = 66^\circ\text{C}$ [52]), ce qui limite le champ d'application des batteries LMP aux applications stationnaires et aux véhicules électriques, qui peuvent maintenir une température minimum à la batterie d'accumulateurs.

La conductivité est directement liée à la concentration c_i et la mobilité μ_i des ions suivant l'équation de Nernst-Einstein 1.1 avec z_i la charge de l'ion et F le Faraday. :

$$\sigma = \sum_i F z_i c_i \mu_i \quad (1.1)$$

Comme précisé précédemment, dans les électrolytes à base de POE, la mobilité des ions, notamment de Li^+ est dépendante de la mobilité des chaînes polymères qui augmente avec la température, malheureusement en défaveur des propriétés mécaniques. Quant à la concentration en ions, elle est dépendante de la quantité et de la nature du sel, un sel associé à un anion qui présente une forte délocalisation électronique permettra une meilleure dissociation et solubilisation de ce sel.

Par ailleurs, le POE en tant qu'électrolyte polymère a une bonne stabilité électrochimique (3,8 V vs. Li^+/Li). Contrairement aux électrolytes liquides, l'utilisation d'un polyéther comme électrolyte permet de former une SEI stable à l'interface avec l'électrode négative et ainsi maintenir une conductivité constante et une plus grande durée de vie [53].

Dans la suite de cette partie, seules les technologies à base de POE seront discutées afin d'identifier les propriétés de ce polymère et de comprendre les principaux mécanismes de conduction mis en jeu. La structure de l'électrolyte à base de POE (linéaire, réticulé, copolymérisé, composite) est ainsi mise en avant.

3.1 Le POE linéaire

Les électrolytes de polymères dans lesquels sont dissous des sels sont appelés *salt-in-polymer*. Dans le cas du POE, de nombreuses recherches ont été réalisées pour optimiser la conduction des ions et sont détaillées dans cette partie.

3.1.1 Salt-in-Polymer

Le POE est donc un polymère de choix et doit être associé à des sels possédant de bonnes propriétés. Or, les sels utilisés pour le Li-ion en électrolyte liquide (LiPF_6 , LiAsF_6 et LiClO_4) ont de mauvaises propriétés de transport en électrolyte solide et sont incompatibles pour une utilisation à haute température compte tenu de leur faible stabilité thermique.

Le sel doit être soluble et fortement dissocié, grâce à l'utilisation d'anions avec des groupements fortement électro-attracteurs qui délocalisent la charge et diminuent l'énergie réticulaire. Dès la fin des années 80, des dérivés de sulfonate [54, 55] et de sulfonimide [56] ont été étudiés dans les électrolytes. On trouve deux principales structures (figure 1.9).

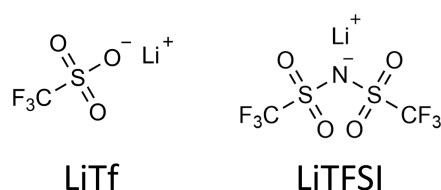


Figure 1.9 – Structures des trifluoromethanesulfonate et (trifluoromethane)sulfonimide de lithium

Dans le LiTf et le LiTFSI se sont les groupements fluorés attracteurs d'électrons par effet inductifs et mésomères au niveau de l'anion qui permettent une forte délocalisation de la charge. Dans le cas du LiTFSI, la charge est largement délocalisée par la mésométrie du motif $-\text{SO}_2-\text{N}^--\text{SO}_2-$ sur l'azote et les quatre oxygènes [57]. Plus la charge est délocalisée, plus les anions peuvent facilement se dissocier dans la matrice POE et libérer les cations, ce qui entraîne une augmentation de la conductivité ionique. De plus, ces anions ont une grande stabilité chimique, thermique et électrochimique [58, 59].

Pour que l'électrolyte ait une bonne conductivité, le sel doit bien sûr être soluble. Les concentrations sont généralement précisées grâce au ratio OE:Li qui représente le nombre de mole d'oxyéthylène par mole de lithium. Les ratios typiques sont compris entre 30 (plus dilué) et 8 (plus concentré) [51, 60]. Au-delà,

les charges interagissent entre elles et leur mobilité est diminuée. La concentration est donc un point déterminant. D'après les travaux de Vallée *et al* [61], l'optimum de conductivité d'un électrolyte à base de POE/LiTFSI est autour de EO:Li 25:1 à 50°C avec une conductivité de 3.10^{-4} S.cm⁻¹ et EO:Li 15:1 à 100°C de 2.10^{-4} S.cm⁻¹.

De nombreuses recherches ont porté sur le LiTFSI afin de comprendre les mécanismes mis en jeu dans la conduction des ions principalement dans le POE. En effet, les mécanismes de transport ionique du lithium sont intimement liés à la dynamique des chaînes polymères. L'équipe de Ratner [62, 63, 64, 65] propose le modèle de *dynamic bond percolation* (DBP) dans les années 80 où le mécanisme de conduction ionique à longue distance est assuré par une combinaison de mouvements segmentaires locaux du polymère auquel le cation est temporairement attaché par des liaisons électrostatiques et de sauts d'ions entre deux sites de coordination qui apparaissent et disparaissent en permanence (processus de renouvellement, mécanisme de percolation). Par la suite, plusieurs groupes de chercheurs ont travaillé sur la dynamique moléculaire (*MD simulation*) pour comprendre le mécanisme de transport cationique du mélange POE/LiTFSI d'abord avec des PEG (<3000 g.mol⁻¹) [66, 67, 68] puis adapté pour de plus grandes masses molaires par Maitra et Diddens [69, 70].

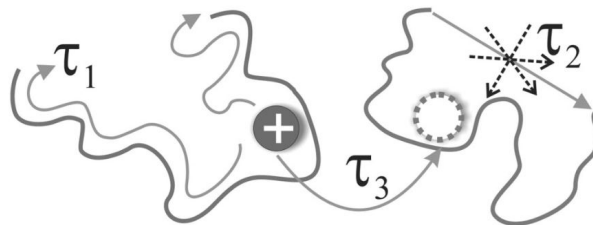


Figure 1.10 – Échelles de temps : τ_1 est l'échelle de temps du mouvement ionique intra-chaîne (1), τ_2 est le temps de relaxation de la chaîne polymère (2), et τ_3 est le temps d'attente d'un ion entre deux sauts inter-chaînes (3). [69]

Le mécanisme simplifié (figure 1.10) qu'ils proposent pour la dynamique des ions est i) un mouvement le long d'une chaîne (intrachaîne), ii) un mouvement avec des segments de chaîne, en utilisant la chaîne comme véhicule (segmentaire) et enfin iii) des sauts entre différentes chaînes (interchaîne). Il a été montré que la dynamique des deux dernières étapes mettant en jeu des segments de polymère et des ions lithium se produit sur une même échelle de temps.

3.1.2 Caractéristiques du POE linéaire

Travailler avec des polymères implique donc de connaître certains paramètres, en commençant par la masse molaire moyenne (M_n) et la masse critique d'enchevêtrement (M_e). Celle-ci n'est pas la même selon la nature du polymère. La masse critique d'enchevêtrement est la masse à partir de laquelle les chaînes de polymère s'entremêlent. En dessous de la M_e , la viscosité d'un polymère est proportionnelle à sa M_n au-delà de cette masse la variation de viscosité n'est plus linéaire et le polymère voit ses propriétés mécaniques augmenter rapidement. La conductivité diminue avec l'augmentation de la masse molaire jusqu'à atteindre un palier correspondant à la masse critique d'enchevêtrement. Ceci a été démontré par Devaux *et al* [71] qui a étudié de l'impact de la taille des chaînes du PEG avec du LiTFSI.

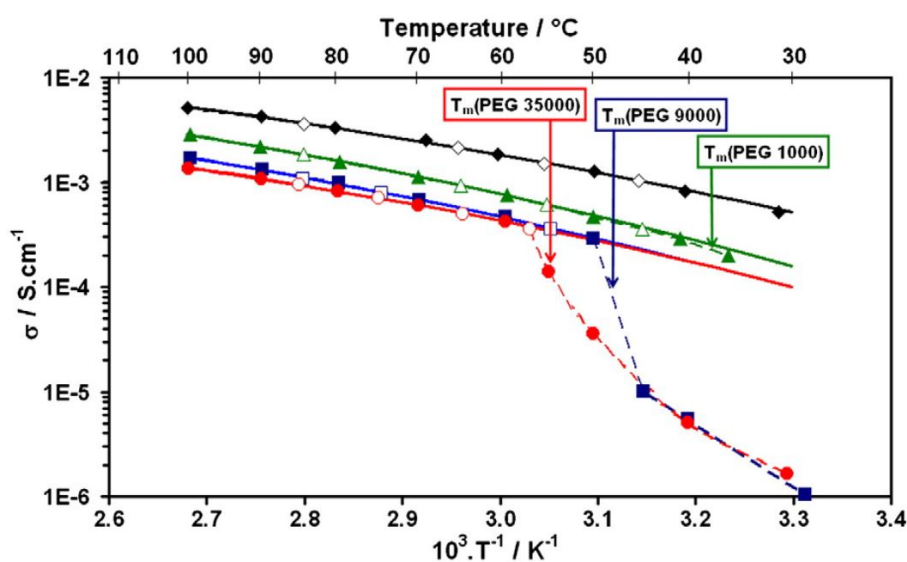


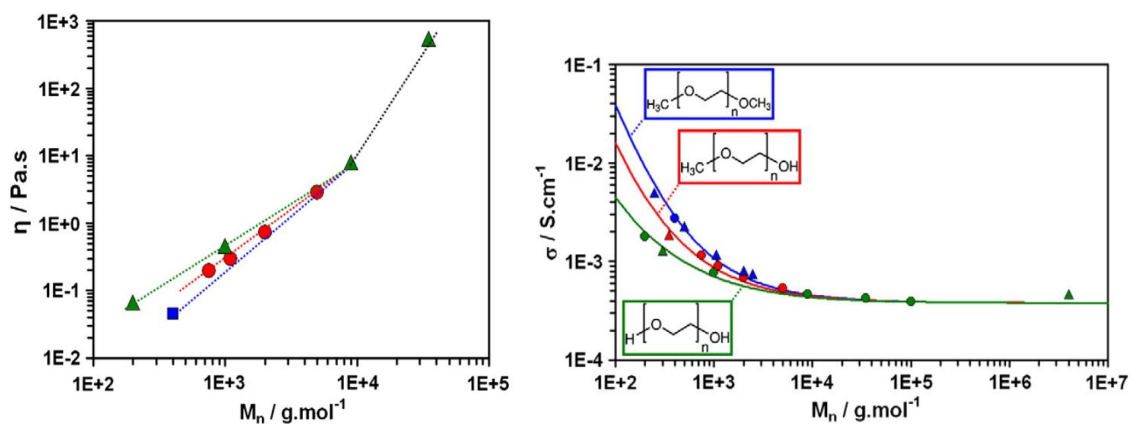
Figure 1.11 – Conductivités ioniques des mélanges PEG:LiTFSI (EO:Li=25:1) en fonction de l'inverse de la température. Poids moléculaires du PEG en g.mol^{-1} : 200 (losanges noirs), 1000 (triangles verts), 9000 (carrés bleus) et 35 000 (disques rouges). Les températures de fusion des échantillons sont indiquées par une flèche [71].

Sur la figure 1.11 traçant la conductivité en fonction de l'inverse de la température, plus la masse molaire est élevée, plus la conductivité est faible, jusqu'à atteindre un plateau où celle-ci n'évolue presque plus, ce point de rupture correspond à la M_e (5870 g.mol^{-1}) [72].

Pour les masses moléculaires élevées, il existe 2 domaines en température :

pour des températures inférieures à la température de fusion du PEG, la conductivité est très faible, les chaînes sont peu mobiles et après la fusion la conductivité est plus élevée et évolue linéairement.

La présence de sel dans le POE fait diminuer sa température de fusion ainsi que son taux de cristallinité, les sels jouent le rôle d'impureté, de défaut dans le polymère. En revanche, la température de transition vitreuse est augmentée par la présence de sels [61]. Les liaisons/interactions lithium-oxygène créent une réticulation physique entre les chaînes de POE ce qui diminue la dynamique moléculaire et entraîne une chute de la conductivité à basse température.



(a) Variation de la viscosité en fonction de M_n pour chaque type de groupes terminaux. (b) Variations de la conductivité ionique des polymères dopés avec LiTFSI (EO:Li=25:1) en fonction de M_n .

Figure 1.12 – Variations de la viscosité et de la conductivité ionique à 60 °C du PEG (vert), PEGM (rouge) et PEGDM (bleu) [71].

Un autre facteur impactant la conductivité est lié à la nature du le groupement en bout de chaîne du polymère. En effet, par défaut les PEG présentent des fonctions terminales OH mais ceux-ci peuvent être méthylés, sur un seul côté (PEGM) ou bien les deux cotés (PEGDM). La figure 1.12 issue de l'étude de Devaux *et al* [71] montre à son tour l'impact des fonctions terminales et comparent la viscosité et la conductivité des différents PEG (méthylés ou non) en fonction de leur masse molaire.

Le premier élément à discuter est l'impact de la taille des chaînes et donc de la viscosité. Plus la taille des chaînes est grande, plus la viscosité est élevée et plus la conductivité est faible. Une viscosité plus élevée est le résultat d'une plus faible mobilité des chaînes. Ceci est en accord avec les conclusions de la figure 1.11 démontrant que la conductivité est aussi pilotée par la viscosité. L'étude montre

également un réel impact des groupements terminaux. En effet, la viscosité du PEGDM est plus faible donc sa conductivité plus élevée que le PEG. Les groupements hydroxyle, plus polaires, interagissent fortement avec les ions en formant des liaisons hydrogènes ce qui améliore la solvatation et la dissociation du sel. Lorsque les masses de PEG augmentent, l'influence des fonctions terminales diminue au point d'être négligeable.

Donc pour minimiser l'influence des groupements terminaux, augmenter les propriétés mécaniques et améliorer la sécurité des batteries, il est préférable d'utiliser un PEG à grand poids moléculaire, un POE, au risque de voir sa conductivité plus faible ($10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$) et une utilisation à plus haute température ($>60^\circ\text{C}$).

3.1.3 Électrolytes gélifiés et composites

La relativement faible conductivité s'explique par une mobilité segmentaire réduite des chaînes de POE et par la présence plus ou moins nombreuses de zones cristallines. Celles-ci peuvent être limitées et la conduction des ions peut être améliorée grâce à l'ajout de petites molécules qui vont jouer le rôle de plastifiants [73] et gélifier les membranes polymères. Les principaux plastifiants trouvés dans la littérature sont soit des PEG ou oligomères de PEG comme le tétraéthylène glycol diméthyléther (tétraglyme, G_4), soit des solvants organiques aprotiques tels que les carbonates (figure 1.13).

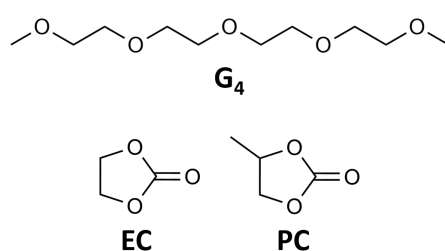
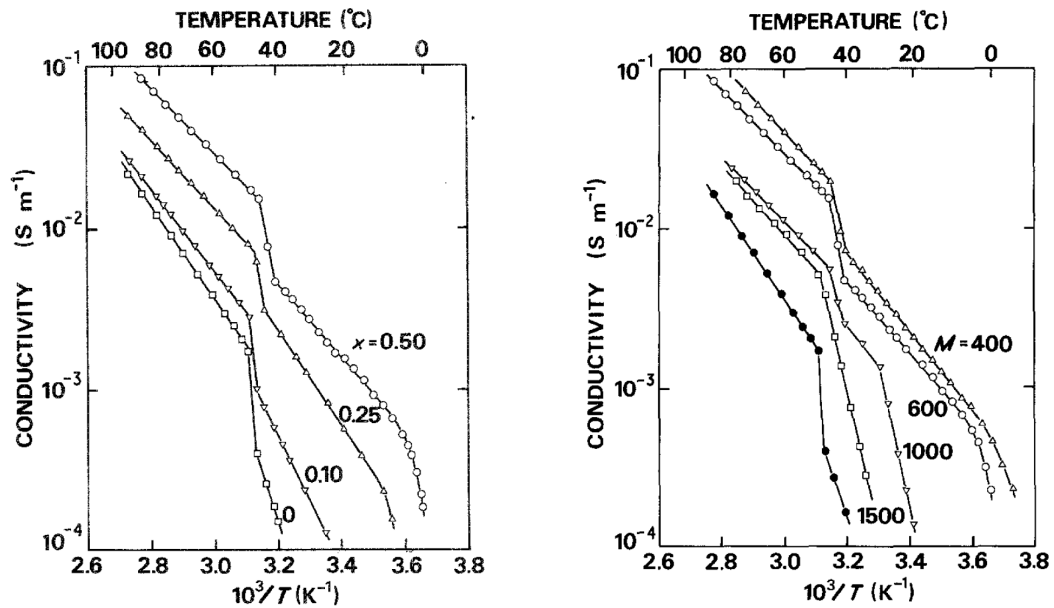


Figure 1.13 – Structures de différents plastifiants - G_4 : Tétraglyme ; EC : carbonate d'éthylène ; PC : carbonate de propylène.

En 1987, Ito *et al* [74] étudient l'impact de la concentration et la taille des chaînes de PEG dans un électrolyte de POE (600 kg.mol^{-1}) et de LiTf tel que $[(1-x)\text{POE}-x\text{PEG}_M]\text{-LiTf}$ 9:1 où x est la fraction de PEG et M sa masse molaire moyenne en g.mol^{-1} . Les figures 1.14a et 1.14b représente respectivement les conductivités en température en fonction de x et de M .



(a) Variation de la conductivité en température en fonction de x tel que [(1-x)POE-xPEG₆₀₀]-LiTf 9:1.

(b) Variation de la conductivité en température en fonction de M tel que [0,5POE-0,5PEG_M]-LiTf 9:1.

Figure 1.14 – Variations des conductivités d'un mélange POE+PEG+LiTFSI en fonction de la masse molaire et de la concentration en PEG [74].

Ces 2 graphiques permettent de tirer deux conclusions. Plus la concentration en PEG est grande et plus la conductivité est élevée, même à basse température. La température de fusion atteint son minimum à 50% de PEG, environ 41°C contre 62°C sans PEG, de plus le taux de cristallinité est plus faible (29% contre 58%). Ito *et al* précisent aussi que la T_g diminue de 10°C ce qui augmente la mobilité segmentaire. Deuxièmement, concernant la longueur des chaînes, de meilleures conductivités sont obtenues avec les chaînes courtes (400 et 600 g.mol⁻¹). Ceci indique qu'il est préférable d'utiliser de petites molécules additionnelles pour augmenter la conductivité.

D'autres études confirment l'effet positif de la gélification sur les mélanges PEO+LiTf et PEO+LiTFSI sur la conductivité. Le tableau 1.1 résume les principaux résultats.

Pour la formulation POE/LiTf+PEGDM à 40°C (Tableau 1.1-N°4), la conductivité est presque 1000 fois supérieure à celle sans additif. La présence de dérivés d'éthylène glycol permet d'une part de diminuer les zones cristallines, augmentant ainsi la mobilité des chaînes de polymères et d'autre part de solvater les

ions et ainsi augmenter la conductivité à basse température. Une augmentation de la conductivité est aussi observée pour le mélange POE/LiTf+G₄ (Table 1.1-N°3) mais dans une moindre mesure à 60°C pour le mélange POE/LiTFSI+PEGDM (Table 1.1-N°1).

Tableau 1.1 – Conductivité de quelques exemples de polymère POE + sel de lithium avec des plastifiants

N°	Sel de lithium	Temp. (°C)	Conductivité (S.cm ⁻¹)	+ Plastifiant	Conductivité (S.cm ⁻¹)	Ref
1	LiTFSI	60	1,3.10 ⁻⁴	18% PEGDM	3,8.10 ⁻⁴	[75]
2	LiTf	25	1,3.10 ⁻⁵	50% PEG	1,7.10 ⁻³	[74]
3	LiTf	30	<10 ⁻⁷	50% G ₄	6,5.10 ⁻⁵	[76]
4	LiTf	40	3,0.10 ⁻⁷	50% PEGDM	1,0.10 ⁻⁴	[77]
5	LiTf	25	<10 ⁻⁷	50% EC (+ 15% Al ₂ O ₃)	1,5.10 ⁻⁴	[78]
6	LiTf	25	<10 ⁻⁷	50% EC/PC (+ 15% Al ₂ O ₃)	1,2.10 ⁻⁴	[79]
7	LiTf	30	<10 ⁻⁷	50% EC (+10% TiO ₂)	1,6.10 ⁻⁴	[80]
8	LiTf	60	2,5.10 ⁻⁵	50% EC	9,0.10 ⁻⁴	[81]
9	LiTf	60	2,5.10 ⁻⁵	50% PC	5,2.10 ⁻⁵	[81]

En ce qui concerne les carbonates, ceux-ci possèdent une constante diélectrique élevée ce qui permet de favoriser la dissociation des sels de lithium. Les zones cristallines deviennent pseudo-amorphe (plastifiées) avec le sel de lithium dissous et le mélange entre les zones amorphes et les zones plastifiées entraîne une meilleure conductivité ionique. La conductivité augmente avec l'augmentation significative de la quantité de carbonate. Cette augmentation de conductivité est conséquente (d'un facteur supérieur à 1000 pour 50% en masse de carbonates) pour obtenir des conductivités élevées à 25°C et 30°C (Tableau 1.1-N°5, 6 et 7). A 60°C, il y a une légère différence entre les électrolytes avec EC et PC. En effet, l'EC donne de meilleurs résultats car il a une constante diélectrique plus grande (89,8 pour l'EC [82] contre 61,7 pour le PC [83]). L'ajout d'additifs est donc adapté en fonction des propriétés attendues.

Pour une meilleure mobilité des ions, les solvants sont privilégiés. Mais ces ajouts de solvants diminuent considérablement les propriétés mécaniques des membranes/films obtenus et rend difficile leur industrialisation.

Dans les articles les plus récents du tableau [78, 79, 80], l'ajout de carbonate est combiné à des céramiques telles que Al_2O_3 [37], TiO_2 [37, 84], le SiO_2 [84]. Les carbonates diminuant la tenue mécanique de l'électrolyte, des céramiques peuvent être ajoutées dans la formulation de l'électrolyte pour compenser cet effet négatif. La présence de ces composés inorganiques permet augmenter les propriétés mécaniques tout en préservant relativement bien les conductivités et en réduisant la contribution cristalline du composite [85]. Les nanocristaux de cellulose (NCC) sont aussi utilisés dans une même stratégie [86].

3.2 Les copolymères à base de POE

Une autre méthode efficace pour réduire la cristallinité du POE consiste en la synthèse de copolymères. Au lieu d'ajouter un additif qui est mobile et qui dans le cas des solvants n'améliore ni les propriétés mécaniques ni la sécurité, le copolymère peut être un choix intéressant. Si sa structure est judicieusement choisie, il peut présenter une faible cristallinité, tout en conservant une bonne tenue mécanique. Par définition le copolymère est formé par la réaction entre deux ou plusieurs monomères ou blocs polymères, contrairement à l'homopolymère formé par la polymérisation d'un seul monomère.

De façon non-exhaustive, différents types de copolymères ont été étudiés (figure 1.15) : i) les diblocs copolymères c'est-à-dire l'alternance de blocs polymère de manière répétitive $(-AB-)_n$ ou bien ii) les triblocs copolymères c'est-à-dire l'alternance de blocs de manière répétitive tel que $(-ABC-)_n$ (A et C pouvant être de même nature), enfin iii) les copolymères peignes (ou branchés) composé d'un squelette et de branches dites en peigne .

Les avantages de ces copolymères se trouvent dans leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques qui, en fonction de leurs structures, sont intermédiaires avec celles des homopolymères correspondants lorsqu'ils sont miscibles ou présentent une synergie des propriétés des deux polymères en cas d'immiscibilité. L'introduction périodique ou aléatoire d'un autre bloc que ceux à base d'oxyde éthylène va permettre la création de défauts dans la chaîne de POE et ainsi de réduire ou

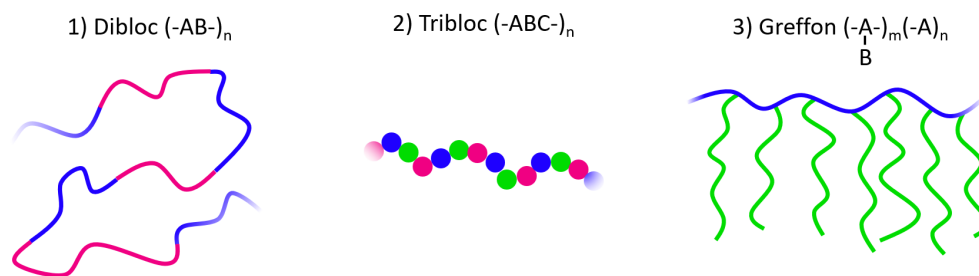


Figure 1.15 – Structure schématique de copolymères

d'éliminer la proportion de zones cristallines. Dans le cas des copolymères à blocs immiscibles, les électrolytes solides combinent les propriétés des deux polymères, l'un permettant d'assurer la conduction des ions (ici le PEG/POE) et l'autre apportant les propriétés mécaniques (T_g élevée) (polystyrène, polymères aromatiques).

L'incompatibilité des blocs va engendrer une séparation de phase formant ainsi des microphases régulières et périodiques. Ces microphases sont d'organisation différente selon la nature chimique et la masse molaire de chaque polymère. Ils vont pouvoir s'organiser selon quatre morphologies : sphérique, cylindrique, gyroïde ou bien lamellaire (figure 1.16). Le rapport volumique d'une phase par rapport à l'autre va piloter la morphologie [87]. Bien sûr, la nature de la morphologie aura un impact sur les propriétés de transport des ions.

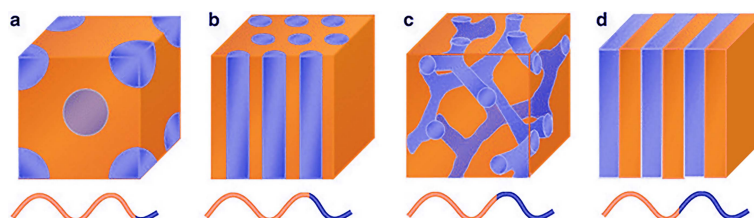


Figure 1.16 – Morphologie des blocs copolymères selon la taille de chaque bloc. a) Sphérique, b) Cylindrique, c) Gyroïde et d) Lamellaire.

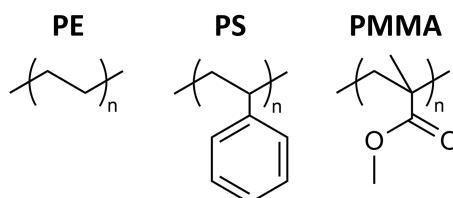
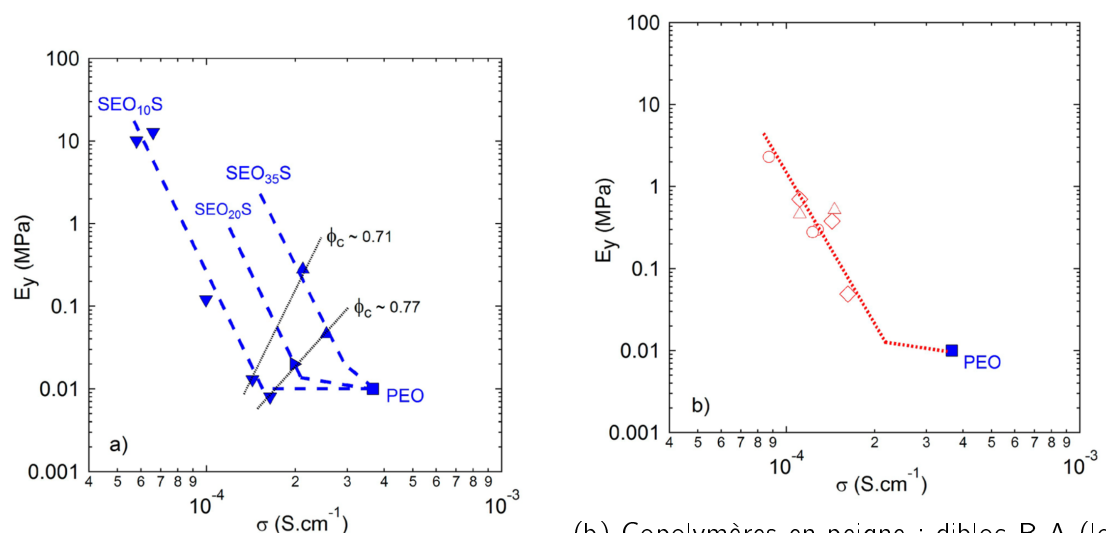


Figure 1.17 – PE : Polyéthylène - PS : Polystyrène - PMMA : Polyméthacrylate de méthyl

Le tableau 1.2 propose une liste non exhaustive, issue de la littérature,

Tableau 1.2 – Exemple de conductivités de blocs copolymères avec du POE. Avec Φ_B fraction volumique du bloc B. N°2,3,4,6 : LiTFSI - N°1,5 : LiClO₄ - N°7 : Lil.
* non déterminé

N°	POE + Φ_B Bloc B	Morphologie	OE/Li	Température	Conductivité (S.cm ⁻¹)	Ref
1	25% PS	Dibloc, cylindres	24	60°C	2.10 ⁻⁵	[88]
2	45% PS	Dibloc, lamelles	50	90°C	2,5.10 ⁻⁴	[89]
3	32% PS	Dibloc, cylindres	20	60°C	1,5.10 ⁻⁴	[90]
4	51% PS	Dibloc, lamelles	12	90°C	5.10 ⁻⁴	[91]
5	25% PE	Dibloc, n.d.*	11	60°C	2,5.10 ⁻⁵	[92]
6	29% PS	Tribloc, lamelles	25	60°C	2.10 ⁻⁴	[93]
7	25% PMMA	Tribloc, n.d.	12,5	60°C	1.10 ⁻⁴	[94]



(a) Triblocs linéaires PS-PEO_x-PS avec x à 10, 20 et 35 la M_n du POE en kg.mol⁻¹.

(b) Copolymères en peigne : dibloc B-A (losange), tribloc B-A-B (triangle) et A-B-A (cercle).

Figure 1.18 – Module d'Young, E_Y , en fonction de la conductivité, σ , à 60°C d'électrolyte PS/POE:LiTFSI 25:1 [93]. Les lignes en pointillés sont des guides visuels.

de copolymères à bloc à partir de POE auxquels sont ajoutés des sels de lithium. Les conductivités sont égales ou inférieures à celles obtenues avec le POE homopolymère. En revanche, une grande différence est observée pour les propriétés mécaniques. L'étude de Bouchet *et al* [93] permet de constater la différence de résistance mécanique entre les membranes selon leur morphologie et leur proportion

(figure 1.18).

La résistance mécanique peut augmenter de trois ordres de grandeur mais la conductivité chute d'un facteur 10 par rapport au POE seul. La tenue mécanique et la conductivité sont dépendantes de la longueur des deux polymères ainsi que de la morphologie. Ainsi, une très faible épaisseur de polymère peut être envisagée, tout en préservant les qualités de séparateur et en réduisant sa contribution ohmique.

3.3 Le POE réticulé

Pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques, les polymères peuvent aussi être réticulés. En effet la réticulation augmente les propriétés mécaniques de l'électrolyte et facilite sa mise en forme.

Par ailleurs, les réseaux covalents formés empêchent les chaînes de s'organiser à longue distance, affectant ainsi la capacité de POE à cristalliser et donc permet une meilleure conductivité à basse température.

En restant sur la base des POE, il est possible de former des polymères réticulés à partir de PEG fonctionnalisés. Le polyéthylène glycol diméthacrylate (PEGDMA) ou bien le polyéthylène glycol diacrylate (PEGDA) sont des exemples type de PEG réticulables (figure 1.19). Ils ont souvent été utilisés pour former des réseaux, les fonctions acrylates pouvant directement réticuler ensemble à l'aide d'un amorceur, ce qui est un avantage pour le *scale-up* [95].

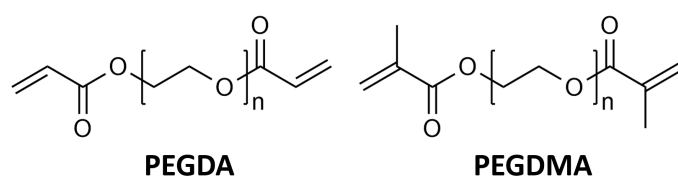


Figure 1.19 – Structure du polyéthylène glycol diacrylate (PEGDA) et polyéthylène glycol diméthacrylate (PEGDMA).

Malheureusement, les copolymères de PEGDA ou PEGDMA ont des conductivités ioniques trop faibles surtout à température ambiante [96], la réticulation réduit la mobilité des chaînes notamment quand cette réticulation est dense. Donc ces polymères sont souvent mélangés à d'autres conducteurs ioniques.

Certaines équipes ont formé des réseaux semi-interpénétrés en incorporant du POE linéaire dans un réseau réticulé. En 2016, Armand *et al* [97] proposent

un mélange POE:LiTFSI 20:1 auquel est ajouté du PEGDA et un coréticulant (divinylbenzène : DVB), le mélange final a un ratio EO:Li de 30:1. Différents taux de réticulation sont étudiés en faisant varier le ratio DVB/PEGDA (figure 1.20).

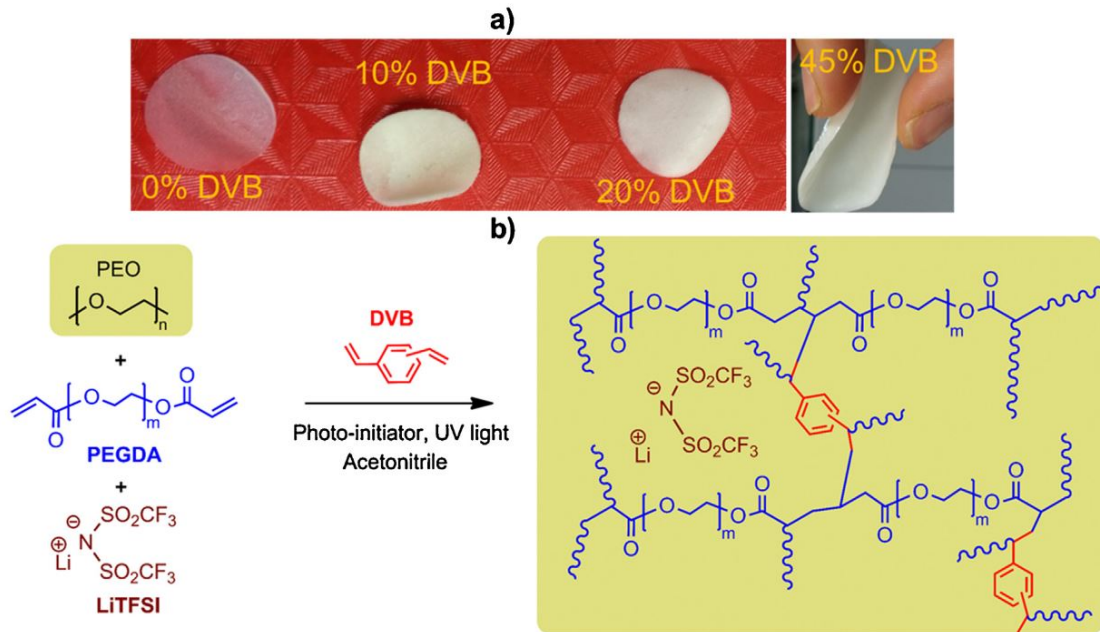


Figure 1.20 – a) Photographie des membranes préparées avec différentes concentrations de DVB. b) Schéma de la préparation induite par irradiation UV du réseau semi-interpénétré basé sur la matrice PEO [97].

Ces auteurs observent qu'en augmentant ce rapport (DVB/PEGDA), donc en augmentant la quantité de DVB, la quantité de PEGDMA incorporée dans la structure 3D est de plus en plus importante avec la formation d'un réseau de plus en plus dense. En parallèle, le taux de cristallinité diminue avec la réticulation par rapport au POE seul. Les mesures de conductivité ont confirmé l'existence d'un équilibre entre réticulation et cristallisation, la membrane la plus réticulée (45% DVB) a une conductivité plus faible que le mélange seul POE+LiTFSI ($5 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ et $8 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ respectivement à 80°C) et un optimum à 10% de DVB est obtenu ($2 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 80°C). A plus basse température une inversion s'opère, la membrane la plus réticulée (45% DVB) conserve une conductivité légèrement plus élevée à $3 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ contre $1 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ pour le POE seul à 25°C .

En 2022, Reichmanis *et al* [98] proposent un mélange similaire sans DVB et ajoutent des nanocristaux de cellulose (NCC) en renfort mécanique. Le réseau est composé de POE:PEGDA:LiTFSI avec un ratio d'environ de 33:1, tandis que la quantité de NCC ajoutée varie de 0 à 15 wt%. Les membranes obtenues d'une

épaisseur entre 400 et 650 μm ont une bonne tenue mécanique. Pour les membranes avec moins de 6% de NCC, le renfort mécanique est négligeable, cependant la conductivité ionique est légèrement plus élevée pour ces membranes ($2,8 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$) par rapport à celle sans NCC ($2,6 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$). En revanche, dès 10% de NCC, une augmentation plus soutenue des propriétés mécaniques et de la conductivité ($3,3 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$) est observée.

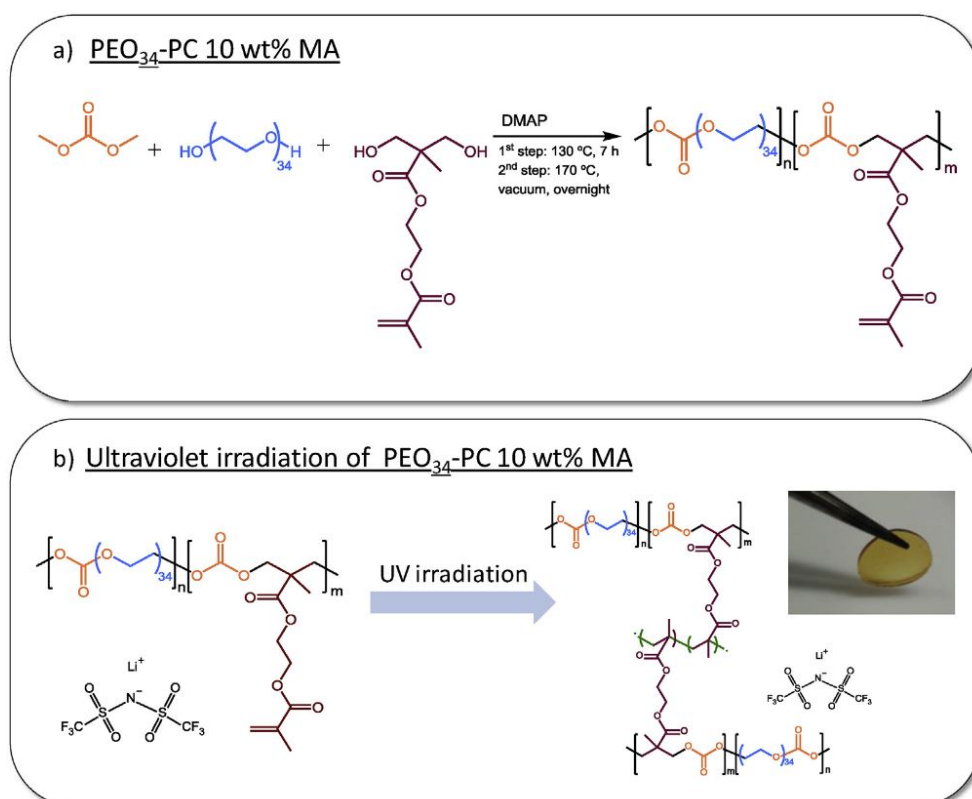


Figure 1.21 – a) Voie de synthèse du PEO₃₄-PC fonctionnel méthacrylique réticulable b) Représentation schématique du durcissement des SPE par irradiation UV [99].

Des copolymères réticulables contenant deux types de fonctions solvantes, éther et carbonate, ont également été synthétisés. En 2019, Meabe *et al* [99] réalisent la synthèse de polymères à partir de trois monomères : le diméthyl carbonate (DMC), le PEG (1500 g.mol^{-1}) et un diol fonctionnalisé méthylméthacrylate (MA) pour permettre la réticulation (figure 1.21). Le DMC réagit soit avec le PEG soit avec le MA pour former un copolymère linéaire $[\text{PEG-PC}]_m\text{-}[\text{PC-MA}]_n$. Le MA est incorporé à différentes concentrations afin d'obtenir des électrolytes polymères avec différents degrés de réticulation. Les proportions de monomères sont ajustées pour former des copolymères avec 5, 10 ou 20 wt% de MA. Le LiTFSI est

ajouté à ces copolymères, le mélange est ensuite réticulé sous forme de membrane.

Les mesures de conductivité ionique réalisées et les tests mécaniques ont montré que pour une même concentration de LiTFSI (30 wt%) un optimum en performance pour la membrane est obtenu à 10 wt% de MA ($3,2 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$) avec une bonne tenue mécanique. A 5 wt%, la conductivité est légèrement plus élevée mais la membrane a de plus faible propriété mécanique et à 20 wt% la membrane a une très bonne tenue mécanique mais la conductivité chute à $9,4 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$, montrant une nouvelle fois que la formation d'un réseau trop dense nuit à la migration des ions.

3.4 Les polymères "single-ion" à partir de POE

L'utilisation de polymères est en partie un frein à la formation des dendrites [34], la résistance mécanique des membranes est donc essentielle. Mais celle-ci ne doit pas aller à l'encontre de la migration des ions, ceux-ci doivent pouvoir migrer librement pour obtenir une conductivité élevée.

Bien que ce soient les cations qui participent aux réactions électrochimiques, les anions subissent eux aussi le champs de force dans l'électrolyte. Selon le modèle de Chazalviel [100], la migration des anions, qui ne participent pas aux réactions aux électrodes, conduit à leur accumulation à l'électrode. Ils créent un gradient de concentration en sel dans l'épaisseur de l'électrolyte lors du fonctionnement de la batterie, polarisent le système et sont responsables de la nucléation des dendrites de lithium.

Afin de connaître le déplacement de chaque ion, il est possible de calculer le nombre de transport. Le nombre de transport est effectivement un rapport des mobilités des ions, qui, suivant l'équation de Nernst-Einstein (équation 1.2), relie également les conductivités partielles et les coefficients de diffusion entre eux :

$$t_+ = \frac{\mu_+}{\mu_+ + \mu_-} = \frac{\sigma_+}{\sigma_+ + \sigma_-} = \frac{D_+}{D_+ + D_-} \quad (1.2)$$

avec μ la mobilité de l'ion, σ la conductivité et D la diffusion.

Un nombre de transport t_+ , donc des charges positives, égale à 0,5 signifie que la moitié du courant qui traverse l'électrolyte est porté par les cations, le reste étant porté par les anions.

Dans le cas des électrolytes polymères avec des sels, le t_+ est souvent plus

petit que t_- , parce que l'anion non coordonné est souvent plus libre de se déplacer dans l'électrolyte, tandis que le Li^+ est relativement lié aux bases de Lewis d'un squelette d'électrolyte polymère. Le t_+ du LiTFSI dans le POE est généralement autour de 0,1-0,3 [98].

Différentes études portent sur la synthèse et la caractérisation de ionomères. Les ionomères sont des polymères porteurs de charges ioniques. L'anion est lié au polymère de façon covalente, laissant le cation être le seul ion pouvant migrer et contribuer à la conductivité. Cette configuration permet d'éviter le gradient de concentration et, selon le modèle de Chazalviel [100], la formation de dendrite. Cela signifie aussi que la tenue mécanique est un critère plus secondaire, la formation des dendrites étant limitée avec les ionomères.

Une large variété de structures d'ionomères ont été décrites et étudiées. Ward *et al* [101] font partie des premiers à proposer cette idée en 1984. Ils ont mélangé du POE avec deux ionomères synthétisés formant ainsi un réseau interpénétré (figure 1.22 a et b). Ces premiers essais leur ont permis d'obtenir des conductivités de l'ordre de $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ à 100°C . Même si le t_+ n'a pas pu être mesuré, celui-ci doit être proche de 1 et leur travail ouvre la porte à différentes stratégies.

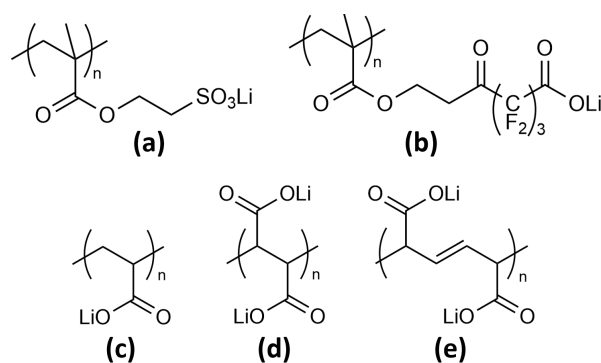


Figure 1.22 – Structures de ionomère. (a) Sel de poly(2-sulfoéthyl méthacrylate) de lithium, (b) sel de poly(2-(4-carboxyhexafluoro-butanoate-oxy) éthyl méthacrylate) de lithium [101], et (c)/(d)/(e) sels polycarboxylate de lithium [102, 103, 104]

En mélange avec le POE, d'autres structures de ionomères ont été testées telles que les polycarboxylates [102, 103, 104] (figure 1.22 c, d et e). Malgré une excellente tenue mécanique, ces mélanges d'ionomères et de POE ne permettent pas d'obtenir des conductivités suffisantes avec seulement $8.10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à 60°C , pour le polymère de la figure 1.22c, plus flexible. De plus les t_+ ont été mesurés à

0,57, la masse molaire du ionomère obtenu étant trop faible pour empêcher complètement la mobilité de ces derniers.

Dans une même approche, le mélange de polyanions et de POE a été testé par Meziane *et al* [105]. La structure de leurs polyanions permet une bonne dissociation ionique étant inspiré des sulfonimides. Le polyanion est obtenu par fonctionnalisation du poly(styrène sulfonate) de sodium (NaPSS) (figure 1.23).

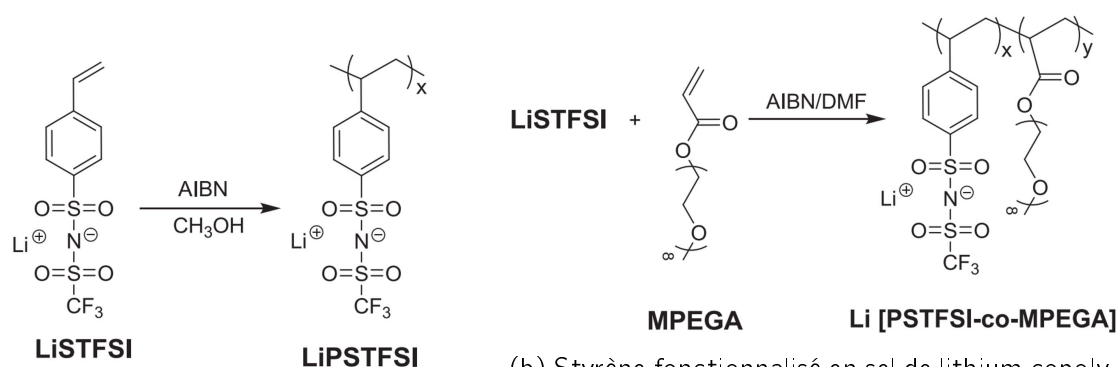


Figure 1.23 – Voie de synthèse d'électrolytes LiPSTFSI obtenus par réaction par fonctionnalisation du poly(styrène sulfonate) de sodium (NaPSS)[105, 106].

Le principal avantage de l'incorporation du sel après polymérisation est de pouvoir partir d'un polymère commercial, avec un degré de polymérisation et une architecture optimisés et connus. Ainsi il est possible d'atteindre des compositions inaccessibles par polymérisation directe des sels de monomères. Toutefois, il convient de noter que la réaction de fonctionnalisation du polymère peut être incomplète en raison du poids moléculaire élevé du polymère. Cela peut conduire à une concentration d'ions Li⁺ inférieure à la composition stœchiométrique attendue et pourrait également affecter les propriétés physico-chimiques des ionomères en raison de la présence de groupes fonctionnels n'ayant pas réagi. Cette conclusion est effectivement confirmée dans l'étude de Meziane *et al* [105], les mesures de dégradation et de conductivité confirment que tous les fonctions sulfonate n'ont pas été totalement substitués ce qui a un impact non négligeable avec des conductivité de $8,2 \cdot 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ à 70°C pour le mélange PSTFSI/PEO avec EO:Li 20:1 à $9,5 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ pour le PSTFSI et dans les mêmes conditions de mélange.

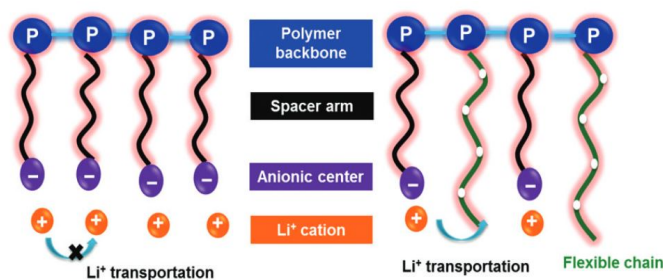
Une autre stratégie consiste à utiliser un monomère de sel de lithium, généralement fonctionnalisé avec un groupement trifluorométhanésulfonimide (TFSI) ou un sulfonate, qui est polymérisé et permet l'obtention d'un homopolymère de

sel de lithium. La figure 1.24a présente l'exemple d'un styrène fonctionnalisé, le monomère LiSTFSI et le polymère LiPSTFSI. Chaque unité de répétition est donc porteuse de charges ioniques. L'homopolymère LiPSTFSI est mélangé au POE pour former l'électrolyte. La conductivité ionique de cet électrolyte est très faible (à 25°C, $2,19 \cdot 10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$ pour EO:Li 20:1 et $1,1 \cdot 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ pour EO:Li 8:1) avec un nombre de transport du mélange EO:Li 8:1 de 0,92.



(a) Styrène fonctionnalisé en sel de lithium et sa polymérisation [107].

(b) Styrène fonctionnalisé en sel de lithium copolymérisé avec un méthoxy-polyéthylène glycol acrylate [107].



(c) Illustration schématique des composants d'un polymère de sel de lithium sans (à gauche) et avec (à droite) des chaînes flexibles pour le transport de Li⁺ [106].

Figure 1.24 – Exemples et illustration d' homo et co polymère de sel de lithium

En revanche l'exemple de la figure 1.24b [107], extrait du même article de Feng *et al*, propose la synthèse d'un copolymère à bloc à partir de deux monomères, l'un porteur d'ions (LiPSTFSI) et le deuxième composé de chaînes de PEG pendantes et porteur de fonctions acrylates. Ce copolymère est obtenu par la copolymérisation des fonctions styrène et acrylate. Dans ce cas, l'électrolyte a une conductivité ionique significativement plus élevée ($7,65 \cdot 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à EO:Li 20,5:1) grâce aux interactions avec les chaînes de PEG branchées, qui ont une plus forte mobilité que le POE (figure 1.24c), et un nombre de transport égale à 0,93.

En 2013, Bouchet *et al* [108] ont étudié des ionomères à partir de POE et de polystyrène fonctionnalisé LiTFSI (P(STFSILi)). Les deux polymères sont agen-

cés en tribloc tels que P(STFSILi)-*b*-POE-*b*-P(STFSILi), la longueur de chaîne du POE est fixe et celle du P(STFSILi) varie proposant ainsi différents ratios EO:Li. Ils obtiennent à 60°C, un optimum pour le ratio EO:Li à 30 avec une conductivité à $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ et un nombre de transport cationique égale à 0,85.

Malgré des conductivités qui restent faibles, toutes les avancées sur les électrolytes solides permettent d'envisager des batteries *next-generation* plus légères grâce à l'utilisation probable du lithium métal donc moins de matériaux pour les électrodes, plus durables avec une dégradations moindre de l'électrolyte et plus sécuritaire car sans solvant ou en très faible quantité. Néanmoins le lithium en tant que matériau pose un certain nombre de problèmes, au-delà de sa faible stabilité et sa relativement basse température de fusion (180°C), nous pouvons redouter à moyen terme un épuisement des ressources minières en lithium. Ainsi, l'Union Européenne a établi une liste de matières de base *Critical Raw Materials* (CRM) [6]. A moyen et long terme, de nouvelles générations de batteries post-Lithium (*post-Li*), basées sur des matériaux non-CRM devraient succéder aux actuelles batteries au lithium.

4 Technologies post-lithium : Batteries au calcium

D'autres métaux alcalins et alcalino-terreux tels que le sodium, le magnésium et le calcium sont beaucoup plus abondants dans la croûte terrestre et mieux distribués que le lithium. Du point de vue du coût des matériaux, de l'évolutivité et de la durabilité, les batteries rechargeables basées sur ces éléments sont très attractives. Ainsi, lorsque les contraintes scientifiques et économiques de la batterie au lithium ont commencé à être connues, l'intérêt de la recherche pour le développement de batteries *post-Li* a évolué.

Sur le graphique de la figure 1.25, le nombre d'articles publiés sur les batteries au lithium dépasse le millier au début des années 2000 alors que les technologies *post-Li* peinent à atteindre quelques dizaines de publications. Ce n'est qu'au milieu des années 2010 que le sodium et le magnésium semblent suscité de l'intérêt pour la recherche.

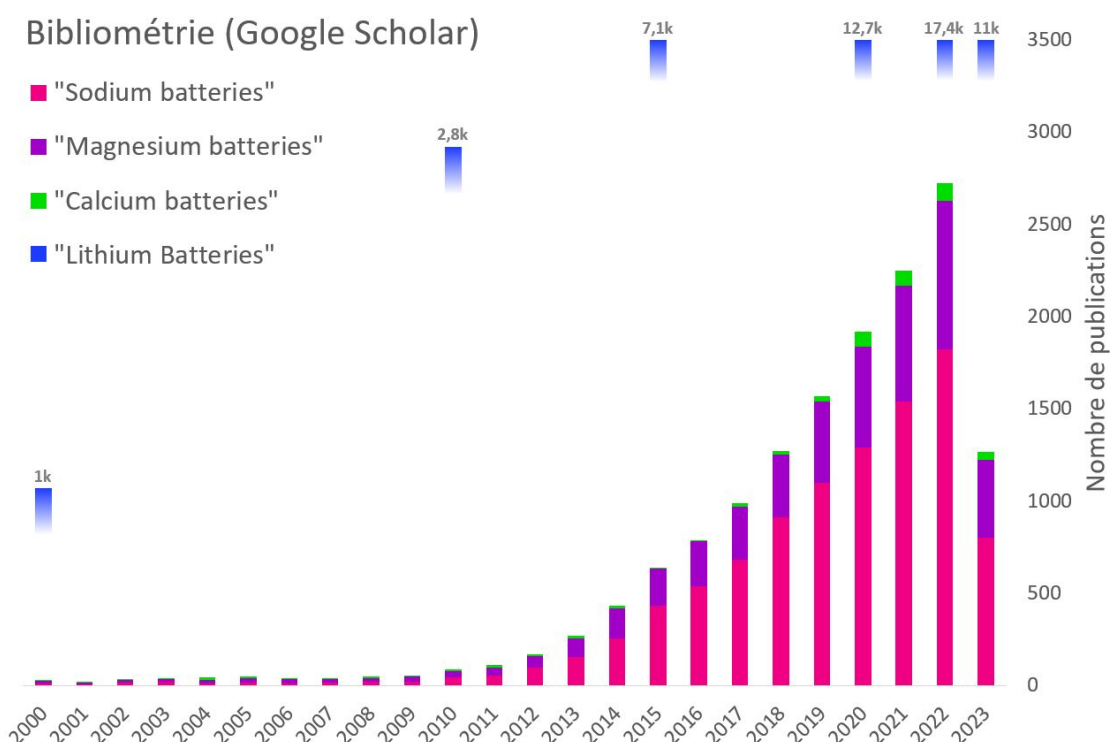


Figure 1.25 – Occurrence des termes "Sodium batteries", "Magnesium batteries", "Calcium batteries" et "Lithium batteries" sur *Google Scholar* par année. Réalisé le 22/05/2023.

Le calcium quant à lui n'atteint pas la centaine de publications par an même en 2022. Pourtant le calcium est l'élément de plus abondant et globalement

le mieux réparti de ces matériaux avec près de 4% dans la croûte terrestre contre seulement 0,002% pour le lithium et 2,3% pour le sodium. Le schéma 1.26 établit un comparatif entre ces différents éléments et permet de constater que le calcium est tout aussi envisageable que le sodium et le magnésium. Le deuxième facteur en sa faveur est sa très haute température de fusion faisant de lui un matériau de choix en termes de sécurité.

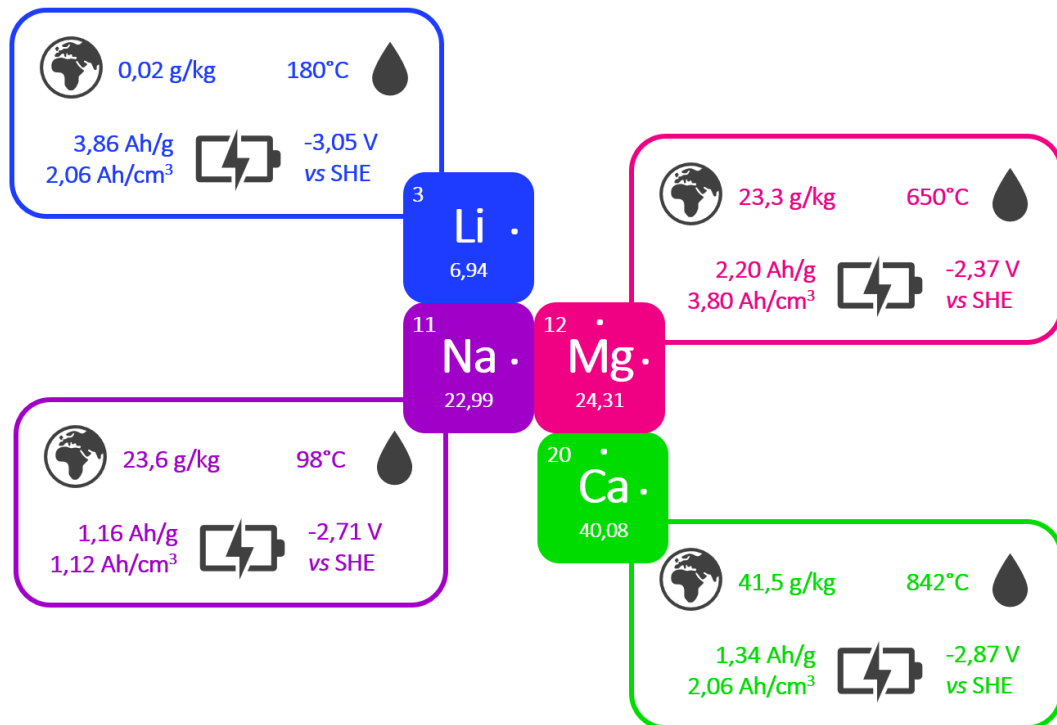


Figure 1.26 – Propriétés de deux métaux alcalins et de deux métaux alcalino-terreux

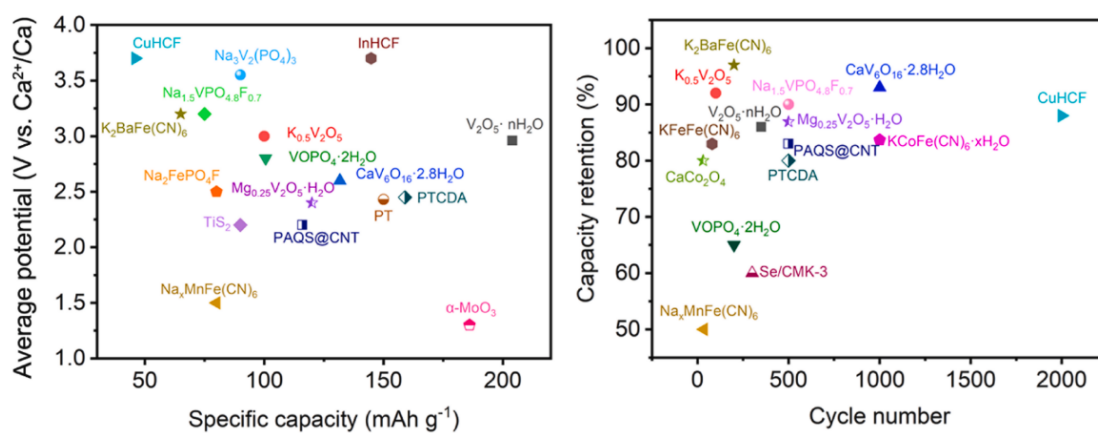
D'un point de vue électrochimique, le potentiel redox (E_0) conditionne le voltage de la batterie et le calcium a le potentiel redox le plus proche de celui du lithium (-2,87 V vs. ESH comparativement à celui de Li -3,05 V). Par ailleurs, les capacités volumique ($\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-3}$) et massique ($\text{Ah}\cdot\text{g}^{-1}$) conditionnent les densités d'énergie et de puissance. Le calcium possède une capacité massique inférieure à celle du lithium de par sa masse relativement élevée ($1,34 \text{ Ah}\cdot\text{g}^{-1}$ vs. $3,86 \text{ Ah}\cdot\text{g}^{-1}$) mais sa capacité est supérieure à celle du sodium ($1,16 \text{ Ah}\cdot\text{g}^{-1}$) de par sa divalence. Quant à sa capacité volumique, celle-ci est équivalente à celle du lithium et bien supérieure à celle du sodium.

La recherche sur le calcium n'en est que très récente. Les principaux défis liés au calcium résident dans la capacité à trouver des matériaux d'électrodes ce qui représente la majeure partie des études publiées et dans le cas de la borne négative,

obtenir une SEI stable et conductrice.

Quant aux électrolytes, moins étudiés, les sels de calcium sont connus pour être peu solubles dans la plupart des solvants dû principalement à leur faible dissociation. Depuis le début de la recherche sur le calcium, de nombreux verrous ont été levés comme le présente les paragraphes suivants.

4.1 Électrodes de calcium



(a) Gauche : Comparaison de la tension moyenne et de la capacité de l'électrode pour les matériaux de cathode Ca²⁺. Droite : Comparaison de la capacité de rétention et du nombre de cycles pour les matériaux d'électrode positive Ca²⁺.

Anode materials	Capacity	Electrolyte
Ca	1337 mAh g ⁻¹	0.45 M Ca(BF ₄) ₂ in EC:PC
Ca	1337 mAh g ⁻¹	1.5 M Ca(BH ₄) ₂ in THF
Ca	1337 mAh g ⁻¹	0.25 M Ca(B(Ohfp) ₄) ₂ in DME
Ca	1337 mAh g ⁻¹	0.5 M Ca(B(Ohfp) ₄) ₂ + 0.1 M Bu ₄ NCl in DME
Ca	1337 mAh g ⁻¹	0.4 M Ca(BH ₄) ₂ -0.4 M LiBH ₄ in THF
CaSi ₂	240 mAh g ⁻¹	0.45 M Ca(BF ₄) ₂ in EC:PC
Sn	903 mAh g ⁻¹	—
MCMB	66 mAh g ⁻¹	0.7 M Ca(PF ₆) ₂ in EC/DMC/EMC
Graphite	62 mAh g ⁻¹	1 M Ca(TFSI) ₂ in tetraglyme
Graphite	85 mAh g ⁻¹	0.5 M (Ca(BH ₄) ₂) in DMAc
Ti ₃ C ₂	319.8 mAh g ⁻¹	—

(b) Performances de différents matériaux d'électrode négative au calcium.

Figure 1.27 – Quelques exemples de matériaux d'électrodes positives et négatives au Calcium [109]

Les figures 1.27a et 1.27b extraites de la récente revue de Shu *et al* [109] permettent d'avoir une vue d'ensemble sur la recherche d'électrodes positives et négatives pour les batteries au Calcium-ion.

En ce qui concerne la recherche sur les électrodes positives, le compromis capacité spécifique et nombre de cycles est difficile à trouver. En effet, l'absence de matériaux d'électrode à haute performance pour une insertion/désinsertion rapide et efficace du Ca^{2+} est un point bloquant. Ces matériaux souffrent d'une perte de capacité rapide résultant d'une faible conductivité électrique et d'une mauvaise stabilité structurelle au cours des processus d'insertion/désinsertion du Ca^{2+} .

En ce qui concerne les électrodes négatives, hormis le calcium métal, seuls quelques matériaux ont été testés jusqu'à présent. Parmi eux, les matériaux les plus connus sont les alliages à base de Sn ou de Si et le graphite. Cependant, leurs performances, en particulier leur capacité spécifique et leur stabilité en cyclage, sont loin d'être satisfaisantes. Ce phénomène est principalement attribué à la forte expansion du volume du Sn ou du Si au cours du processus de calcification/décalcification.

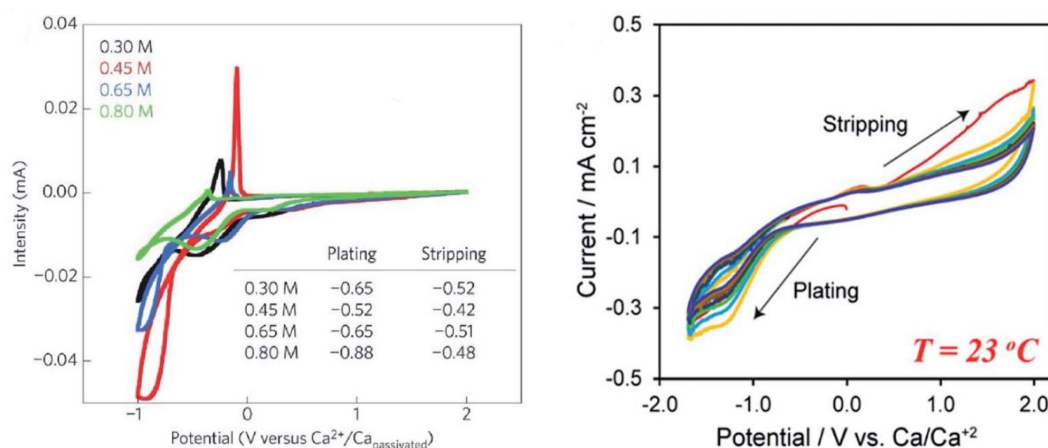
Deux approches parallèles sont poursuivies. La première tente de développer des cellules Ca-ion en utilisant des électrolytes qui ne conduisent pas à la formation d'une SEI. Cette approche est intrinsèquement limitée, car les électrolytes utilisés présentent une fenêtre de stabilité électrochimique étroite et ne sont donc pas compatibles avec les matériaux d'électrode positive à haut potentiel ni avec le bas potentiel de fonctionnement de l'électrode négative de calcium. La deuxième stratégie consiste à optimiser les performances des bornes négatives de calcium dans les électrolytes formant des SEI afin de développer des cellules à haute tension et à haute densité énergétique.

4.2 Électrolytes liquides

La recherche sur les batteries au calcium avec des électrolytes liquides a fait de nombreux progrès [110]. Parmi les premiers systèmes proposés dans les années 80, le mélange $\text{Ca}(\text{AlCl}_4)_2$ dans SOCl_2 , étudié par Stankiewicz [111] et Peled [112, 113], a montré une réduction (dégradation) du solvant à l'électrode de calcium avec la formation d'une SEI de CaCl_2 et S, qui dans ce cas induit une mauvaise conduction des ions calcium et donc l'absence de dépôt, surtout à basse température.

Une dizaine d'année plus tard, Aurbach [114] a étudié des électrolytes à

base de $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ et de $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ dans différents solvants (acétonitrile, butyrolactone, tétrahydrofurane (THF) et PC). Il y a de nouveau une réduction sur l'électrode de calcium observée avec formation d'une SEI principalement avec le sel de perchlorate (en CaCl_2 ou en CaCO_3 dans le PC) sans déposition du calcium à basse température.



(a) Voltamétrie cyclique de l'électrolyte $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ dans EC/PC : 0,3 à 0,8 M, à 75°C ou 100°C [115].

(b) Voltamétrie cyclique de l'électrolyte $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ dans EC/PC à 1M à température ambiante [116].

Figure 1.28 – Voltamétrie cyclique de l'électrolyte $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ -EC/PC à différentes concentration et température.

Bien plus tard en 2016, l'équipe de Palacín [115] utilise les mêmes sels pour ces électrolytes ($\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ et de $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$) mais dans un mélange EC/PC 50/50. L'EC a une forte constante diélectrique et un fort pouvoir de solvation et le PC a une viscosité élevée. Le mélange des deux solvants permet d'obtenir un électrolyte avec de bonnes conductivités. Dans ces conditions, ils ont observé un *plating/stripping* (dépôt/dissolution) quasi réversible de calcium dans le cas de l'utilisation de $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ à 100°C avec une faible surtension (figure 1.28a). Toutefois, le rendement faradique reste faible (40%) ce qui suggère la présence de réactions secondaires dans l'électrolyte lors du dépôt de calcium.

Hosein et son équipe [116] ont travaillé à plus basse température, 100°C n'étant pas applicable en batterie, grâce à l'utilisation d'une plus forte concentration de $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ (1 mol.l^{-1}) dans EC/PC. Ils ont observé un rendement faradique relativement élevé (>95%), avec un dépôt de calcium mais une forte surtension (figure 1.28b). Les SEI seraient majoritairement composées de produits organiques

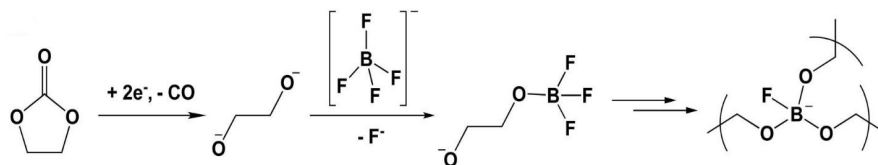
dérivés des carbonates avec une faible contribution de calcium.

Dernièrement, Ponrouch *et al* [117] a approfondi l'étude de la couche de passivation en fonction de l'électrolyte et a comparé le $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ et le $\text{Ca}(\text{TFSI})_2$ chacun dans un mélange EC/PC 50/50 sur une électrode de calcium métal. Il a montré que le dépôt dans le cas de l'électrolyte $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ -EC/PC était épais et noir alors que celui de l'électrolyte avec du $\text{Ca}(\text{TFSI})_2$ est plus fin et non-altérant (figure 1.29a).

L'étude comparative en XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*) et FT-IR de la surface a montré que le dépôt suite à l'utilisation de l'électrode pour $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ -EC/PC est de nature organique avec une grande proportion d'unité du type BO_3 qui semble faciliter le transport des ions Ca^{2+} et forme un polymère selon le mécanisme de la figure 1.29b avec l'EC. Ces résultats ont été confirmés grâce à une électrode qui a été "pré-passivée" par $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ préalablement qui a permis d'observer le *plating/stripping* en utilisant $\text{Ca}(\text{TFSI})_2$ comme électrolyte. Cette SEI est stable et conductrice.



(a) Les photos montrent l'apparence de chaque disque de calcium après une polarisation négative pendant 48 heures.



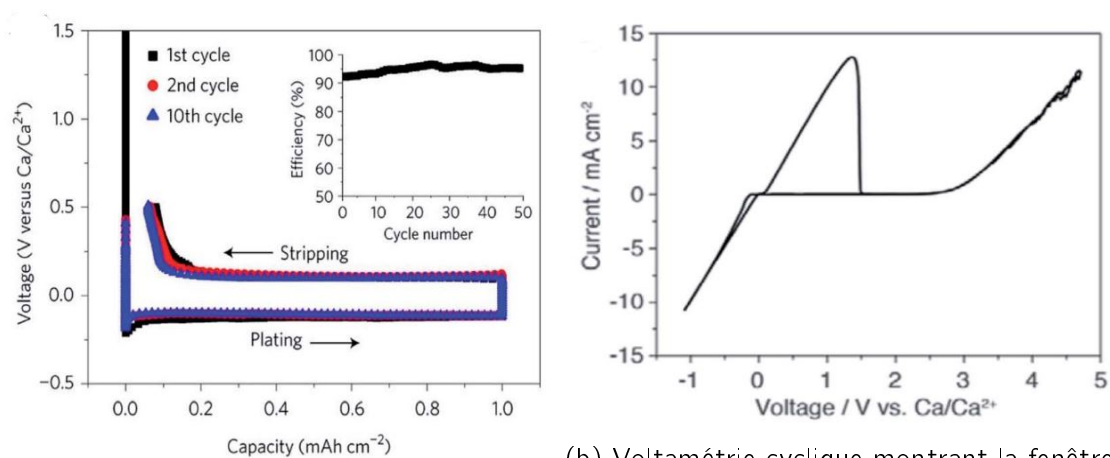
(b) Proposition de mécanisme de décomposition de l'électrolyte $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ -EC/PC pour former un polymère BO_3 proposé.

Figure 1.29 – Etude de la SEI sur une électrode de calcium [117].

En 2018, Bruce et son équipe [118] montre pour la première fois un *plating/stripping* réversible à température ambiante de l'électrolyte $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ -THF avec un rendement faradique de 93% au premier cycle (jusqu'à 96% au 25^{ème}), une légère surtension (<250 mV) (figure 1.30a) et une stabilité anodique de 3,0 V en cellule 3-électrodes (figure 1.30b). Ils n'ont observé une couche que suite à la réduction d'un dépôt contenant principalement du calcium métal et une faible teneur en CaH_2 se formait au fur et à mesure du dépôt. En parallèle, l'équipe de Gewirth [119] a montré en spectroscopie Raman que les ions calcium sont coordonnés

avec le THF et ont donc une faible interaction avec leur contre-ion BH_4^- . Les ions BH_4^- sont réduits et forment $\text{BH}_3(\text{THF})$ puis le calcium se dépose sur l'électrode suivi de la formation d'une couche de CaH_2 .

Ces 2 mécanismes sont différents et montrent bien d'une part l'effet complexe que peut avoir l'électrolyte et d'autre part la difficulté de choisir un bon électrolyte afin de former une SEI stable et conductrice. D'après les études précédentes, la formation d'une SEI instable et isolante est le résultat de la forte réactivité du calcium métal dans des solvants aprotiques.



(a) Galvanostatique *plating/stripping* du calcium dans 1,5 M $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ -THF à un taux de $1,0 \text{ mA cm}^{-2}$. L'encart montre la variation du rendement faradique en fonction du nombre de cycles.

(b) Voltamétrie cyclique montrant la fenêtre électrochimique du *plating/stripping* du calcium dans 1,5 M $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ -THF. Les électrodes de travail, de référence et la contre-électrode sont respectivement Au, Ca et Pt. Vitesse de balayage $25 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Figure 1.30 – Résultats électrochimiques du *plating/stripping* du calcium de 1,5 M $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ dans le THF [118].

A l'instar des électrolytes pour les batteries au lithium, ces électrolytes liquides sont souvent corrosifs et volatils. De plus, leur forte réactivité avec les électrodes métalliques et les problèmes liés à la sécurité (fuite, incendie etc...) ont là aussi poussé à la conception d'électrolytes polymères.

4.3 Électrolytes solides

La recherche d'électrolyte solide pour le calcium est peu étendue. En effet, seulement quelques équipes de chercheurs publient sur le sujet, dont Ponrouch et Palacin [115], Hosein [120, 121, 122, 123] et Sanchez [124, 125, 126].

Les électrolytes polymères pour le calcium se sont donc inspirés des avancées de ceux au lithium et la plupart des recherches en lithium utilisent le POE comme Sanchez *et al.* qui développent depuis plusieurs années des électrolytes solides polymères (linéaires ou réticulés) pour le lithium [124, 125].

Pour le calcium, ils ont étudié les mélanges de POE avec des sels de calcium (CaTf_2 , Ca(TFSI)_2 , et CaI_2) dans du POE ($3.10^5 \text{ g.mol}^{-1}$) [126]. Comme évoqué précédemment, $\text{Ca(ClO}_4)_2$ et $\text{Ca(BF}_4)_2$ sont écartés pour des raisons de sécurité, d'instabilité anodique et/ou pour la formation d'une SEI de CaF_2 passivante. A l'exception du CaI_2 , les électrolytes ont montré une bonne conductivité ionique (figure 1.31) jusqu'à $4,7.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 90°C pour des ratios jusqu'à EO:Ca de 40:1.

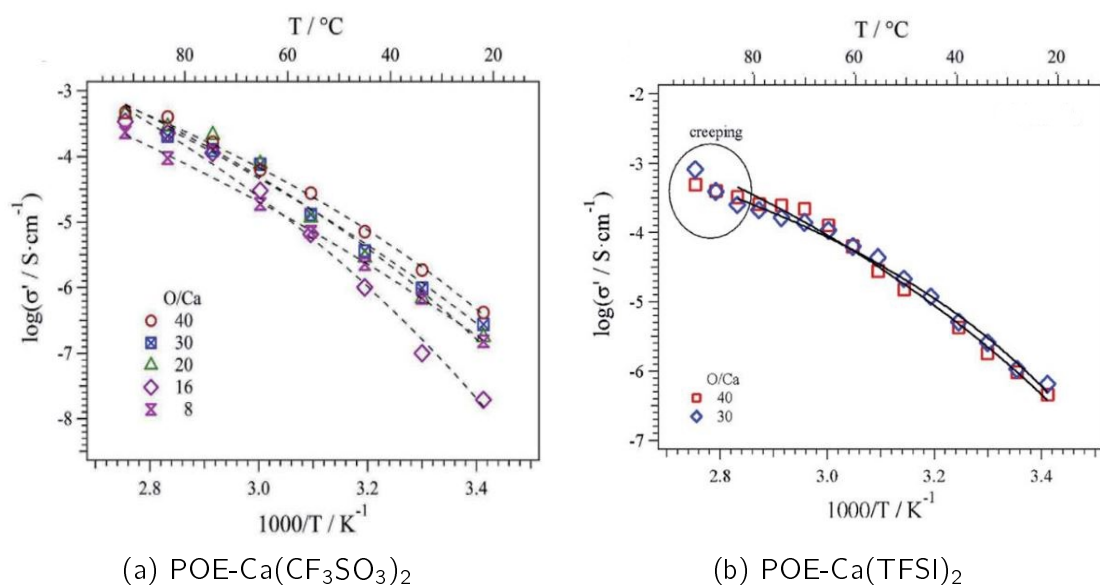


Figure 1.31 – Conductivité ionique en fonction de la température. Les lignes correspondent à l'ajustement VTF [126].

Hosein *et al* [120] ont rapporté la synthèse et les propriétés d'électrolytes solides à base de nitrate de calcium ($\text{Ca(NO}_3)_2$) et d'un poly(éthylène glycol) diacrylate (PEGDA) réticulé avec des conductivités ioniques de $3,4.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 110°C et de $3,0.10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante (figure 1.32).

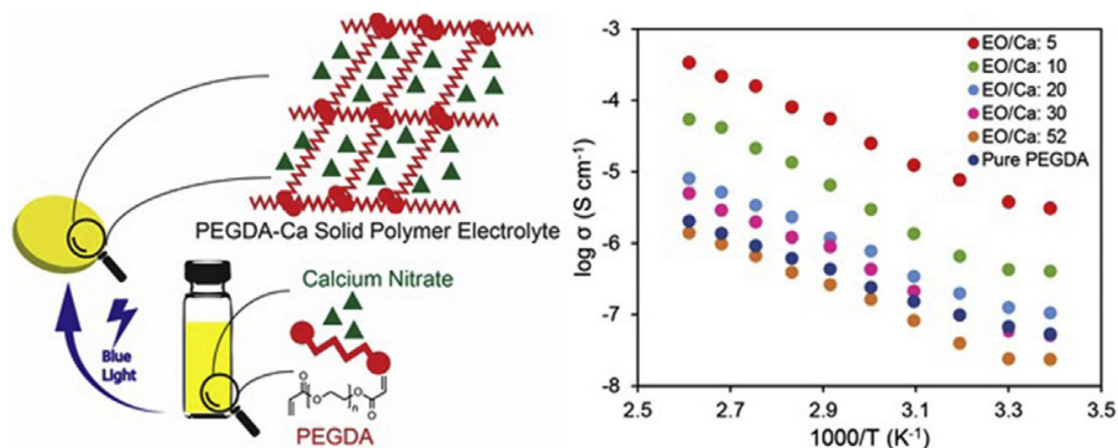


Figure 1.32 – A gauche : schéma de la photopolymérisation du polymère, à droite : conductivités ioniques en fonction du ratio EO:Ca[120]

Les meilleurs résultats en termes de conductivités de Sanchez *et al.* viennent probablement de la solvatisation et dissociation plus facile des sels CaTf_2 et $\text{Ca}(\text{TFSI})_2$ dans le POE. Les anions fluorés sont des bases très faibles permettant une meilleure solvatisation du Ca^{2+} par les atomes d'oxygène du POE.

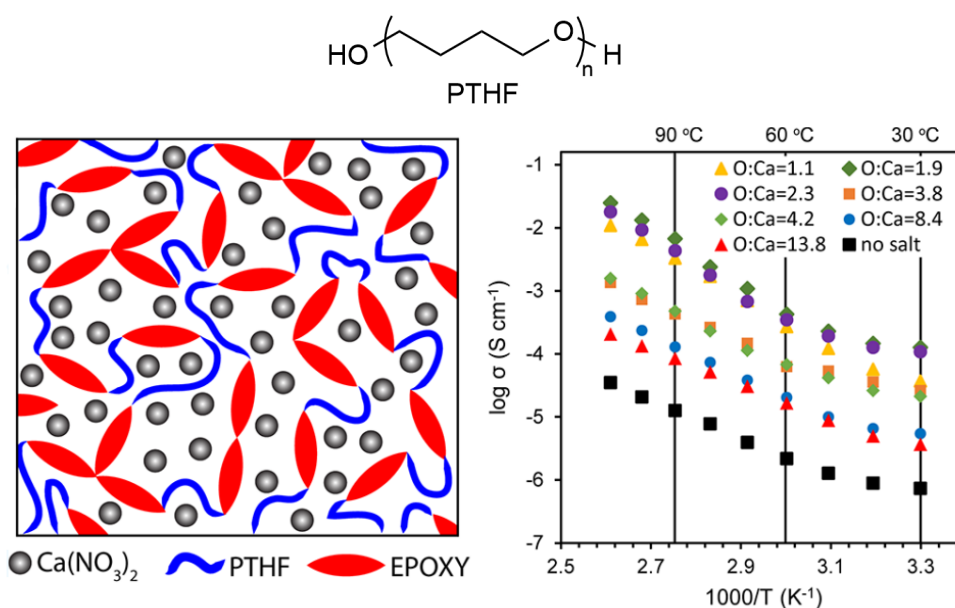


Figure 1.33 – A gauche : schéma de la structure réticulé, à droite : conductivités ioniques en fonction du ratio EO:Ca [121].

La même année, Hosein *et al* [121] publie une autre étude sur du poly(tétrahydrofurane) réticulé en copolymère avec un diépoxy en électrolyte avec du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et obtiennent de meilleures conductivités ($1,0 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ à température ambiante

avec une meilleure stabilité thermique et mécanique (figure 1.33).

En 2021, Hosein *et al* proposent des polymères réticulés gélifiés à partir de PEGDA, d'un mélange EC/PC et de différents sels de calcium : $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ et $\text{Ca}(\text{TFSI})_2$ (figure 1.34). Ils obtiennent des conductivités comprises entre 10^{-5} et 10^{-4} $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Celles-ci sont deux ordres de grandeur plus faibles que celles des électrolytes liquides EC/PC. Ce résultat n'est pourtant pas surprenant et vient de la coordination forte entre les ions calcium et les oxygènes du PEGDA et d'une viscosité plus élevée sûrement due à un taux de réticulation élevé.

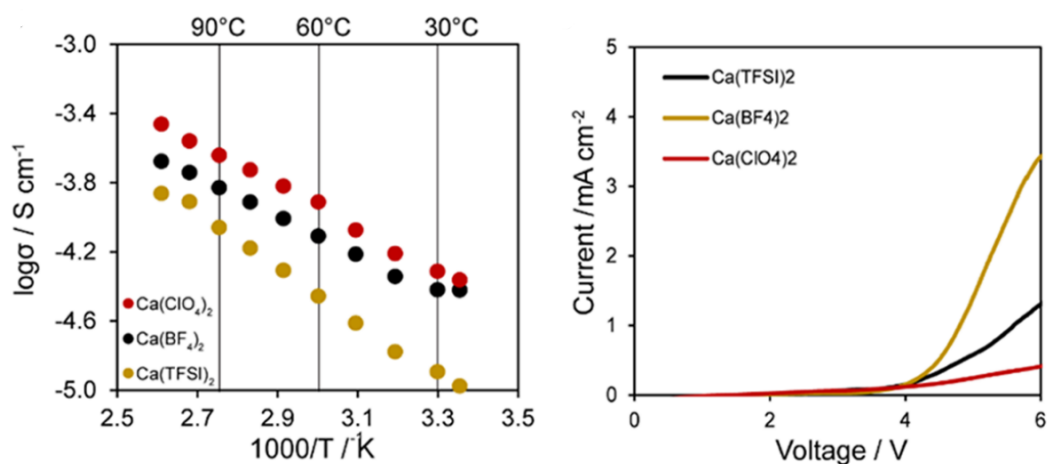


Figure 1.34 – A gauche : conductivités ioniques en fonction du sel, à droite : Voltampérométrie Ca//Ref à 1M [122]

De plus cet électrolyte présente une grande stabilité électrochimique (3,8 V) comparable à celles des électrolytes liquides. En revanche, le cyclage avec des électrodes de calcium métal a montré une surtension probablement due à la SEI. Néanmoins, le *plating/stripping* a été possible et la SEI bien qu'irrégulière dans sa structure et instable a pu être en partie caractérisée et nécessite encore d'être mieux étudiée dans le cas des polymères gélifiés.

Plus récemment, Hosein *et al* ont développé un nouveau concept de polymères. L'étude s'est concentrée sur des polymères à base de vinylimidazole [123]. Ce produit possède une constante diélectrique plus élevée que les éthers (12 contre 5 respectivement) et promet une meilleure dissociation ionique. De plus, le nombre de donneur est de 36 pour le vinylimidazole contre 19 pour les éthers.

Ce polymère est réticulé en formulation avec le $\text{Ca}(\text{TFSI})_2$ et d'un amorceur radicalaire (figure 1.35). Avec cette méthode, tous les monomères n'ont pas

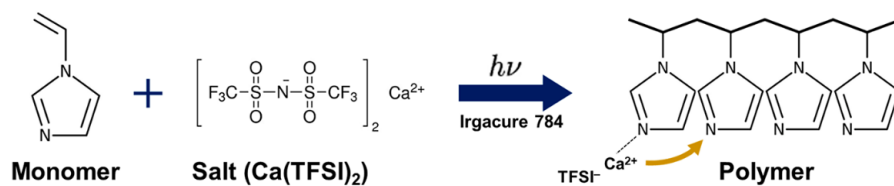


Figure 1.35 – Schéma de la photopolymérisation du vinylimidazole en présence de Ca(TFSI)₂ [123]

réagi, les masses molaires moyennes obtenues (\bar{M}_n) sont de 10 kg.mol⁻¹ pour la formulation à 0,5 mol.l⁻¹ de Ca(TFSI)₂ et 26 kg.mol⁻¹ pour la formulation à 1 mol.l⁻¹ de Ca(TFSI)₂. Il y a donc une phase solide et une phase liquide (gélifiée) dans ces membranes. La solvataion du cation est ainsi optimisée. Par ailleurs, l'aspect et la tenue mécanique ne sont pas discutées dans ces travaux, mais les masses molaires sont relativement faibles et la présence d'une phase liquide ne garantit pas une bonne résistance mécanique.

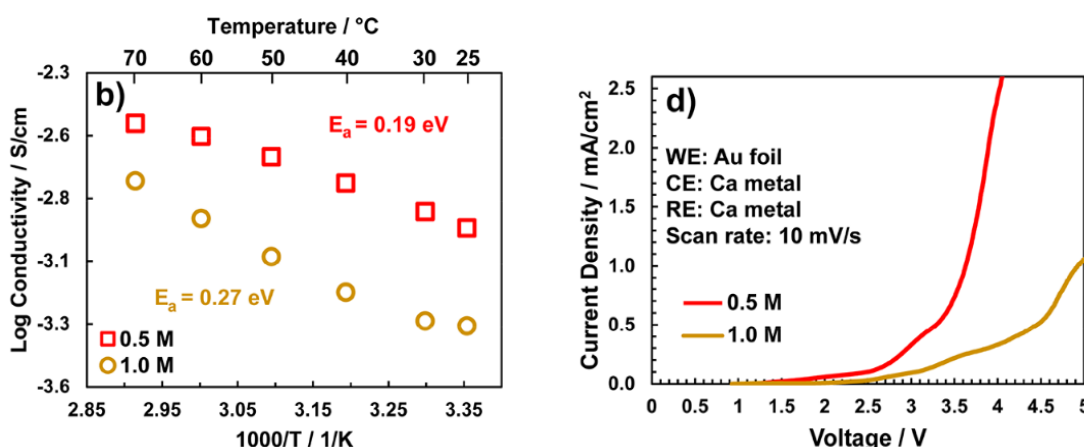


Figure 1.36 – A gauche : conductivités ioniques, à droite : Voltampérométrie Ca//Ref en fonction de la concentration en Ca(TFSI)₂ [123].

Les conductivités à 25°C sont particulièrement élevées avec $5,4 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour $[\text{Ca}^{2+}] = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ et $1,26 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour $[\text{Ca}^{2+}] = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (figure 1.36). Ces valeurs de conductivités élevées sont attribuées à la faible coordination de Ca²⁺, par les atomes d'azote de l'imidazole en partie liée au fait qu'il existe une grande mésomérie dans le cycle. Ceci contribue en parallèle à une moindre viscosité des électrolytes à base d'imidazole vs POE. Cependant, ces électrolytes présentent une plus faible stabilité que celle observée pour le POE, leur oxydation étant observée vers 3 V vs. Ca²⁺/Ca [123].

5 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons vu l'évolution des technologies de batteries jusqu'à l'ascension des batteries Li-ion qui ont inondés le marché il y a 30 ans. Les batteries au lithium sont encore largement étudiées pour toujours plus de performances : durabilité, puissance, sécurité.

En termes de sécurité, l'électrolyte joue un rôle majeur et la R&D s'est principalement tournée vers les électrolytes solides tel que les polymères principalement à base de POE. Leurs propriétés ont largement été étudiées et ont permis d'atteindre certains critères :

- Une conductivité ionique suffisante à basse température ($T^{\circ}\text{amb}$) avec une SEI stable et non-bloquante.
- Des propriétés mécaniques suffisantes permettant de ralentir la croissance dendritique du lithium. D'un point de vue industrielle, la fabrication de film mince de membranes est aussi facilitée (extrusion etc.).
- Une bonne stabilité électrochimique et thermique du polymère pour permettre le cyclage du lithium dans une large gamme de potentiel (0 à 5 V vs Li^+/Li) et de température.
- Enfin un nombre de transport (t_+) du lithium proche de 1 pour limiter le gradient de concentration et la formation de dendrites.

Les propriétés de conduction des électrolytes à base de POE sont légèrement plus faibles que celles des électrolytes liquides. Les chaînes polymères ont une mobilité plus faible que les liquides, mais il est possible d'augmenter la conductivité ionique sans trop altérer les propriétés mécaniques ni diminuer la sécurité, par l'ajout de solvants et de charges.

Les polymères comme le POE peuvent aussi être modifiés pour être réticulés et/ou porteurs d'anions ce qui permet un large choix de polymère à façon.

Par ailleurs la recherche sur les technologies *post-lithium* émerge et ouvre la porte d'alternative plus durable. Parmi ces technologies, le calcium commence à être étudié, étant très abondant et avec un potentiel redox proche du lithium, une capacité théorique élevée et un faible coût. Comme pour le lithium, les électrodes permettant de cycliser le calcium sont étudiées (calcium métal, insertion etc.) ainsi que la stabilité des SEI. Le deuxième challenge concerne la recherche d'électrolytes stables et permettant d'assurer une bonne conduction du calcium.

Cette thèse est donc divisée en deux parties, la première porte sur la synthèse et la mise en forme de membranes électrolytes à conduction unipolaire et la deuxième partie concerne la caractérisation de ces électrolytes.

Présentation générale

Comme expliqué dans la partie état de l'art, il est possible de synthétiser des polymères à conduction unipolaire, l'anion est fixé sur la chaîne polymère ce qui implique que seul le cation peut migrer dans l'électrolyte. Ces polymères, connus sous le nom d'ionomères, ont jusque-là majoritairement été étudiés pour la conduction des ions lithium. Toutefois, la forte demande en lithium et son coût rend ce métal moins attractif malgré ses très bonnes propriétés électrochimiques. Dans ce contexte, d'autres ionomères post-lithium doivent être explorés.

Dans cette thèse, des ionomères sous forme lithiée et calcique ont été synthétisés afin de comparer leurs propriétés. La stabilité thermique, les températures caractéristiques, les viscosité, les conductivités ainsi que la caractérisation par spectroscopie Raman de deux ionomères et membranes ont été réalisées. De plus, pour les membranes sous forme lithiée, une étude sur le nombre de transport cationique est réalisée.

Le principal objectif de ma thèse a été d'apporter plus d'informations sur les mécanismes de conduction du calcium et de proposer des membranes à forte conductivité cationique. Les tests en batteries au calcium sont réalisés par les partenaires du projet européen et ne sont pas présentés dans ce manuscrit.

L'anion étant immobilisé, notre stratégie est d'éviter la formation d'un gradient de concentration d'ions, lors du cyclage, comme dans le cas des mélanges polymères et sels. Ceci devrait permettre de diminuer le risque de formation de dendrite et d'augmenter la stabilité et les performances électrochimiques de l'électrolyte. De plus, comme la conductivité sera majoritairement assurée par le cation, cette approche permettra de mieux comprendre les mécanismes de conduction et les interactions entre le calcium avec les chaînes polymères et l'anion.

Chapitre 2

Synthèses des ionomères

$I_{mpn}SO_3$ -db réticulables et préparation des membranes

L'ionomère étudié dans ce chapitre est un copolymère linéaire anionique réticulable. Ce polymère est composé d'un PEG (en noir) associé à un porteur d'une fonction ionique (en bleu) et un porteur d'une double liaison réticulable (en vert) selon la figure 2.1.

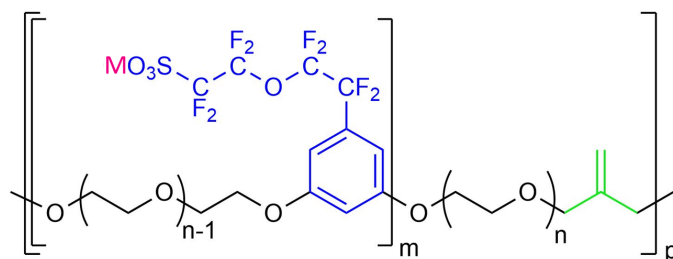


Figure 2.1 – Ionomère insaturé $I_{mpn}SO_3$ -MP

Ce ionomère $I_{mpn}SO_3$ -MP et sa synthèse ont été brevetés par le LEPMI il y a 7 ans [127] puis développés dans un travail de thèse pour l'application batterie Li-polymère [128]. Cette dernière étude avait notamment porté sur le ionomère obtenu à partir de PEG à 1000, 600 et 400 g.mol⁻¹ et sur l'étude de l'impact de la nature de l'anion. Les sels sulfonimides de type LiTFSI sont connus pour être plus dissociés et permettent, en mélange avec le PEO, d'obtenir des électrolytes plus conducteurs que ceux avec de LiTf. Cependant, les travaux précédents menés au laboratoire ont démontré qu'en changeant l'unité perfluorosulfonate, par une fonction perfluorosulfonimide, ne permet pas une augmentation significative de la

conductivité et donc ne justifie pas la synthèse bien plus complexe de ce type de composé [128]. Le choix de la synthèse, finalement, s'est porté sur le monomère porteur des fonctions perfluorosulfonate.

Ce chapitre présente dans un premier temps la voie de synthèse principale de cet ionomère, l'exploration de voies de synthèses alternative et d'optimisation possible, puis, dans un second temps, leur préparation sous forme de films minces.

1 Présentation de la synthèse I₅₀₀₀p₁₀₀₀SO₃-MP

En termes de nomenclature, l'ionomère est appelé I_mp_nSO₃-MP, avec m qui représente la taille moyenne en g.mol⁻¹ de l'ionomère obtenu à l'étape 1, n la taille du PEG (en g.mol⁻¹) et MP pour le méthylpropène de la fonction allyle.

La synthèse de l'ionomère, brevetée 7 ans plus tôt au LEPMI selon un protocole en *one-pot*, comprends deux étapes (figure 2.2).

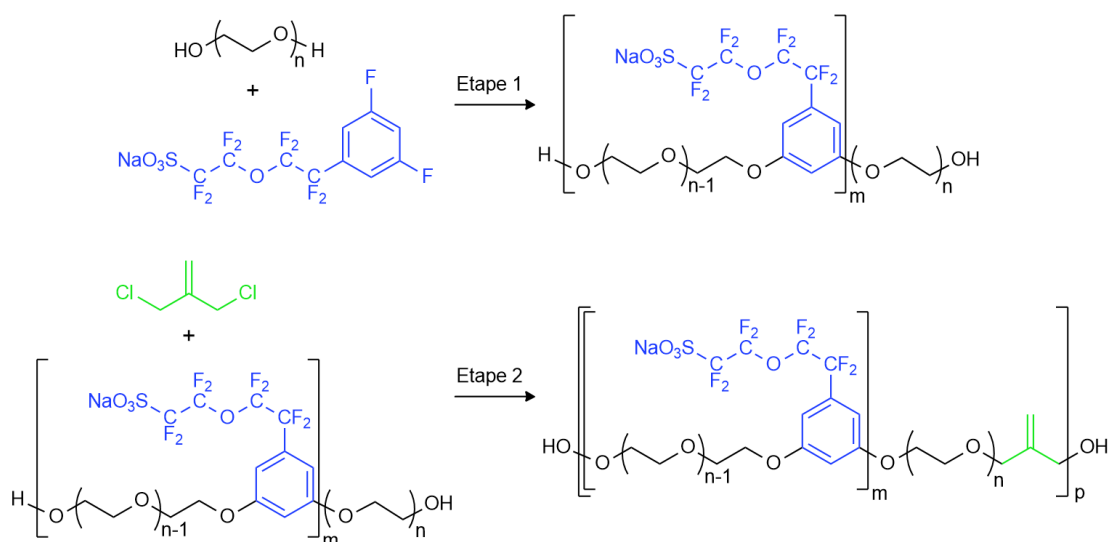


Figure 2.2 – Schéma de synthèse simplifié de l'ionomère I_mp_n-SO₃-MP

La synthèse est réalisée à partir d'un PEG à 1000 g.mol⁻¹ (PEG1000). Les travaux de thèse de H.P.K. Ngo [128] ont montré que de meilleures conductivités étaient obtenues avec le PEG1000 par rapport au PEG600 et PEG400. De plus la taille du ionomère à l'étape 1 est fixée à 5000 g.mol⁻¹. Les proportions de réactifs sont calculées grâce à l'équation de Carothers (figure 2.3). La première étape permet d'obtenir le bloc ionomère avec une taille de chaîne définie (Mw_{bloc}),

dont la masse Mw_0 est la moyenne des masses molaires des deux monomères sans les fonctions réactives. Le groupement terminal (Mw_{fin}) est le PEG permettant de réaliser la deuxième polycondensation mettant en jeu la substitution des chlorure du 3-chloro-2-chlorométhyl-1-propène (CCMP) par les alcoolates des PEG. Le ratio r donne ainsi la proportion de p-SO₃ à ajouter par rapport au PEG et le ratio $1-r$ correspond à la proportion de CCMP à ajouter.



Figure 2.3 – Présentation de l'équation de Carothers, avec r le ratio en p-SO₃

La première étape est une substitution nucléophile aromatique (figure 2.4). Cette étape est efficace grâce à la présence du groupement attracteur (i.e CF₂), comme démontrée par Krishnan *et al* [129], en mettant en jeu la substitution de deux atomes de fluor sur un aromatique présentant une fonction nitrile. Dans notre cas, cette étape est une polycondensation en utilisant un PEG di-déprotoné et un monomère ionique, le 5-(3',5'-difluorophenyl)-3-oxoperfluoropentanesulfonate de sodium, (p-SO₃).

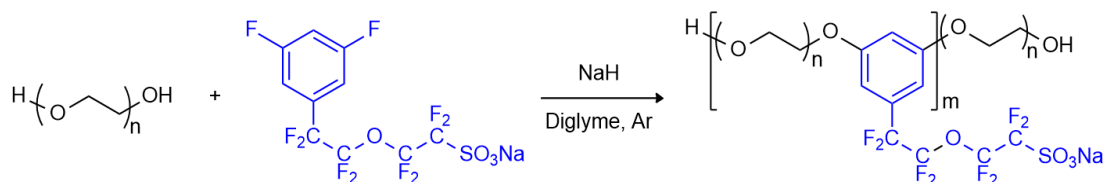


Figure 2.4 – Première étape de la synthèse de l'ionomère Ip-SO₃

Le protocole développé propose une déprotonation des alcools du PEG1000 à partir d'un excès (3 équivalents) d'hydruide de sodium (NaH) en condition strictement anhydre qui nécessite préalablement de bien sécher les réactifs et la verrerie avant de réaliser un azéotrope (eau/toluène), sous flux d'argon. Le PEG est solubilisé dans le diglyme dans un ballon muni d'un montage Dean-Stark, quelques millilitres de toluène sont ajoutés au mélange et le tout est porté à reflux pour éliminer l'eau grâce à l'azéotrope eau/toluène. Après 3h et l'élimination du toluène, le mélange est refroidi à 60°C et le NaH est ajouté doucement pour effectuer la déprotonation des hydroxyles terminaux du PEG.

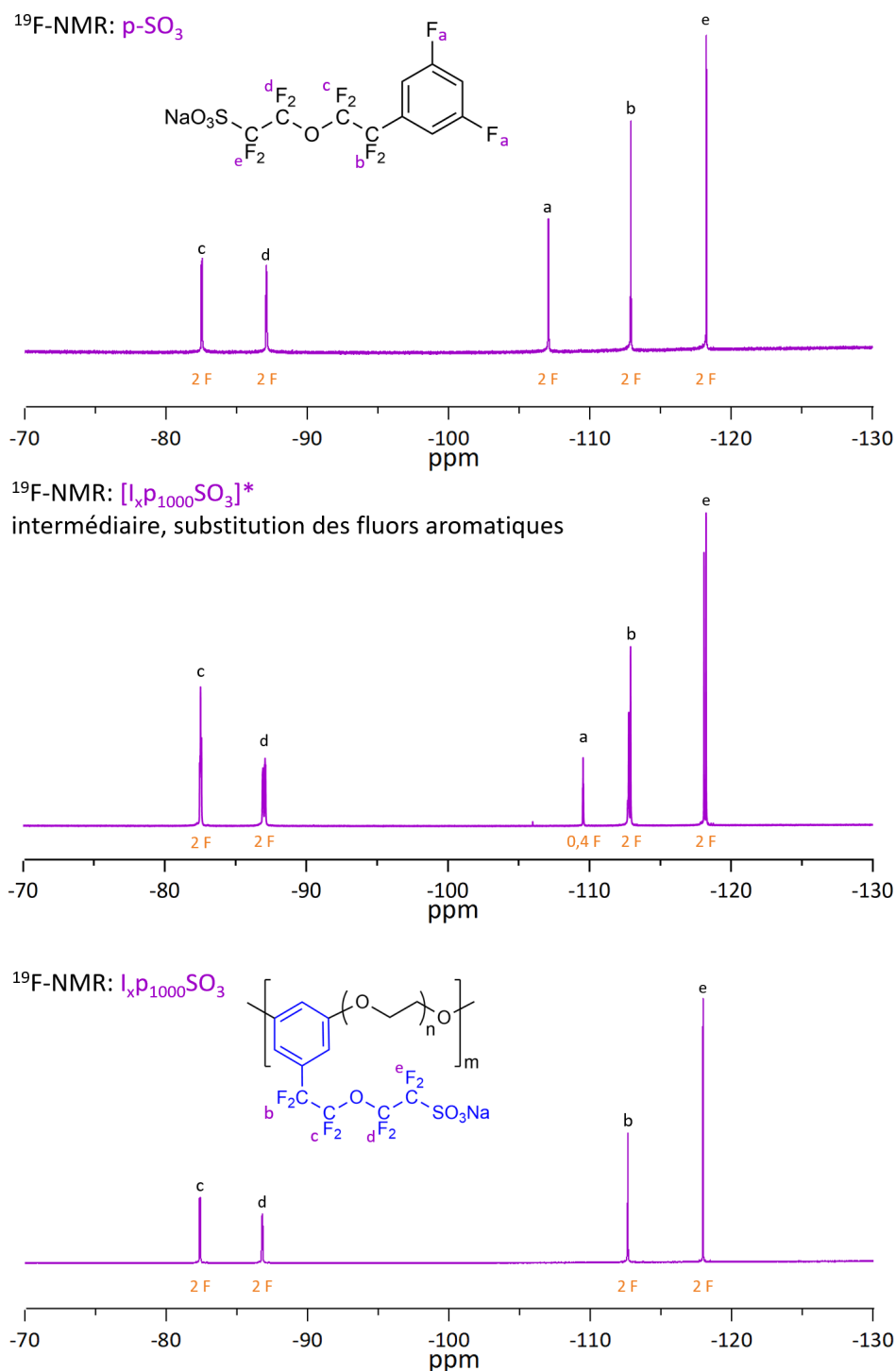


Figure 2.5 – Exemple de $^{19}\text{F-RMN}$ du p-SO_3 avant, pendant et après réaction avec l'alcoolate du PEG (DMSO- d_6)

Ensuite la solution est portée à 110°C et le p-SO_3 est ajouté. Pour cette première étape, les alcoolates du PEG ainsi formés peuvent substituer les atomes de fluor aromatique (F_{Ar}) du p-SO_3 , il s'agit d'une substitution nucléophile aro-

matique. La substitution du premier fluor est facilitée par la présence du deuxième atome de fluor, attracteur d'électrons, sur le noyau aromatique. Ainsi, cette première substitution est quantitative en moins de 3 heures. En revanche, en accord avec le fait que la fonction phényle éther en position méta présente un effet inductif attracteur d'électrons plus faible que celui du fluor, la seconde étape de substitution du deuxième fluor s'effectue sur des temps significativement plus longs, supérieur à 12h. La totale substitution des fluors par les alcoolates du PEG est suivie par ¹⁹F-RMN. Le déplacement chimique des deux atomes de fluor aromatique en ¹⁹F-RMN est à -108 ppm. Lorsque la synthèse est en cours, le pic est légèrement déplacé, à -109 ppm, nous ne pouvons donc pas distinguer la substitution successive des atomes de fluor mais seulement quantifier l'avancement au regard de la disparition de ces signatures. Il est probable que l'activation du cycle aromatique reste suffisante pour que la substitution des deux atomes de fluor s'opère dans les même temps. La synthèse est quantitative lorsque le pic à -109 ppm correspondant aux deux F_{Ar} a totalement disparu (figure 2.5). Cette synthèse permet d'obtenir un ionomère linéaire I_mP_nSO₃, dont la masse M_w_{bloc} (égale à m) est préalablement définie pour l'équation de Carothers.

La deuxième étape consiste en la substitution nucléophile des deux atomes de chlore du 3-chloro-2-chlorométhyl-1-propène (CCMP) sur le PEG de l'ionomère précédemment formé (figure 2.6). La difonctionnalité des deux entités mises en jeu conduit à une polycondensation.

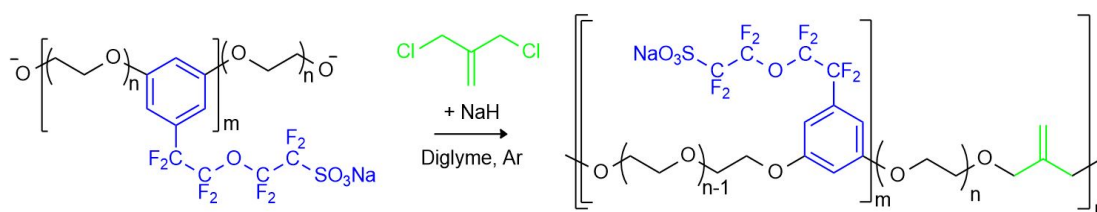


Figure 2.6 – Deuxième étape de la synthèse de l'ionomère I_mP_n-SO₃-MP

Le mélange précédent (sans purification préalable) est refroidi à 50°C et l'introduction du CCMP est réalisée avec l'ajout en léger excès de NaH (1 équivalent molaire) à la chaîne de l'ionomère selon la réaction figure 2.6.

Cette deuxième étape nécessite 24h pour une réaction totale. Elle est suivie par ¹H-RMN, lorsque le CCMP réagit, les pics caractéristiques des fonctions -CH₂ et =CH₂ sont déplacés à champs plus fort de 0,4 ppm et 0,32 ppm respectivement indiquant ainsi la fin de la réaction (figure 2.7).

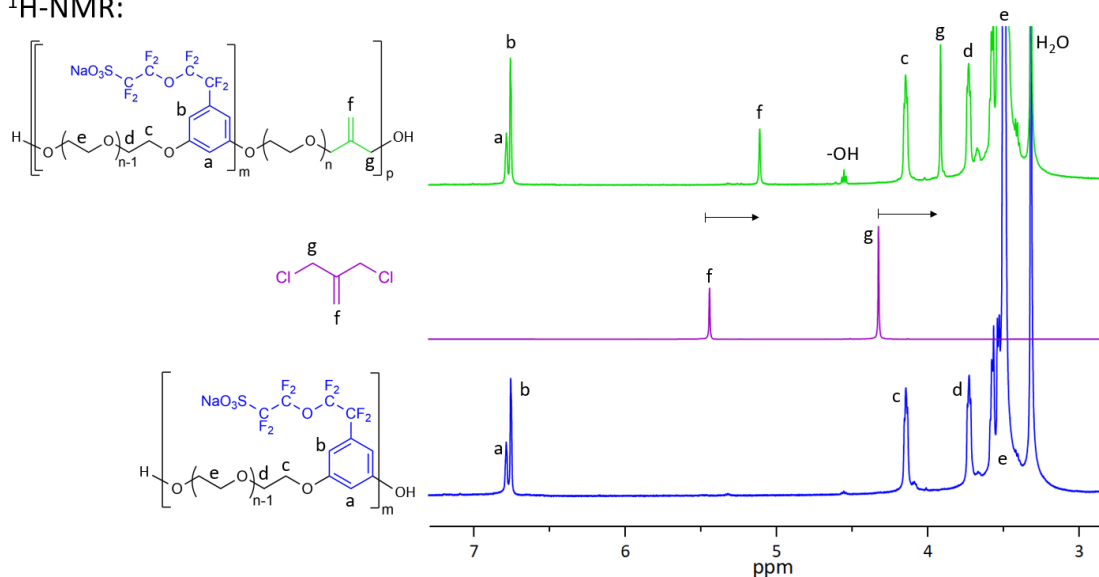
¹H-NMR:


Figure 2.7 – Exemple de ¹H-RMN du suivi de synthèse avant et après réaction du CCMP (DMSO-d6)

Une fois la synthèse terminée, le ionomère $I_{m,p,n}SO_3-MP$ est précipité et lavé au pentane puis purifié par ultrafiltration pour ensuite être échangé sous les formes Li^+ ou Ca^{2+} . L'ionomère, synthétisé sous la forme sodée, est purifié et échangé par Li^+ ou Ca^{2+} grâce à l'utilisation d'une résine échangeuse d'ion Amberlite[®] IR120-H préalablement chargée en lithium ou en calcium. Les ionomères échangés et séchés sous vide peuvent ensuite être coulés en membrane et réticulés.

Cependant l'application de ces protocoles, au cours de ce travail, a donné lieu à des problèmes de reproductibilités, notamment lors de la deuxième étape : l'incorporation de la double liaison post-réticulable dans le squelette ionomère. De façon générale, nous avons observé par ¹H-RMN soit une incorporation de l'unité CCMP en proportion plus faible que la valeur attendue (au regard du calcul), tandis que fréquemment, des signatures différentes de celles des produits initial et final apparaissent (figure 2.8).

Ces résultats prouvent d'une part que la substitution des atomes de chlore du CCMP par les alcoolates de l'ionomère n'est pas totale et d'autre part que la chaîne du copolymère peut finir soit avec des fonctions hydroxyle (PEG) soit avec l'unité CCMP. La présence de plusieurs signatures différentes appartenant à la fonction vinylique (entre 4 et 5,5 ppm) montre que le CCMP se situe en position terminale et que, probablement, le second atome de chlore a été hydrolysé.

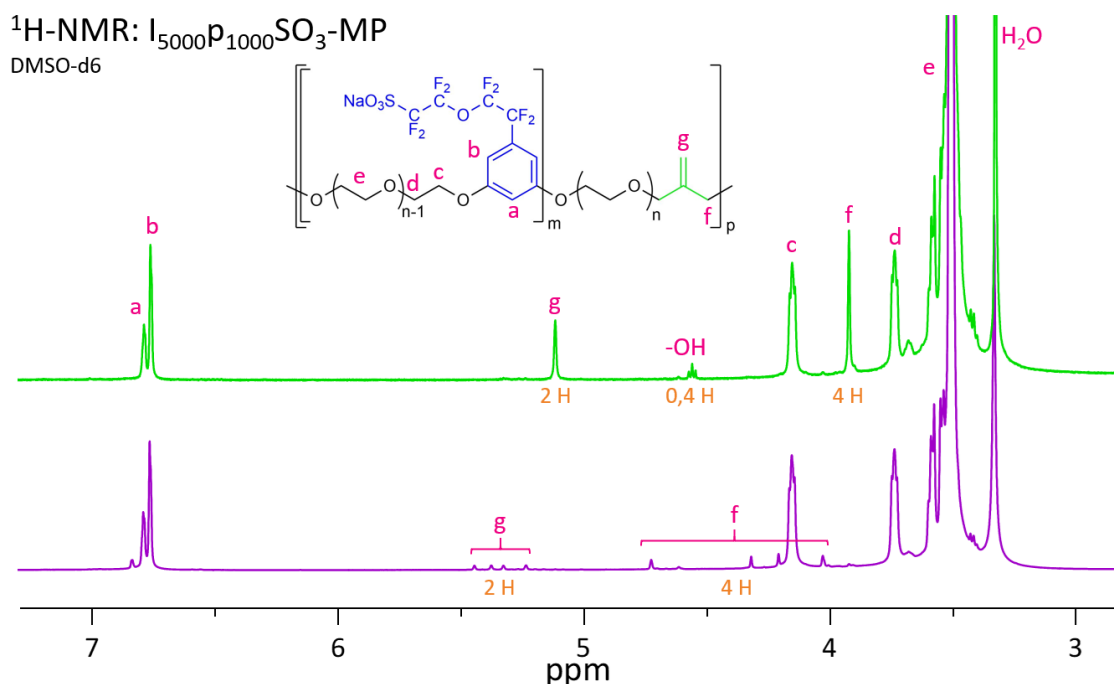


Figure 2.8 – Exemple de $^1\text{H-RMN}$ de $I_p\text{-SO}_3\text{-MP}$ synthétisés, en vert : réaction totale, en violet : réaction partielle avec différente substitution

Nous supposons que ce problème de reproductibilité est dû au CCMP ainsi qu'à l'utilisation de NaH pour obtenir les alcoolates. Le CCMP doit être introduit dans la réaction en faible quantité (car la masse de bloc ionomère a été définie à $5000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et de plus il est assez volatile et facilement hydrolysable. Nous considérons aussi que le NaH est un produit à la fois très réactif et sensible à toutes traces d'humidité et peut affecter considérablement le déroulement de nos réactions.

Afin de pallier ces problèmes dans un premier temps, nous avons tenté de synthétiser des ionomères fonctionnalisés en positions terminales par des fonctions présentant des doubles liaisons post-réculables ($I_mP_n\text{SO}_3\text{-db}$) tels que le méthylstyrène (MS), le méthacrylate (MA) ou le vinyle éther (VE). Les réactifs utilisés sont peu volatiles et peuvent en plus être utilisés en excès (figure 2.9). Dans un deuxième temps nous avons mis en place un autre protocole de synthèse de $I_mP_n\text{SO}_3\text{-MP}$ sans utilisation de NaH.

Afin d'obtenir des membranes filmogènes avec une bonne tenue mécanique, il est nécessaire de mélanger ces nouveaux ionomères avec du POE d'une masse molaire élevée d'au moins de $300 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Il est connu que pour les électrolytes

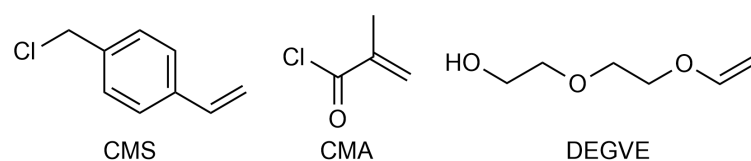


Figure 2.9 – Chlorométhyl-p-styrène (CMS), chlorure de méthacryloyle (CMA) et di(éthylène glycol) vinyl éther (DEGVE)

polymères à base de POE, des valeurs maximales de conductivité sont obtenues quand le rapport EO:Li est compris entre 20:1 et 30:1. Les ionomères à base de PEG1000 ont un ratio EO:Li de 23:1. Donc nous avons utilisé pour cette synthèse du PEG600 (EO:Li 14:1) en mélange avec le POE pour obtenir un EO:Li comparables au PEG1000 (EO:Li 23:1). Le rapport massique de ce mélange ionomère/PEO est de 72/28.

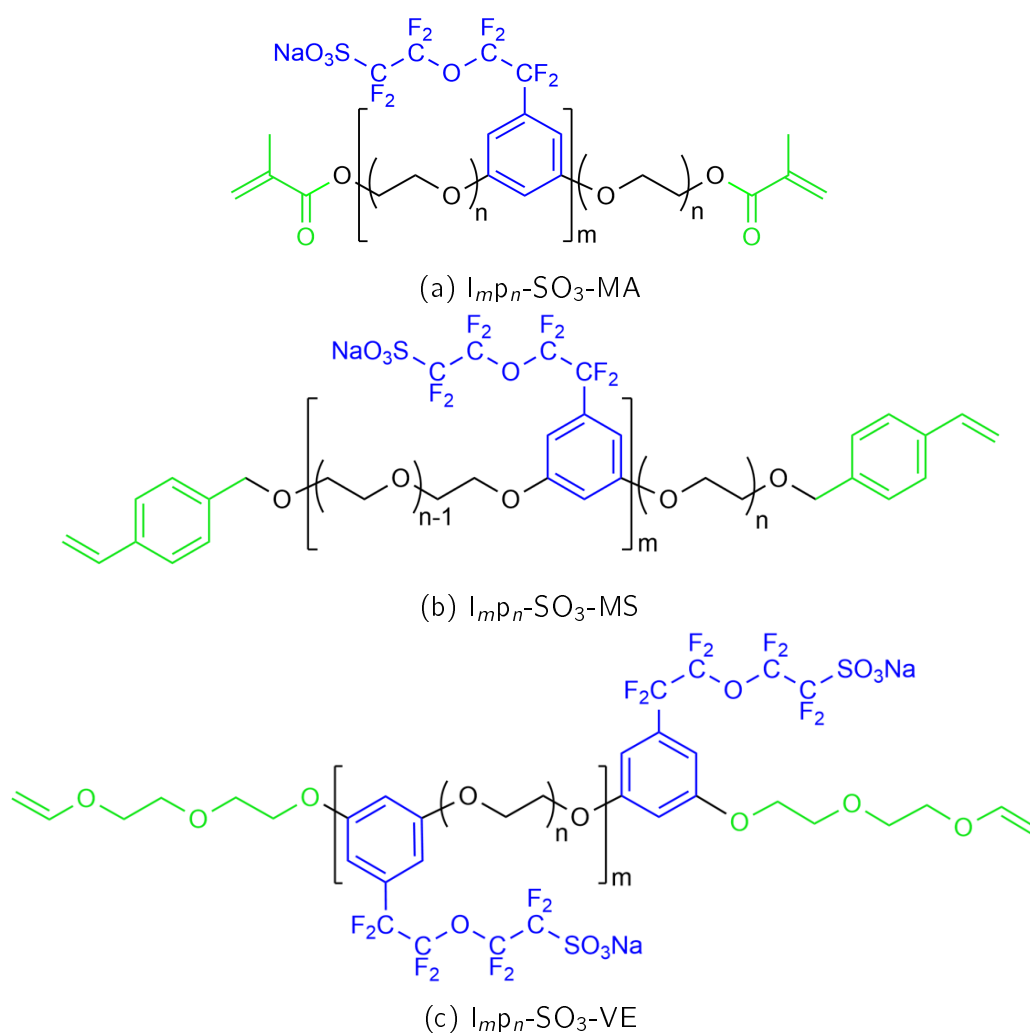


Figure 2.10 – Structures des différents ionomères synthétisés

2 Synthèse d'ionomères I₅₀₀₀P₆₀₀SO₃-db

2.1 Choix des ionomères I_mP_nSO₃-db

La figure 2.10 montre la variété des ionomères I_mP_nSO₃-db désirés en changeant la nature du composé insaturé terminal : (a) avec le chlorométhyl-p-styrène (MS), (b) avec le chlorure de méthacryloyle (MA) et (c) avec le di(éthylène glycol) vinyl éther (VE). La formation des deux premiers ionomères, I_mP_n-SO₃-MA et I_mP_n-SO₃-MS, suit le même protocole que le précédent ionomère. Le calcul des masses de réactifs repose sur l'application de la même équation 1.1, la masse du bloc ionomère est fixé à 5000 g.mol⁻¹ pour tous (I₅₀₀₀). Le p-SO₃ a un ratio de *r* mais le composé insaturé est ajouté en excès 2,5x(1-r) car il est monofonctionnel et réagit de chaque côté de l'ionomère.

Dans le cas de l'ionomère I_mP_n-SO₃-VE, la composition est légèrement différente et le schéma réactionnel est développé en figure 2.11.

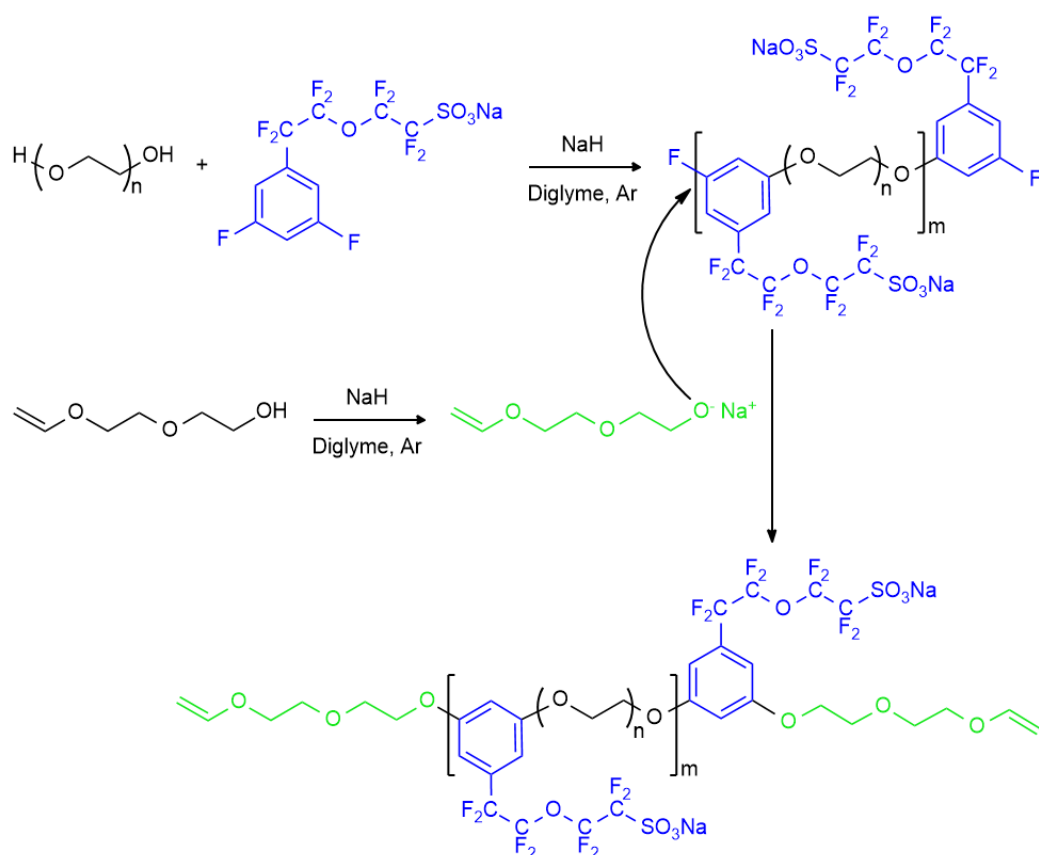


Figure 2.11 – Schéma des étapes de réaction avec le DEGVE

Pour que la réaction soit possible entre le di(éthylène glycol) vinyl éther (DEGVE) et le block ionomère de la première étape $I_{mP_n}\text{-SO}_3$, ce dernier doit posséder un atome de fluor terminaux qui pourront ensuite être substitués par les alcoolates du DEGVE préalablement déprotonnés. Donc dans l'équation de Carothers, Mw_{fin} est la masse molaire du $p\text{-SO}_3$, ainsi r donne la proportion de PEG600 et le DEGVE est ajouté en excès selon $2,5 \times (1-r)$.

Lors des premières étapes de chaque synthèse, nous avons observé l'apparition de deux phases, l'une foncée avec une forte viscosité et une autre plus claire avec une viscosité similaire au solvant. Il semble donc que l'alcoolate formé est peu soluble dans le diglyme. L'ajout du $p\text{-SO}_3$ se fait donc dans un milieu hétérogène et la réaction de substitution des atomes de fluor est bien plus difficile que pour le PEG1000.

Ceci est confirmé par le fait que le temps de réaction jusqu'à disparition en ^{19}F -RMN du pic des F_{Ar} peut dépasser les 72h. Une même conclusion peut être dressée pour la deuxième étape avec les différents composés insaturés, le temps de réaction étant au moins doublé.

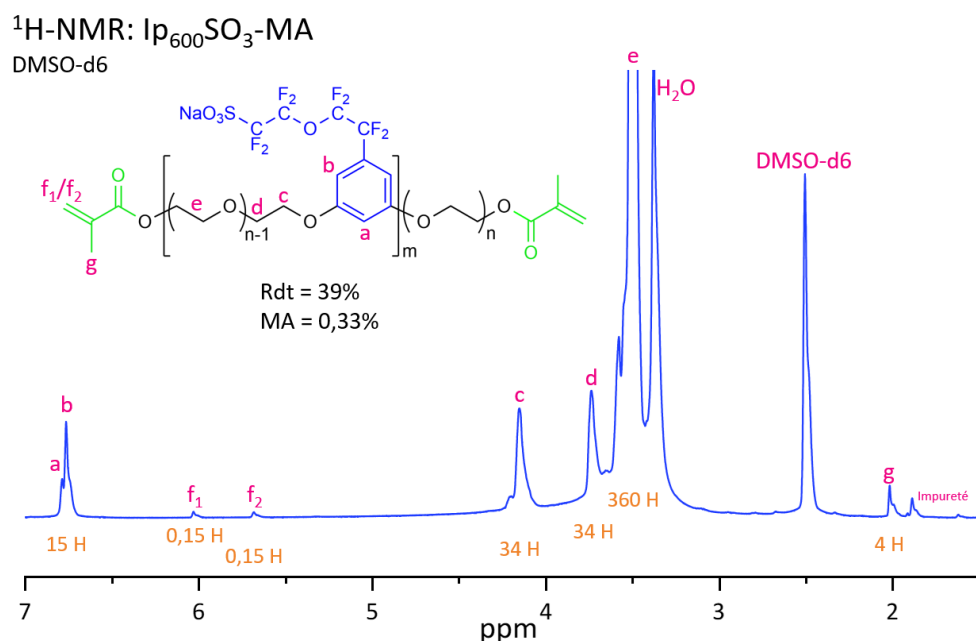


Figure 2.12 – Exemple de ^1H -RMN des ionomères synthétisés $I_{p600}\text{-SO}_3\text{-MA}$ (DMSO-d6)

Les spectres ^1H -RMN des produits possédant les fonctions terminales méthacrylate (MA) et le méthyl-styrène (MS) sont présentés dans les figures 2.12

et 2.13. Le rapport des intégrales montrent un défaut de composé insaturé, malgré l'excès de chlorométhyl-*p*-styrène et de chlorure de méthacryloyle. En effet, selon les valeurs d'intégrale, seulement de 0,33% de fonctions méthacryloyle ont été intégrées à l'ionomère I₅₀₀₀P₆₀₀SO₃-MA et 13% des fonctions méthylstyrènes à l'ionomère I₅₀₀₀P₆₀₀SO₃-MS. De plus, nous observons la signature des fonctions hydroxyle (4,6 ppm) en bouts des chaînes confirmant que ces unités terminales n'ont pas été fonctionnalisées par des unités post-réliculables.

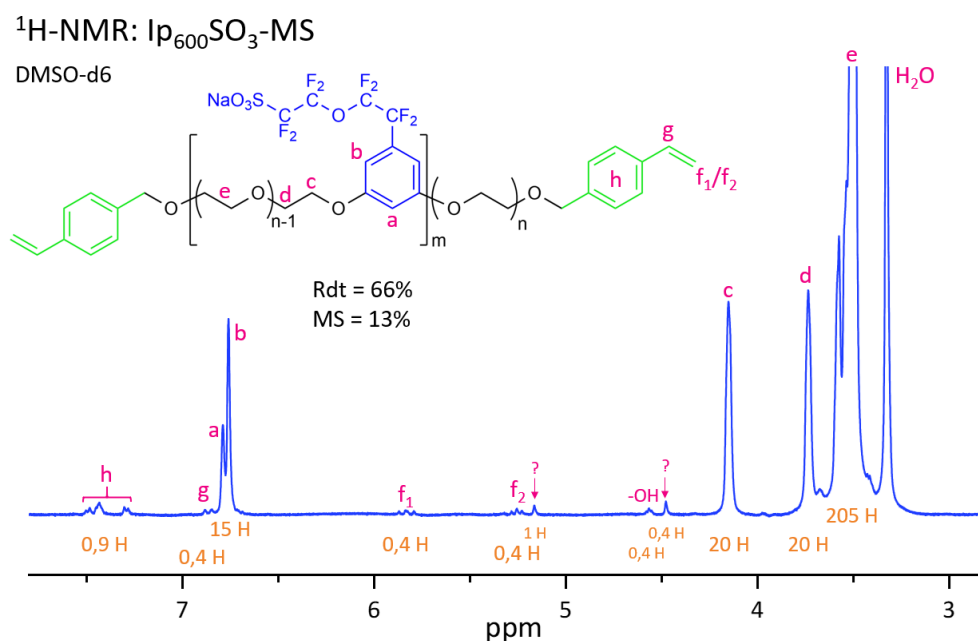


Figure 2.13 – Exemple de ¹H-RMN des ionomères synthétisés I_mP₆₀₀SO₃-MS (DMSO-d₆)

En ce qui concerne les composés avec les fonctions terminales méthacrylate et méthylstyrène, nous avons aussi été confronté à un problème de stabilité. Leur relativement haute réactivité a conduit à leur réticulation lors de l'étape de séchage et/ou lors du stockage.

Dans le cas des synthèses du I_mP₆₀₀SO₃-VE, bien que la réaction soit réalisée à une température relativement haute (i.e. 100°C), nous ne sommes pas parvenus à intégrer en forte proportion de groupement vinyle éther (37%) comme montré dans la figure 2.14.

Les rendements des synthèses en exemple sont variables, entre 30% et 90%, mais ces synthèses ont été reproduites plusieurs fois en respectant le ratio et le caractère anhydre de l'expérience ; les rendements sont restés fréquemment relativement faibles, généralement proche de à 30%.

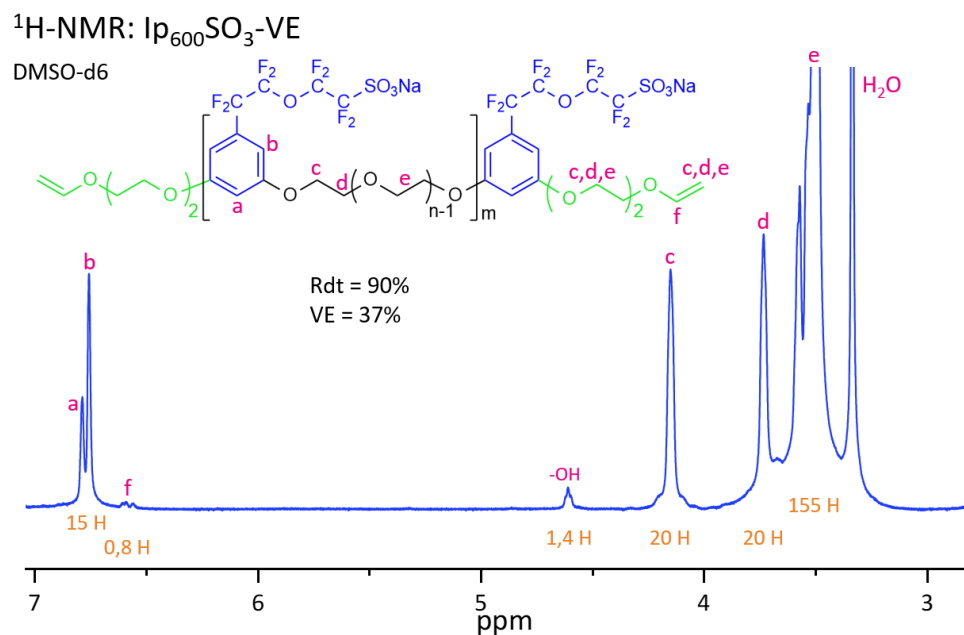


Figure 2.14 – Exemple de ¹H-RMN de l'ionomères synthétisé I_mP₆₀₀SO₃⁻VE (DMSO-d₆)

Malgré de nombreuses tentatives, nous ne sommes pas parvenus à synthétiser les molécules ciblées. Même la présence de réactif en large excès ne nous a pas permis d'optimiser ces manipulations. La source de faible reproductibilité est probablement due d'une part à la grande sensibilité des dérivés post-réticulables et d'autre part la faible solubilité de l'alcoolate dans nos conditions opératoires diminuant l'efficacité de la substitution nucléophile (fluor vs. alcoolate).

Suite à ces difficultés, nous avons décidé de proposer un autre solvant pour la synthèse et de remplacer le NaH par une autre base pour augmenter la solubilité de l'alcoolate. Les tests sont réalisés sur les synthèses de l'ionomère I₅₀₀₀P₁₀₀₀SO₃⁻MP initial avec la fonction allyle (MP) [128] sur la chaîne et avec le PEG1000 pour obtenir une meilleure conductivité sans ajout de POE.

2.2 Impact du solvant et de l'agent de déprotonation

2.2.1 Choix du solvant

Le diglyme ne solubilisant pas bien les alcoolates ni l'ionomère formé, les synthèses ont donc été testées avec des solvants plus polaires : le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) et le diméthylacétamide (DMAc).

Dans un premier temps, le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) a été ajouté

dans le milieu en co-solvant avec le diglyme (50/50) et a effectivement permis de solubiliser tous les produits lors de toutes les étapes. Malgré cela, nous n'avons pas constaté une meilleure incorporation de la double liaison. Le NMP, quant à lui, semble se dégrader dans ces conditions opératoires sans que nous n'ayons pu déterminer par quel mécanisme. Pour cette raison et sa plus grande toxicité, le NMP est écarté en faveur du diméthylacétamide (DMAc).

Les synthèses suivantes ont été réalisées uniquement avec le DMAc comme solvant. Avec le DMAc, le milieu réactionnel est homogène tout au long de la synthèse de l'ionomère.

En revanche, malgré une légère augmentation des rendements, ceux-ci restent faibles généralement inférieurs à 50%. Comme dit précédemment, le NaH étant très sensible et réactif, il peut contribuer aux problèmes de reproductibilités dans nos conditions d'expérimentation.

2.2.2 Choix de l'agent de déprotonation

Pour éviter ces problèmes, le NaH est remplacé par le carbonate de césium (Cs₂CO₃) pour la première étape. Le carbonate de césium est une base relativement forte qui permet de déprotoner à plus haute température des alcools. En parallèle, le césium en tant qu'acide de Lewis peut activer les liaisons Cs-F, favorisant ainsi la substitution des atomes de fluor par l'alcoolate. L'azéotrope eau/toluène est alors maintenu à reflux durant toute la synthèse afin de favoriser la réaction et d'éliminer l'eau formée par la décomposition du CsHCO₃ en H₂O et en CO₂, suite à la déprotonation des alcools.

En revanche, les fluorures sont très nucléophiles et pourraient, notamment à des températures si hautes, participer à des réactions de substitution notamment de la liaison phényle éther [127]. Pour éviter ce problème, le carbonate de calcium (CaCO₃) est ajouté et permet de faire précipiter de façon irréversible les atomes de fluor libérés sous forme de CaF₂. Les deux étapes de synthèse n'ont pas pu être réalisées avec le carbonate de césium en *one-pot*, donc à la fin de cette première étape (disparition des F_{Ar} en ¹⁹F-RMN à -109 ppm), le ionomère obtenu est lavé au pentane pour éliminer le solvant et les sels sont précipités dans de l'acétonitrile (ACN), le produit final est récupéré par centrifugation.

Pour la deuxième étape, l'ionomère, soigneusement séché, réagit avec le CCMP en présence de l'hydroxyde de sodium (NaOH). Le NaOH est ajouté pour

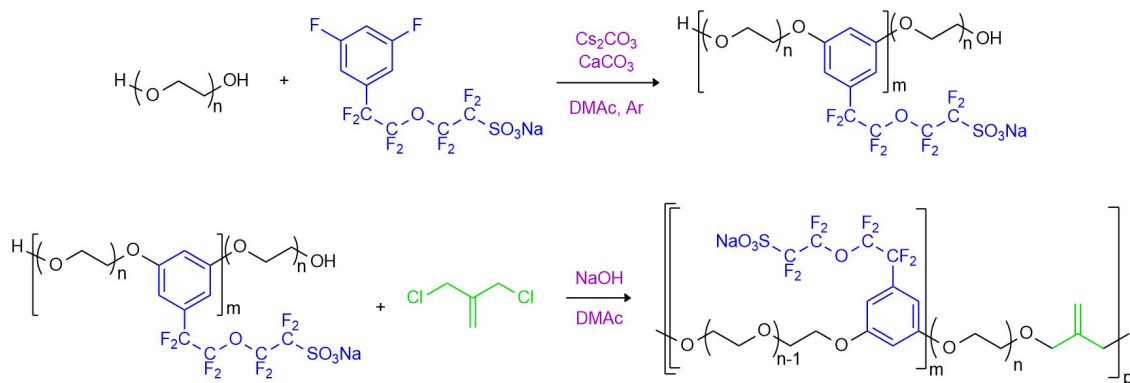


Figure 2.15 – Synthèse en deux étapes de l'ionomère $I_m p_n-SO_3-MP$

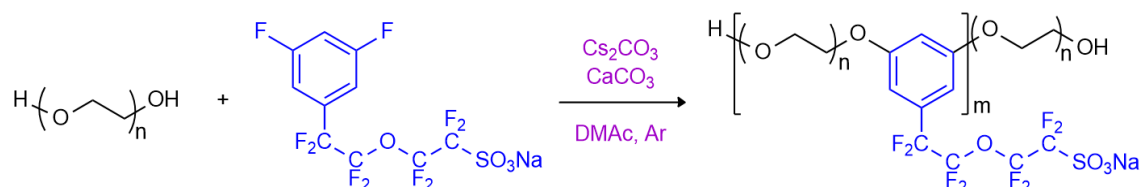
permettre la déprotonation des fonctions hydroxyles de l'ionomère, le CCMP est ensuite ajouté au milieu réactionnel. La réaction peut être réalisée sans solvant, nous avons ajouté ici quelques millilitres de DMAc, pour diminuer la viscosité du milieu réactionnel, faciliter l'agitation et optimiser la dispersion des réactifs. La figure 2.15 résume ces deux nouvelles étapes. A la fin de la synthèse les produits sont purifiés par ultrafiltration 3 kDa et séchés par lyophilisation.

Grâce à ces modifications, le ionomère basé sur le PEG1000 est obtenu en 24h avec une fonctionnalisation totale par le CCMP. Nous remarquons toutefois que le temps de synthèse est plus important que pour le protocole initial ce qui s'explique par la viscosité plus élevée du milieu réactionnel pauvre en solvant.

La refonte du protocole de synthèse du ionomère $I_{5000} p_{1000} SO_3-MP$ nous a permis d'ajouter une dernière amélioration au ionomère. En effet, les fonctions hydroxyle sont connues pour s'oxyder à des potentiels plus faibles que les éthers [130], or l'ionomère possède encore deux fonctions hydroxyle terminales. Pour éviter leur dégradation, nous avons décidé de les transformer en méthoxy ($-OCH_3$) plus stable, par l'ajout d'une troisième étape de synthèse.

2.3 Synthèse I₅₀₀₀P₁₀₀₀SO₃^{CH3}-MP : Nouveau protocole

1) Première étape :



Le PEG1000 (1eq molaire) anhydre est dissous dans le DMAc puis le Cs₂CO₃ (5eq molaire) et le CaCO₃ (2,8eq molaire) et le p-SO₃ (*r*= 0,7eq) sont ajoutés au milieu réactionnel et bien dispersés. Le milieu est maintenu sous atmosphère inerte et à reflux en présence de toluène pour éliminer l'eau formée durant la réaction, via la formation de l'azéotrope toluène/eau. Cette étape est terminée après disparition des signaux à -109 ppm caractéristiques des atomes de fluor portés par l'aromatique. Le produit obtenu est un gel brun. Les spectres RMN en fin d'étape sont présentés dans les figures 2.16 et 2.17.

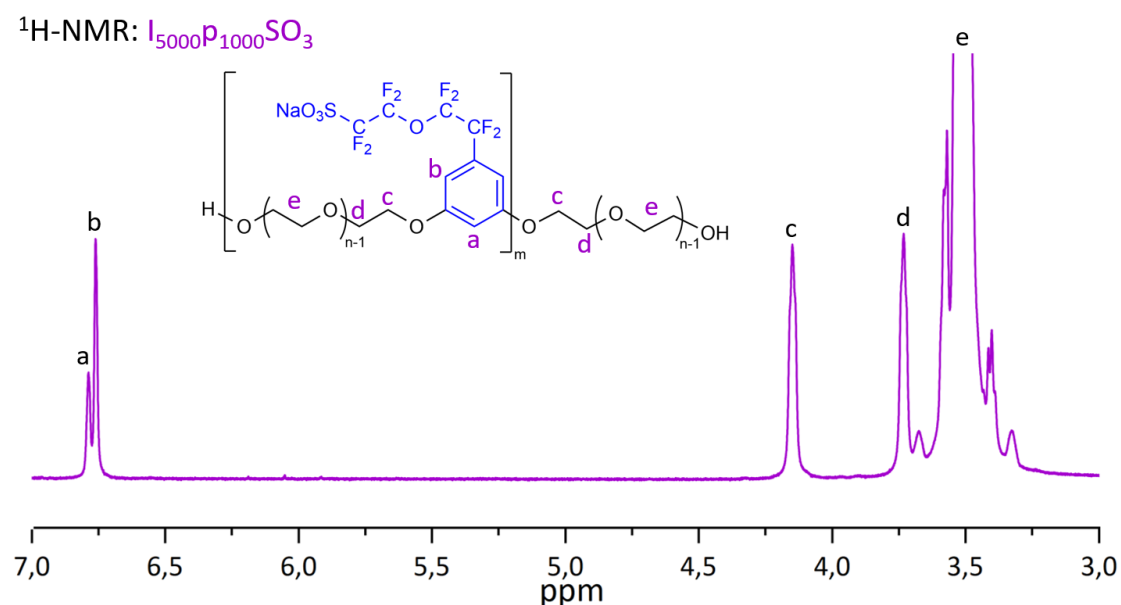


Figure 2.16 – Spectre ¹H-RMN du ionomère I₅₀₀₀P₁₀₀₀SO₃ après lavage

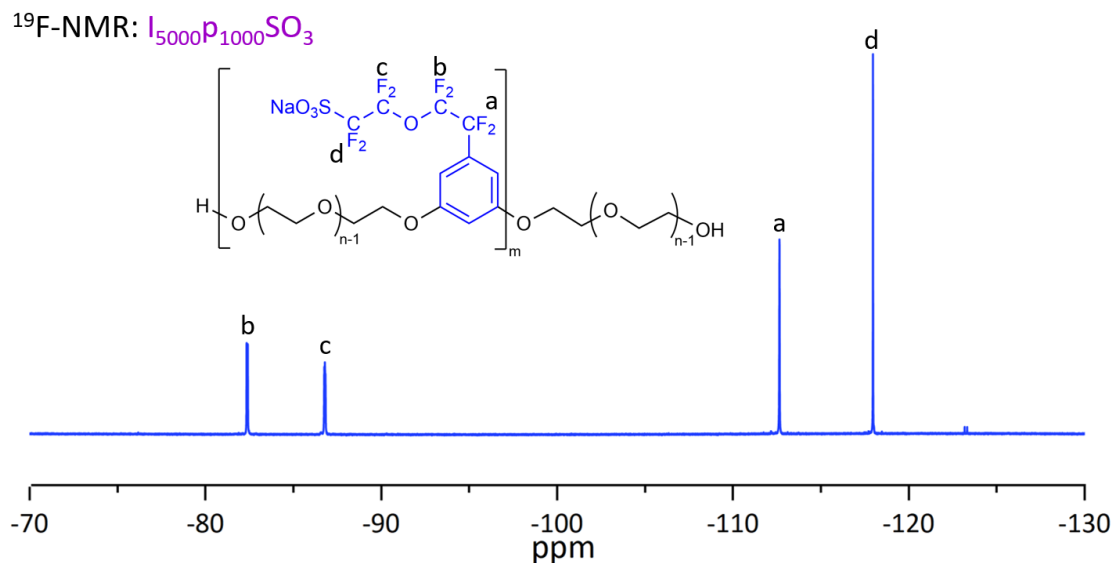
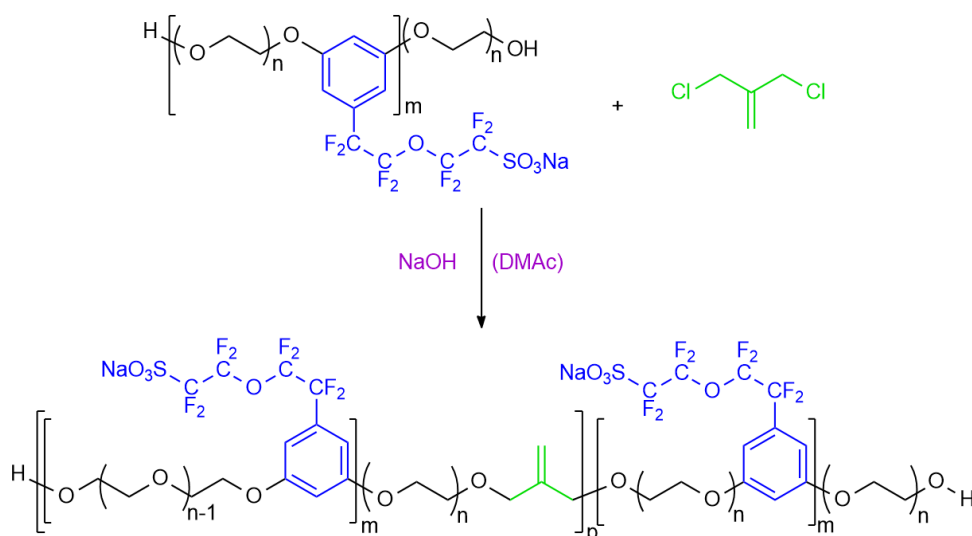
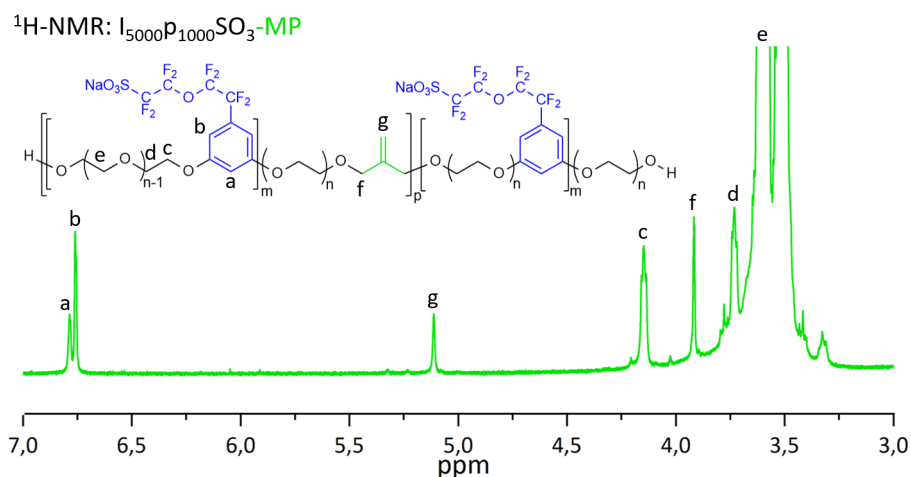


Figure 2.17 – Spectre ¹⁹F-RMN du ionomère I₅₀₀₀P₁₀₀₀SO₃ après lavage

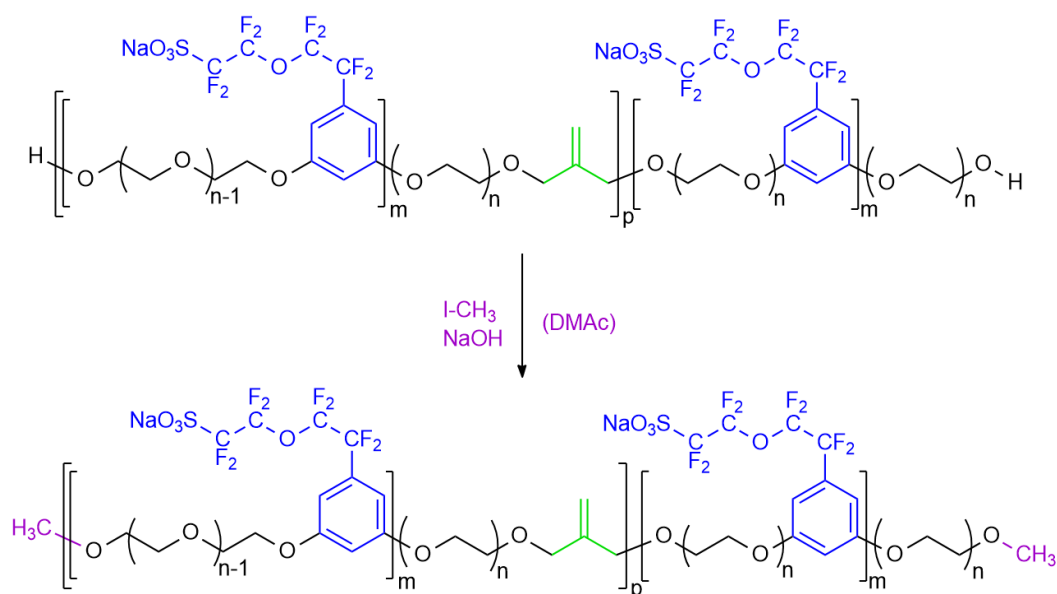
2) Deuxième étape :



Le produit de la première étape est mélangé au NaOH solide (0,7eq molaire $> (1-r) \times 2$) et le CCMP ($1-r = 0,3$ eq) est ajouté doucement au milieu réactionnel. La réaction est maintenue à 40°C, quelques millilitres de DMAC peuvent être ajoutés pour diminuer la viscosité. La réaction est maintenue jusqu'à la totale disparition des multiples pics en ¹H-RMN du CCMP en cours de réaction et la présence uniquement des pics à 5,12 ppm et 3,92 ppm signatures de la substitution des atomes de chlore du CCMP. Le spectre ¹H-RMN est présenté dans la figure 2.18.

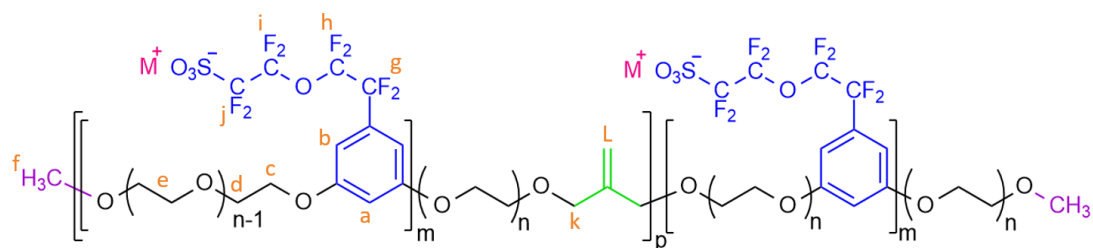
Figure 2.18 – Spectre ¹H-RMN du ionomère I₅₀₀₀P₁₀₀₀SO₃-MP

3) Troisième étape :

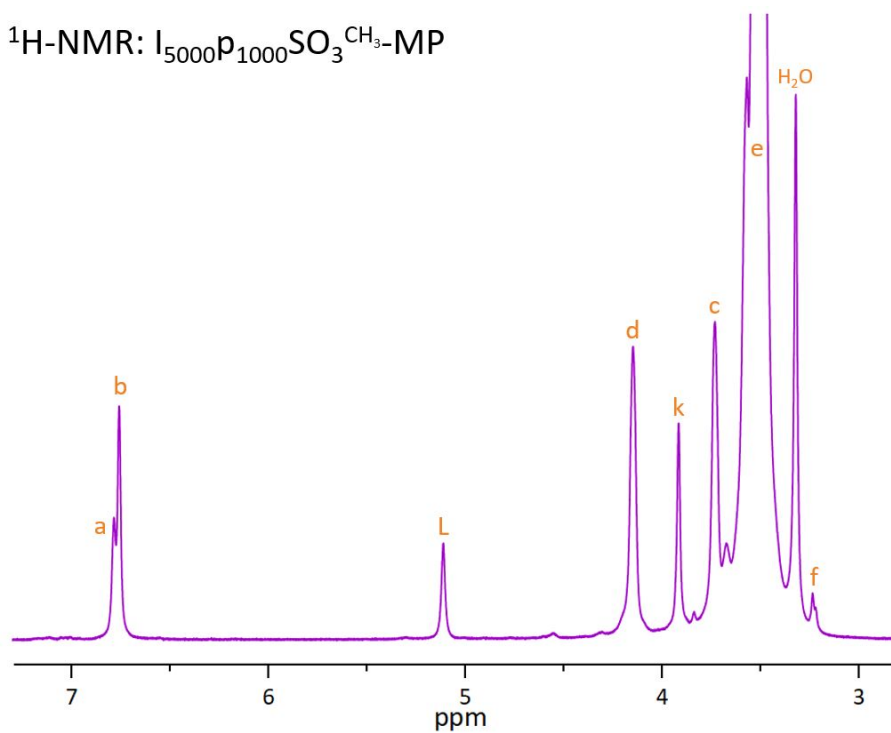


Comme évoqué préalablement, il est nécessaire de rendre les fonctions OH terminales moins réactives. Ceci a été effectué par une méthylation de ces dernières. Pour cette étape, le iodométhane (I-CH₃) est ajouté et le mélange est maintenu sous agitation à 40°C pendant plusieurs heures. Ensuite, l'ionomère est prêt à être lavé au pentane et purifié par ultrafiltration 3 kDa. Le rendement total est de 95% et la figure 2.19 présente les RMN de l'ionomère.

Le produit obtenu est l'ionomère sous forme de sulfonate de sodium ou de césium. Ces contre-ions doivent être échangés par les ions lithium ou calcium avant de préparer les ionomères sous forme de membranes réticulées. Là aussi, les protocoles initiaux ont dû être ajustés.



$^1\text{H-NMR}$: I₅₀₀₀P₁₀₀₀SO₃CH₃-MP



$^{19}\text{F-NMR}$: I₅₀₀₀P₁₀₀₀SO₃CH₃-MP

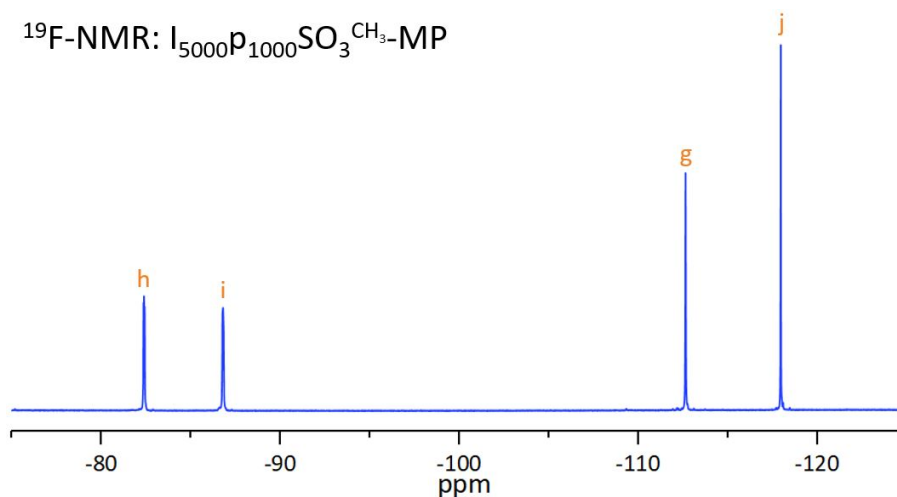


Figure 2.19 – Spectres $^1\text{H-RMN}$ et $^{19}\text{F-RMN}$ du ionomère I₅₀₀₀P₁₀₀₀SO₃CH₃-MP après ultrafiltration

3 Échange d'ions et caractérisation de l'ionomère $I_{5000}P_{1000}SO_3^{CH_3}-MP$

3.1 Échange d'ions

Pour échanger les cations nous avons utilisé dans un premier temps est une colonne à résine échangeuse d'ions Amberlite® IR120-H dont le principe est présenté en figure 2.20.

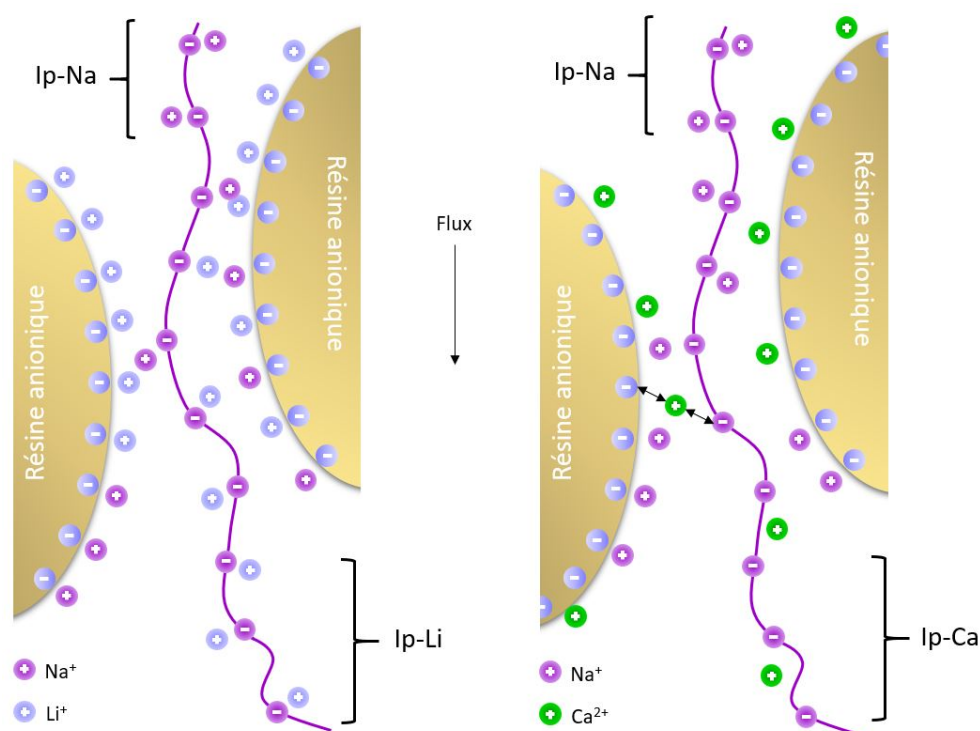


Figure 2.20 – Représentation schématique du fonctionnement de la résine échangeuse d'ion au lithium (à gauche) et au calcium (à droite)

Une solution aqueuse de l'ionomère est coulée sur la résine et au fur et à mesure du passage de l'ionomère, les ions sodium ou césium sont échangés par les ions lithium ou calcium. Cette méthode fonctionne bien avec le lithium (rendement $>90\%$). Malheureusement, l'échange en calcium présente une difficulté majeure, lorsque l'ionomère est mis en contact avec la résine, seulement 10% de l'ionomère est récupéré à la sortie de la colonne. Ce phénomène est expliqué par la divalence du calcium, une partie des ions calcium peuvent avoir un contre anion de la résine et un autre de l'ionomère, bloquant ainsi l'ionomère dans la résine.

Nous avons donc utilisé une autre méthode pour échanger les cations, il s'agit de l'ultrafiltration. Une fois l'ionomère synthétisé, celui-ci est ultrafiltré sous pression pour être lavé à l'eau désionisée jusqu'à obtenir en sortie de filtration la conductivité de l'eau désionisée ($5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Le seuil de coupure de la membrane de filtration est de 3 kDa. Dans ces conditions, les oligomères sont éliminés.

Une fois lavé, l'ionomère est mélangé à une solution concentrée en chlorure de lithium (LiCl) ou bien en chlorure de calcium (CaCl_2) pendant 1h avant d'être de nouveau ultrafiltré. La procédure est réalisée deux fois. Les deux ionomères sous la forme lithium et au calcium sont ensuite séchés avant d'être stockés en boîte à gants. Il s'agit de pâtes jaune orangé très épaisses et collantes. Grâce à cette méthode l'intégralité de l'ionomère est récupéré.

Les deux ionomères, en lithium et en calcium, sont analysés par ^1RMN et présentent les signatures attendues (figure 2.19). En parallèle, bien que relativement peu sensible, une analyse par en ^{23}Na -RMN a permis de vérifier l'absence de sels de sodium, confirmant l'efficacité de l'échange de cation (Li^+ et Ca^{2+}) par la méthode ultrafiltration (figure 2.21).

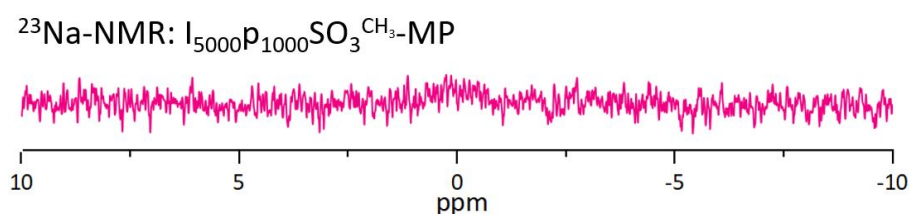


Figure 2.21 – Spectre ^{23}Na -RMN de l'ionomère $\text{I}_{5000}\text{P}_{1000}\text{SO}_3^{\text{CH}_3}\text{-MP-Li}$ après échange d'ion

3.2 Caractérisations de l'ionomère

L'ionomère obtenu grâce à l'optimisation de la synthèse a été analysé par chromatographie d'exclusion stérique couplé à un détecteur de diffusion de lumières multi-angles (*Steric Exclusion Chromatography - MultiAngle Laser Light Scattering* : SEC-MALLS) et par Spectroscopie d'Absorption Atomique (SAA). Les résultats sont résumés dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1 – Analyses SEC-MALLS et SAA de l'ionomère lithié et calcique

	SEC-MALLS		
	\bar{M}_n (g.mol ⁻¹)	\bar{M}_w (g.mol ⁻¹)	IP
I ₅₀₀₀ P ₁₀₀₀ SO ₃ ^{CH₃} -MP	18 248	44 068	2,4
	SAA		
	Lithium	Calcium	Sodium
I ₅₀₀₀ P ₁₀₀₀ SO ₃ ^{CH₃} -MP-Li 23	92%	-	8%
I ₅₀₀₀ P ₁₀₀₀ SO ₃ ^{CH₃} -MP-Ca 46	-	98,8%	1,2%

Les résultats de SEC-MALLS montrent une masse molaire moyenne (\bar{M}_w) de 18 kg.mol⁻¹ qui correspond à une moyenne de 4 unités de répétition et cette masse est supérieure à la masse d'enchevêtrement du POE. Quant à la polydispersité, celle-ci est conforme avec celle attendue pour une polycondensation proche de 2 [131].

Les résultats de l'analyse SAA ont permis de confirmer l'échange du sodium en lithium et en calcium. Dans le cas du calcium celui-ci est quasi total. En revanche, l'échange en lithium est un peu moins bon malgré plusieurs échanges, le sodium ayant une meilleure affinité que le lithium avec les sulfonates, celui-ci est plus difficile à échanger.

4 Préparation des membranes : $\text{NI}_{5000}\text{P}_{1000}\text{SO}_3^{\text{CH}_3}\text{-MP}$

Les deux ionomères sous forme lithiée et calcique peuvent être préparés en membrane et réticulés (figure 2.22). Mais pour la préparation des membranes aussi, certaines améliorations ont été apportées.

Le protocole initial propose de préparer la membrane par coulée-évaporation (*casting*). L'ionomère (0,2 g) est solubilisé dans de l'acétonitrile (ACN) avec un amorceur radicalaire (Irgacure[®] 2959) à hauteur de 2% de la masse de l'ionomère. Le mélange est mis sous vide afin d'être dégazé et coulé dans une coupelle en Téflon de 4 cm de diamètre. Le solvant est évaporé en étuve à 80°C pendant 2h à l'abri de la lumière. Le ionomère dans la coupelle est ensuite placé dans une cellule sous argon et réticulé sous irradiation UV pendant une minute (2 x 30s) pour obtenir la membrane.

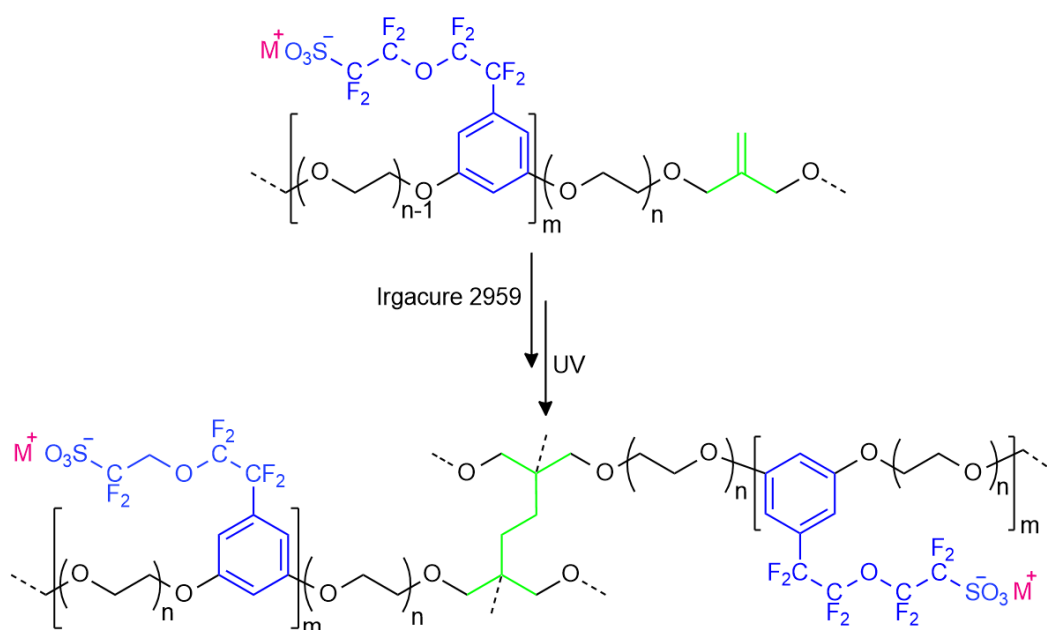


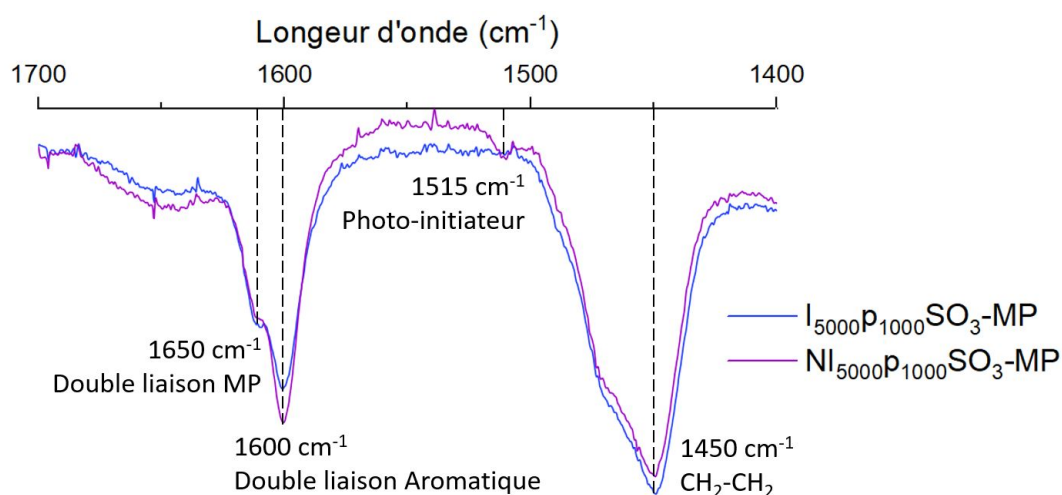
Figure 2.22 – Exemple de réticulation entre deux chaînes d'ionomère

Plusieurs changements donc ont été apportés à ce protocole. Une étude a été menée sur le choix de substrat pour le dépôt afin d'obtenir une membrane homogène et qui peut être facilement décollée et manipulable notamment en boîte à gants. L'utilisation des coupelles en téflon a conduit à des membranes inhomogènes car une fois le solvant évaporé, l'ionomère "démouille" c'est à dire qu'il forme des gouttelettes en couche épaisse au milieu ou sur les bords de la coupelle. Avec le substrat en verre, la membrane adhère et est difficile à décoller sans la déchirer.

Les meilleures membranes ont finalement été obtenues dans des coupelles en aluminium, formant des films minces et réguliers. Les membranes ont pu ensuite être réticulées.

La réticulation UV a lieu par réaction radicalaire et la présence d'oxygène peut l'affecter.

Malgré le dégazage sous vide, la réticulation de l'ionomère n'a pas été systématiquement observée. La membrane restait collante et se resolubilisait. Des mesures de FTIR (figure 2.23) confirment que les membranes n'ont pas ou trop peu été réticulées. Les signatures des unités réticulables étant toujours observables en quantité importantes. En effet, la bande à 1650 cm^{-1} correspondant à l'allyle du méthylpropène (MP) ne semble pas varier en amplitude entre avant et après l'irradiation UV.



Le dégazage sous vide, même modéré, de la solution d'ionomère est compliqué car le polymère est trop visqueux et forme des bulles. La présence d'oxygène moléculaire dans la membrane peut empêcher le polymère de réticuler même en se mettant en atmosphère inerte. Afin de limiter au maximum la présence de l'oxygène dans la membrane, la solution d'ionomère a été dégazé par un bullage d'argon pendant l'agitation avant la coulée.

De plus, les 0,2 g d'ionomère initialement utilisés permettent d'obtenir une membrane fine d'une épaisseur de l'ordre de 60-80 μm . Malheureusement l'élasticité de la membrane la rend difficilement manipulable en boîte à gants. La quantité

d'ionomères a été portée à 0,3 g pour atteindre une épaisseur allant de 100 à 180 μm .

Enfin, le dernier facteur modifié concerne le temps de réticulation. Dans le protocole initial [128], la membrane était soumise à une irradiation de 30s en deux temps (pour éviter la surchauffe de la membrane). Cependant, de meilleurs résultats et une bonne reproductibilité sans trace de dégradation ont été obtenus pour une irradiation continue d'une minute. L'arrêt de la lampe UV à mi-temps pour éviter la surchauffe stoppait la réticulation.

Ainsi, les membranes sont obtenues par *casting* de la solution de ionomère désoxygénée par bullage d'argon, puis réticulée sous UV en atmosphère argon pendant 1 minute. Les membranes sous forme lithiée et calcique ont le même aspect et la même couleur. Il s'agit de films minces étirables légèrement jaunes (figure 2.24).



Figure 2.24 – Exemple d'une membrane réticulée (110 μm d'épaisseur)

5 Conclusions

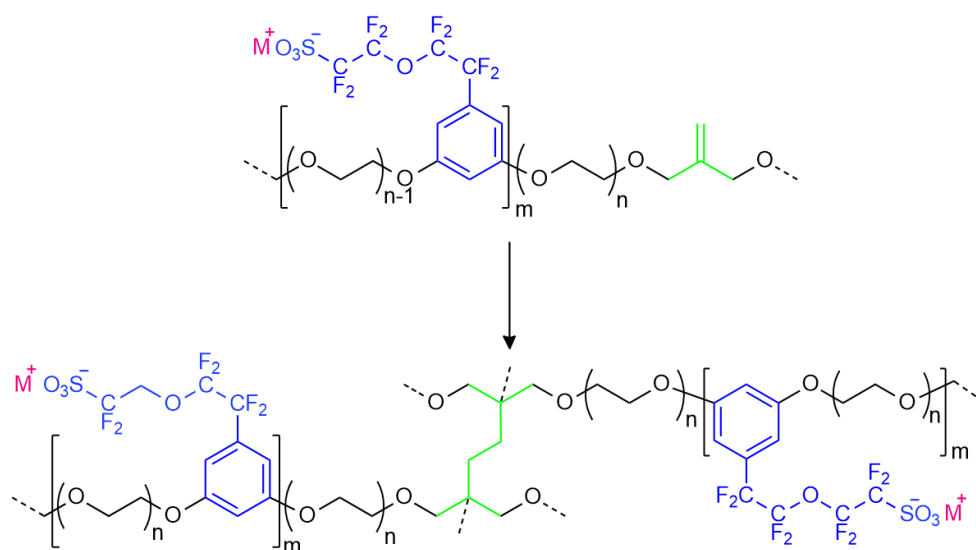
Bien qu'étudié avant cette thèse, la synthèse de cet ionomère est sensible et exige une grande rigueur. Le protocole a nécessité une révision poussée afin d'être reproductible pour obtenir des matériaux en grande quantité.

Tous les ionomères désirés n'ont pas pu être obtenus et nécessiteraient une nouvelle exploration afin de pouvoir les obtenir.

Le chapitre suivant porte sur la caractérisation de ces ionomères sous forme lithiée et calcique afin de déterminer et comprendre leurs propriétés intrinsèques.

Chapitre 3

Caractérisations sous forme lithiée et calcique des ionomères et des membranes



Dans ce chapitre, les ionomères $I_{5000}P_{1000}SO_3^{CH_3}$ -MP sous forme lithiée et calcique (Ip-Li et Ip-Ca) sont caractérisés ainsi que leur membranes respectives (NIp-Li et NIp-Ca), obtenues par réticulation UV, avec l'objectif de comprendre l'impact du cation sur les mécanismes de conduction. Comme discuté dans le chapitre bibliographique, la conductivité dans une matrice de type PEO est dépendante de la mobilité des chaînes polymères et de la concentration ionique en porteurs de charge, ainsi que du degré de dissociation de ces porteurs. La mobilité des chaînes polymères est directement liée à la viscosité donc aux températures de transition vitreuse (T_g). La viscosité a pu être mesurée pour les ionomères Ip-Li et Ip-Ca

linéaires et la mobilité des chaînes n'a été évaluée que par la valeur de T_g pour les membranes sous forme réticulées. Le degré de dissociation des ions a été étudié par spectroscopie Raman.

1 Caractérisation des ionomères linéaires

1.1 Caractérisations thermiques

Les températures caractéristiques des ionomères Ip-Li et Ip-Ca ont été déterminées par Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) et calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry DSC).

L'ATG permet de mesurer la température de dégradation et ainsi de déterminer le domaine de stabilité thermique du polymère. Cette mesure est effectuée avec une variation de température de 25°C à 500°C avec une vitesse de 2°C/min sous air, la température de dégradation est définie à 2% de perte en masse (figure 3.1).

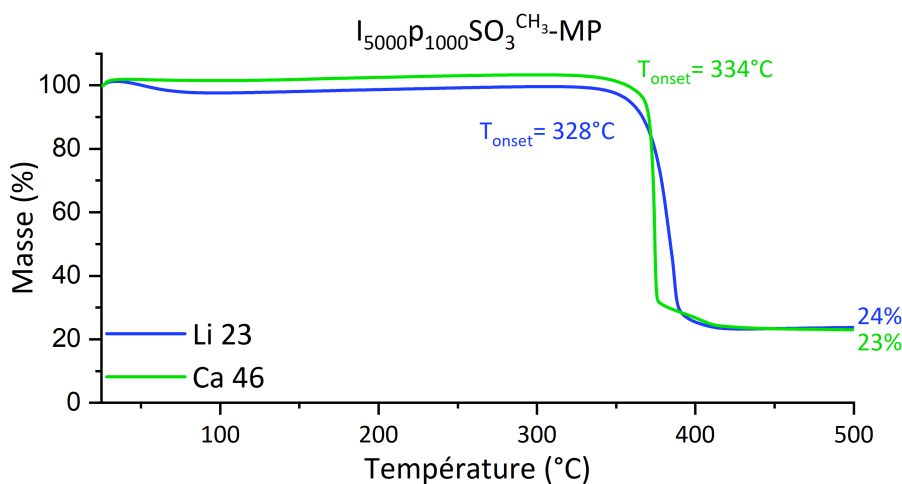


Figure 3.1 – Thermogramme ATG des deux ionomères Ip-Li et Ip-Ca, entre 25°C et 500°C à 2°C.min⁻¹ sous air.

Les deux ionomères présentent une température de dégradation supérieure à 300 °C, respectivement 328°C et 334°C pour Ip-Li et Ip-Ca. La légèrement plus grande stabilité vis-à-vis de la température pour l'ionomère sous forme calcique est probablement due à la divalence du cation calcium qui engendre, par complexation interchaînes, une plus grande stabilité.

Il a été rapporté, pour le POE, des températures de dégradation entre 250°C et 340°C [132] et pour le monomère utilisé pour la synthèse de ces ionomères une température de 414°C [127]. Dans la structure de ces ionomères les fonctions éthers semblent être les plus fragiles. Les travaux précédents sur ce type de matériaux ont montré que les liaisons éthers aliphatiques-aromatiques résultant de la polycondensation sont encore plus fragiles que celles du POE [128]. Le résidu à 500°C correspond à l'unité ionique de l'ionomère (la valeur théorique est de 27% pour le Li et 28% pour le Ca).

Le ionomère lithié présente une légère perte à 90°C qui est probablement due à une perte en eau (3,5%). Cette présence d'eau est liée au caractère très hydrophile de ce ionomère qui a dû s'hydrater lors la manipulation de l'échantillon à l'extérieur de la boîte à gants (lors d'insertion dans la ATG). Cette présence d'eau n'est pas détectée dans le cas de l'ionomère calcique, montrant que les unités hydrophiles (sulfonate, POE) sont probablement plus impliquées dans l'association avec le calcium.

Néanmoins, autant le polymère hôte que ses électrolytes polymères se dégradent, sous air, à une température inférieure à 200°C comme le montrent les essais isothermes réalisés sur les complexes POE/CaTf₂ : la perte de masse moyenne est de 2,8%/heure à 170°C [126].

Les autres températures caractéristiques ont été déterminées par la DSC, les échantillons ont été soumis à deux cycles thermiques afin d'effacer l'histoire thermique des échantillons (voir Annexe) et nous considérons la deuxième montée en température. Les thermogrammes sont présentées dans la figure 3.2.

Dans cette figure trois températures caractéristiques sont observées pour les deux échantillons : la température de transition vitreuse (T_g), la température de cristallisation (T_c) et la température de fusion (T_f). Il est intéressant de montrer que les valeurs des enthalpies de fusion et de cristallisation sont très proches pour chaque ionomère, ceci montre que les ionomères sont complètement amorphes lors de la mesure de la T_g . Le taux de cristallinité du polymère affecte, généralement, la valeur de T_g . Dans notre cas, les deux ionomères sont complètement amorphes lors de la deuxième montée en température. Les différences entre les valeurs de T_g mesurées pourraient donc être corrélées à l'impact de la nature du cation. La solvatation des ions calcium mettant en jeu un nombre d'atomes d'oxygène plus élevé que celle des ions [133], celle-ci peut par complexation interchaîne contribuer à réduire la mobilité des chaînes ce qui induit une augmentation de la valeur de

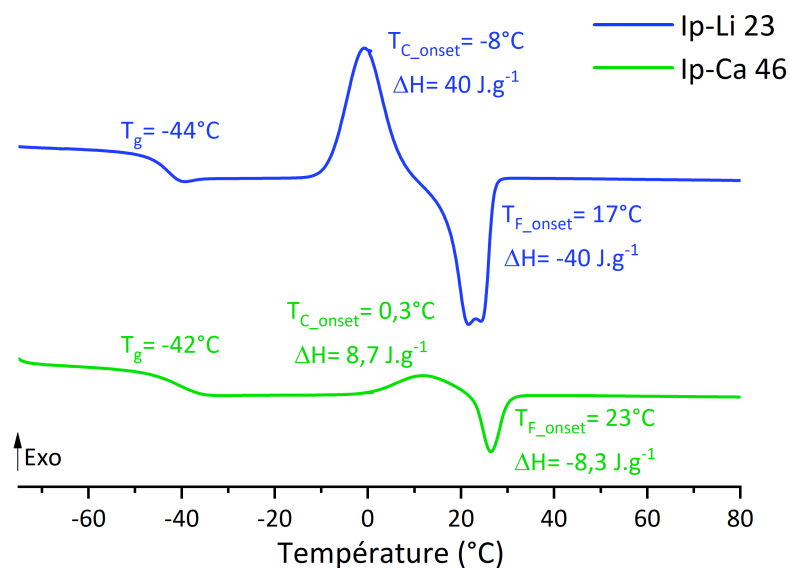


Figure 3.2 – Thermogramme DSC des deux ionomères Ip-Li et Ip-Ca, entre -80°C et 80°C à 10°C.min⁻¹ sous N₂ (± 2°C d'erreur).

la T_g . Toutefois cette augmentation est relativement faible, démontrant que cette interaction est faible.

L'ionomère calcique présente une valeur de T_g de 2°C supérieure à celle de l'ionomère lithié, et les deux valeurs sont assez proches d'un mélange POE+LiTF [134]. Ces résultats montrent que la mobilité segmentaire des chaînes POE dans l'ionomère restent comparables à celles d'un POE linéaire mélangé à un sel de lithium. Nous remarquons aussi que l'ionomère lithié a des enthalpies de cristallisation ou fusion presque 5 fois supérieures à celles de l'ionomère calcique. De plus, ce dernier présente des températures de cristallisation et de fusion bien supérieures à celles de son homologue lithié, 0,3°C contre -8°C pour la cristallisation et 23°C contre 17°C pour la fusion. Il faut donc apporter plus d'énergie au produit calcique pour qu'il cristallise. Tous ces résultats DSC montrent que la mobilité et la capacité à s'organiser des chaînes POE sont affectées par la divalence du calcium. Celui-ci est engagé dans une complexation avec les atomes d'oxygène ce qui empêche la cristallisation des segments POE. Si nous comparons la température de fusion des ionomères à celles des mélanges POE+sels [126], on constate des valeurs bien plus faibles de plus de 30°C pour les ionomères, ce qui peut avoir un impact bénéfique sur la conductivité à basse température.

La DSC permet de mettre en évidence que la mobilité et l'organisation à l'échelle microscopique des chaînes POE sont modifiées selon la nature du cation. Afin de mieux comprendre les interactions entre les cations et les chaînes

POE, les ionomères ont été caractérisés par rhéologie, spectroscopie d'impédance et spectroscopie Raman.

1.2 Caractérisations rhéologiques

Les deux ionomères se présentent sous forme de gels épais et collants, particulièrement Ip-Ca qui semble plus visqueux. Le comportement visqueux des ionomères Ip-Ca et Ip-Li est mesuré sur un rhéomètre grâce à une géométrie plan-plan de 10 mm de diamètre, en fonction de la température, après avoir défini son domaine de stabilité en déformation à 1%. Les deux échantillons présentent un comportement newtonien entre les taux de cisaillement de 10^{-3} s^{-1} et 10^{-1} s^{-1} . Le couple, mesuré à $0,1 \text{ s}^{-1}$, est bien dans la plage de sensibilité du rhéomètre donc c'est à ce taux de cisaillement que les rampes en température ont été effectuées. L'évolution de la viscosité en fonction de $1000/T$ (K) pour les deux ionomères sont données dans la figure 3.3.

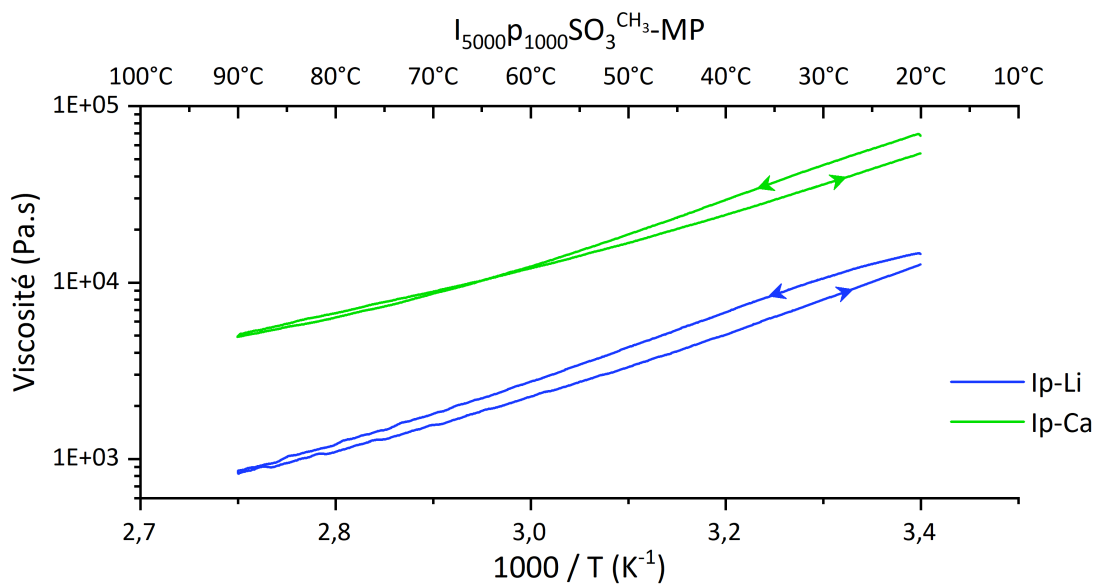


Figure 3.3 – Variation de la viscosité des deux ionomères Ip-Li et Ip-Ca entre 20°C et 90°C (Aller-Retour) à 1% de déformation.

La température est augmentée de 20°C à 90°C puis on effectue un retour jusqu'à 20°C. Pour les mesures effectuées lors de la rampe en refroidissement les viscosités sont similaires à celles en montée pour le Ip-Li à relativement haute température. Un écart plus fort vis-à-vis de la viscosité est observé dans la plage de température 50-90°C. A plus basses températures les valeurs s'écartent de plus en plus. Ceci est dû à l'inertie de l'appareil en température. Ces résultats montrent

que les ionomères n'ont pas évolué lors de la montée en température et plus particulièrement qu'ils n'ont pas réticulés, en cas de réticulation partielle une viscosité largement supérieure devrait être mesurée.

Les deux viscosités diminuent avec l'augmentation de la température. La viscosité de Ip-Li est mesurée à 14,5 kPa.s pour 20°C et 0,8 kPa.s pour 90°C. Des viscosités très supérieures sont obtenues pour le Ip-Ca, les écarts sont de 4,8 à 20°C et de 6 à 90°C.

Sur toute la gamme de température explorée, nous observons que l'ionomère sous forme lithié présente une moindre viscosité que celui sous forme calcique (d'un facteur d'environ 5). Ceci démontre l'implication du calcium dans des interactions interchaînes qui s'apparente à une réticulation physique.

Pour décrire l'influence de la température sur un processus cinétique, il est possible d'utiliser la loi de distribution de Boltzmann :

$$\eta = K + \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right) \quad (3.1)$$

où l'énergie d'activation de la viscosité E_η représente la grandeur du seuil d'énergie à vaincre. En traçant les résultats expérimentaux selon $\ln(\eta) = f(1/T)$ tel que :

$$\ln(\eta) = \frac{E_\eta}{RT} + \ln(K) \quad (3.2)$$

avec E_η en J.mol^{-1} et T en K, l'obtention d'une droite permet de calculer E_η .

L'augmentation de la température a un plus fort impact sur la viscosité de Ip-Li, car des énergies d'activation de 35 kJ.mol^{-1} et 30 kJ.mol^{-1} étant respectivement obtenues pour le Ip-Li et Ip-Ca.

Au-delà des informations fournies par cette étude rhéologique, elle permet d'envisager la production de membranes polymères à partir des deux ionomères ; le film extrudé étant réticulé par photo-initiation UV.

1.3 Conductivité des ionomères

1.3.1 Spectroscopie d'impédance et conductivité

Les membranes ont été caractérisées par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Les mesures sont réalisées en pile bouton entre deux électrodes bloquantes (cales d'acier inox). Les valeurs d'impédance collectées sont représentées en diagramme de Nyquist $-Im(Z) = f(Z)$, sur un graphique orthonormé, Z étant la résistance en courant alternatif et $-Im(Z)$ sa résultante capacitive et inductive. Dans cette représentation (Nyquist), les mesures d'impédance de matériaux diélectriques, tels que les électrolytes, réalisées entre deux électrodes bloquantes, donnent un demi-cercle lié au caractère capacito-résistif du matériau puis une remontée à la verticale liée à l'accumulation de charges sur les électrodes bloquantes. En réalité, cette remontée est rarement verticale, nous utilisons donc un élément CPE (*Constant Phase Element*) pour traduire ce comportement capacitif "imparfait". Cet élément pourra également être utilisé pour ajuster les contributions diélectriques elles-mêmes.

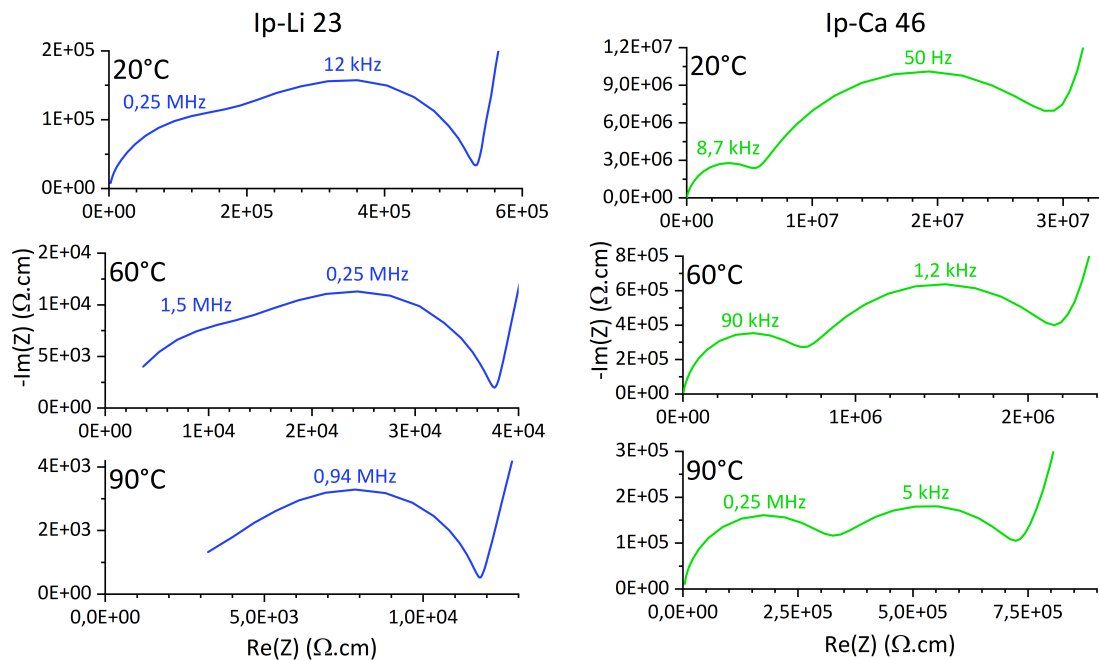


Figure 3.4 – Spectres EIS des deux ionomères Ip-Li (à gauche) et Ip-Ca (à droite) à 20°C, 60°C et 90°C à 100mV d'amplitude au potentiel d'abandon.

Les diagrammes de Nyquist obtenus pour les Ip-Li et Ip-Ca à 20°C, 60°C et 90°C sont représentés dans la figure 3.4 en prenant en compte le diamètre et l'épaisseur de l'échantillon afin qu'ils soient comparables. Les résistances sont donc

exprimées en Ohm.cm.

Il est surprenant de voir que les deux ionomères présentent à la place d'un demi-cercle comme attendu, deux demi-cercles plus au moins bien définis selon la nature du cation et de la température. Cela suggère un mécanisme de conduction plus complexe qu'attendu.

Les fréquences auxquelles sont détectés ces demi-cercles varient d'un cation à l'autre et en fonction de la température. Si la fréquence est élevée, il s'agit de mécanismes rapides tel que la migration ou le transfert de charge tandis qu'à plus basse fréquence des phénomènes plus lents comme les processus de diffusion sont observés. Dans nos ionomères, nous avons une contribution à haute fréquence (HF) et une contribution à moyenne fréquence (MF). Il y a donc deux processus de conduction mis en jeu qui pourraient être corrélés à la présence de deux chemins avec des percolations différentes, probablement deux phases dans le matériau comme observé avec les électrolytes composites polymère/céramiques (grain/joint de grain) [135].

De façon général, la première contribution à HF est plus petite que la deuxième autant pour le dérivé lithié que calcique même si les contributions relatives sont différentes pour les deux cations. Par ailleurs la deuxième contribution est celle qui diminue le plus fortement en proportion avec l'augmentation de la température jusqu'à 90°C. Au regard de ces résultats on peut supposer que la conductivité ionique d'une des phases est plus affectée par la température donc par l'augmentation de mobilité des chaînes et/ou la dissociation ionique. Ce phénomène est encore plus marqué pour l'ionomère Ip-Ca comparativement à son analogue lithié.

Néanmoins, cette étude ne constitue pas une analyse exhaustive du comportement en impédance. Les résistances à hautes et moyennes fréquences ont donc été déterminées en utilisant un circuit équivalent représenté dans figure 3.5. A partir de ces résistances, les conductivités apparentes et effectives ont été calculées et représentées dans la figure 3.6. Pour calculer la conductivité effective, la somme des résistances R_2+R_3 a été utilisée (figure 3.6a). Les conductivités apparentes à haute fréquence (R_2) et moyenne fréquence (R_3) sont tracées dans la figure 3.6b.

Les valeurs de conductivités montrent un grand écart entre les deux ionomères et les écarts sont bien supérieurs à ceux des viscosités. La conductivité effective de Ip-Ca est 58 fois plus faible à 90°C et 51 fois plus faible à 20°C que ceux de Ip-Li. La conductivité du lithium est proche de celle des autres ionomères

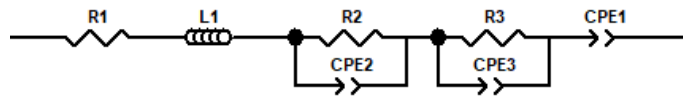
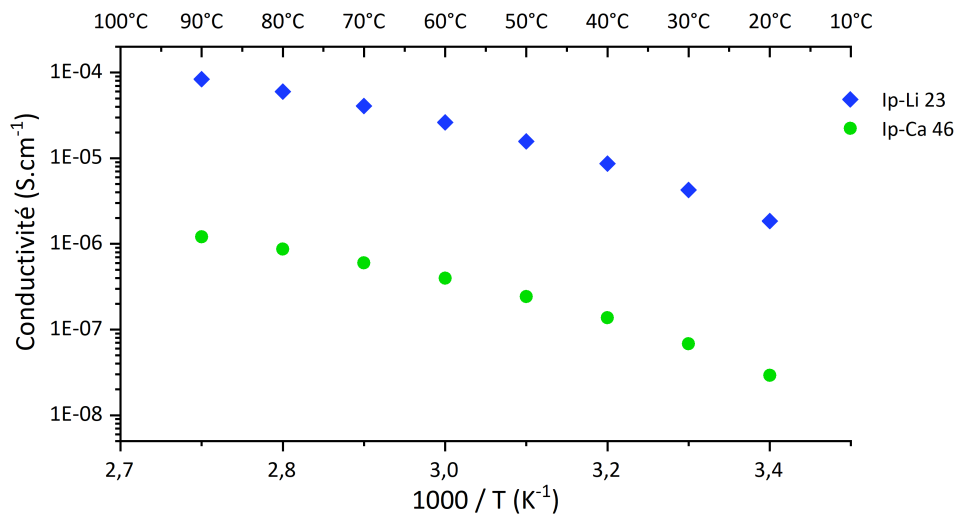
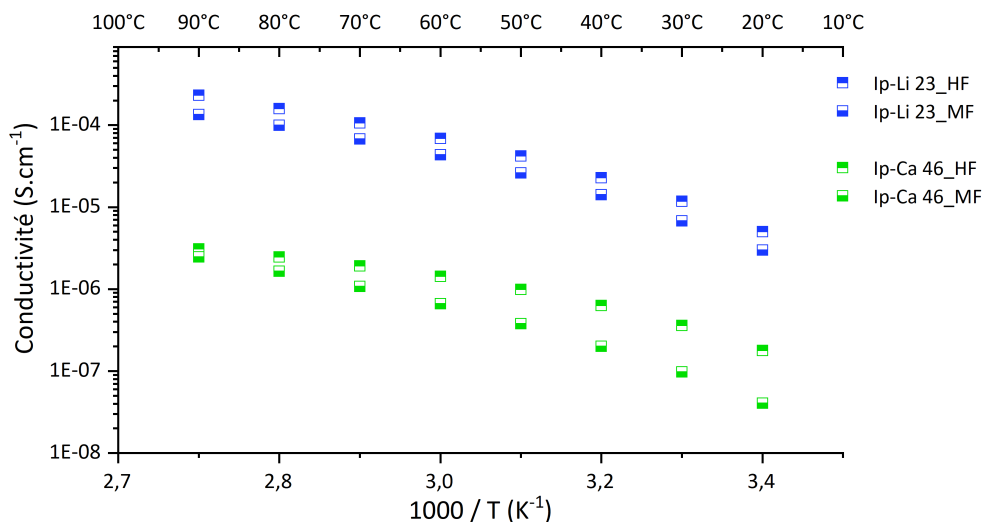


Figure 3.5 – Circuit électrique équivalent utilisé pour l'ajustement des spectres d'impédance, avec R1 et L1 respectivement la résistance et l'inductance induites par les câbles et les connectiques, R2//CPE2 et R3//CPE3 traduisent le caractère capacito-résistif des contributions HF et MF, enfin CPE1 modélise le comportement capacitif des électrodes bloquantes.



(a) Conductivité effective (R2+R3).



(b) Conductivités apparentes : HF (R2) et MF (R3).

Figure 3.6 – Conductivités des deux ionomères Ip-Li et Ip-Ca entre 20°C et 90°C (erreur < 10%).

de la littérature voir supérieure pour des ratios EO:Li proche (20,5:1) [107].

En termes de teneur, le calcium est deux fois moins concentré que le lithium mais le nombre de charge dans la matrice reste le même. D'après l'équation $\sigma = \sum_i F z_i c_i \mu_i$ (1.1), la conductivité est proportionnelle au nombre de charges, à la concentration et à la mobilité. Le produit des charges et de la concentration ($z_i c_i$) est égal pour les deux ionomères, donc la différence de conductivité réside dans le terme de mobilité μ_i , qui peut s'expliquer soit par de plus fortes interactions entre l'ion calcium et les fonctions éthers comparativement au lithium soit par une plus faible dissociation des ions dans le cas du calcium donc une concentration plus faible.

Concernant la figure 3.6b, les conductivités apparentes à HF et MF permettent de mettre en avant un comportement différent entre les ionomères à base de lithium et de calcium. En effet, les courbes de conductivité à HF et à MF de l'Ip-Li sont parallèles et proches alors que pour l'Ip-Ca, le comportement à HF montre une conductivité qui s'écarte de plus en plus de celle en MF en augmentant la température. Il semble donc que la température active de façon similaire la mobilité des ions Li^+ dans les deux phases de Ip-Li alors que pour le Ip-Ca les conductivités à HF sont moins activées thermiquement que les MF. Cela montre que dans Ip-Ca, les deux chemins de percolations ionique sont chimiquement très différents.

1.3.2 Conductivité réduite et dynamique moléculaire

Dans les électrolytes à base de POE, la conduction des ions est dictée par un mouvement concerté entre les chaînes polymères et les ions [69]. Chaque ion est entouré d'un volume libre (V^*), ce volume correspond à l'espace libre entourant l'ion dans lequel celui-ci se déplace (vibration thermique). Le volume libre est donc responsable de la conduction des ions et celui-ci est utilisé dans l'équation de Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) :

$$\sigma = A \cdot \exp\left(\frac{V^*}{\alpha(T - T_0)}\right) = \frac{\sigma_0}{\sqrt{T}} \cdot \exp\left(\frac{-E'_a}{R(T - T_0)}\right) \quad (3.3)$$

où A et σ_0 sont appelé facteurs pré-exponentiels ou préfacteur, $-E'_a$ la pseudo-énergie d'activation, α est le coefficient de dilation thermique de l'électrolyte et T_0 correspond à la température de Vogel ou température idéale de transition vitreuse (env. T_g-50).

Bien que cette équation soit explicitement un modèle pour la matrice po-

lymère et non pour les ions eux-mêmes, elle est utilisée depuis des années pour ajuster les conductivités ioniques des électrolytes [136].

Ce modèle VTF permet de modéliser la conductivité ionique tout en s'affranchissant des effets de viscosité. La valeur de T_0 est commune à la viscosité et la conductivité car il s'agit la température à laquelle le volume libre apparaît dans l'échantillon et est intrinsèque à la matrice. Ainsi cette équation permet de mettre en avant d'autres facteurs influençant la conductivité telle que la dissociation des ions.

Ainsi la figure 3.7 représente la conductivité réduite des deux ionomères, elle est tracé en fonction de $T-T_0$ avec $T_0=T_g^{DSC}-50$. Dans les deux cas, une droite est obtenue. L'écart en conductivité reste le même car les deux ionomères ont sensiblement la même T_g . La viscosité n'est pas le facteur impactant le plus la conductivité de Ip-Ca. La dissociation donc la disponibilité des ions calcium semblent être le facteur le plus limitant pour la conduction.

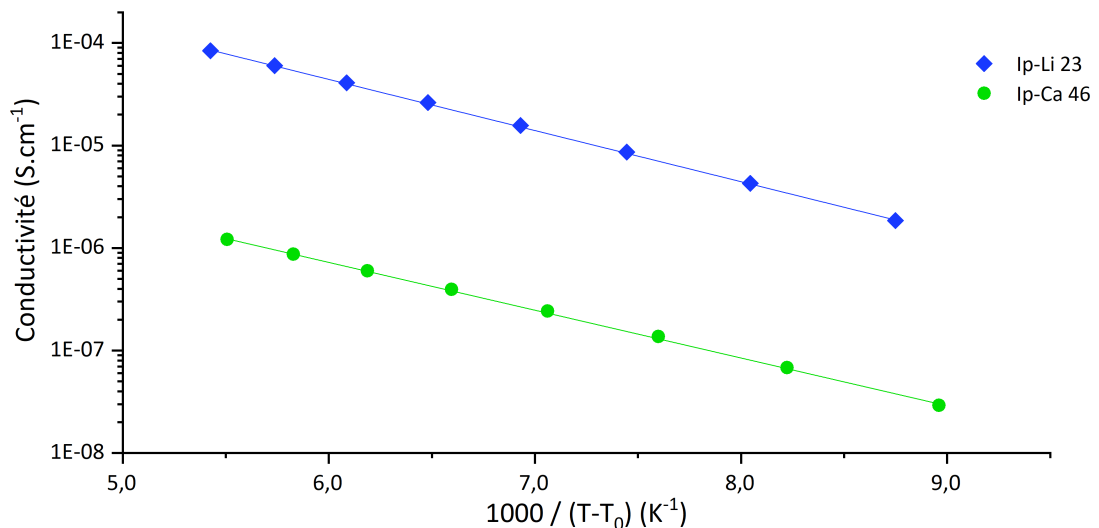


Figure 3.7 – Conductivité réduite des deux ionomères Ip-Li et Ip-Ca entre 20°C et 90°C, avec $T_0=T_g^{DSC}-50$.

Pour ces travaux, les pseudo-énergies d'activation (E'_a) et les préfacteurs (σ_0) ont été déterminés en utilisant l'équation 3.3. Les courbes de conductivités ont trop peu de points (8) pour permettre de faire un ajustement avec trois variables (E'_a , σ_0 et T_g). L'ajustement VTF avec deux variables permet d'atteindre des $\chi^2 > 0,98$ pour chaque conductivité.

Ainsi la température de transition vitreuse mesurée par DSC est utilisée

pour fixer la température de transition vitreuse idéale (T_0) qui est considérée comme étant T_g-50 tandis que les deux autres paramètres de l'équation VTF, σ_0 et E'_a ont été déterminées par ajustement.

Les résultats obtenus montrent le bon accord entre les données expérimentales et ajustées et sont résumés dans la figure 3.8.

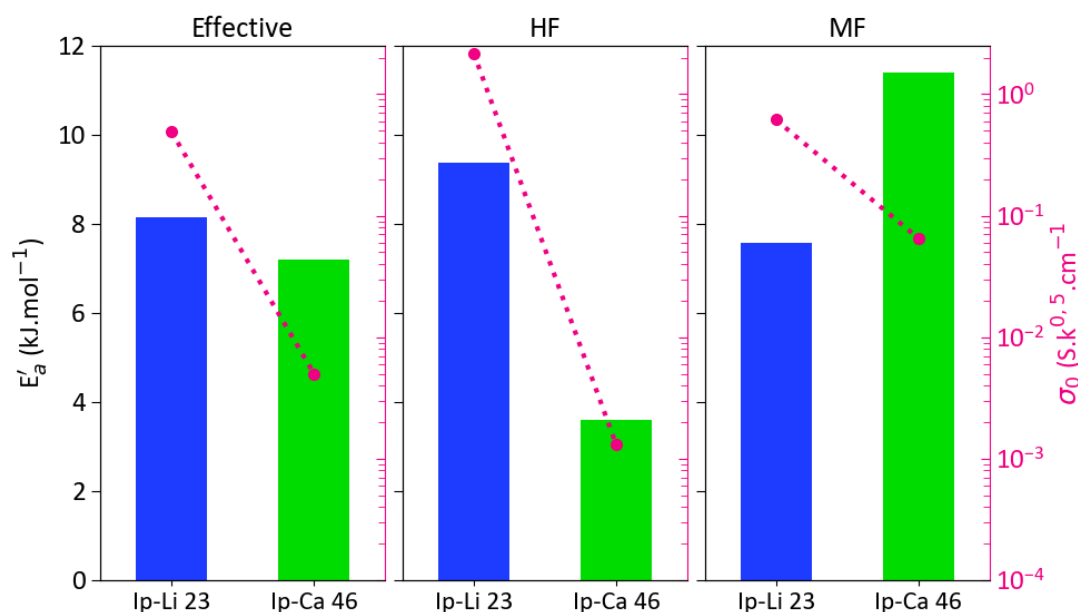


Figure 3.8 – Préfacteur et énergie d'activation des deux ionomères Ip-Li et Ip-Ca, déterminés par ajustement VTF avec $T_0=T_g^{DSC}-50$.

Les pseudo-énergies d'activations des conductivités effectives des deux ionomères Ip-Li et Ip-Ca sont très proches, en revanche les préfacteurs présentent de grosses différences entre les ionomères sous forme lithiée et calcique.

Les E'_a effectives sont proches de certains mélanges POE/Sel de lithium. Elles sont légèrement supérieures au mélange POE+LiTFSI 25 (7,8 kJ.mol⁻¹) [71] et à celle de blocs-ionomères POE/PSTFSI 57/43 (7,8 kJ.mol⁻¹ avec un préfacteur de 0,6 S.K^{0.5}.cm⁻¹) [137] mais inférieure au mélange POE+LiTf 25 (14,5 kJ.mol⁻¹ avec un préfacteur de 0,23 S.K^{0.5}.cm⁻¹) [138]. Cependant, la pseudo-énergie d'activation de Ip-Ca (9,2 kJ.mol⁻¹) est légèrement plus faible que le mélange POE+CaTf₂ (14,3 kJ.mol⁻¹) [126].

Concernant la comparaison des valeurs de σ_0 , pour Ip-Ca cette valeur est significativement plus faible que celle de Ip-Li malgré un nombre de porteurs de charge similaire. Les σ_0 de Ip-Li sont supérieurs à ceux des électrolytes à base de

POE/LiTFSI [137, 139]. Cette différence d'un facteur de 83 entre les σ_0 de Ip-Li et Ip-Ca peut être attribuée à la mauvaise dissociation des paires d'ions dans le cas du calcium ou/et une trop forte interaction Ca^{2+} /oxygène du squelette de l'ionomère.

En ce qui concerne les paramètres VTF de chaque contribution (HF et MF), ceux de Ip-Li sont très proches et concordent bien avec les observations précédentes. Cela signifie que les deux chemins de percolations sont chimiquement proches.

En revanche, dans le cas du dérivé calcique, les deux valeurs d'énergie d'activation sont significativement différentes, avec une valeur nettement plus faible à HF. Ceci est en parfait accord avec l'impact de la température vis-à-vis de la contribution de conductivité à basse et haute fréquence. Le préfacteur est aussi très faible à HF. Ce résultats est lui aussi attribué à la mauvaise dissociation des ions calcium. Alors que la deuxième contribution à MF a une très grande E_a mais le préfacteur est plus élevé donc la dissociation est peut-être meilleure dans ce milieu.

Il y a donc deux comportements très différents entre les ionomères Ip-Li et Ip-Ca, la dissociation est en moyenne plus faible pour Ip-Ca et l'énergie nécessaire à la conduction des ions calcium est plus élevée.

1.3.3 Produit de Walden

La loi de Walden stipule que la conductivité σ est réciproquement proportionnelle à la viscosité de cisaillement à l'état d'équilibre, η . Le produit de ces deux quantités, $\sigma\eta$, est appelé "produit de Walden" et est constant lorsque la loi de Walden s'applique [140]. Cette loi découle de la relation de Stokes-Einstein liant le coefficient de diffusion des ions à la viscosité telle que :

$$D = \frac{\kappa \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta} \quad (3.4)$$

avec κ constante de Boltzmann et r le rayon de la particule (ici le cation).

Ainsi la conductivité étant elle-même proportionnelle à la diffusion, équation de Nernst-Einstein ci-après, il est possible de d'établir l'impact de la viscosité sur la conductivité.

$$\sigma = \frac{F \cdot z^2 \cdot D^2}{R \cdot T} \quad (3.5)$$

Pour savoir si la viscosité des deux ionomères pilote seule ou pas la conductivité, le produit de Walden est tracé, en fonction de la température (figure 3.9).

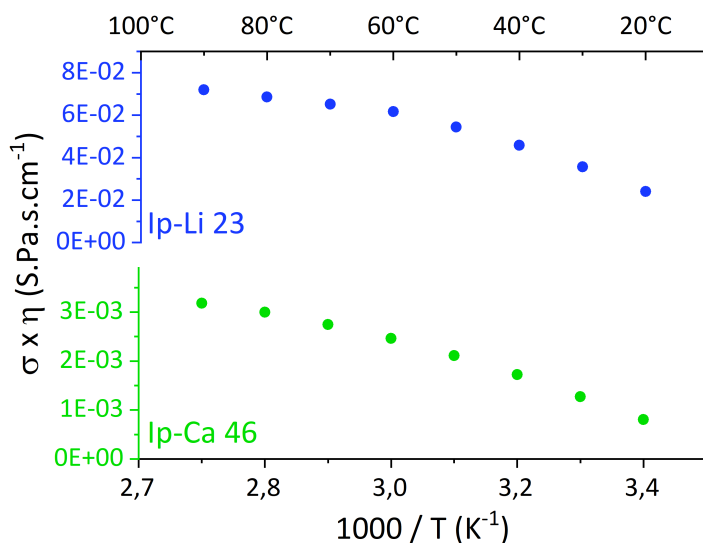


Figure 3.9 – Produit de Walden des deux ionomères Ip-Li et Ip-Ca entre 20°C et 90°C.

Dans le cas où seule la viscosité impacterait la conductivité, les produits de Walden des ionomères sous forme lithiée et calcique devraient être égaux mais surtout constants. Or aucune de ces deux conditions n'est remplie.

Ces résultats montrent que l'augmentation de la température n'est pas accompagnée que d'une diminution de viscosité mais aussi d'autres changements comme l'augmentation de la concentration ioniques grâce à une meilleure disponibilité des ions, et/ou d'un changement structural avec la transformation d'une phase. De plus, les deux phases pourraient présenter des viscosités très différentes. Si les deux phases ne sont pas miscibles, la viscosité mesurée pourrait être plus représentative de la phase qui possède une plus forte viscosité.

Pour comprendre si une des conductivités, à HF ou MF, est plus pilotée par la viscosité, nous avons calculé le produit de Walden pour chaque contribution, les courbes de la figure 3.10 sont obtenues.

En analysant ces courbes nous constatons que les produits de Walden tant à HF qu'à MF ne sont pas constants. Nous relevons plusieurs différences entre les deux échantillons :

- Les valeurs des produits de Walden des deux fréquences pour Ip-Li s'écartent avec l'augmentation de la température. En revanche pour

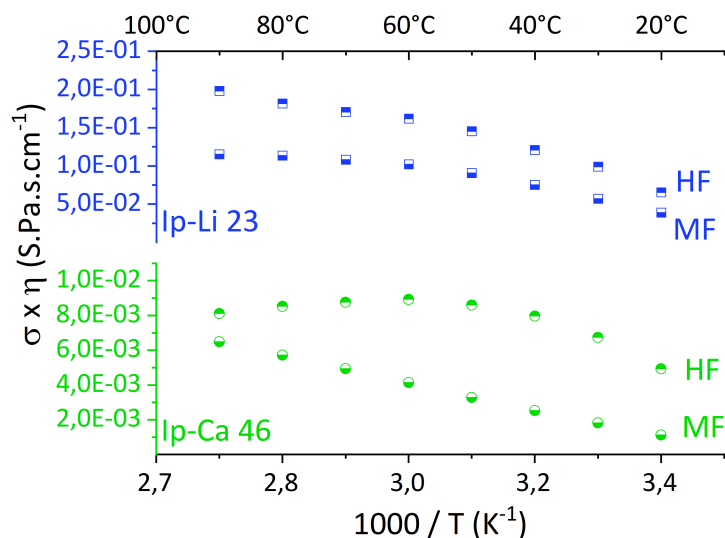


Figure 3.10 – Produit de Walden pour chaque conductivités apparentes des deux ionomères Ip-Li et Ip-Ca entre 20°C et 90°C.

Ip-Ca nous observons un comportement opposé.

- Pour des températures supérieures à 40°C les produits de Walden de Ip-Li à MF et de Ip-Ca à HF présentent un quasi plateau, voir pour ce dernier une diminution des valeurs après 80°C.

Il est difficile de tirer des conclusions en se basant sur ces résultats car nous avons peu d'information sur les deux phases de nos ionomères, sur leur composition, organisation, miscibilité, *etc.* Mais si nous considérons les résultats sur le produit de Walden, nous pouvons supposer qu'en fonction du cation, la viscosité mesurée est plus représentative de la phase répondant en conductivité à HF pour Ip-Ca et MF pour Ip-Li.

Pour expliquer la présence de deux phases distinctes en conduction, en prenant en compte la structure de nos copolymères, nous pouvons suggérer que les chaînes latérales perfluorosulfonées forme des agrégats d'ions avec des structures de type micelles, probablement avec les fonctions sulfonate orientées à l'extérieure et en interaction avec le PEG. Cette agrégation est favorisée par :

- la faible miscibilité des chaînes perfluorées avec le POE,
- la forte tendance des chaînes perfluorosulfonées à s'agréger [141, 142],
- la capacité limitée du POE à dissocier les sulfonates de lithium [143].

Dû à l'enchevêtrement des chaînes polymères, des domaines contenant ces agrégats perfluorosulfonate, donc riches en ions, peuvent être alternés avec des do-

maines POE moins riches en fonctions ioniques/cations (figure 3.11). Ces domaines peuvent présenter des mécanismes de conduction très différents qui expliqueraient les deux contributions.

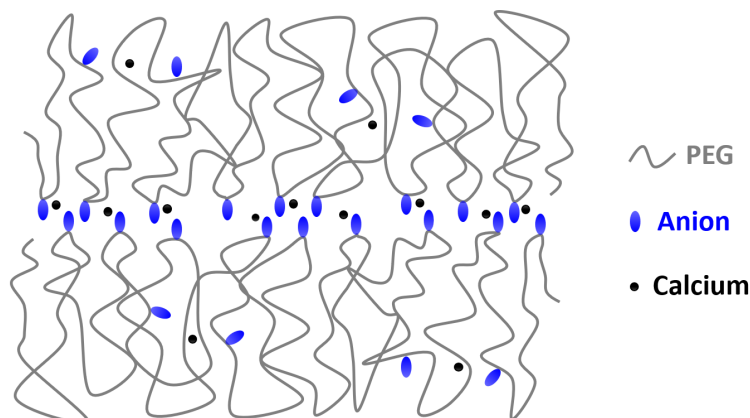


Figure 3.11 – Représentation schématique de la présence de deux phases de l'ionomère.

Pour essayer de comprendre l'état de dissociation et/ou les interactions dans ces deux matériaux, des études par spectroscopie Raman ont été réalisées.

1.4 Spectroscopie Raman des ionomères

Nous avons réalisé les spectres Raman du monomère $p\text{-SO}_3$, du PEG1000 et des deux ionomères, représentés dans la figure 3.12. Les ionomères et les produits initiaux sont tous préparés sous atmosphère inerte (argon) et analysés à 23°C. Pour comparer les spectres entre eux, Ip-Li et Ip-Ca sont normalisés par rapport à la vibration de plus grande amplitude dans la gamme $2500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ (voir annexe). Elle correspond en effet à l'élongation des C-H du PEG1000 comme illustré par la figure 3.12. Cette bande est supposée ne pas être trop affectée d'un échantillon à l'autre.

Nous nous focalisons sur les bandes spécifiques des ions ($\text{SO}_3^- \text{ M}^+$) ainsi que les liaisons qui contribuent à la solvatation des cations, comme les fonctions éther. La figure 3.13 présente quatre agrandissements entre 200 et 1750 cm^{-1} .

L'agrandissement de la zone entre $600\text{ et }1000\text{ cm}^{-1}$ (figure 3.13b) permet d'observer que les bandes caractéristiques des liaisons C-O (865 cm^{-1} , élongation) et CH_2 ($810\text{-}840\text{ cm}^{-1}$, balancement) [144, 145] se sont beaucoup élargies et déplacées vers de plus faibles fréquences comparativement aux signatures du PEG. Cet élargissement est dû aux interactions éther/cation qui engagent également les

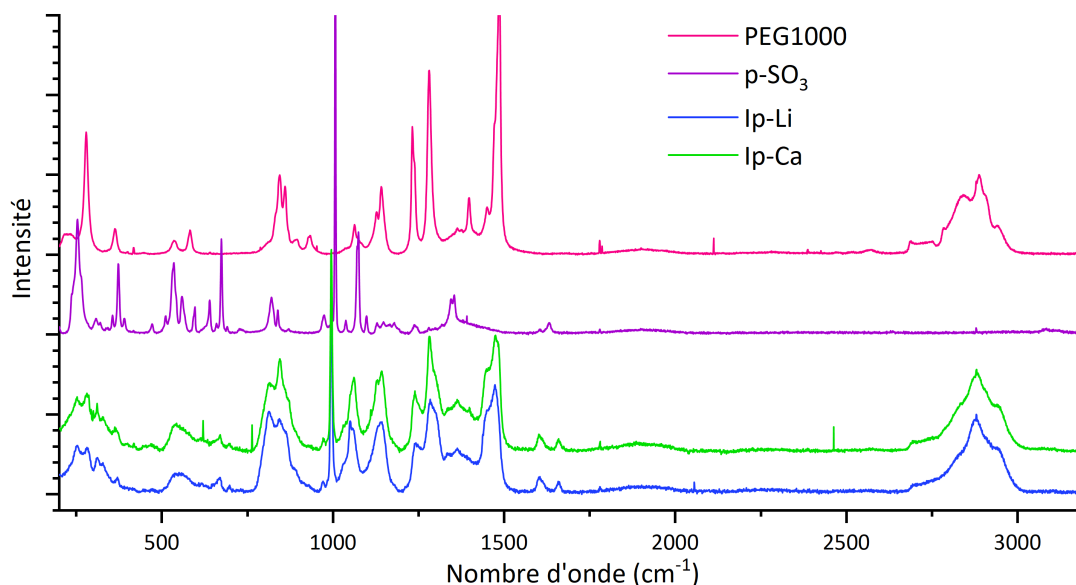


Figure 3.12 – Spectres Raman du PEG100, du monomère ionique $p\text{-SO}_3$ et des deux ionomères Ip-Li et Ip-Ca après traitement de la ligne de base et normalisation.

fonctions sulfonates (associées au cation) [146] ainsi qu'au caractère plus amorphe des ionomères en comparaison au PEG [143]. La signature des unités CH_2 peut aussi être analysée dans la zone $1200 - 1350 \text{ cm}^{-1}$ (figure 3.13c) avec une forte bande à 1280 cm^{-1} et une autre à 1230 cm^{-1} [147]. Dans le cas de l'Ip-Ca, nous observons que des bandes spécifiques de cette unité sont plus intenses et mieux définies que pour le dérivé lithié. Cette différence de comportement peut être attribuée au caractère plus cristallin de l'Ip-Ca qui a été identifié par analyse DSC. En effet, alors que Ip-Li a une température de fusion de 17°C , celle déterminée pour l'Ip-Ca est de 23°C . Dans nos conditions expérimentales (23°C), Ip-Ca n'est probablement pas totalement à l'état fondu.

Dans la thèse de Tanguy Picard [133], une étude a été menée sur la compréhension des mécanismes de conduction du calcium dans les électrolytes liquides grâce entre autres à la modélisation et la spectroscopie Raman [148].

Dans ce travail, il a démontré que dans un électrolyte liquide à base de tétraglyme (G_4) et de $\text{Ca}(\text{TFSI})_2$ ou LiTFSI , les ions calcium avaient un impact différent des ions lithium sur la réponse des chaînes d'EO. Cet effet visible en Raman avec une bande caractéristique à 870 cm^{-1} n'apparaît que pour les électrolytes calciques, dans un domaine caractéristique des groupes $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$. Il a été postulé que la plupart des ions calcium se trouve dans des structures, définies par DFT, de type $[\text{Ca}(\text{G}_4)_2]^{2+}$ en conformation de type éther couronne [148].

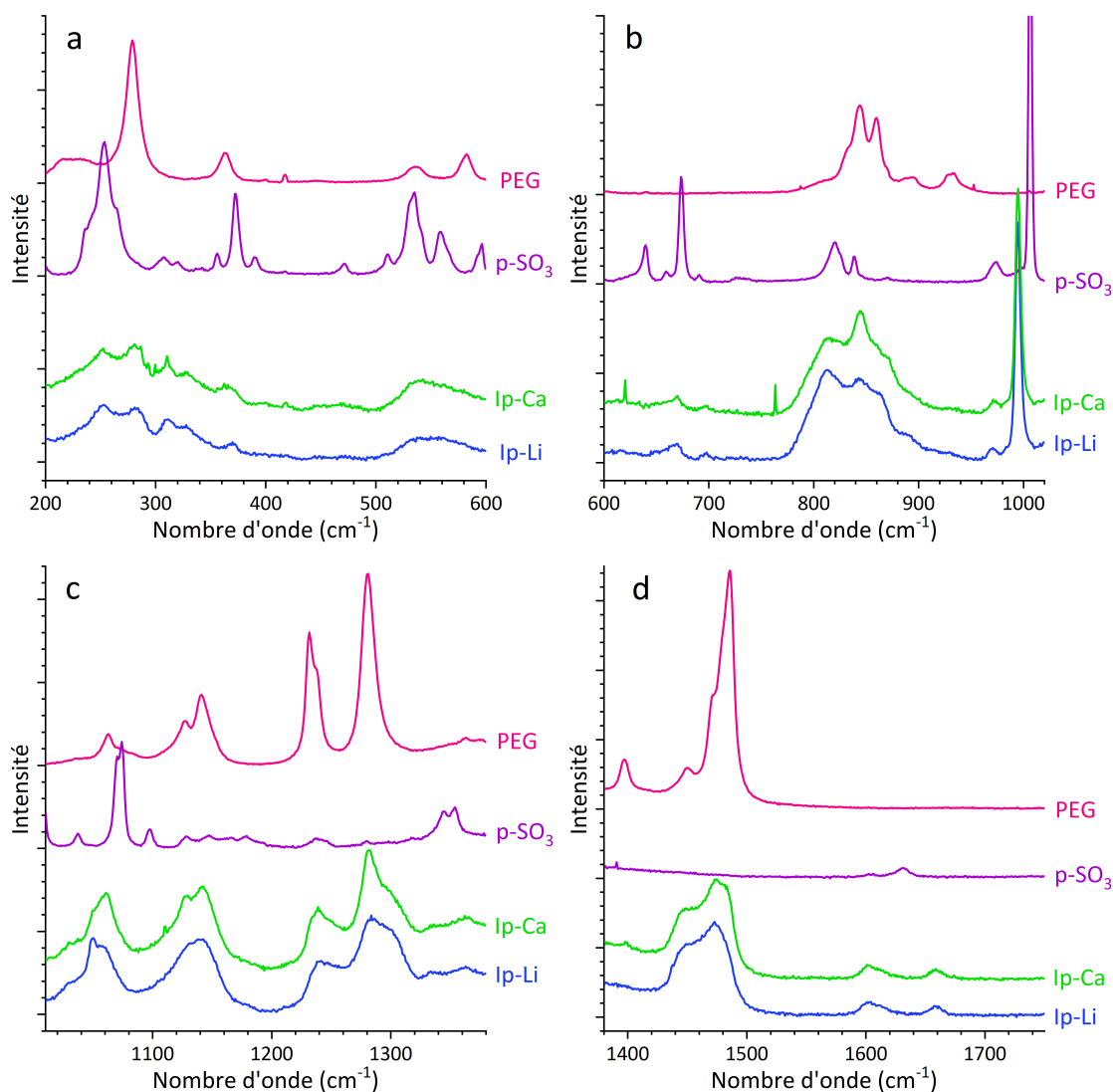


Figure 3.13 – Agrandissement des spectres Raman du PEG100, du monomère ionique $p\text{-SO}_3$ et des deux ionomères $lp\text{-Li}$ et $lp\text{-Ca}$

En analysant le zoom entre 600 et 1000 cm^{-1} (figure 3.13b), un épaulement est observé à 870 cm^{-1} pour $lp\text{-Ca}$ alors qu'aucune signature caractéristique n'est détectée pour $lp\text{-Li}$ à ce nombre d'onde. L'observation de ce signal peut nous indiquer que le Ca^{2+} est solvaté dans une structure "éther-couronne *like*" par les oxygènes des motifs oxyde d'éthylène, assez loin des fonctions SO_3^- . Cette structure n'étant pas observée ou identifiée pour $lp\text{-Li}$, il est probable que ce soit le caractère divalent qui promouvrait cette structuration. Par sa divalence, le calcium est chélaté par plus d'oxygène que le lithium, en effet sa solvataion en impliquerait 8 contre 4 pour le lithium [133]. Cette conformation modifie la fréquence des groupes $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ et ces interactions diminuent la force des interactions $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_3^-$ favorisant une dissociation plus soutenue. De plus, le nombre d'oxygènes engagé dans

la chélation des ions calcium étant plus grand que pour le lithium, cela induit une structuration locale plus forte et se traduit par une T_g plus élevée pour l'Ip-Ca.

En ce qui concerne les fonctions ioniques, nous analysons l'évolution des bandes spécifiques du monomère après son intégration dans la structure de l'ionomère. Les bandes spécifiques de la fonction SO_3^- peuvent permettre d'évaluer l'état de dissociation des ions.

Dans les travaux de T. Picard, des valeurs théoriques ont été calculées pour le cisaillement symétrique des SO_3^- entre 539 ou 550 cm^{-1} selon la position du calcium par rapport au SO_3^- , l'élongation asymétrique à 1031 cm^{-1} et l'élongation symétrique à 1055 cm^{-1} [133].

Le spectre Raman du monomère p- SO_3 sous forme sodée présente des bandes à 535 et 560 cm^{-1} qui correspondraient aux cisaillements symétriques des SO_3^- ainsi qu'à 1037 cm^{-1} et entre 1060 et 1080 cm^{-1} , signatures de l'élongation asymétrique et symétrique des SO_3^- respectivement.

Ces bandes apparaissent à des valeurs plus élevées que celles calculées, le monomère étant sec, ces bandes doivent correspondre aux ions appairés/agrégés. Il est important de rappeler que ce monomère est sous forme sodée et il est connu que dans l'état associé, les vibrations sont dépendantes du cation. Dans le Nafion, dont la fonction latérale a une structure très similaire à notre monomère, l'élongation symétrique de SO_3^- est de 1073 cm^{-1} pour le lithium, 1064 cm^{-1} pour le sodium [149] et en ce qui concerne le calcium, une valeur de 1064 cm^{-1} a été rapportée mais le Nafion contient quelques molécules d'eau [150].

A l'aide de cette étude, les spectres des ionomères Ip-Li et Ip-Ca sont comparés. Les deux agrandissements (a) et (c) de la figure 3.13 permettent de comparer les bandes à 552 cm^{-1} et 1050 cm^{-1} . Pour le spectre 3.13a, entre 200 et 600 cm^{-1} , les bandes sont difficiles à comparer car elles deviennent très larges et ne permettent pas une lecture aisée des nombres d'onde caractéristiques. Cependant, dans la région entre 1000 et 1400 cm^{-1} (spectre 3.13c), correspondant aux élongations SO_3^- , ces modes de vibration peuvent être plus facilement étudiés.

Plusieurs groupes de recherche ont étudié le comportement du triflate de lithium dans le POE [134, 143]. Ce sel, avec la fonction ionique perfluorosulfonique, voit la position de la bande caractéristique du SO_3^- varier entre 1030 et 1070 cm^{-1} selon la température. Il est proposé qu'une signature à 1032 cm^{-1} correspondrait aux fonctions SO_3^- complètement dissociés tandis que les bandes situées vers 1060-

1070 cm^{-1} seraient la signature d'ions liés voire agrégés.

Avec toutes ces informations, l'analyse de cette zone nous permet de proposer que les ions sont plus dissociés dans l'ionomère Ip-Li que dans l'Ip-Ca. La bande à 1050 cm^{-1} doit correspondre aux anions libres/dissociés alors qu'à 1060 cm^{-1} elle correspondrait aux paires d'ions liées voire agrégées et vers 1070 cm^{-1} aux agrégats. Cette différence de dissociation est un premier élément de réponse quant à la grande différence de conductivité entre les ionomères sous forme lithiée et calcique.

2 Caractérisation des membranes réticulées Nlp-Li et Nlp-Ca

2.1 Caractérisations thermiques

Les caractérisations thermiques des membranes Nlp-Li et Nlp-Ca sont réalisées dans les mêmes conditions que les ionomères et les analyses DSC tracées correspondent à la deuxième montée en température permettant d'effacer l'histoire thermique des échantillons. Les résultats sont présentés dans les figures 3.14 et 3.15.

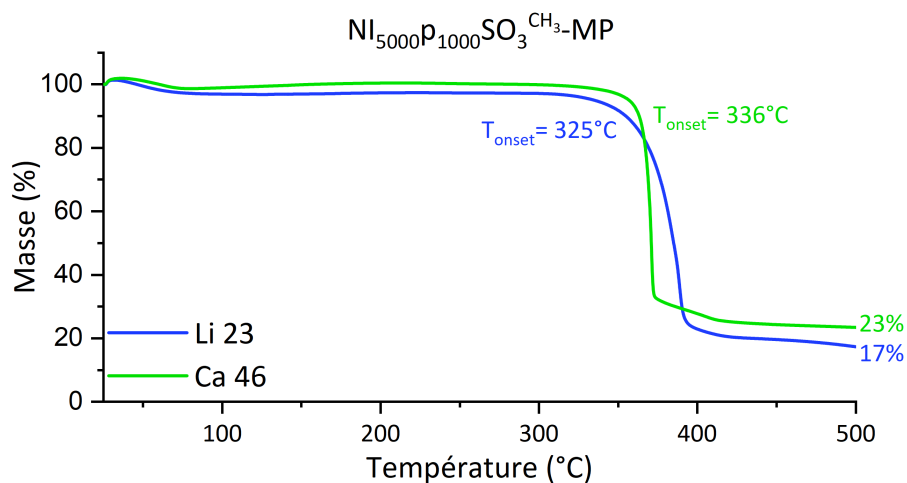


Figure 3.14 – Thermogramme ATG des deux membranes Nlp-Li et Nlp-Ca, entre 25°C et 500°C à 2°C.min⁻¹ sous air.

En ce qui concerne la stabilité thermique, les différences entre les ionomères et les membranes sont faibles, la même allure de courbes est obtenue, la réticulation ne semble pas impacter les phénomènes de dégradation. Une perte de masse de moins de 5% est observée vers 80°C pour les deux membranes, qui est, comme expliqué précédemment, liée à l'hydrophilie des échantillons et sa prise en eau lors de la manipulation à l'extérieur de la boîte à gants. La dégradation de la membrane Nlp-Ca a lieu à une température plus élevée mais elle perd en masse de façon plus abrupte.

Les membranes possèdent uniquement une T_g ce qui montre qu'une fois réticulés les deux ionomères sont amorphes sans trace de cristallinité. De plus, les

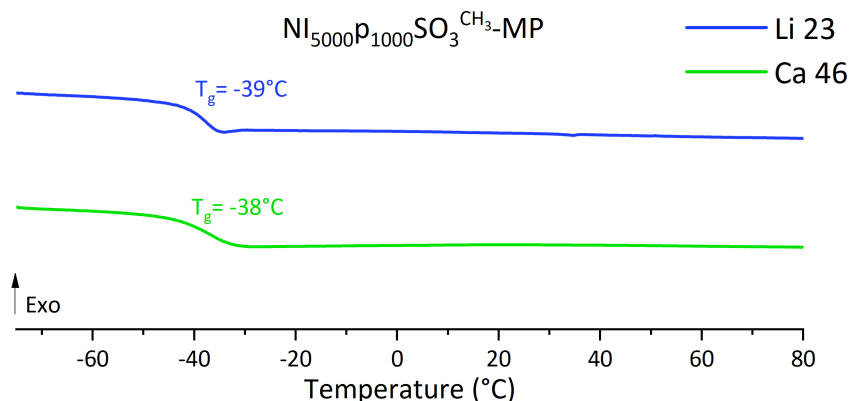


Figure 3.15 – Thermogramme DSC des deux membranes Nlp-Li et Nlp-Ca, entre -80°C et 80°C à $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous N_2 ($\pm 2^\circ\text{C}$ d'erreur).

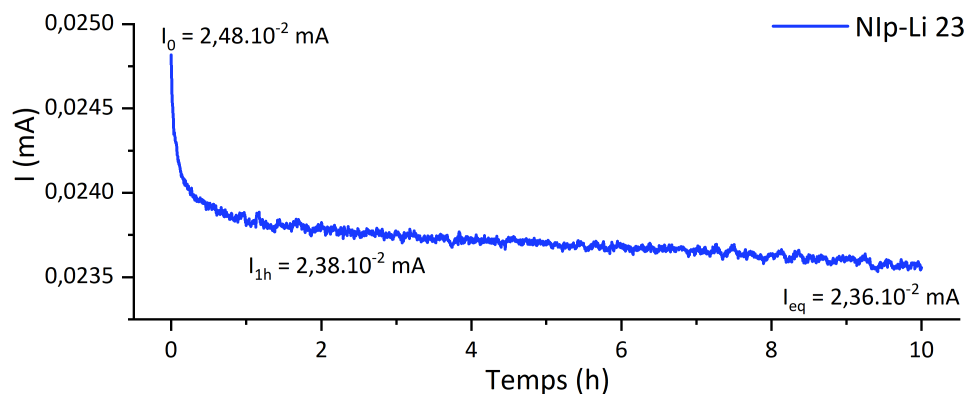
deux T_g sont similaires mais légèrement supérieures à celles de leurs ionomères respectifs avec une augmentation de 6°C et 3°C pour les membranes obtenues Nlp-Li et Nlp-Ca, respectivement. Ce résultat peut être corrélé au fait que suite à la réticulation, la mobilité des chaînes POE est plus affectée pour lp-Li comparativement à lp-Ca.

Tenant compte de la divalence des ions calcium, les chaînes ont une réticulation physique avec une densité qui est plus élevée que celle des doubles liaisons car il y a un ion calcium tous les $1000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ alors que les fonctions réticulantes sont en moyenne tous les $5000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Il n'est pas étonnant que l'effet de la réticulation soit moindre. Nous pouvons aussi supposer qu'une réticulation plus efficace de l'lp-Li peut être à l'origine de cette différence mais malheureusement de part à la faible concentration en double liaison, il est difficile de quantifier l'efficacité de cette réticulation par spectroscopie IR ou Raman. Néanmoins, les deux membranes sont insolubles dans de nombreux solvants contrairement à l'ionomère.

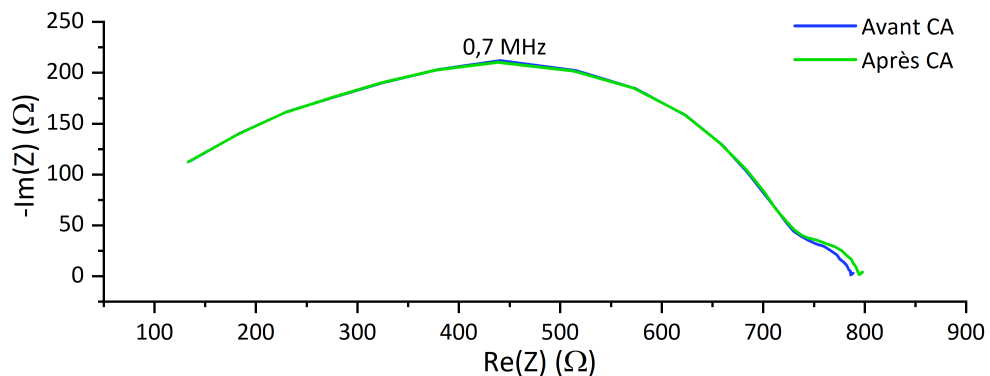
2.2 Nombre de transport

La mesure du nombre de transport (t_+) a été réalisée sur la membrane lithiée. L'absence d'électrode stable en calcium ne permet pas de telles mesures. Ainsi, la membrane au lithium est placée entre deux électrodes de lithium métal dans une pile bouton. Le nombre de transport cationique a été calculé à l'aide de ces trois méthodes différentes [151] : Polarisation en courant continu (CC), Bruce-Vincent [152] et Watanabe [153]. Ces trois méthodes nécessitent de réaliser une Chrono-Ampérométrie (CA) et deux Spectroscopies d'Impédance Electrochimique (EIS). Les mesures ont été réalisées en étuve à 80°C .

La figure 3.16 montre les différents résultats de mesure obtenus. La CA a été réalisée durant 10h, l'état d'équilibre ne semble pas être complètement atteint cependant si nous comparons la mesure à 1h et celle à 10h il y a seulement 1% de différence. Concernant les mesures d'EIS avant et après la CA, elles sont réalisées à une différence de potentiel fixe (*i.e* 20 mV). La première contribution (majoritaire) correspond à la résistance de l'électrolyte (R_e) et le deuxième demi-cercle à la résistance interfaciale (R_0 avant CA et R_{eq} après CA). La R_e n'évolue pas durant la mesure, seule la résistance interfaciale varie et permet la détermination du nombre de transport. Le détail des calculs et leurs résultats sont présentés dans le tableau 3.1.



(a) Chrono-Ampérométrie (CA) à 20mV de Nlp-Li entre deux électrodes de lithium à 80°C.



(b) Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) à 40 mV d'amplitude au potentiel d'abandon de Nlp-Li entre deux électrodes de lithium à 80°C.

Figure 3.16 – CA et EIS de la membrane au lithium entre deux électrodes de lithium à 80°C.

Même si un écart existe entre ces trois méthodes, la valeur t_+ reste très élevée et confirme que la conduction n'est pratiquement apportée que par le cation et se situe parmi les plus élevées rapportées dans la littérature [107, 108].

Tableau 3.1 – Nombre de transport du Nlp-Li en fonction des trois calculs

	Polarisation CC	Bruce-Vincent	Watanabe
$t_+^{Li} =$	$\frac{I_{eq}}{I_{eq}}$	$\frac{I_{eq}(E - I_0 R_0)}{I_0(E - I_{eq} R_{eq})}$	$\frac{R_e}{\frac{R_e}{I_{eq}} - R_{eq}}$
Nlp-Li 23	0,95	0,94	0,99

Les conductivités sont assurées a minima par plus de 95% par le cation. Ce résultat est pertinent au regard de la structure de l'ionomère, la masse molaire élevée de l'ionomère, au-dessus de la masse d'enchevêtrement, ainsi que leur réticulation. Au vu de la structure de l'ionomère, il est pertinent d'envisager que la forme calcique est le même nombre de transport.

2.3 Conductivité des membranes

De la même façon que les ionomères, les membranes Nlp-Li et Nlp-Ca sont caractérisées par spectroscopie d'impédance. Les spectres à 20°C, 60°C et 90°C sont présentés dans la figure 3.17.

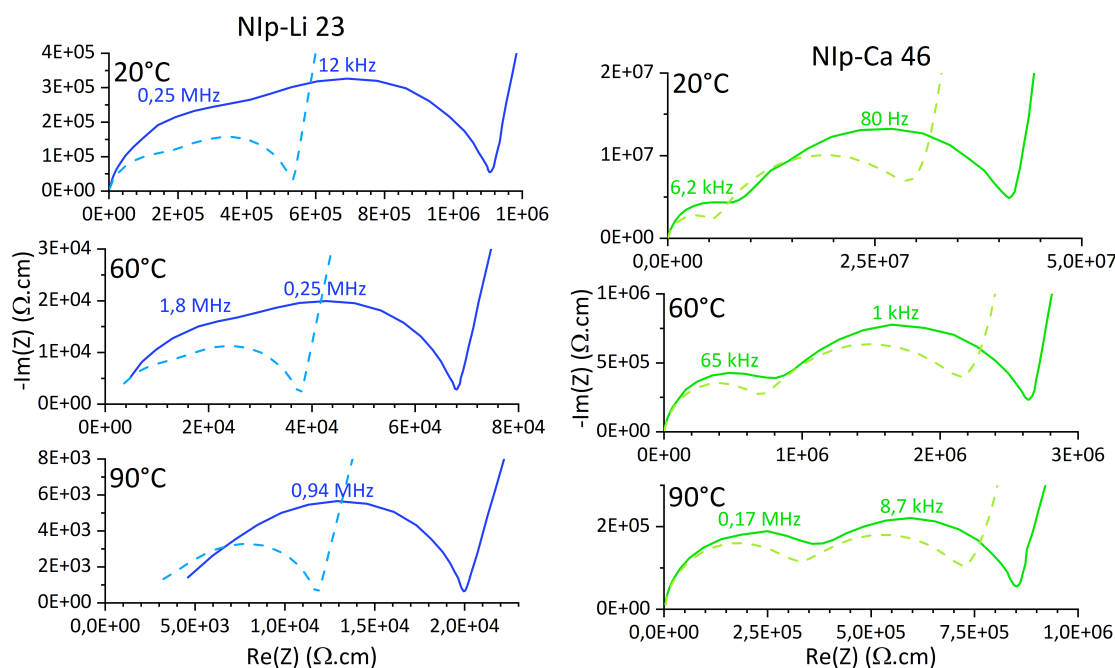
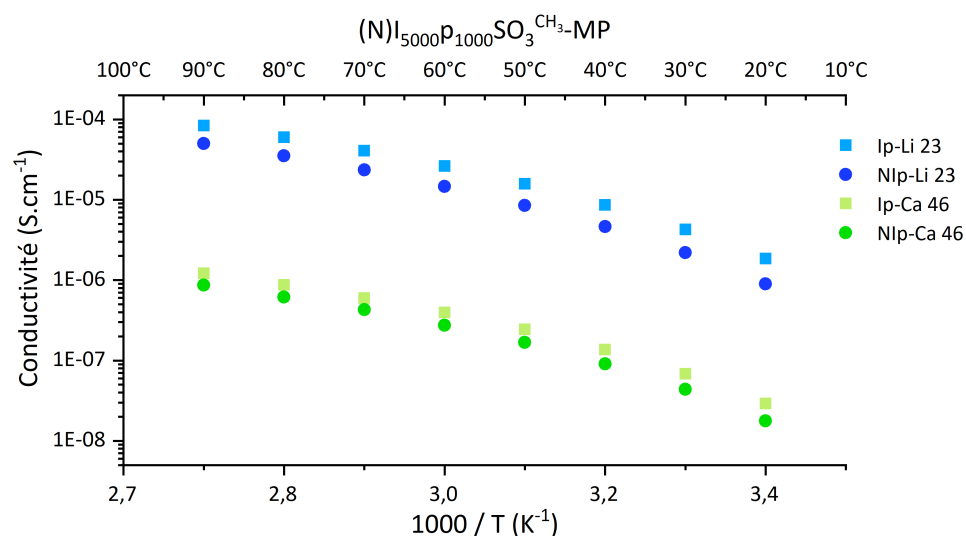


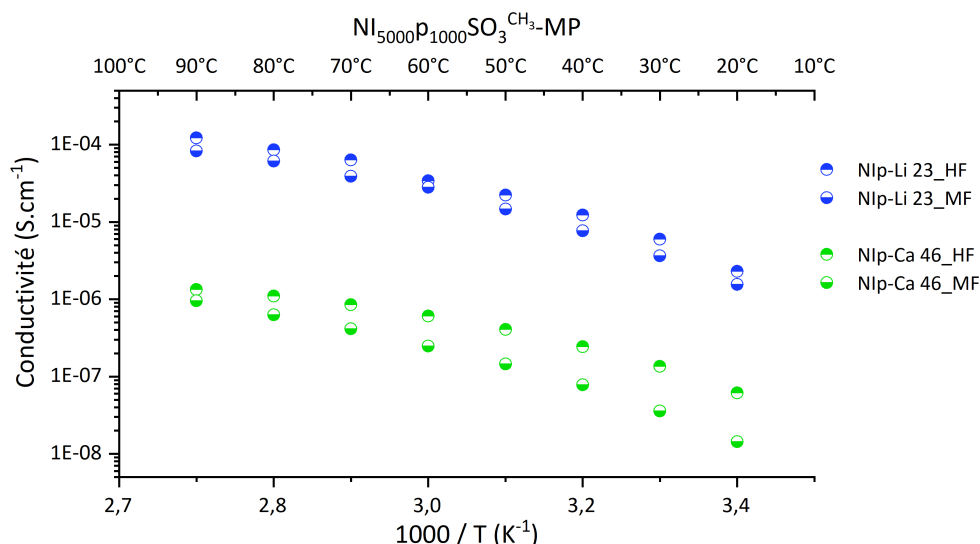
Figure 3.17 – Spectres EIS des deux membranes Nlp-Li (à gauche) et Nlp-Ca (à droite) à 20°C, 60°C et 90°C à 100mV d'amplitude au potentiel d'abandon. Les spectres en pointillé correspondent aux ionomères respectifs.

Les spectres présentent une nouvelle fois deux contributions et celles-ci sont respectivement identiques en forme aux ionomères sous forme lithiée et calcique. Nous observons encore une légère différence quant aux fréquences à l'apex de chaque demi-cercle, caractéristique de chaque milieu. Ces valeurs sont toutes plus faibles et les résistances sont un peu plus élevées.

Les résistances des deux contributions sont déterminées grâce au même circuit électrique équivalent que les ionomères (figure 3.5).



(a) Conductivité totale (R2+R3) des membranes et des ionomères



(b) Conductivité de chaque contribution : HF (Haute Fréquence, R2) et MF (Moyenne Fréquence, R3)

Figure 3.18 – Conductivité des deux membranes Nlp-Li et Nlp-Ca entre 20°C et 90°C (erreur < 10%).

La figure 3.18a présente les résultats des calculs de conductivité des membranes sous forme lithiée et calcique en fonction de la température et les conductivités des ionomères sont ajoutées pour comparaison.

Le graphique montre une nouvelle fois un grand écart en conductivité en fonction du cation. La conductivité du calcium est 58 fois inférieure à celle du lithium à 90°C et 51 fois à 20°C. Ces rapports sont effectivement proches de ceux observés pour les ionomères.

Si on compare les conductivités des membranes et de leurs ionomères respectifs, elles sont effectivement très proches mais les membranes sont légèrement moins conductrices. Sous forme lithiée, il n'y a qu'un facteur de 1,7 à 90°C et de 2 à 20°C, contre 1,4 à 90°C et 1,7 à 20°C pour la forme calcique.

De plus, l'analyse avec deux demi-cercles montre que la membrane conserve les deux phases avec des chemins de conduction distincts. Néanmoins la réticulation permet d'obtenir une membrane non collante, élastique et facile à manipuler.

Les conductivités apparentes dans la figure 3.18b sont identiques aux ionomères respectifs. L'écart de conductivité à basse température de la membrane au calcium est le même que celui de l'ionomère sous forme calcique. De même pour le lithium, les courbes sont elles aussi parallèles.

La réticulation fait très peu varier la conductivité effective, elle semble avoir un impact plutôt faible sur la mobilité des ions et elle n'a pas d'impact sur la structure de l'électrolyte, qu'il soit sous forme d'ionomères linéaires ou bien de membranes réticulées, les mécanismes et les chemins de percolation ionique semblent être conservés après réticulation. Ces résultats permettent de considérer que la conduction du lithium et du calcium, bien qu'un peu plus faible dans les membranes, est probablement pilotée par les mêmes facteurs.

2.3.1 Conductivité réduite et dynamique moléculaire

Les conductivités réduites des membranes et ionomères sont tracées en fonction de $T-T_0$ (figure 3.19).

Les conductivités réduites $vs. 1000/(T-T_0)$ des membranes et ionomères au lithium et au calcium sont des droites. Les effets de viscosité sont effacés et seuls les autres facteurs sont visibles. Les conductivités des ionomères sont toujours

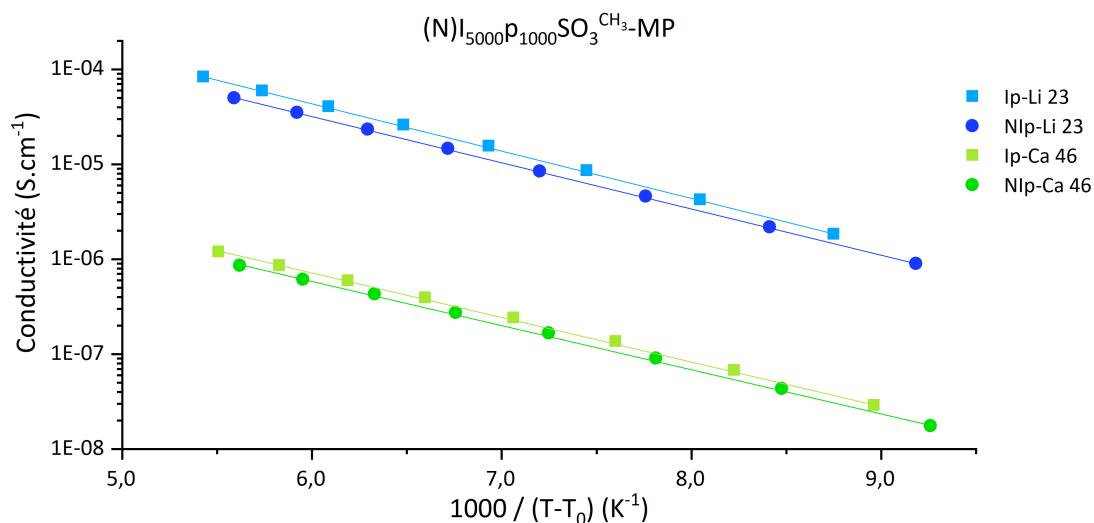


Figure 3.19 – Conductivité réduite des deux membranes NIp-Li et NIp-Ca entre 20°C et 90°C, avec $T_0 = T_g^{DSC} - 50$.

supérieures aux membranes dans le cas du lithium et ont des valeurs sensiblement identiques pour ceux à base de calcium. L'écart moyen entre les conductivités se réduit pour le calcium d'un facteur 1,1 et de 1,3 pour le lithium.

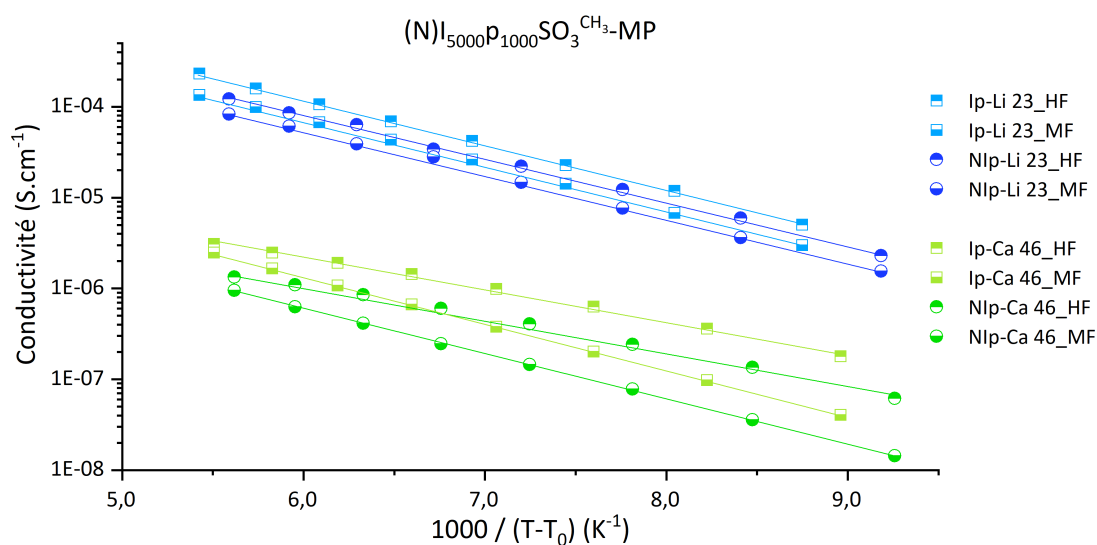


Figure 3.20 – Conductivité apparente réduite des deux membranes NIp-Li et NIp-Ca entre 20°C et 90°C, avec $T_0 = T_g^{DSC} - 50$.

Tenant compte que pour le même cation, les valeurs de conductivités réduites de l'ionomère linéaire restent plus faibles à la même mobilité des chaînes, nous pouvons supposer que le nombre de transport cationique des ionomères est légèrement plus faible que les membranes et ceci malgré les masses molaires qui dépassent largement le seuil d'enchevêtrements des chaînes POE. Un tel compor-

tement a déjà été rapporté dans la littérature [154].

Les conductivités réduites apparentes, pour chaque contribution des membranes et ionomères au lithium et au calcium, représentées figure 3.20, montrent encore l'écart entre le lithium et le calcium, mais dans le cas du lithium, les conductivités membranes/ionomères en HF et MF sont toujours parallèles, ce qui n'est pas le cas du calcium. Pour ce dernier, entre HF et MF à basse température l'écart se creuse et indique soit que chaque contribution correspond à deux domaines distincts avec des T_g différentes, soit qu'il y a bien deux domaines avec des T_g très proches mais des mécanismes de conduction différents et/ou une dissociation de moindre amplitude. Ceci est illustré, comme pour l'ionomère correspondant, par deux valeurs de E'_a différentes selon la fréquence pour Nlp-Ca contrairement à son homologue lithié.

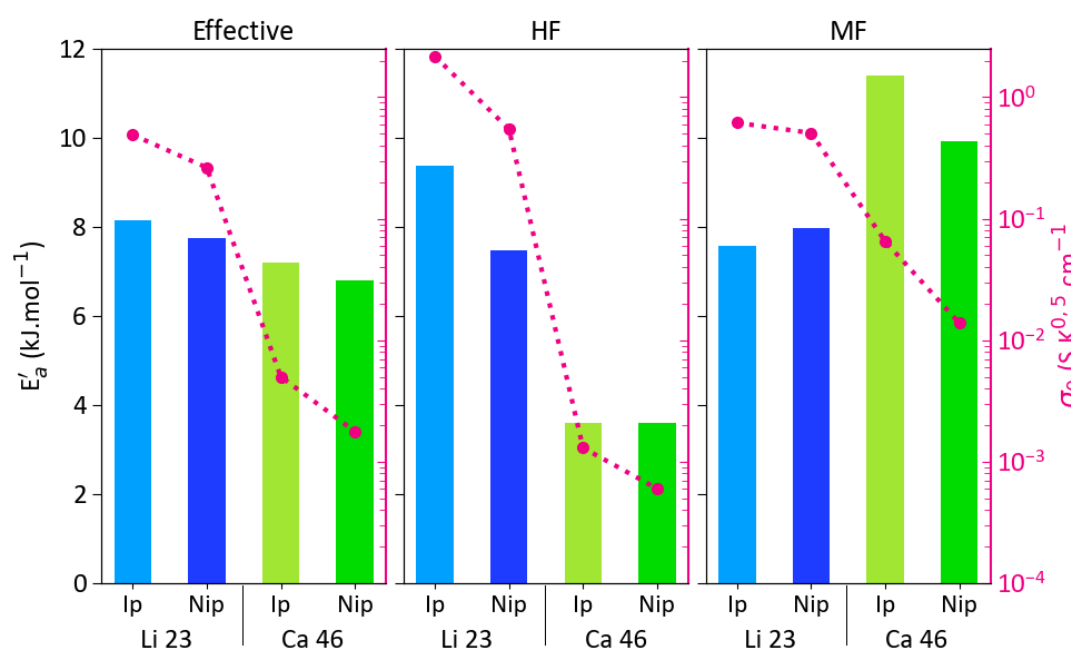


Figure 3.21 – Préfacteur et énergie d'activation des deux ionomères (Ip-Li et Ip-Ca) et des deux membranes (Nlp-Li et Nlp-Ca) déterminés par ajustement VTF avec $T_0 = T_g^{DSC} - 50$.

Alors que les valeurs de E'_a sont peu impactées par le processus de réticulation, les valeurs des préfacteurs σ_0 ont toutes été divisées par un facteur un entre 1,7 et 2 pour le lithium et 1,7 et 2,9 pour le calcium.

L'ensemble de ces résultats montre qu'au regard de la comparaison des valeurs de E'_a entre les ionomères et les membranes réticulées, le processus de conduction ionique à l'échelle microscopique n'est pas perturbé par la réticulation.

En revanche, la réticulation a un impact fort sur la valeur de σ_0 . Ceci montre qu'à l'échelle macroscopique, la réticulation ralentit le transport des ions. Il est probable que cette dernière étape de préparation des membranes induise une tortuosité qui contribue à diminuer la valeur de σ_0 . Toutefois, sachant que le nombre de doubles liaisons mises en jeu dans cette réticulation est relativement faible, la tortuosité est relativement faible aussi.

2.4 Spectroscopie Raman des membranes

Les échantillons sont préparés et traités de la même manière que les ionomères précédents. Nous représentons les spectres de Ip et NIp dans la figure 3.22, qui sont normalisés avec les bandes entre 2500 et 3000. Ces spectres étant très similaires, nous nous intéressons aux bandes 870 et 1050 cm^{-1} , qui ont montré des différences pour les ionomères Ip-Li et Ip-Ca.

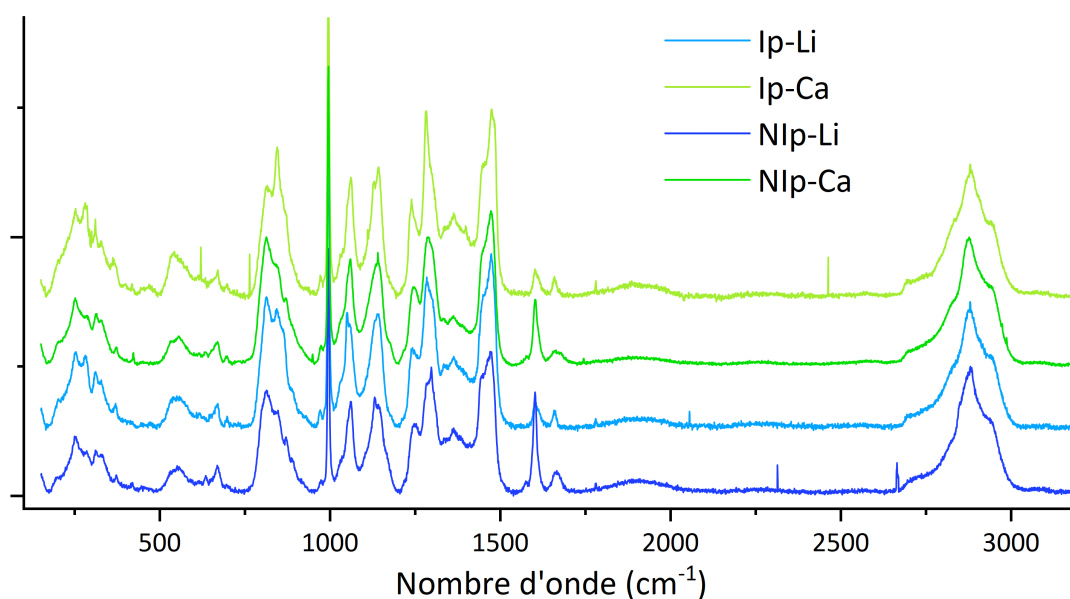


Figure 3.22 – Spectre Raman des deux membranes NIp-Li et NIp-Ca et des deux ionomères Ip-Li et Ip-Ca après traitement ligne de base et normalisation entre 2500 et 3000 cm^{-1}

La figure 3.23a compare les membranes et les ionomères entre 740 et 960 cm^{-1} . Contrairement aux ionomères, les bandes des membranes sont plus proches en intensité, en revanche les deux membranes présentent une signature à 870 cm^{-1} qui a été attribuée à la chélation d'une partie des cations avec la formation d'une structure de type éther couronne. Contrairement aux ionomères où seul l'Ip-Ca présente un épaulement à 870 cm^{-1} , il est maintenant également observé pour

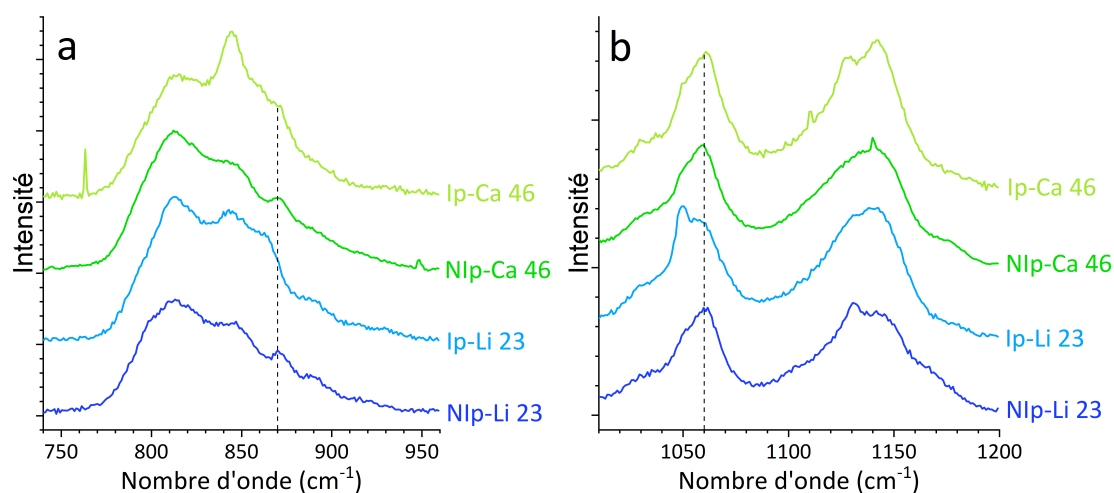


Figure 3.23 – Agrandissement des spectres Raman des deux membranes NIp-Li et NIp-Ca et des deux ionomères Ip-Li et Ip-Ca

NIP-Li, la réticulation semble favoriser cette organisation cation/oxygène.

En ce qui concerne les signatures des fonctions sulfonate entre 1030 et 1070 cm^{-1} (figure 3.23b), nous constatons que les deux membranes ont des bandes presque identiques dans cette région contrairement aux ionomères. Comme discuté précédemment, les bandes à haute fréquence sont caractéristiques des ions liés voire agrégés (1060-1070 cm^{-1}) tandis qu'au fur et à mesure que la fréquence diminue les bandes des anions sulfonate libres et/ou dissociés sont observées. Cette différence entre les membranes et les ionomères est troublante au regard des résultats obtenus en conductivité. Néanmoins, l'absence d'une bande plus intense à 1050 cm^{-1} pour NIp-Li ne signifie pas qu'il y a moins d'ions libres mais probablement que ces ions libres sont dans un autre environnement. L'épaule à 1030 cm^{-1} qui correspond à l'élongation asymétrique de SO_3^- restent très similaire entre les Ip et NIp.

3 Discussions et conclusions

Cette analyse au cas par cas a permis de mettre en évidence certaines propriétés et caractéristiques des ionomères Ip-Li et Ip-Ca ainsi que de leur membranes respectives NIp-Li et NIp-Ca.

Premièrement, les résultats indiquent qu'autant dans les ionomères que les membranes, la conductivité du calcium est intrinsèquement beaucoup plus faible que celles du lithium. Nous avons prouvé que ce n'est pas uniquement la mobilité des chaînes qui conditionne la conductivité cationique, la différence entre les deux matériaux étant plus liée à la dissociation des sels et les interactions cations/matrice.

Deuxièmement, les deux matériaux semblent biphasiques à l'échelle microscopique comme indiqué par les deux contributions visibles en impédance, tant dans les ionomères linéaires que réticulés avec très peu de différence en termes de conductivité.

Concernant la nature de ces deux phases, les caractérisations réalisées ne permettent pas de tirer de conclusions et les mesures de SAXS réalisées n'ont pas pu être exploitées car trop bruitées.

Avec l'hypothèse déjà évoqué de structures micellaires avec deux domaines ayant des affinités faibles, les chaînes perfluorosulfonées et les segment de POE, il est possible que le matériau s'organise de telle manière à former des zones riches en POE et d'autres riches en monomère ionique.

Les mesures d'impédance semblent nous montrer par la présence des deux contributions, que les cations seraient obligés de traverser ces deux phases. Il s'agit très probablement d'une organisation multi-couches continue. Les porteurs de charges ne peuvent donc pas contourner une des phases pour un moindre coût énergétique.

Grâce aux mesures d'impédance, nous avons pu calculer la capacité (C) de chaque phase pour chaque électrolyte. D'un point de vue global, si on considère que les deux capacités peuvent être représentées en parallèle, la capacité totale des membranes (ou ionomères) peut être calculée telle que :

$$\frac{1}{C_{Totale}} = \frac{1}{C_{HF}} + \frac{1}{C_{MF}} \quad (3.6)$$

Or la capacité s'exprime en fonction de la permittivité relative (ϵ_r) tel que :

$$C = \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot S}{e} \quad (3.7)$$

avec e l'épaisseur, S la surface et ϵ_0 la permittivité du vide ($8,85 \cdot 10^{-14}$ F.cm⁻¹).

Cela nous permet d'estimer une valeur globale de permittivité de l'ordre de 30-50 qui est en bon accord avec les résultats de la littérature mettant en jeu un polymère POE fonctionnalisé par des groupements sulfonate [155].

Si on considère uniquement la contribution HF, une valeur de même ordre de grandeur de permittivité est également calculée. Ceci montre que, probablement la phase dont la réponse est associée à la contribution MF, quand à elle, ne représenterait qu'une faible participation volumique au matériau. Ceci pouvant être étayé par la détermination de la permittivité à MF dont les valeurs sont très élevée (entre 400 et 1200). Si les phases sont de natures chimiques proches, la valeur de ϵ_{MF} doit être du même ordre de grandeur. C'est donc l'épaisseur de cette phase qui n'est pas représentative de notre modèle. Sa contribution en épaisseur serait donc de 10 à 40 fois inférieures.

Cette estimation peut permettre de rendre compte de la structure du ionomère. Ainsi l'ionomère est possiblement formé de plusieurs couches de phases continues dont la moins conductrice représenterait moins 10% de l'épaisseur.

La suite de ces travaux est dédiée à l'optimisation de la conduction des membranes, en particulier celles associées au calcium en dopant les membranes avec différents plastifiants comme des composés éthers (POE, PEG, tétraglyme) avec l'objectif de diluer la fonction ionique pour augmenter la mobilité des chaînes ou bien d'autres solvants, à plus forte constante diélectrique de type carbonate ou N-méthylformamide pour mieux dissocier les charges ioniques.

Chapitre 4

Membranes réticulées plastifiées. Étude de l'impact d'ajout de polymères et de solvants

L'objectif de cette partie est d'optimiser la conductivité des membranes réticulées par l'ajout de différents solvants. Nous avons préparé des membranes sous forme calcique et lithiée plastifiées par des solvants de différentes natures et en différentes proportions puis étudié leur impact sur la mobilité des chaînes polymères, la conductivité ionique et la dissociation des paires d'ions. Trois types de solvants ont été utilisés : éthers qu'ils soient moléculaire ou macromoléculaire, des carbonates cycliques et le N-méthylformamide. La première catégorie de solvants a la même structure de base que l'unité de répétition des ionomères (EO). Dotés d'un nombre donneur élevé, ils diluent les ions et pour les solvants de faible masse molaire (solvant moléculaires ou les oligomères) une forte plastification de l'ionomère est attendue. Les autres solvants sont polaire et ont une haute constante diélectrique (>60 pour les carbonates [156]) tandis que celle du N-méthylformamide est très grande (>160 [157, 158]) avec un nombre donneur de 27 [157]. En fonction de leur état physique, ses additifs sont ajoutés soit lors de l'élaboration de la membranes (solvants solides, polymères ou PEG) soit à la membrane déjà réticulée (solvants liquides à température ambiante).

1 Membranes plastifiées avec des solvants étherés

Dans cette étude, des solvants polymères ou oligomères sont utilisés : i) un copolymère POE qui contient des doubles liaisons de même nature que l'ionomère, que nous avons synthétisé (figure 4.1) en suivant un protocole développé au LEPMI [159], ii) un POE de masse molaire 300 kg.mol^{-1} , iii) des oligomères (PEG 1000, tetraglyme (G_4)). Les deux premiers additifs vont conduire, respectivement à des membranes interpénétrées et semi-interpénétrées et sont ajoutés lors de la mise en forme de la membrane. En ce qui concerne les oligomères, le PEG1000 est également ajouté lors de la mise en forme de la membrane alors que les membranes à base de G_4 sont obtenues par le gonflement d'un Nlp-Li ou Nlp-Ca.

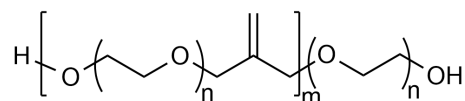


Figure 4.1 – Schéma du PC1000

1.1 Membrane Nlp-Ca dopées avec du PC1000

Le PC1000 est obtenu en suivant la synthèse décrite dans la schéma 4.2 selon le protocole détaillé dans la thèse d'A. Thiam [160] et présenté dans la partie expérimentale.

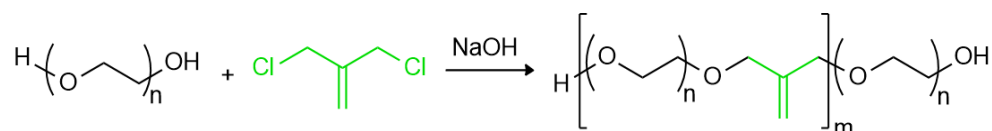


Figure 4.2 – Schéma de synthèse du PC1000 à partir du PEG1000 et du 3-chloro-2-chlorométhyl-1-propène

Tableau 4.1 – SEC-MALLS du polycondensat

	\bar{M}_n (g.mol^{-1})	\bar{M}_w (g.mol^{-1})	IP
PC1000	41 800	281 500	6,7

L'analyse du polycondensat par SEC-MALLS (Table 4.1) a permis de déterminer la masse molaire moyenne des chaînes \bar{M}_n du PC1000 autour de 42 kg.mol^{-1} , plus faible que celle rapportée dans la littérature [159]. Cependant la valeur de l'indice de polydispersité est très élevé pour une polycondensation puisque largement

supérieur à 2. Par conséquent, cela laisse supposer que la polymérisation ne s'est pas effectuée de façon homogène. Une des hypothèses est que des OH terminaux s'ajoutent sur des doubles liaisons d'autres chaînes en croissance générant des branchements courts ou longs qui affectent \bar{M}_w . Toutefois, malgré cette valeur d'indice de polydispersité, cela nous permettra d'identifier l'impact de la dilution des membranes par un additif de structure chimique très proche.

Dans cette étude, nous ne nous sommes focalisés que sur l'ionomère Ip-Ca. L'ionomère calcium Ip-Ca est mélangé au PC1000 afin d'obtenir une membrane avec 25% en masse de PC1000 donc avec un ratio EO:Ca 65:1. Ce mélange est mis sous forme de membrane, appelée NIp-NPC-Ca 65, à partir d'une solution dans l'acétonitrile (voir Annexe) et qui, après évaporation du solvant, est réticulée sous irradiation UV. La membrane obtenue présente une très bonne tenue mécanique et elle est moins collante que NIp-Ca. Les résultats des mesures DSC sont présentés dans la figure 4.3 et le tableau 4.2.

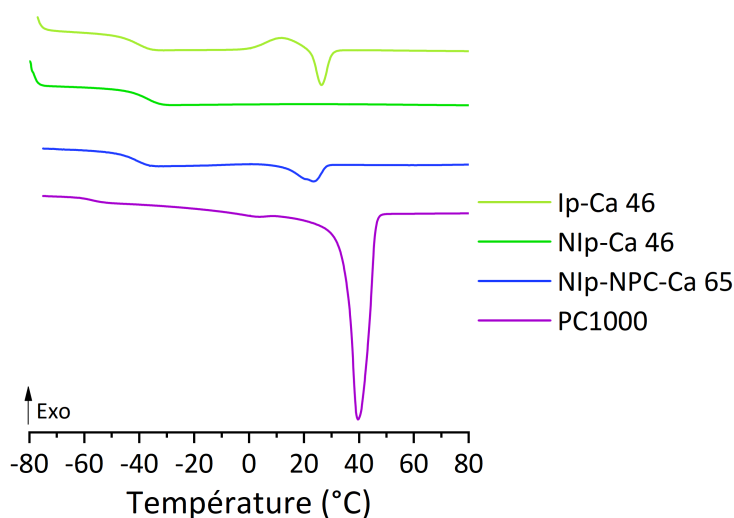


Figure 4.3 – Thermogrammes DSC de l'Ip-Ca 46, du PC1000 et du NIp-NPC-Ca 65, entre -80°C et 80°C à 10°C.min⁻¹ sous N₂

Les deux produits de départ, Ip-Ca et le PC1000 sont cristallins. Par leur copolymérisation, une membrane amorphe à température ambiante avec une température de fusion à 13°C est obtenue.

Le mélange réticulé présente une seule valeur de T_g qui est intermédiaire entre celle de NIP-Ca, du PC1000 et PC1000 réticulé (NPC1000 à -52°C [161]). La valeur de T_g du mélange réticulé peut être calculée en appliquant l'équation de

Tableau 4.2 – Températures de transition vitreuse, cristallisation et fusion et leurs enthalpies des membranes ($\pm 2^\circ\text{C}$ d'erreur).

	Ip-Ca 46	Nlp-Ca 46	Nlp-NPC-Ca 65	PC1000
T_g	-42°C	-38°C	-42°C	-57°C
T_c	0°C	-	-	-
ΔH_c (J.g^{-1})	9	-	-	-
T_f	23°C	-	13°C	35°C
ΔH_f (J.g^{-1})	-8	-	-9	-93

Flory-Fox :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (4.1)$$

avec T_{g1} et w_1 correspondant à la T_g et la fraction massique du NPC1000 et T_{g2} et w_2 correspondant à la T_g et la fraction massique du Nlp-Ca.

La valeur de T_g calculée en appliquant l'équation de Flory-Fox est de -42°C , la valeur mesurée est donc égale à la valeur théorique. Ceci illustre que les deux composés NPC1000 et Nlp-Ca forme un mélange homogène miscible. La valeur de T_g de la membrane dopée étant plus faible que Nlp-Ca 46, nous pouvons considérer que les chaînes polymères ont une plus forte mobilité segmentaire ou que la contribution du calcium dans cette valeur est plus faible compte tenue de l'effet de la dilution. En effet, en ce qui concerne la concentration ionique, elle diminue de EO:Ca 46 à 65 soit une concentration en ions calcium dans la membranes égale à $0,27 \text{ mmol.g}^{-1}$ contre $0,36 \text{ mmol.g}^{-1}$ dans la membrane sans additif.

La figure 4.4 représente les spectres d'impédance des membranes Nlp-Ca et NIP-NCP-Ca à 20°C et 90°C .

Les courbes présentent la même allure tandis que comme les membranes sans additif, deux contributions à HF et MF sont observées. Toutefois, les conductivités apparentes sont légèrement différentes. En effet, elles n'ont plus les mêmes proportions, la contribution MF est moins importante en présence d'additif et est même sensiblement plus faible à haute température. L'ajout du PC1000 a donc un impact, même s'il est modéré, sur les deux milieux.

En représentant la conductivité de la membrane Nlp-Ca 46 et Nlp-NPC-Ca 65 en fonction de la température, nous observons que les deux courbes se super-

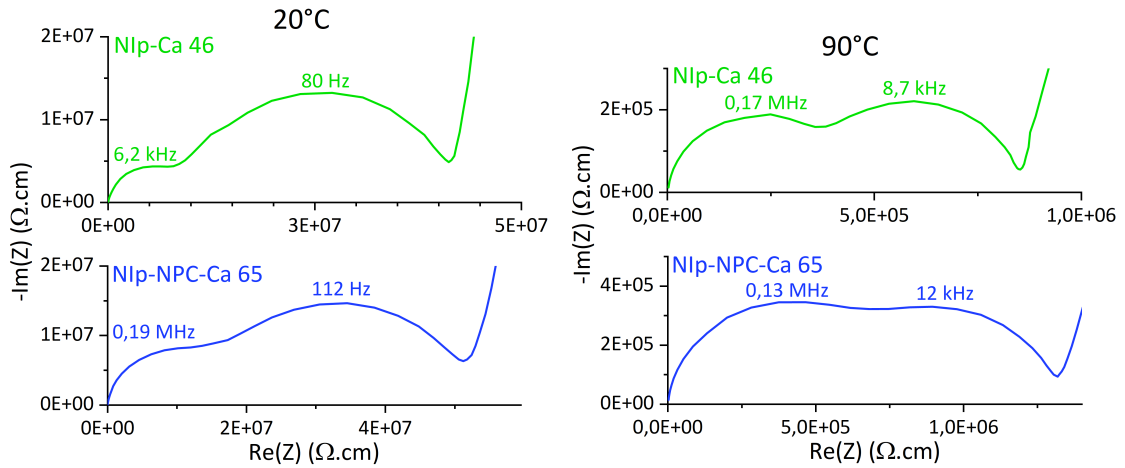


Figure 4.4 – Spectres EIS des membranes NIp-Ca 46 et NIP-NPC-Ca 65 à 20°C et 90°C à 100mV d'amplitude au potentiel d'abandon.

posent (figure 4.5a). Ceci montre que malgré la dilution d'un facteur de 1,3, la conductivité du matériau est préservée. La présence de fonctions éther supplémentaires contribue à un meilleur transport voire une meilleure dissociation des paires d'ions. En ce qui concerne la représentation de la conductivité réduite en fonction de $1000/(T-T_0)$ avec $T_0=T_g^{DSC}-50$ (figure 4.5b), les conductivités de NIP-NPC-Ca 65 sont légèrement plus faibles que celles de NIp-Ca 46.

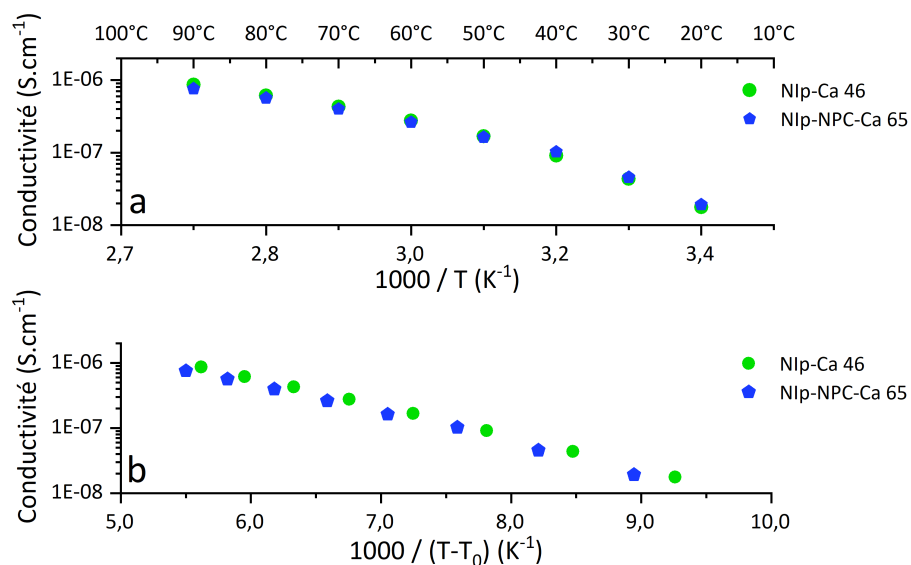


Figure 4.5 – Conductivité de la membrane dopée de PC1000 en fonction de $1000/T$ et $1000/(T-T_0)$

La conductivité réduite de NIP-NPC-Ca est plus faible d'un facteur 1,2 que NIp-Ca alors que de la différence en concentration théorique en calcium est d'un facteur 1,3 donc nous pouvons supposer que les sels de calcium sont mieux dissociés

dans le NIp-NPC-Ca 65 que dans le NIp-Ca 46. Afin d'étayer cette hypothèse, nous avons élaboré et étudié des membranes le NIp-Ca dopées avec du POE. Le POE à l'avantage d'être un polymère linéaire et aura moins d'impact sur la densité de réticulation que le PC1000 qui contient une double liaison tous les 1000 g.mol⁻¹.

1.2 Membranes NIp-Ca dopées avec du POE

Deux membranes ont été élaborées à partir de POE (300 kg.mol⁻¹) et du ionomère Ip-Ca en faisant varier le rapport entre les deux polymères (Ip-Ca/POE 75/25 et 50/50). Dans ces conditions, les ratios deviennent EO:Ca 66:1 et EO:Ca 109:1 respectivement et 0,27 moles Ca.g⁻¹ et 0,18 mmoles Ca.g⁻¹ (contre 0,36 mmoles Ca.g⁻¹ initialement pour NIp-Ca 46). Les membranes sont obtenues par coulée-évaporation à partir d'une solution homogène des deux polymères et d'un photoamorceur dans l'acétonitrile puis évaporation du solvant avant d'être réticulées sous irradiation UV. Par la réticulation, des membranes semi-interpénétrées sont obtenues.

Les deux membranes ont une bonne tenue mécanique, elles semblent plus rigides que les membranes NIp-NPC-Ca 65, ceci doit être lié au caractère cristallin du POE. Les thermogrammes DSC sont représentés dans la figure 4.6 et les températures caractéristiques et les enthalpies sont détaillées dans le tableau 4.3.

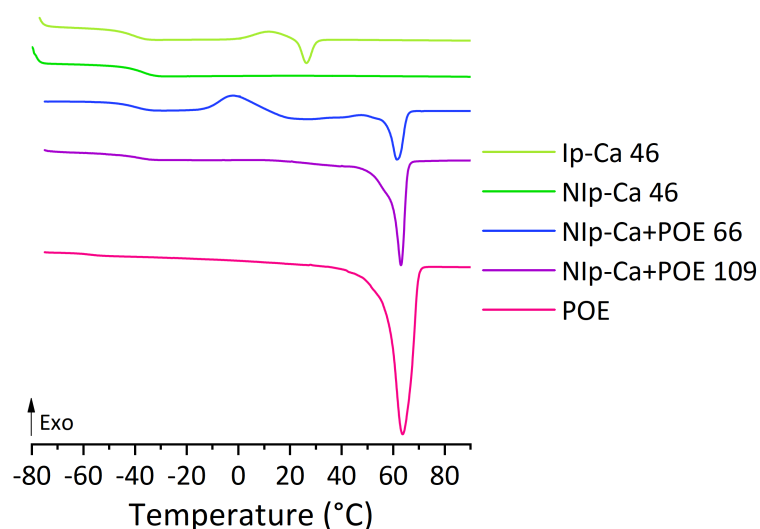


Figure 4.6 – Thermogrammes DSC de Ip-Ca 46, NIp-Ca 46, NIp-Ca+POE 66 et NIp-Ca+POE 109, entre -80°C et 80°C à 10°C.min⁻¹ sous N₂

Tableau 4.3 – Températures de transition vitreuse, cristallisation et fusion et leurs enthalpies des membranes interpénétrées avec le POE ($\pm 2^\circ\text{C}$ d'erreur).

	T_g	T_c	ΔH_c (J.g^{-1})	T_f	ΔH_f (J.g^{-1})	χ_{POE}
Ip-Ca 46	-42°C	0,3C	8,7	23°C	-8,3	-
NIp-Ca 46	-38°C	-	-	-	-	-
NIp-Ca+POE 66	-41°C	-13°C	17,5	58°C	-22	41%
NIp-Ca+POE 109	-40°C	-	-	59°C	-49	44%
POE	-	-	-	57°C	-133	66%

Les deux membranes ont une température de fusion proche de celle du POE. NIp-Ca+POE 66 cristallise lors de la montée en température alors que NIp-Ca+POE 109 cristallise lors de la descente car aucun pic de cristallisation est observé lors de la montée. Nous avons calculé le taux de cristallinité de POE en utilisant l'équation :

$$\% \chi_{POE} = \frac{\Delta H^{DSC}}{w_{POE} \cdot \Delta H_{POE}} \quad (4.2)$$

avec w_{POE} la fraction massique de POE la membranes, ΔH^{DSC} l'enthalpie de fusion mesurée par DSC et ΔH_{POE} l'enthalpie de fusion du POE pur ($196,4 \text{ J.g}^{-1}$ [52]).

Pour les deux membranes, nous constatons que plus de 40% de POE ajouté au NIp-Ca 46 cristallise, donc avant la fusion dans la phase amorphe NIp-Ca+POE 66 le ratio EO:Ca est de 48:1 et dans le NIp- Ca+POE 109 le EO:Ca = 81:1.

Les températures de transition vitreuse des deux membranes sont très proches malgré l'ajout en différentes proportions de POE qui a une T_g bien plus faible que le NIp-Ca 46. Dans nos conditions, la valeur de la T_g du POE est difficilement mesurable, à cause de sa forte cristallinité, toutefois la littérature mentionne une valeur égale à -60°C [46].

Les valeurs calculées avec l'équation de Flory-Fox (4.1) sont de -44°C et -50°C et donc légèrement plus faibles que celles expérimentales pour NIp-Ca+POE 66 et NIp-Ca+POE 109 respectivement. Cet écart résulte de la cristallinité du POE qui augmente les valeurs de T_g car la phase cristalline contraint la phase amorphe. De ce fait ces valeurs de T_g reflètent la situation en-dessous de T_f mais ne reflètent plus le comportement des chaînes POE à $T > T_f$.

La figure 4.7 représente les spectres d'impédance des trois membranes

Nlp-Ca 46 et Nlp-Ca+POE 66 et Nlp-Ca+POE 109 à 20°C et 90°C.

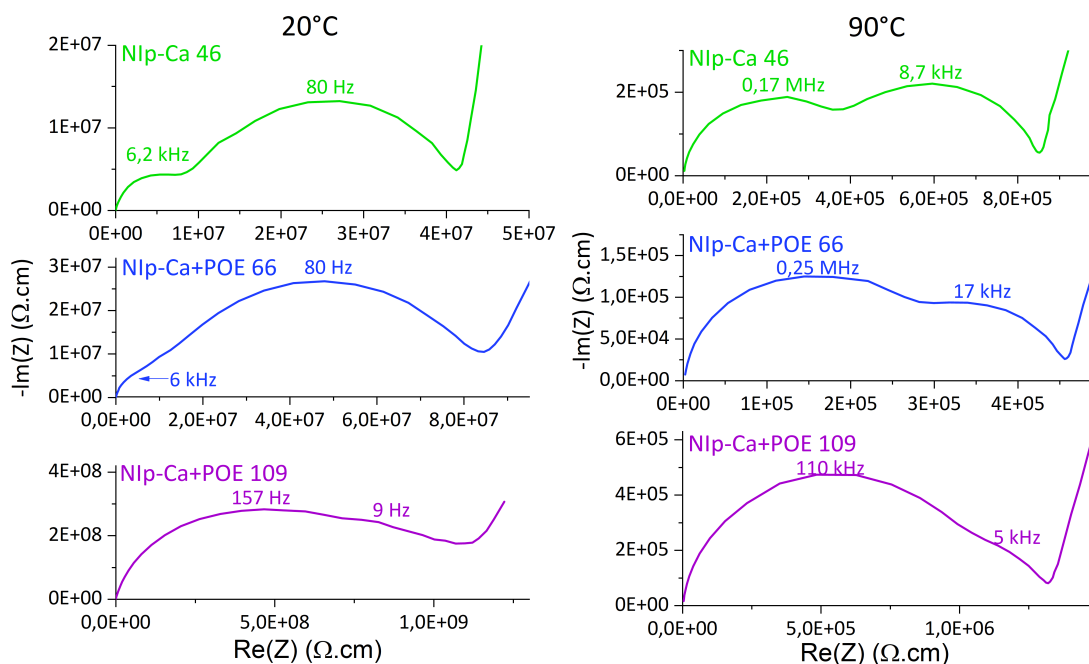


Figure 4.7 – Spectres EIS des membranes Nlp-Ca 46 et Nlp-Ca+POE 66 et Nlp-Ca+POE 109 à 20°C et 90°C à 100mV d'amplitude au potentiel d'abandon.

Nous observons des différences très marquées entre les membranes. A 20°C, la membrane avec 25% de POE (Nlp-Ca+POE 66) présente une contribution à MF très importante par rapport à la HF alors que c'est l'inverse pour la membrane plus concentrée en POE (Nlp-Ca+POE 109). Ceci est dû à la présence de la phase cristalline et sa proportion avant la fusion. Dans le Nlp-Ca+POE 109 la phase amorphe est bien plus importante que Nlp-Ca+POE 66. A haute température, la tendance est la même, les deux contributions diminuent mais la contribution MF semble être plus impactée par la température.

Les conductivités des deux membranes sont présentées dans la figure 4.8a et comparées au Nlp-Ca 46.

La conductivité en fonction de la température des deux membranes avec le POE présente une rupture de courbe qui est due à la fusion du POE après 57°C mais cette rupture est bien plus marquée pour Nlp-Ca+POE 109 car cette membrane contient deux fois plus de POE cristallin par rapport au Nlp-Ca+POE 66, donc la conductivité est plus affectée. La membrane Nlp-Ca+POE 66 avant 60°C a une conductivité très proche de Nlp-Ca 46 alors qu'après la fusion du POE, sa conductivité est plus élevée, à 90°C elle est supérieure d'un facteur 2,5. Pour le Nlp-

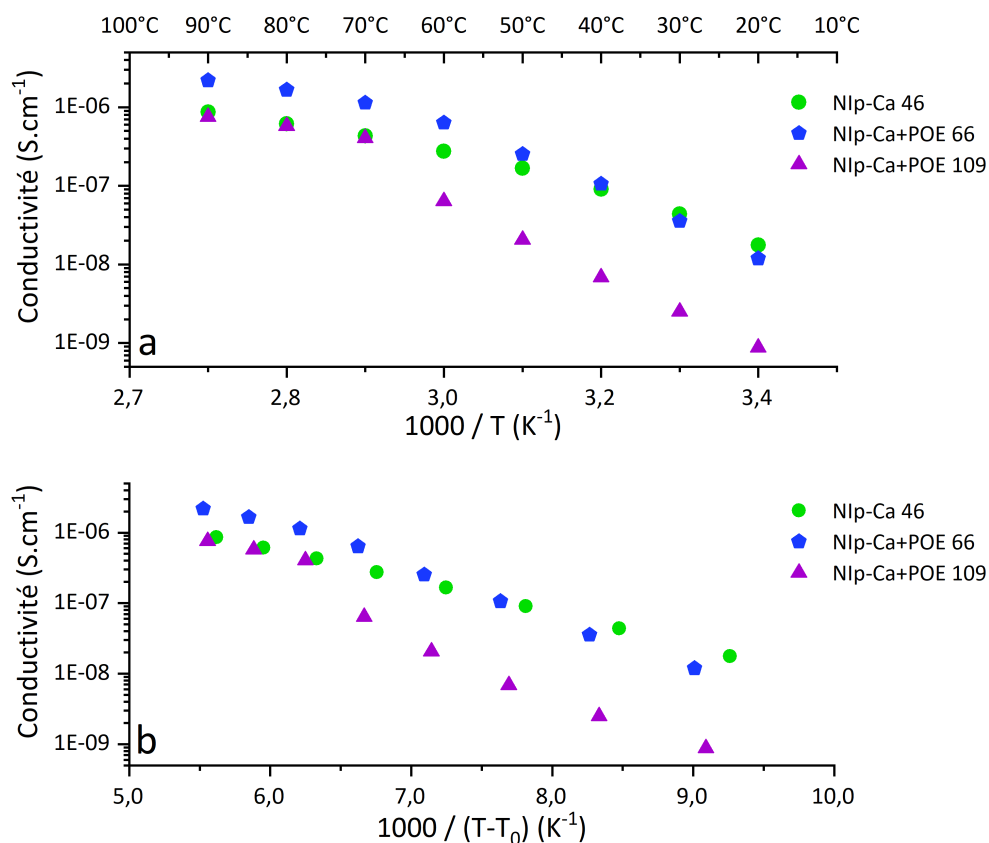


Figure 4.8 – Conductivités des membranes NIp-Ca 46 et NIp-Ca+POE 66 et NIp-Ca+POE 109 en fonction de $1000/T$ et $1000/(T-T_0)$ avec $T_0 = T_g^{DSC} - 50$.

Ca+POE 109, sa conductivité est similaire à celle de NIp-Ca 46 à des températures supérieures à la fusion du POE.

Nous observons que les conductivités réduites de ces membranes (figure 4.8b) après fusion du POE sont similaire pour NIp-Ca+POE 109 ou plus élevées d'un facteur 2,3 pour NIp-Ca+POE 66 par rapport à la membrane NIp-Ca 46, alors que la concentration diminue d'un facteur 0,75 et 0,5 respectivement. Compte tenu de ces comportements, il est probable que la dilution avec le POE de NIp-Ca 46 ait un effet bénéfique sur le degré de dissociation.

Pour encore augmenter la mobilité des chaînes, des oligomères ont été ajoutés au NIp-Ca 46 et leur impact est étudié dans la partie suivante.

1.3 Membranes dopées avec du PEG1000 et du tétraglyme

Deux solvants ont été utilisés, le tétraglyme (G₄) composé de 4 unités EO et le PEG1000 avec 23 unité EO en moyenne. Le tétraglymes a des fonctions

terminales méthylées alors que le PEG1000 a des fonctions hydroxyle.

Dans cette étude, afin d'évaluer si l'effet du solvant est dépendant de la nature du cation, nous l'avons élargie aussi au NIp-Li, plus particulièrement avec le tétraglyme (G_4). La membrane à base de PEG, NIp-Ca+PEG 68 est élaborée avec le même protocole que celui utilisé pour les membranes dopées avec POE. Les autres membranes sont obtenues par l'ajout de différentes quantités de G_4 dans le NIp-Ca 46 et NIp-Li 23.

Les membranes NIp-Li 23 et NIp-Ca 46 sont découpées en disque de 10mm et pesées afin de calculer la quantité de solvant à ajouter. Une fois le solvant ajouté nous attendons au moins 4 heures pour que le solvant s'imprègne totalement et de façon homogène dans toute la membrane. Cette méthode permet de bien contrôler le rapport solvant/ionomère. Nous avons aussi tenté de doper la membrane par immersion dans le solvant un certain temps mais il s'est avéré bien plus difficile de contrôler la quantité de solvant ajouté. Pour les membranes dites saturées (sat), le solvant est ajouté jusqu'à ce que la membrane n'absorbe plus de solvant, le surplus est donc essuyé. La composition des membranes obtenues est détaillée dans le tableau 4.4.

Tableau 4.4 – Détail des ratios EO:cation, des proportions de solvant et concentration en cation dans les membranes (avec sat pour saturée).

Membrane	EO:cation	Proportion massique solvant	C_{cation} (mmol/g)
NIp-Li	23	0%	0,73
NIp-Li+ G_4	33	25%	0,54
NIp-Li+ G_4 sat	99	71%	0,21
NIp-Ca	46	0%	0,36
NIp-Ca+PEG	68	25%	0,27
NIp-Ca+ G_4	69	27%	0,26
NIp-Ca+ G_4 sat	178	68%	0,12

Toutes les membranes ont bien conservé leur intégrité mais elles sont devenues plus élastiques et légèrement plus collantes. Le diamètre et l'épaisseur de chaque membrane sont contrôlés et nous avons constaté que le gonflement de

toutes les membranes est isotrope. Les quantités de tétraglyme absorbées par les membranes saturées sont très proches et ne dépendent pas de la nature du cation. Ce résultat nous permet de supposer que les taux de réticulation des deux membranes Nlp-Li et Nlp-Ca sont assez similaires.

1.3.1 Caractérisations thermiques

Dans le tableau 4.5 résumant les résultats des mesures de DSC des membranes, une forte diminution de la température de transition vitreuse est observée pour toutes les membranes dopées. Pour la membrane Nlp-Ca+PEG 68, la T_g est à -49°C avec un écart de 11°C avec Nlp-Ca 46 et pour le tétraglyme, les écarts sont plus marqués avec une T_g à -64°C pour la membrane Nlp-Ca+G₄ 69 et -58°C Nlp-Li+G₄ 33. Pour les membranes saturées, les T_g n'ont pas pu être mesurées car elles doivent être inférieures à -80°C . En calculant les valeurs des T_g grâce à l'équation de Flory-Fox (4.1), nous trouvons des valeurs très proches de celles expérimentales. Ce qui démontre une bonne compatibilité entre les solvants et les ionomères (tableau 4.5).

Le tétraglyme a une température de fusion à -36°C et nous pouvons voir un pic de fusion vers cette température dans les membranes saturées. Néanmoins il est intéressant d'observer que toutes les membranes plastifiées ont une fusion à des températures bien plus élevées, supérieure à 0°C . Nous supposons que cette augmentation de température est due à la cristallisation des chaînes PEG de l'ionomère. Leur organisation doit être favorisée par la présence de solvant. De plus, il est fort probable que les fonctions ioniques interagissent préférentiellement avec les fonctions éther du tétraglyme compte tenu de leur plus grande disponibilité et mobilité.

En ce qui concerne la membrane Nlp-Ca+PEG 68, la valeur de la température de fusion est à 20°C contre 33°C pour le PEG, La fusion à 20°C serait également due à la cristallisation des chaînes POE de l'ionomère et du PEG ajouté. En effet, la température de fusion de l'ionomère Ip-Ca 46 avant réticulation est de 23°C et celle du PEG1000 utilisé est mesurée par DSC à 24°C .

1.3.2 Mesures d'impédance et conductivités

Les mesures d'impédance ont été réalisées dans un domaine de température où les membranes sont toutes à l'état amorphe et fondu contrairement aux

Tableau 4.5 – Températures de transition vitreuse (déterminée par DSC et par l'équation de Flory-Fox), cristallisation et fusion et leurs enthalpies des membranes gélifiées aux solvants éthers ($\pm 2^\circ\text{C}$ d'erreur).

Membrane	T_g^{DSC}	T_c	ΔH_c (J.g^{-1})	T_f	ΔH_f (J.g^{-1})	T_g^{FF}
Nlp-Li 23	-39°C	-	-	-	-	-
Nlp-Li+G ₄ 33	-58°C	-20°C	14	3°C	-12	-60°C
Nlp-Li+G ₄ sat	$< -80^\circ\text{C}$	-	-	-36°C -1°C	-26 -21	-90°C
Nlp-Ca 46	-38°C	-	-	-	-	-
Nlp-Ca+PEG 68	-49°C	-29°C	41	20°C	-54	-54°C
Nlp-Ca+G ₄ 69	-64°C	-49°C	12	4°C	-32	-61°C
Nlp-Ca+G ₄ sat	$< -80^\circ\text{C}$	-	-	-36°C 0°C	-49 -18	-88°C

membranes avec le POE. Les mesures d'impédance ont permis d'obtenir les spectres des figures 4.9 et 4.10.

Dans le cas des membranes sous forme calcique (figure 4.9), nous observons que la contribution en MF est fortement impactée et devient presque négligeable à 90°C .

En ce qui concerne les solvants, le Nlp-Ca+PEG 68 et le Nlp-Ca+G₄ 69, les effets semblent aussi être assez différents. Les résistances sont assez proches mais pour la membrane de PEG1000, la contribution en MF est peu visible, donc la phase moins conductrice qui répond à cette fréquence, doit être moins présente. Pour rappel, ces deux membranes ne sont pas obtenues par le même protocole et donc peuvent amener à des membranes avec différentes morphologies. Nous pouvons supposer que dans le cas de la membrane avec le PEG obtenue à partir d'un mélange avec l'ionomère, la formation de deux phases (probablement des structures micellaires) est moins favorisée rendant la membrane plus homogène. En ce qui concerne les membranes avec le tétraglyme, la contribution MF est certes plus importante pour Nlp-Ca+G₄ 69 que pour Nlp-Ca+PEG 68 tandis que pour Nlp-Ca+G₄ sat, elle disparaît complètement. Ces résultats semblent indiquer que la présence du tétraglyme pourrait conduire à une membrane plus homogène, en

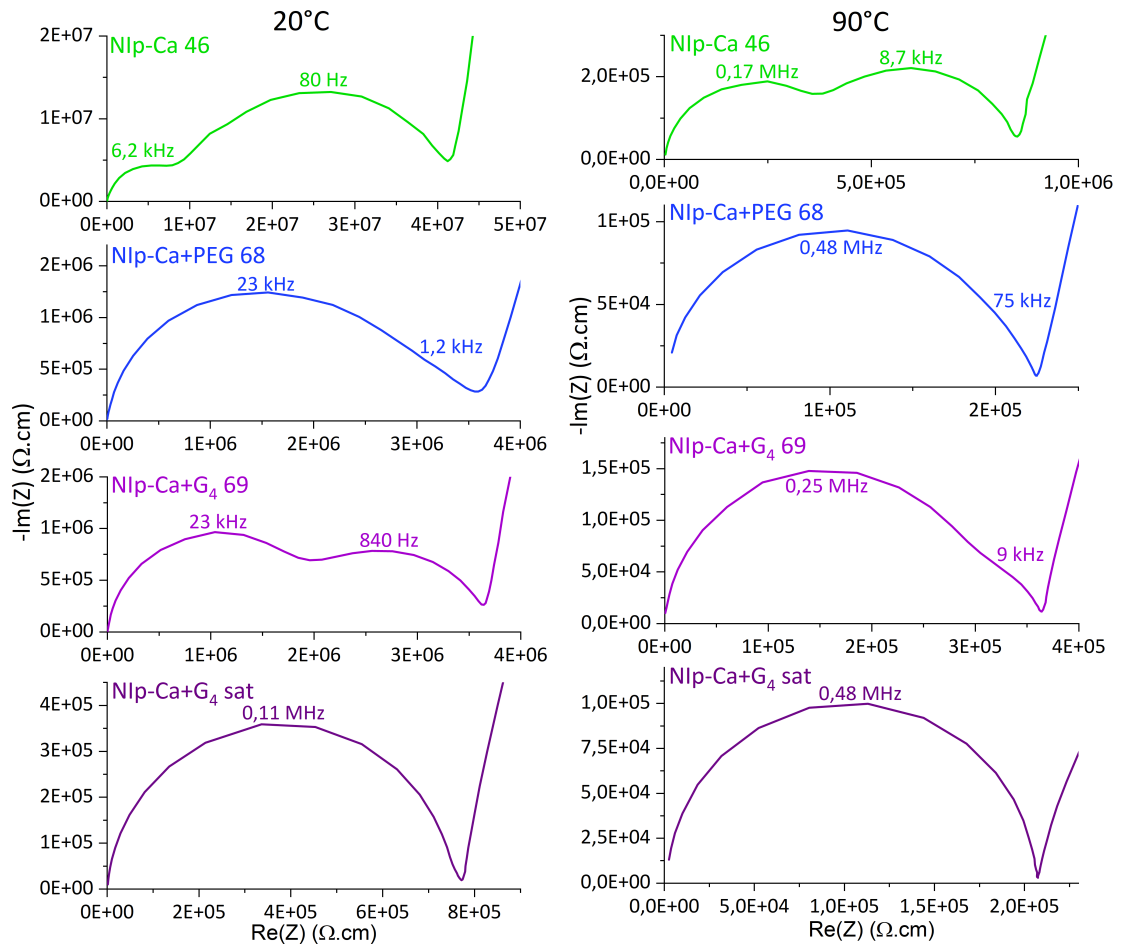


Figure 4.9 – Spectres EIS des membranes Nlp- Ca 46, Nlp- Ca+PEG 68, Nlp- Ca+G₄ 69 et Nlp- Ca+G₄ sat à 20°C et 90°C à 100mV d’amplitude au potentiel d’abandon.

réduisant par exemple la contribution des structures micellaires.

Les membranes sous forme lithiées ne présentent pas le même comportement que les membranes calciques. A 20°C, les deux membranes avec le tétraglyme conservent les deux contributions dans des proportions qui semblent proches. En revanche à 90°C, les phénomènes de conduction sont à très hautes fréquences, l’appareil utilisé ne permet pas une bonne définition des spectres à haute fréquence. De plus, les phénomènes d’induction ont une impédance trop élevée à haute fréquence et efface les résistances de chaque phase. Donc la conductivité effective peut être déterminée mais les conductivités apparentes ne sont plus visibles.

La figure 4.11 présente les courbes des conductivités en fonction de la température.

Dans le cas du lithium, l’ajout de tétraglyme multiplie par 3 la conductivité à 90°C et jusqu’à 16 à 20°C. Le constat est le même pour le calcium, avec un

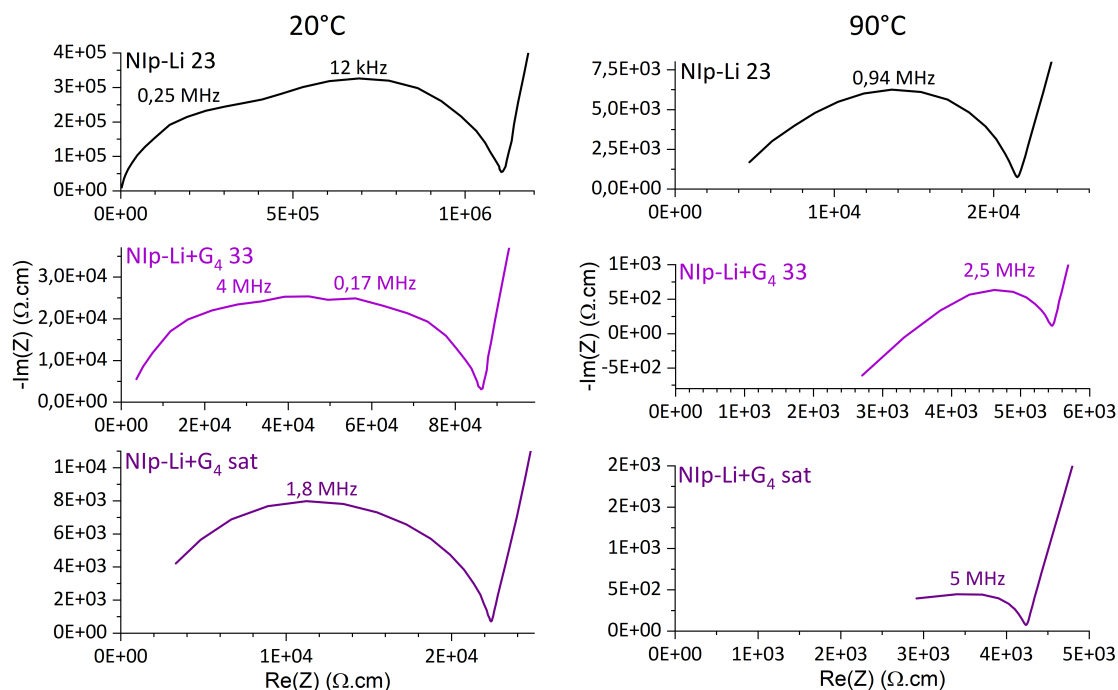


Figure 4.10 – Spectres EIS des membranes NIp-Li 23, NIp-Li+G₄ 33 et NIp-Li+G₄ sat à 20°C et 90°C à 100mV d’amplitude au potentiel d’abandon.

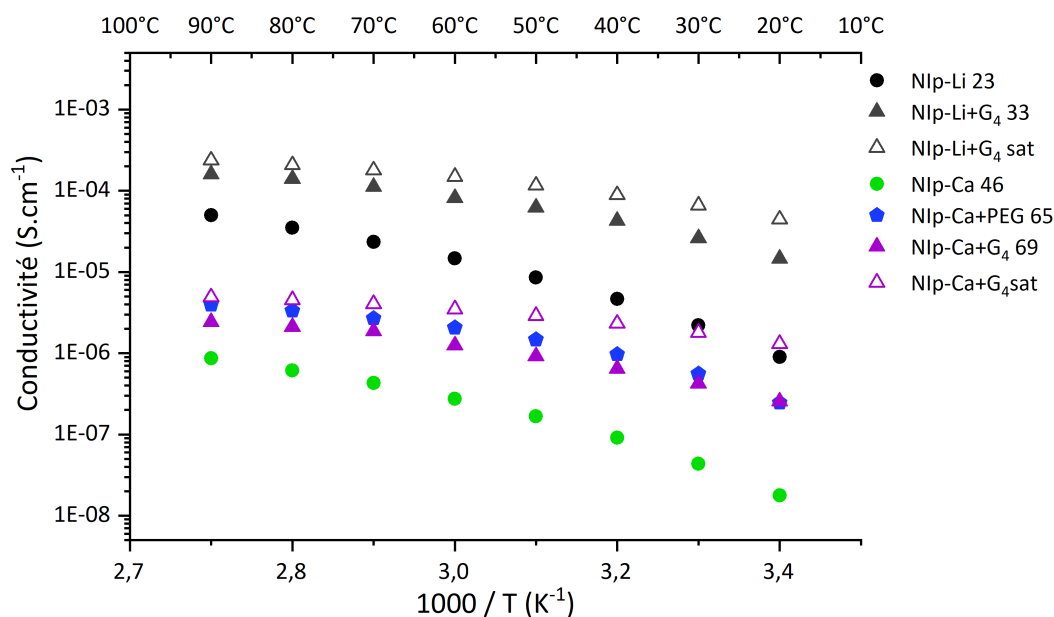


Figure 4.11 – Conductivités des membranes lithiées (NIp-Li 23, NIp-Li+G₄ 33 et NIp-Li+G₄ sat) et calciques (NIp-Ca 46, NIp-Ca+PEG 68, NIp-Ca+G₄ 69 et NIp-Ca+G₄ sat) en fonction de 1000/T.

facteur 3 à 90°C et 15 à 20°C. Il y a une légère différence avec le PEG dans la membrane au calcium, avec un facteur 5 à 90°C et 14 à 20°C. Cependant la conductivité de la membrane avec le PEG, malgré une valeur T_g plus haute en température,

ses conductivités sont plus élevées que NIp-Ca+G₄ 69. La concentration ionique de toutes les membranes plastifiées est plus faible que celle des membranes sans solvant mais leurs conductivités sont bien plus élevées grâce à une mobilité du cation nettement améliorée. Nous avons montré que les T_g sont bien plus faibles, de plus le cation pourrait diffuser avec sa sphère de solvation, plus particulièrement dans le cas du tétraglyme. Ce dernier aspect peut expliquer les différences très marquées avec les membranes plastifiées avec le POE à la même concentration ionique.

1.3.3 Conductivités réduites et ajustement VTF

La figure 4.12 présente la conductivité réduite de ces membranes. Pour les membranes saturées nous avons utilisé les valeurs de T_g calculées.

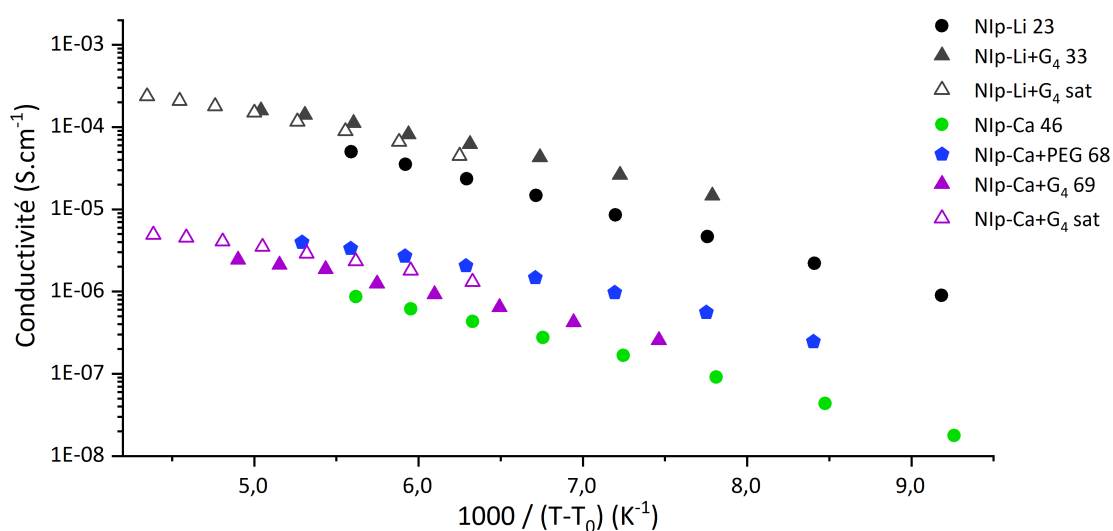


Figure 4.12 – Conductivités réduites des membranes lithiées (NIp-Li 23, NIp-Li+G₄ 33 et NIp-Li+G₄ sat) et calciques (NIp-Ca 46, NIp-Ca+PEG 68, NIp-Ca+G₄ 69 et NIp-Ca+G₄ sat) en fonction de $1000/(T-T_0)$ avec $T_0=T_g^{DSC}-50$.

Grâce au tracé des conductivités réduites, nous pouvons constater que pour les membranes calcique à EO:Ca similaire, NIp-Ca+PEG 68 et NIp-Ca+G₄ 69, les écarts entre les conductivités deviennent encore plus importants ce qui peut se traduire par un mécanisme de conduction plus efficace et/ou une meilleure dissociations des ions. Cependant, étant donné que la membrane réticulée NIp-Ca+PEG 68 est obtenue après l'ajout de PEG, nous pouvons aussi supposer que le degré de réticulation est plus faible et que le nombre de transport cationique est inférieur à la membrane NIp-Ca 46. Il est également intéressant de constater que les courbes

Nip-Ca 46 et Nip-Ca+G₄ 69 sont très proches et presque parallèles, contrairement à la membrane avec le PEG. Ces résultats prouvent que les mécanismes de conduction de Nip-Ca 46 et Nip-Ca+G₄ 69 sont les mêmes et différent de celui de la membrane Nip-Ca+PEG 68. De fait même en fonction de 1000/T les conductivités des membranes à base de PEG sont légèrement supérieures à celles de G₄ malgré une T_g plus haute ce que l'on peut attribuer au plus haut pouvoir solvatant du PEG1000. Mais le PEG1000 possède des groupement terminaux OH qui peuvent générer des interactions avec l'anion. Celui-ci n'est donc plus étudié pour la suite des travaux.

Nous avons déterminé les paramètres de l'équation VTF pour chaque membranes, le T₀ est fixé à T_g-50 (figure 4.13).

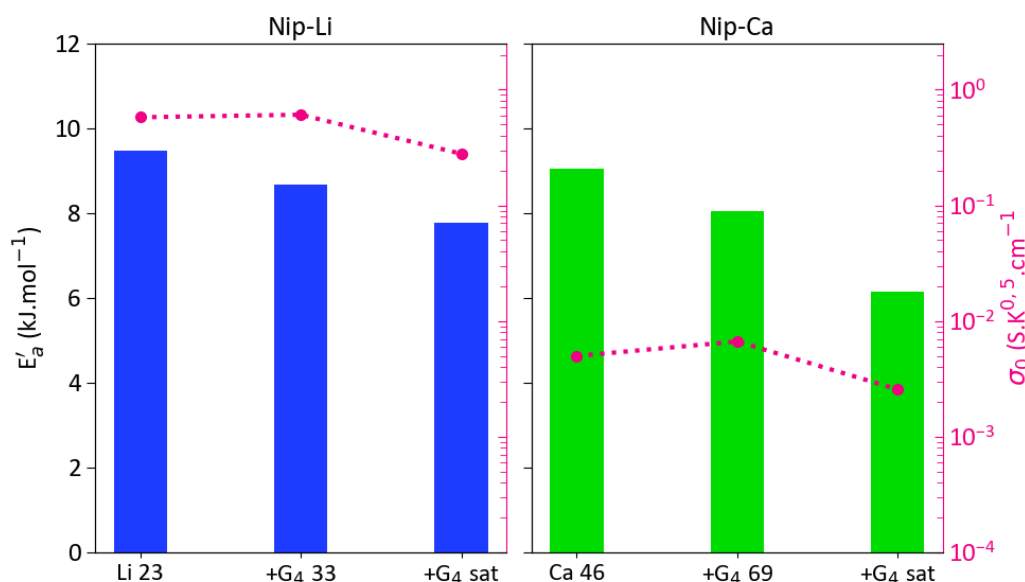


Figure 4.13 – Préfacteur et énergie d'activation des membranes lithiées (Nip-Li 23, Nip-Li+G₄ 33 et Nip-Li+G₄ sat) et calciques (Nip-Ca 46, Nip-Ca+G₄ 69 et Nip-Ca+G₄ sat), déterminés par ajustement VTF avec T₀=T_g^{DSC}-50 sauf pour les deux membranes saturées T₀=T_g^{FF}-50 (T_g^{FF} déterminée par Flory Fox).

Les préfacteurs des membranes Nip-Li+G₄ 33 et Nip-Ca+G₄ 69 sont très proches de leurs homologues sans tétraglyme (Nip-Li 23 et Nip-Ca 46) voir légèrement supérieurs. Mais ils diminuent lorsque les membranes sont saturées. L'ajout d'une quantité élevée de tétraglyme semble avoir un impact défavorable sur la conductivité intrinsèque des membranes (σ₀).

Sur la figure 4.14, nous observons une variation linéaire de E_a en fonc-

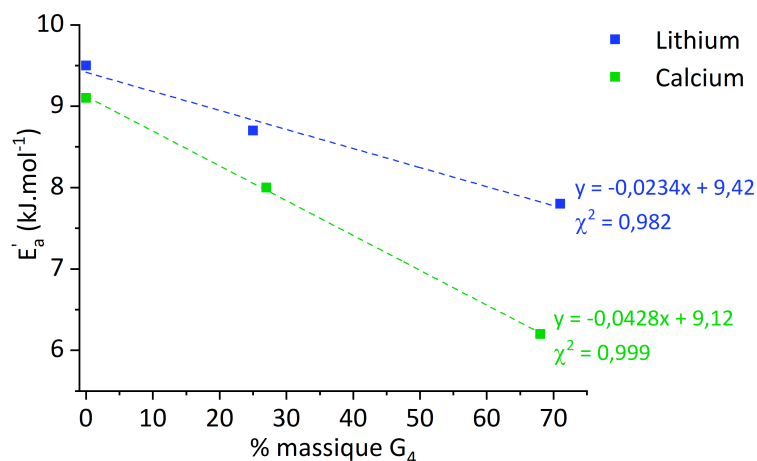


Figure 4.14 – Énergie d'activation des membranes lithiées (Nlp-Li 23, Nlp-Li+G₄ 33 et Nlp-Li+G₄ sat) et calciques (Nlp-Ca 46, Nlp-Ca+G₄ 69 et Nlp-Ca+G₄ sat) en fonction du pourcentage massique en tétraglyme.

tion de la quantité de tétraglyme incorporée, pour les deux matériaux (lithié et calcique). Ce comportement semble montrer qu'il existe un équilibre de répartition du cation entre l'ionomère et tétraglyme. Cette répartition peut être envisagée puisque les deux espèces mises en compétition présentent plusieurs fonctions éther successives. Nous remarquons que plus la quantité de tétraglyme augmente plus l'énergie d'activation diminue. Cette diminution peut être due au plus fort poids du cation associé au tétraglyme. La mobilité du tétraglyme comparativement au matériau polymère étant plus forte, nous pouvons suggérer que la disponibilité du cation est plus élevée, contribuant à diminuer l'énergie d'activation.

1.3.4 Spectroscopie Raman

La figure 4.15 présente les agrandissements des spectres Raman des membranes avec et sans tétraglyme. Le tétraglyme présente des bandes intenses aux mêmes fréquences que le PEG1000 et donc que les ionomères réticulés. Il n'y a donc pas de bandes additionnelles mais certaines bandes sont plus intenses.

Comme pour l'analyse des spectres des ionomères et membranes, nous allons nous intéresser aux bandes caractéristiques des fonction C_{sp3}-H (solvatation) à 870 cm⁻¹ et les bandes caractéristiques des groupements SO₃⁻ entre 1030 et 1080 cm⁻¹. La figure 4.15a permet d'étudier les torsions des C-H. Que ce soit les membranes imprégnées sous forme lithiée ou calcique, la bande à 850 cm⁻¹ est plus intense en présence de tétraglyme. La membrane Nlp-Ca+G₄ 69 conserve la

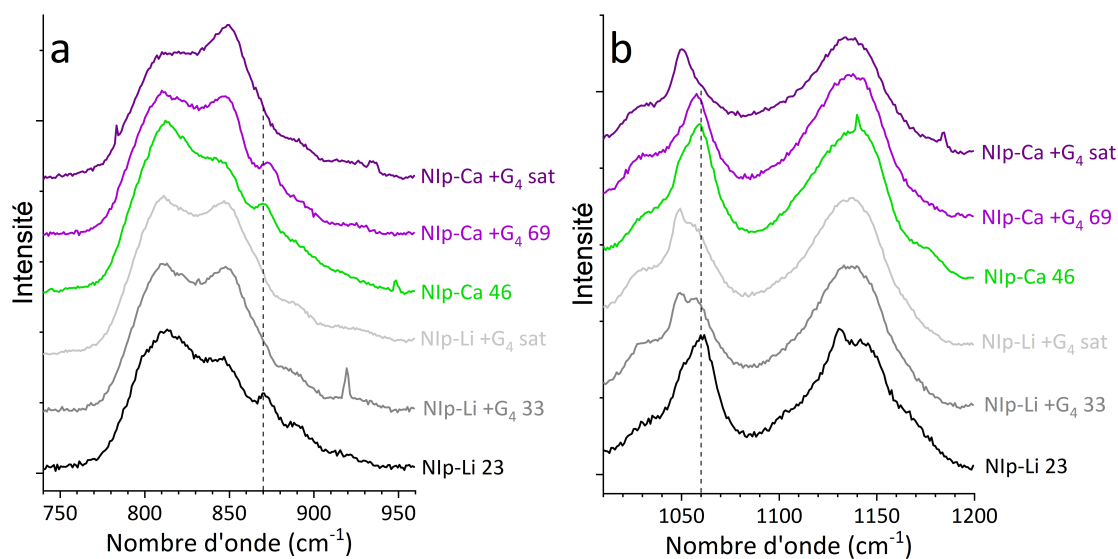


Figure 4.15 – Spectroscopie Raman des membranes lithiées (Nlp-Li 23, Nlp-Li+G₄ 33 et Nlp-Li+G₄ sat) et calciques (Nlp-Ca 46, Nlp-Ca+PEG 68, Nlp-Ca+G₄ 69 et Nlp-Ca+G₄ sat).

bande à 870 cm^{-1} caractéristique de la chélation des ions calcium par les EO en conformation éther couronne. Pour les deux membranes lithiées avec le tétraglyme et la membrane Nlp-Ca+G₄ saturée, nous constatons un élargissement de la bande vers les hautes fréquences. Cet élargissement confirme la présence en plus grande quantité de C-H en torsion et donc d'une interaction avec les ions.

Concernant les interactions avec les groupements SO_3^- , la figure 4.15b permet d'observer des différences notables entre les membranes. Les membranes sous forme lithiée plastifiées avec le tétraglyme présentent deux bandes plus intenses à 1050 cm^{-1} et 1030 cm^{-1} que la membrane sans solvant, la bande à 1050 cm^{-1} est mieux définie et plus intense que la bande à 1060 cm^{-1} avec l'augmentation de la quantité de solvant. La présence de bandes à plus basses fréquences, confirme que les ions seraient plus dissociés.

Pour les membranes sous forme calcique, la bande à $1050\text{-}1060\text{ cm}^{-1}$ est observée vers les plus faibles nombres d'onde (1055 cm^{-1}) alors que pour la membrane saturée elles se déplacent vers 1050 cm^{-1} et un épaulement apparaît à 1060 cm^{-1} qui doit correspondre en partie aux éthers aromatiques [162]. En revanche, la bande à 1030 cm^{-1} correspondant à l'élongation asymétrique de SO_3^- devient plus intense pour les deux types de membranes avec l'augmentation de la quantité de solvant.

Au regard de ces données, l'ajout de tétraglyme améliore la dissociation des ions, plus la quantité de solvant est élevée plus la proportion d'ions libres est élevée dans les deux types de membranes. Cependant la dissociation n'est pas totale même quand les membranes sont saturées puisque la signature des paires d'ions à 1060 cm^{-1} est toujours présente.

Malgré une mobilité augmentée par les composés éthers et une dissociation qui semble globalement meilleure avec le tétraglyme, les valeurs de conductivité des membranes calciques sont plus faibles que celles sous forme lithiée, alors que le nombre de charge dans la membrane est le même. Il semblerait donc que la concentration en cation disponible pour la conduction n'est pas optimale. Les composés éthers permettent effectivement une augmentation de la dissociation mais la percolation des cations, en particulier le calcium, n'est pas suffisante. La concentration effective en ions calcium serait donc plus faible qu'en lithium. Le tétraglyme et le PEG ont plus un rôle de plastifiant que de solvant dissociant. Ceci est en accord avec les résultats d'impédance où nous observons une forte diminution de la contribution de la phase la moins conductrice (MF).

2 Membranes plastifiées par des carbonates

La deuxième famille de solvants étudiée est à base de carbonates cycliques. Les deux carbonates sélectionnés sont le propylène carbonate (PC), liquide à température ambiante et l'éthylène carbonate (EC) dont la température de fusion est de 38°C donc solide à température ambiante. Pour être utilisé dans nos membranes, l'EC est mélangé au PC avec un rapport EC/PC 8/2. La température de fusion du mélange est de 3°C, le mélange est donc liquide à température ambiante. Pour faciliter la lecture, on parlera d'EpC pour le mélange EC/PC 8/2. Les noms des membranes sont toujours exprimés en fonction du ratio EO:Li ou EO:Ca. Dans ce cas, le chiffre représente un ratio O:Li ou O:Ca où une molécule de carbonate compte pour 1 et permet d'estimer la dilution des cations au même titre que les éthers. Le tableau 4.6 détaille les proportions des membranes. Les quantités de solvants absorbées par les membranes saturées sont très proches, suggérant que les taux de réticulation des deux membranes initiales sont assez similaires. Par ailleurs, toutes les membranes ont un gonflement isotrope. Elles conservent leurs propriétés mécaniques mais sont légèrement plus collantes à l'exception des membranes saturées qui sont plus fragiles et très collantes.

Tableau 4.6 – Détail des ratios EO:cation, des proportions de solvant et concentrations en cation dans les membranes (avec sat pour saturée).

Membrane	EO:cation	Proportion massique solvant	C_{cation} (mmol/g)
Nlp-Li	23	0%	0,73
Nlp-Li + PC	29	29%	0,52
Nlp-Li + EpC	28	25%	0,55
Nlp-Li + EpC sat	57	69%	0,22
Nlp-Ca	46	0%	0,36
Nlp-Ca + PC	54	25%	0,27
Nlp-Ca + EpC	58	29%	0,25
Nlp-Ca + EpC sat	112	68%	0,11

2.1 Caractérisations thermiques

Les six membranes obtenues ont été caractérisées par DSC et les résultats sont présentés dans le tableau 4.7. Aucune des membranes ne présentent de cristallisation, mais les deux membranes saturées présentent une fusion avec un large épaulement, signature de deux phénomènes de fusion à des températures très proches.

Les différentes températures dépendent de la nature du cation. Dans le NIp-Li+EpC sat, la température de fusion est supérieure à celle de l'EC donc elle peut correspondre à un complexe plus riche en EC alors que pour NIp-Ca+EpC sat, la température de fusion est inférieure donc elle peut correspondre à un mélange plus riche en PC qu'en EC. Contrairement au tétraglyme, aucun point de fusion à plus haute température n'est observée, donc on peut supposer que la cristallisation des chaînes ionomères n'a pas lieu.

Tableau 4.7 – Températures de transition vitreuse (déterminée par DSC et par l'équation de Flory-Fox), cristallisation et fusion et leurs enthalpies des membranes gélifiées aux carbonates ($\pm 2^\circ\text{C}$ d'erreur).

Membrane	T_g^{DSC}	T_f	ΔH_f (J.g^{-1})	T_g^{FF}
NIp-Li 23	-39°C	-	-	-
NIp-Li+PC 29	-49°C	-	-	-67°C
NIp-Li+EpC 28	-47°C	-	-	-65°C
NIp-Li+EpC sat	-62°C	-1°C	-44	-97°C
NIp-Ca 46	-38°C	-	-	-
NIp-Ca+PC 54	-48°C	-	-	-65°C
NIp-Ca+EpC 58	-49°C	-	-	-67°C
NIp-Ca+EpC sat	-66°C	$-7,3^\circ\text{C}$	-34	-96°C
PC	-	-48°C	-	-
EC	-	38°C	-	-
EC/PC 8/2 (EpC)	-	3°C	-	-

Toutes les membranes sont à l'état amorphe dans notre domaine d'étude. Les membranes lithiées et calciques avec une faible quantité de carbonates (25-29%) ont une T_g environ 10°C plus faible par rapport à leurs homologues sans

solvant (Nlp-Li 23 et Nlp-Ca 46) et 25°C plus basse pour les membranes saturées à l'EpC. L'ajout d'une grande quantité d'EpC a un effet non négligeable sur la T_g .

Nous avons calculé les valeurs théoriques de ces mélanges en utilisant l'équation de Flory-Fox (4.1). Pour ces calculs, nous avons considéré les T_g rapportées dans la littérature de -114°C pour l'EC [163] et -115°C pour le PC [164]. Nous remarquons, contrairement aux solvants éthers, un très grand écart entre les valeurs calculées et expérimentales et cet écart augmente avec la quantité de solvant dans la membrane. Cependant, l'équation de Flory-Fox est une formule empirique et suppose que ce comportement vis-à-vis de la valeur de T_g est idéal. Ce fort écart montre donc qu'il existe des interactions spécifiques liées à la présence de EpC qui ne sont pas prises en compte dans cette équation. Plus particulièrement, l'ajout d'un solvant à forte constante diélectrique, comme l'EC ou le PC, peut avoir un fort impact sur la dissociation des ions, donc sur l'augmentation de la quantité d'ions libres dans le milieu et en fin de compte sur les interactions ioniques qui peuvent augmenter fortement la T_g .

A titre d'exemple, pour un copolymère de type polysulfone porteurs des mêmes chaînes latérales que dans ce travail, les T_g augmentent de plus 150°C quand ils sont sous forme non-ionique (protoné) ou ionique (Cs) [165].

2.2 Mesures d'impédance et conductivités

Les spectres d'impédance sont présentés dans les figures 4.16 et 4.17. Que ce soient les membranes lithiées ou calciques, la contribution HF est la plus impactée par la présence des carbonates. Celle-ci est affectée tant par l'augmentation de la quantité de solvant que par la température. Ce comportement est à l'inverse des membranes plastifiées avec le tétraglyme, où la contribution MF était plus modifiée. Ces résultats prouvent que les solvants du type carbonates interagissent avec la phase la plus conductrice (HF) en améliorant nettement ses propriétés de conductivité.

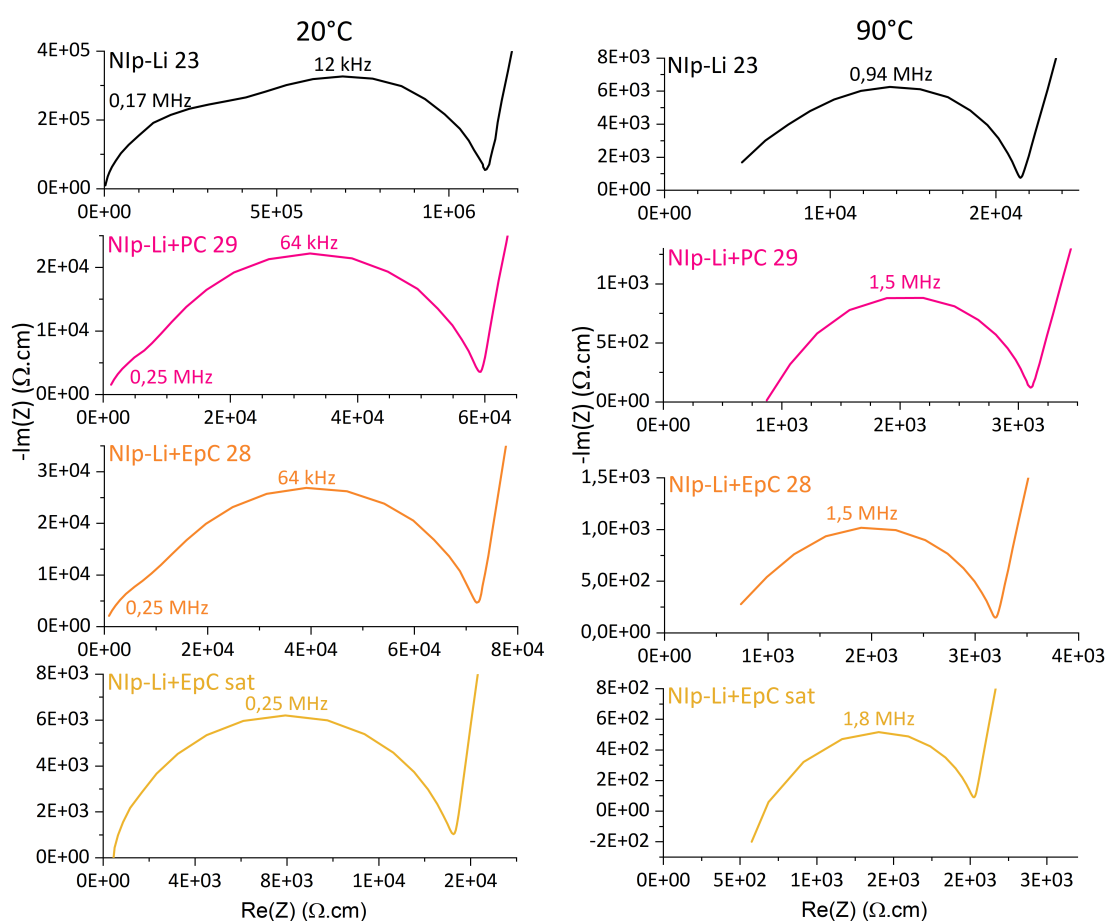


Figure 4.16 – Spectres EIS des membranes NIp-Li 23, NIp-Li+PC 29, NIp-Li+EpC 28 et NIp-Li+EpC sat à 20°C et 90°C à 100mV d'amplitude au potentiel d'abandon.

Les mesures d'impédance sur ces membranes ont permis de tracer les conductivités de la figure 4.18. Les résultats de conductivité avec les carbonates sont différents de ceux avec le tétraglyme, ils sont en moyenne meilleurs. Si on compare les conductivités des membranes sous forme lithiée et calcique, on remarque deux comportements différents :

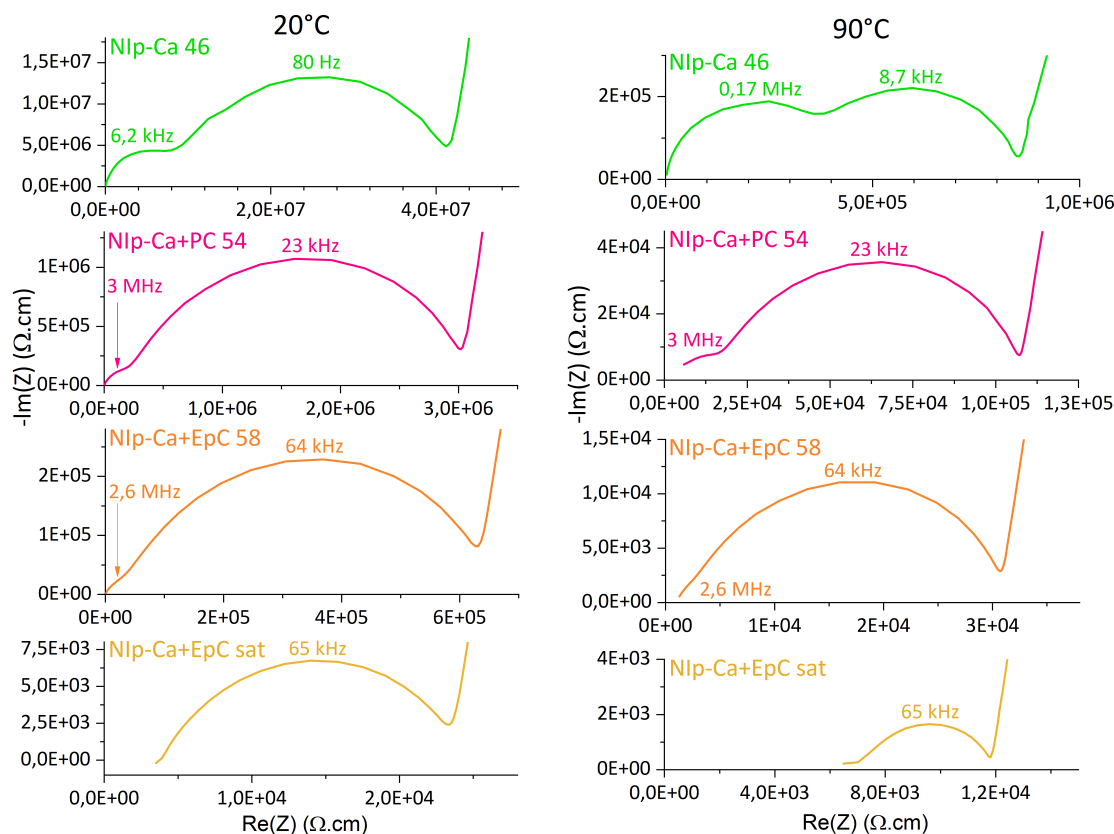


Figure 4.17 – Spectres EIS des membranes Nlp-Ca 46, Nlp-Ca+PC 54, Nlp-Ca+EpC 58 et Nlp-Ca+EpC sat à 20°C et 90°C à 100mV d’amplitude au potentiel d’abandon.

- Pour le lithium, la présence des carbonates augmente la conductivité d’un facteur 12 à 20°C et 4,5 à 90°C.
- Pour le calcium, l’augmentation dépend fortement de la nature du solvant. Le PC multiplie par 14 la conductivité à 20°C et par 9 à 90°C alors que l’EpC augmente bien plus la conductivité, x69 à 20°C et x29 à 90°C. Par ailleurs, la conductivité du Nlp-Ca+EpC 58 est très proche de Nlp-Li 23.
- De plus, en augmentant la quantité d’EpC (membranes saturées), la conductivité est encore plus élevée surtout à basse température, en lithium (x6) et particulièrement en calcium (x40).

Cette plus grande conductivité est attribuée à la constante diélectrique de l’EC (89,8 à 313 K [82]) qui est plus élevée que celle du PC (61,7 à 313 K [83]). Il est aussi intéressant de relever que les conductivités des deux membranes saturées sont très similaires, ce qui nous permet de supposer, tenant compte que les T_g sont

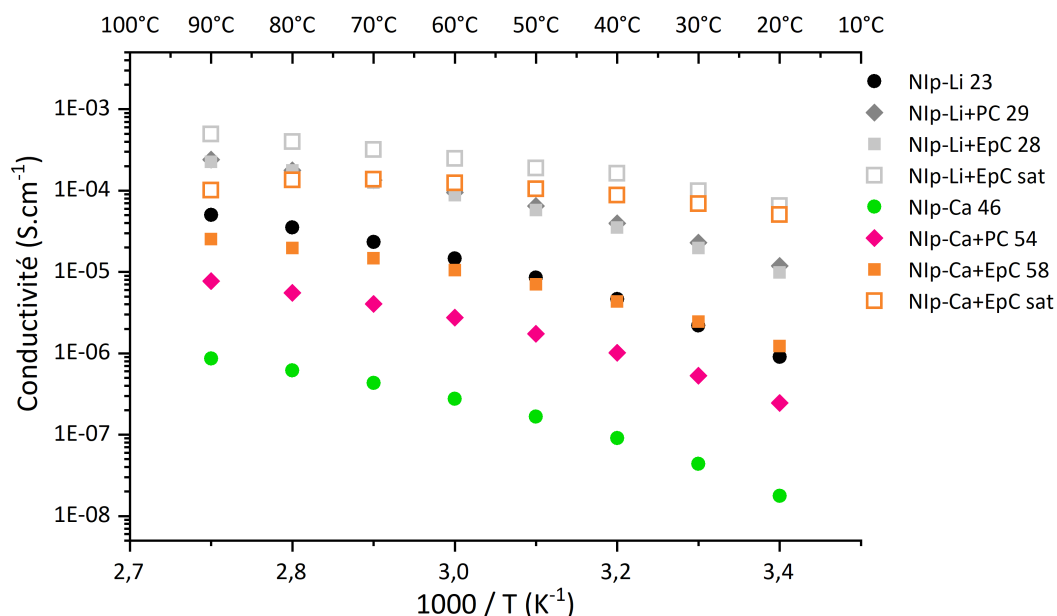


Figure 4.18 – Conductivités des membranes lithiées (Nlp-Li 23, Nlp-Li+PC 29, Nlp-Li+EpC 28 et Nlp-Li+EpC sat) et calciques (Nlp-Ca 46, Nlp-Ca+PC 54, Nlp-Ca+EpC 58 et Nlp-Ca+EpC sat) en fonction de $1000/T$.

très proches, que le nombre de porteur de charges dans ces deux membranes sont du même ordre de grandeur. En revanche, Nlp-Ca+EpC sat voit sa conductivité chuter dès 80°C. Ceci est probablement dû au fluage de la membrane à plus haute température.

2.3 Conductivités réduites et ajustement VTF

Le tracé de la conductivité réduite des membranes avec les carbonates (figure 4.19) apporte de nouvelles informations.

Le comportement des membranes sous forme lithiée et calcique est très différent, alors que les conductivités réduites des membranes lithiées Nlp-Li+PC 29 et Nlp-Li+EpC 28 se superposent, celles des membranes calciques sont très différentes. Entre le Nlp-Ca+PC 54 et Nlp-Ca+EpC 58, une différence, au profit de l'EpC, d'un facteur 4 en moyenne est observé. Ceci pourrait s'expliquer par la constante diélectrique du solvant, c'est-à-dire que l'EC doit mieux dissocier les paires d'ions mettant en jeu le calcium que le PC. En ce qui concerne les membranes saturées, la conductivité Nlp-Li+EpC sat augmente légèrement avec la température. Dans cette membrane, nous avons observé un pic de fusion, que nous pouvons attribuer à la présence du solvant en faible interaction avec l'ionomère qui pourrait

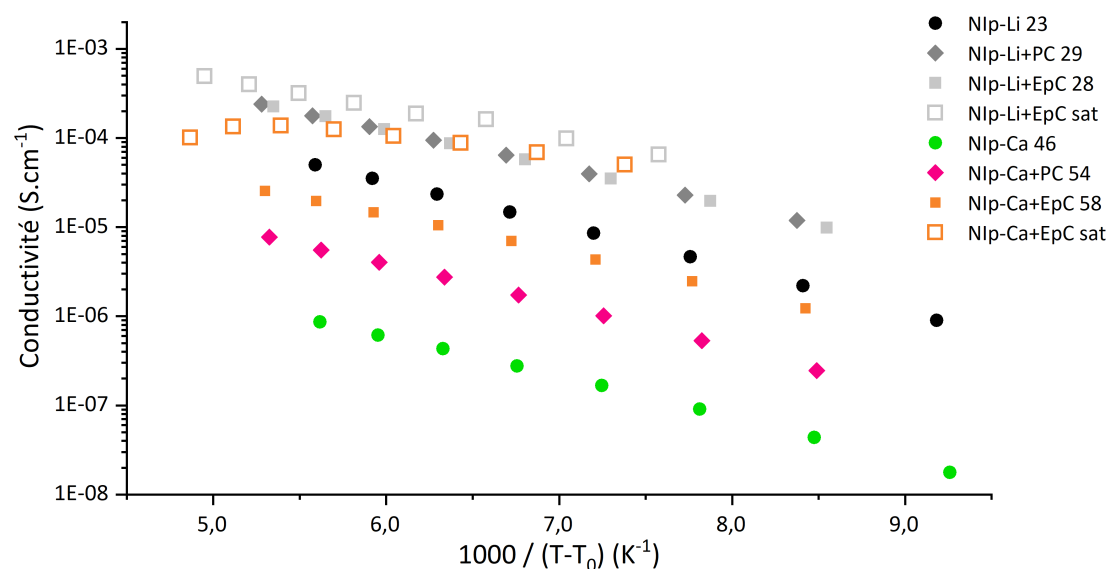


Figure 4.19 – Conductivités réduites des membranes lithiées (Nlp-Li 23, Nlp-Li+PC 29, Nlp-Li+EpC 28 et Nlp-Li+EpC sat) et calciques (Nlp-Ca 46, Nlp-Ca+PC 54, Nlp-Ca+EpC 58 et Nlp-Ca+EpC sat) en fonction de $1000/(T-T_0)$ avec $T_0 = T_g^{DSC} - 50$.

contribuer et assurer une conductivité cationique plus efficace. En ce qui concerne la membrane saturée calcique, cette augmentation est 9 fois supérieure à Nlp-Ca+EpC 58. Malheureusement, les membranes saturées ne sont pas une solution viable, même si les membranes avaient gardé leur élasticité et intégrité, celles-ci sont très collantes et difficiles à manipuler, particulièrement dans une boîte à gants. De plus à plus haute température, elles perdent davantage en propriété mécanique, comme évoqué pour la membrane Nlp-Ca+EpC sat en conductivité.

La figure 4.20 détaille les pseudo-énergies d'activation et les préfacteurs des membranes avec les carbonates.

Les comportements sont globalement les mêmes pour les membranes sous forme lithiée et calcique. La pseudo-énergie d'activation diminue avec l'ajout de solvants alors que le préfacteur augmente. Cependant, le préfacteur des membranes avec l'EpC est en moyenne deux fois plus élevée que celui des membranes avec le PC, ce qui peut indiquer que l'EC permet une meilleure dissociation des ions que le PC. Ce résultat est en accord avec la polarité des solvants que ce soit pour le lithium et le calcium.

Par ailleurs, la pseudo-énergie d'activation et le préfacteur sont bien plus faible pour les membranes saturées, ceci est probablement dû à la trop forte dilution des ions.

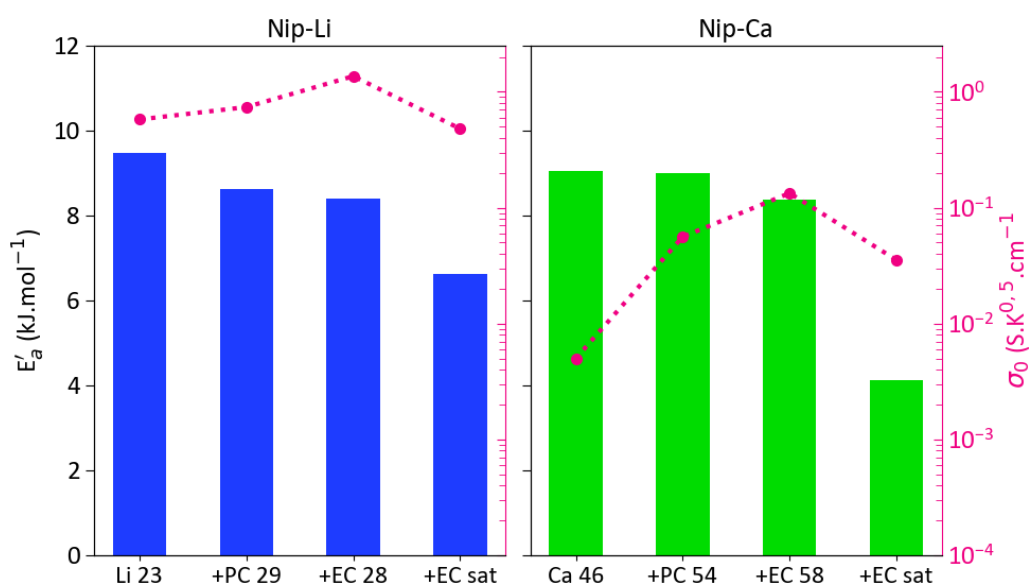


Figure 4.20 – Préfacteur et énergie d'activation des membranes avec les carbonates, déterminés par ajustement VTF avec $T_0 = T_g^{DSC} - 50$.

2.4 Spectroscopie Raman

L'analyse des spectres Raman permet d'évaluer l'impact du solvant sur la dissociation des ions. Les spectres Raman des membrane dopées sont présentés dans la figure 4.21. Concernant les solvants carbonates, ceux-ci possèdent plusieurs bandes intenses. Le PC a trois bandes : 710 cm^{-1} , 850 cm^{-1} et une autre moins intense à 958 cm^{-1} . Le mélange EpC (EC/PC 8/2) a deux bandes intenses à 717 cm^{-1} et à 894 cm^{-1} et une peu intense de la bande à 850 cm^{-1} liée à la présence du PC.

Les spectres de la figure 4.21 permettent de distinguer les bandes des torsions $C_{sp^3}\text{-H}$ à 870 cm^{-1} des fonctions éther et les elongations asymétrique et symétrique des SO_3^- à 1037 cm^{-1} et 1060 cm^{-1} .

Entre 740 et 960 cm^{-1} (figure 4.21a), les bandes du PC et de l'EC sont visibles et très intenses. Néanmoins nous pouvons distinguer la bande des EO en conformation éther couronne à 870 cm^{-1} . Pour les membranes calciques, malgré les bandes intenses du PC à 850 cm^{-1} et du mélange EC/PC à 894 cm^{-1} , nous observons toujours la présence de la bande à 870 cm^{-1} caractéristiques de la conformation en éther couronne des EO autour du calcium. En ce qui concerne les membranes calciques dopées avec de l'EpC, les bandes sont moins bien défi-

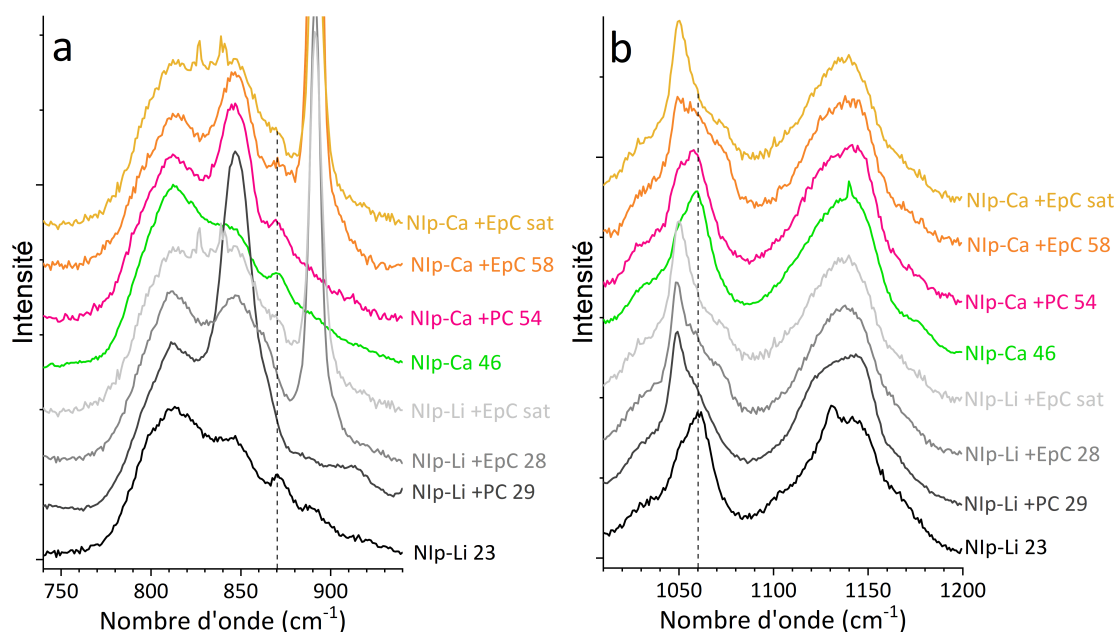


Figure 4.21 – Spectroscopie Raman des membranes lithiées (NIp-Li 23, NIp-Li+PC 29, NIp-Li+EpC 28 et NIp-Li+EpC sat) et calciques (NIp-Ca 46, NIp-Ca+PC 54, NIp-Ca+EpC 58 et NIp-Ca+EpC sat)

nies. Pour les membranes sous forme lithiée, cette bande n'apparaît plus pour celle dopée avec de PC. Un épaulement est observé dans les membranes dopées avec l'EpC, mais à cause de la forte intensité des bandes spécifiques des solvants, les bandes de l'ionomères sont moins bien définies, il est donc plus difficile de tirer des conclusions sur ces mélanges.

Néanmoins, les spectres Raman montrent que dans le cas des membranes calcique dopées avec le PC, cette structure éther couronne est conservée, au moins en partie. Pour les autres membranes calciques imprégnées avec de l'EpC, cette bande ne disparaît pas mais comme dans le cas de la membrane lithiée saturée, elle est moins intense et plus bruitée. Il est probable qu'une partie de ces structures puisse être conservée dans les phases moins conductrices, comme observé par impédance, car elle est moins impactée par l'ajout du solvant.

En ce qui concerne l'élongation des SO_3^- pour les membranes sous forme lithiée, nous constatons l'apparition de la bande à 1050 cm^{-1} , bien définie et intense pour toutes les membranes et la présence d'un épaulement seulement à 1060 cm^{-1} . Ces résultats montrent que dans les membranes lithiées dopées avec des carbonates, la plupart des ions sont dissociés.

Pour les membranes calciques, le changement est moins prononcé. La

membrane NIp-Ca+PC 29 présente encore la bande à 1060 cm^{-1} tandis que celle à 1050 cm^{-1} est légèrement moins intense. Pour les membranes plastifiées à l'EpC, nous voyons l'apparition plus nette de la bande 1050 cm^{-1} tandis que celle à 1060 cm^{-1} disparaît complètement dans le cas de la membrane saturée en EpC.

Toutes les membranes imprégnées voient donc les bandes caractéristiques des elongations SO_3^- se déplacer vers les basses fréquences ce qui signifie qu'en moyenne les cations sont liés moins fortement aux anions SO_3^- et vont donc participer davantage à la conductivité ionique.

Les carbonates ont un effet dissociant sur les membranes lithiées et calciques. Contrairement au tétraglyme, les paires ions sont dissociées et les cations sont plus disponibles à la conduction. Selon la constante diélectrique du carbonate, le résultat n'est pas le même pour le lithium et le calcium. L'examen de la spectroscopie d'impédance, des conductivités, des énergies d'activation et de la spectroscopie Raman donne des interprétations similaires dans le cas des membranes sous forme lithiée en présence de PC et d'EpC. Tandis que les membranes calciques présentent de meilleurs résultats avec l'EpC par rapport au PC. Grâce à sa plus grande permittivité, l'EC semble augmenter la dissociation du calcium et permet d'atteindre des conductivités proches de celles de la membrane NIp-Li 23. Néanmoins, le lithium aussi n'est pas totalement dissocié dans la membrane pure. Sa dissociation peut aussi être augmentée.

L'optimum de conductivité n'est pas encore atteint pour ces membranes. Celles-ci sont donc imprégnées d'un solvant avec une des plus hautes constantes diélectriques connues, le N-méthylformamide.

3 Membranes plastifiées avec du N-méthylformamide

Au regard de ces résultats et pour confirmer l'importance de la dissociation, un dernier solvant a été testé. Il s'agit du N-méthylformamide (NMF, figure 4.22) dont la constante diélectrique est de 180 [157] à 20°C soit deux fois plus élevée que l'EC.

Le tableau 4.8 détaille la composition des membranes. Le gonflement des deux membranes NIp-Li+NMF 30 et NIp-Ca+NMF 52 est isotrope. Les membranes ont conservé de bonnes propriétés mécaniques et sont légèrement collantes.

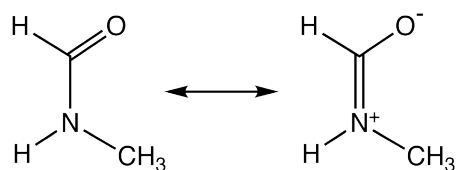


Figure 4.22 – Mésomérie du N-méthylformamide

Tableau 4.8 – Détail des ratios EO:cation, des proportions de solvant et concentrations en cation dans les membranes.

Membrane	EO:cation	Proportion massique solvant	C_{cation} (mmol/g)
Nlp-Li	23	0%	0,73
Nlp-Li + NMF	30	23%	0,55
Nlp-Ca	46	0%	0,36
Nlp-Ca + NMF	52	24%	0,27

3.1 Caractérisations thermiques

Les mesures de DSC sont présentées dans le tableau 4.9. Les membranes gélifiées au NMF ont une T_g très faible. La T_g de Nlp-Li+NMF 30 est 20°C plus basse que celle de la membrane Nlp-Li 23 et jusqu'à 30°C plus basse pour Nlp-Ca+NMF 52 par rapport à Nlp-Ca 46. Elles possèdent chacune une cristallisation et une fusion à plus basse températures que le solvant pur. Le solvant en excès ou en faible interaction avec l'ionomère peut conduire à la formation d'agrégats qui cristallisent à des températures plus faibles que le solvant, leurs valeurs étant corrélées aux diamètres des agrégats [166].

Les enthalpies de fusion étant supérieures ou égales aux enthalpies de cristallisation, les membranes plastifiées sont complètement amorphes lors de la mesure de la T_g . A notre connaissance, la T_g du NMF n'existe pas dans la littérature et nous n'avons pas pu la déterminer n'ont plus. Donc pour cette partie, nous ne pouvons pas appliquer l'équation de Flory-Fox pour évaluer le mélange des membranes avec le NMF.

Tableau 4.9 – Températures de transition vitreuse, cristallisation et fusion et leurs enthalpies des membranes gélifiées au NMF ($\pm 2^\circ\text{C}$ d'erreur).

Membrane	T_g	T_c	ΔH_c (J.g^{-1})	T_f	ΔH_f (J.g^{-1})
NIp-Li 23	-39°C	-	-	-	-
NIp-Li+NMF 30	-58°C	-24°C	19	-1°C	-19
NIp-Ca 46	-38°C	-	-	-	-
NIp-Ca+NMF 52	-67°C	-32°C	12	-8°C	-13
NMF	-	-	-	-3°C	-

3.2 Mesures d'impédance et conductivités

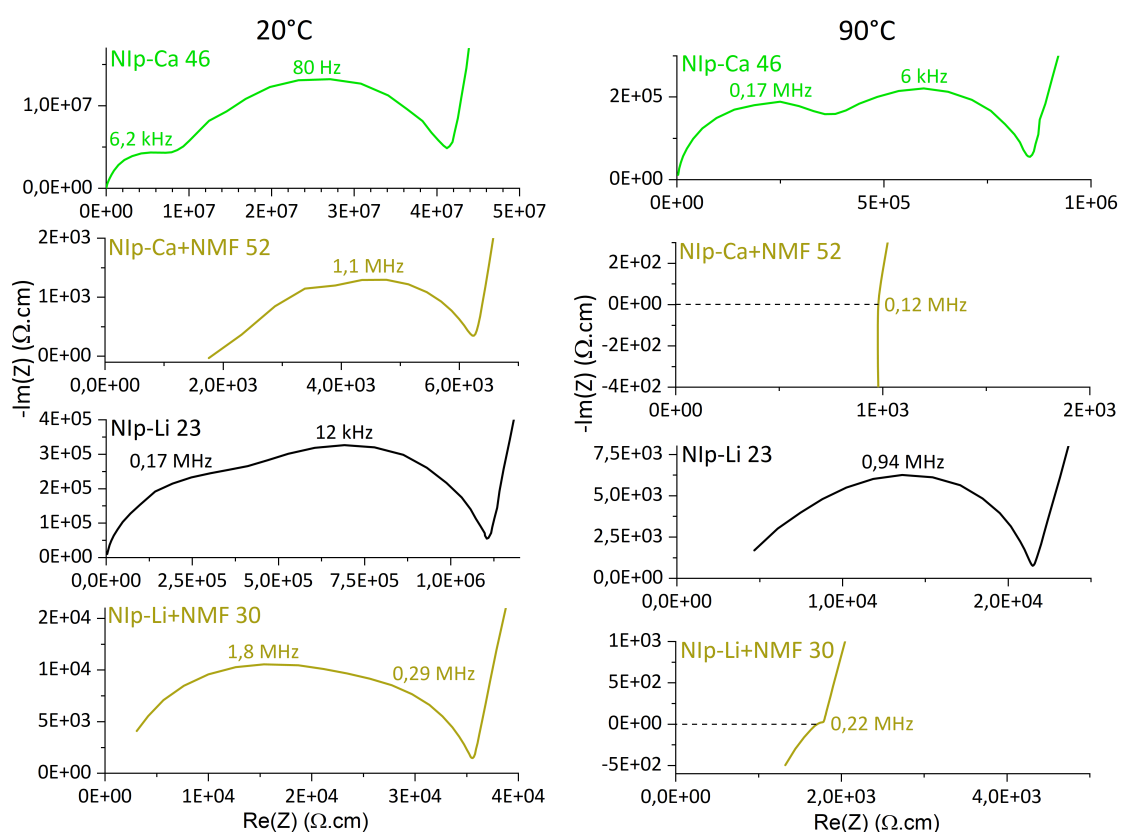


Figure 4.23 – Spectres EIS des membranes lithiées (NIp-Li 23 et NIp-Li+NMF 30) et calciques (NIp-Ca 46 et NIp-Ca+NMF 52) à 20°C et 90°C à 100mV d'amplitude au potentiel d'abandon.

La figure 4.23 présente les spectres d'impédance obtenues avec les membranes imprégnées de NMF. Nous constatons que dès 20°C chaque contribution

a fortement diminué avec des fréquences effectivement très élevées pour chacune. La membranes Nlp-Li+NMF 30 semble conserver une contribution à HF plus importante que Nlp-Ca+NMF 52. Cependant à 90°C, les deux contributions ne sont plus visibles pour les deux membranes Nlp-Li+NMF 30 et Nlp-Ca+NMF 52. La résistance de l'électrolyte est très faible et surtout l'inductance à HF a une résistance trop élevée ne laissant apparaître que la résistance totale de nos électrolytes. Pour la membrane Nlp-Li+NMF 30, le dernier demi-cercle disparaît à 80°C alors que pour Nlp-Ca+NMF 52 c'est à 50°C. Le comportement de la membrane Nlp-Ca+NMF 52 semble plus affecté à basse température par l'ajout de NMF que Nlp-Li+NMF 30.

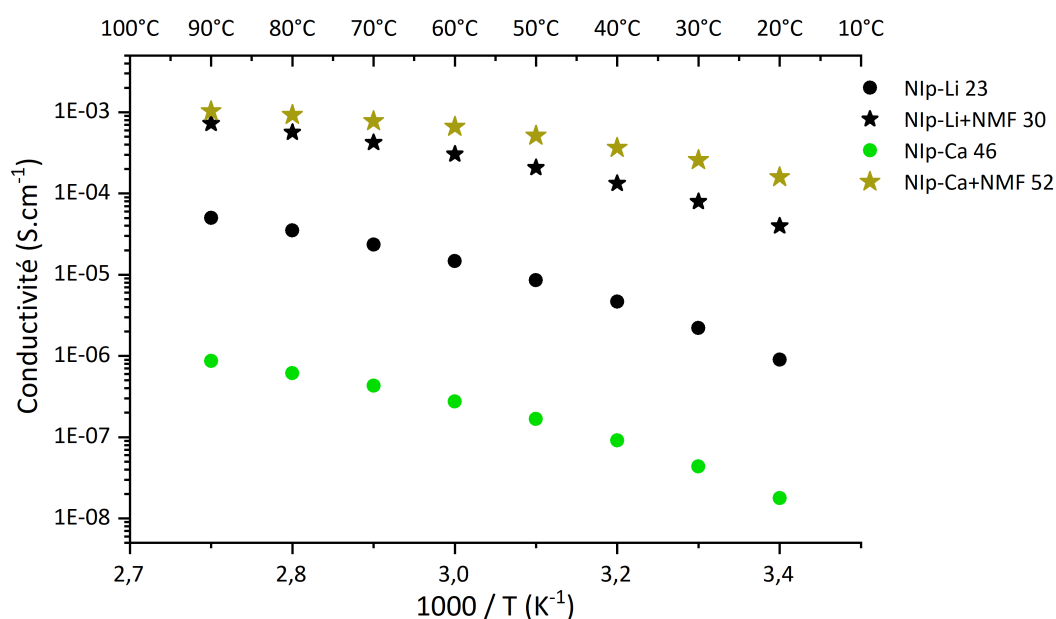


Figure 4.24 – Conductivités des membranes lithiées (Nlp-Li 23 et Nlp-Li+NMF 30) et calciques (Nlp-Ca 46 et Nlp-Ca+NMF 52) en fonction de 1000/T.

Les conductivités sont présentées dans la figure 4.24. Elles sont largement supérieures à celles des membranes initiales et celles obtenues avec les autres solvants. La conductivité de la membrane sous forme calcique est multipliée par 9000 à 20°C et par 1200 à 90°C contre une facteur de 44 à 20°C et 15 à 90°C pour la membrane sous forme lithiée.

Les conductivités sont très proches pour la membrane Nlp-Ca+NMF 52 et Nlp-Li+NMF 30, il y a seulement un facteur 1,4 entre les deux en faveur de la membrane calcique. En revanche à plus basse température, l'écart se creuse encore avec une différence de conductivité d'un facteur 4.

Cet avantage pour le calcium signifierait que la concentration en calcium

disponible est plus élevée que celle du lithium, la dissociation des sels de calcium seraient donc plus favorisée que celle des sels de lithium en présence de NMF.

Pourtant, l'écart entre les membranes Nlp-Ca+NMF 52 et Nlp-Li+NMF 30, même s'ils existent, ne sont pas significatifs. La conductivité plus élevée du calcium peut aussi provenir des effets de viscosité, plus précisément de la T_g .

Les conductivités réduites sont donc tracées pour chaque membrane dans la figure 4.25.

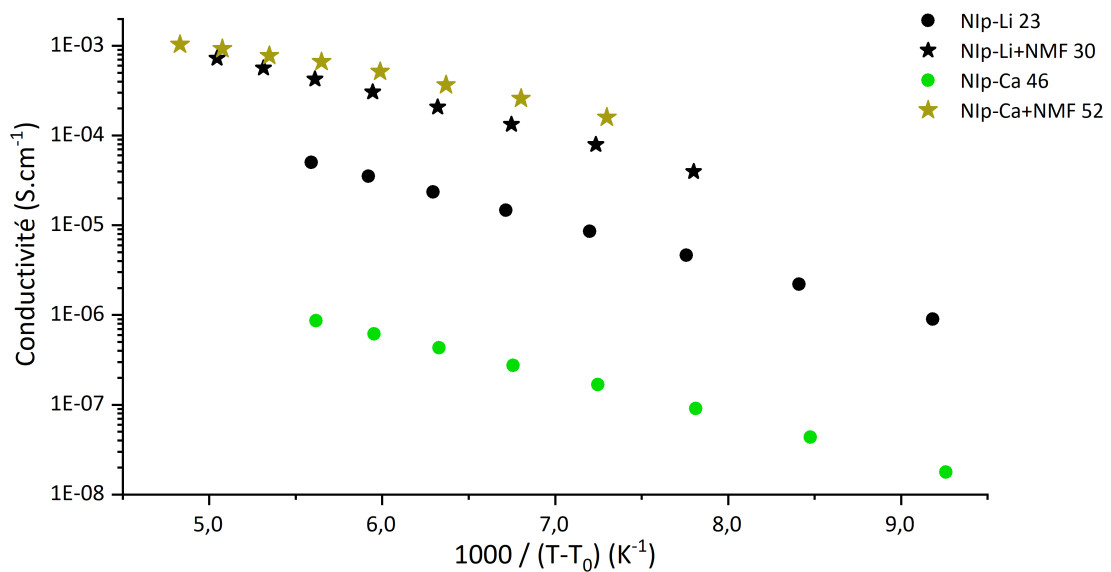


Figure 4.25 – Conductivités réduites des membranes lithiées (Nlp-Li 23 et Nlp-Li+NMF 30) et calciques (Nlp-Ca 46 et Nlp-Ca+NMF 52) en fonction de $1000/(T-T_0)$ avec $T_0=T_g^{DSC}-50$.

Nous observons finalement peu de différence avec les conductivités réduites, il y a toujours un écart entre Nlp-Li+NMF 30 et Nlp-Ca+NMF 52 en faveur de la membrane calcique même s'il est moindre. Ceci démontre qu'en présence de NMF, les ions calcium ont une mobilité supérieure à celles des ions lithium.

En ce qui concerne les ajustement VTF, la figure 4.26 présente les pseudo-énergie d'activation et les préfacteurs des membranes lithiées et calciques avec et sans NMF.

Les résultats sont cohérents avec les observations des conductivités. Les E_a' des membranes lithiées sont très proches, alors que le σ_0 est plus élevé pour Nlp-Li+NMF 30 d'un facteur 5,6. Ceci confirme que la conductivité intrinsèque du mélange est plus élevée que Nlp-Li 23. Concernant les membranes sous forme calcique, la membrane Nlp-Ca+NMF 52 a une E_a' plus faible que Nlp-Ca 46, les ions

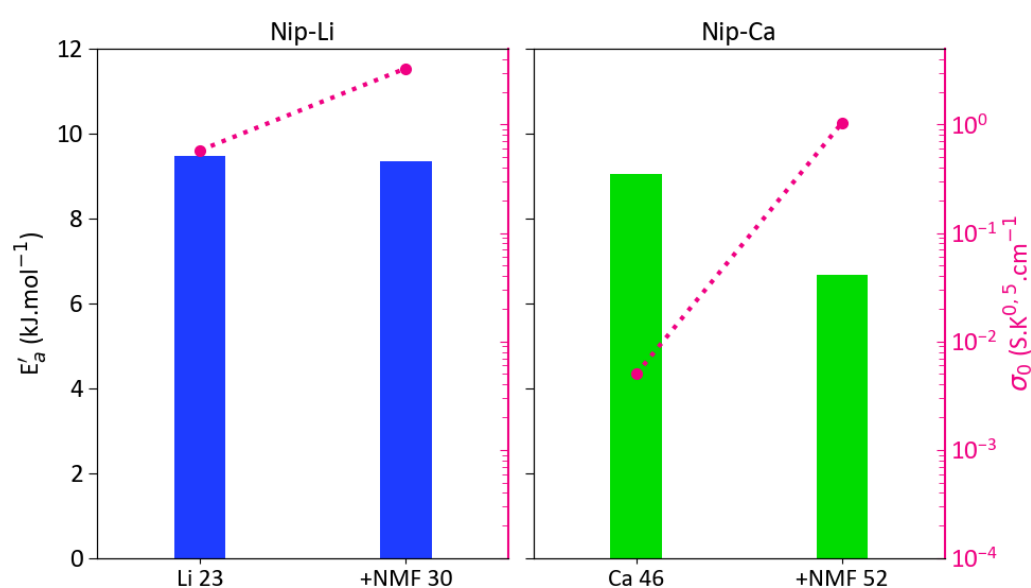


Figure 4.26 – Préfacteur et énergie d'activation des membranes avec le NMF, déterminés par ajustement VTF avec $T_0 = T_g^{DSC} - 50$.

ont moins besoin d'énergie pour diffuser. En revanche, le préfacteur σ_0 est multiplié par 208 avec le NMF, la conductivité intrinsèque est donc largement augmentée par la présence de NMF dans la matrice.

Ce résultat permet montrer que des membranes à base de calcium peuvent présenter des conductivités rivalisant avec celles mettant en jeu du lithium.

3.3 Spectroscopie Raman

Pour tenter d'expliquer ce résultat majeur, les agrandissements des spectres Raman sont présentés dans la figure 4.27. Le NMF a sept bandes caractéristiques, trois bandes intenses à 965 cm^{-1} , 1250 cm^{-1} et 1386 cm^{-1} et trois bandes moins intenses à 621 cm^{-1} , 773 cm^{-1} , 1153 cm^{-1} et 1655 cm^{-1} . Seule la bande à 1250 cm^{-1} se superpose aux bandes caractéristiques des composants des membranes.

Sur le spectre entre 740 et 940 cm^{-1} (figure 4.27a), nous observons les bandes de torsions des $C_{sp^3}\text{-H}$ des fonctions éther. Dans le cas des membranes impregnées de NMF, la bande à 850 cm^{-1} , s'est élargie et la bande à 870 cm^{-1} , caractéristique d'un environnement éthers couronne autour du cation disparaît pour les membranes à base de lithium et de calcium. L'absence de la bande à 870 cm^{-1} indique probablement que les cations ne sont plus chélatés par les éthers mais

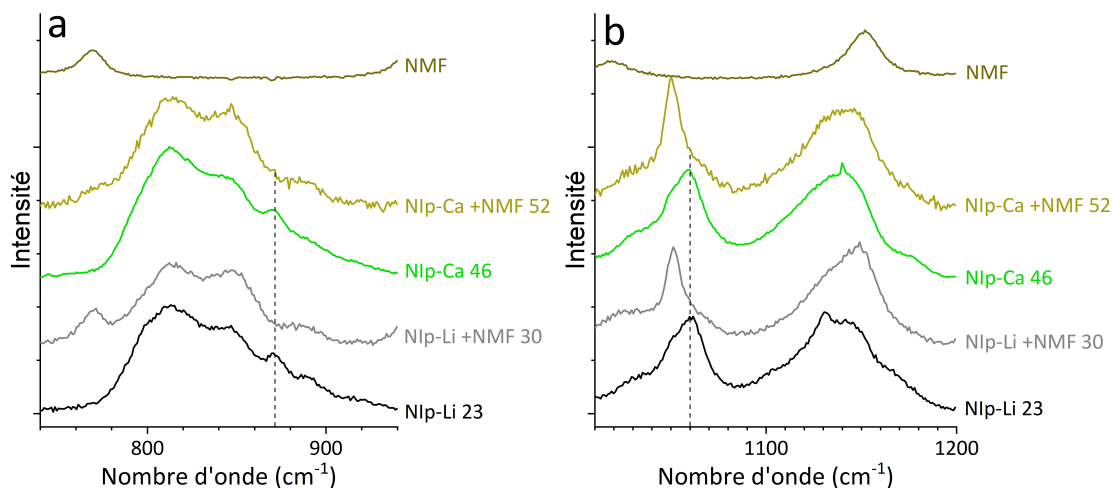


Figure 4.27 – Spectroscopie Raman des membranes au lithium et au calcium avec et sans NMF

probablement par le NMF.

De plus, sur le zoom entre 1010 et 1200 cm^{-1} (figure 4.27b), les deux spectres des membranes Nip-Li+NMF 30 et Nip-Ca+NMF 52 voient la bande d'élongation symétrique des SO_3^- se déplacer de 1060 cm^{-1} à 1050 cm^{-1} sans épaulement. Ce constat associé à une conductivité très élevée pour les deux membranes permet de dire que la dissociation des ions est très fortement augmentée. Pour Nip-Li+NMF 30, nous observons aussi un épaulement plus marqué à 1037 cm^{-1} .

Ces résultats sont en accord avec les observations pour les précédents solvants, les paires d'ions semblent plus dissociées. Les cations sont bien plus disponibles car ils ne sont plus chélatés par les éthers.

La figure 4.28 permet d'observer la bande du NMF à 1655 cm^{-1} . Cette bande a déjà été étudiée dans la littérature en mélange avec des sels de lithium et des sels de sodium [167].

Dans cette étude, il a été montré que les cations sont probablement complexés par le NMF conduisant à un déplacement à plus haute fréquence de la bande à 1655 cm^{-1} . Le même phénomène est observé dans nos membranes Nip-Li+NMF 30 et Nip-Ca+NMF 52. La bande est déplacée à 1065 cm^{-1} pour Nip-Li+NMF 30 et à 1775 cm^{-1} pour Nip-Ca+NMF 52. Ceci confirme que le NMF solvate les cations et dissocie les paires d'ions et de manière plus soutenue pour le calcium.

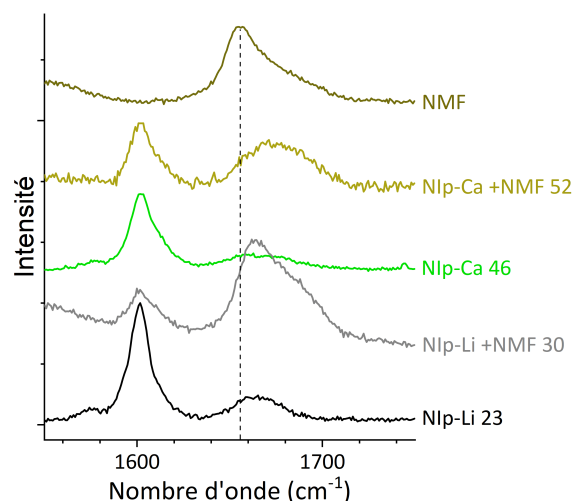


Figure 4.28 – Spectroscopie Raman des membranes au lithium et au calcium avec et sans NMF

4 Discussions et conclusions

Dans ce chapitre, nous avons exploré l'impact de l'ajout de différents solvants dans nos membranes grâce à des caractérisations thermiques, électrochimiques et spectroscopiques.

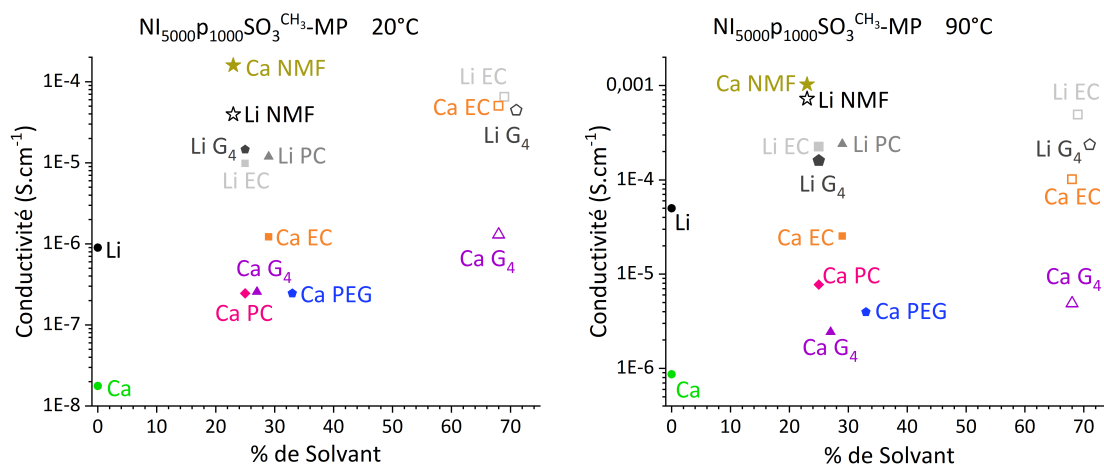


Figure 4.29 – Synthèse des principaux résultats en conductivité à 20°C et 90°C pour les membranes sous forme lithiée ou calcique.

Nous avons prouvé que leur conductivité est très dépendante de la nature du solvant et de leur proportion dans la membrane, la figure 4.29 représentent les valeurs effectives à 20°C et 90°C.

Les composés éthers étudiés en premier permettent d'augmenter la mobilité segmentaire des chaînes. Les conductivités sont augmentées d'un facteur 15

à température ambiante avec le tétraglyme. Les solvants éthers ont un rôle plastifiant, les valeurs des T_g obtenues par l'équation de Flory-Fox sont très proches des valeurs expérimentales. Nous avons principalement montré que les ions lithium ou calcium étaient en partie dissociés des anions du polymère. L'augmentation de la conductivité est modérée et elle est due à l'augmentation de la mobilité des chaînes polymères et au rôle de véhicule des solvants pour le Ca^{2+} , plus particulièrement dans le cas de tétraglyme.

En revanche, les conductivités augmentent significativement avec la constante diélectrique du solvant, le NMF conduisant à des membranes très conductrices, plus particulièrement pour les membranes calciques qui dépassent $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à la température ambiante. Nous avons prouvé que le solvant a un fort impact sur le taux de dissociation des paires d'ions et sur les interactions cation/ionomère. Plus le solvant est polaire, plus les sels sont dissociés et plus les interactions cation/chaînes polymères sont affaiblies, donc la conductivité du cation doit être déconnectée de la mobilité segmentaire du squelette polymère. Nous avons aussi démontré l'évolution de la morphologie de la membrane qui est très impactée par la nature de solvant.

Concernant la structure biphasique des membranes, il est toujours difficile de conclure sur leur nature. Néanmoins, différents éléments mis en évidence dans ce chapitre peuvent nous orienter sur certaines conclusions. Les spectres d'impédance ont montré que la contribution principalement affectée par les plastifiants n'était pas toujours la même. Dans le cas des composés éthers la contribution en MF était bien plus réduite voir inexistante alors qu'avec les carbonates il s'agissait de la contribution HF. Ainsi les composés éthers affectent plus la phase moins conductrice et les carbonates permettent d'exalter davantage la phase plus conductrice en induisant une plus forte dissociation des ions et en réduisant la chélation des cations par les oxygènes des fonctions éthers de l'ionomère.

Conclusion générale

Dans le premier chapitre, nous avons vu que l'utilisation de polymères comme électrolytes solides pour les batteries au lithium était une bonne alternative aux électrolytes liquides souvent inflammables et toxiques. Le polymère majoritairement utilisé est le poly(oxyde d'éthylène) (POE). Celui-ci en association avec des sels, comme le (trifluoromethane)sulfonimide de lithium (LiTFSI), permet d'atteindre des conductivités de l'ordre de 10^{-4} S.cm⁻¹. Lorsque le lithium métal est utilisé comme électrode, le polymère permet d'obtenir une SEI plus stable qu'avec les électrolytes liquides. Néanmoins, la migration des ions dans les électrolytes polymères entraîne la formation d'un gradient de concentration en sel souvent responsable de la formation de dendrites. Pour éviter ce phénomène, des polymères sont modifiés afin que l'anion soit greffé à leur squelette pour qu'il ne puisse plus migrer dans la matrice. Ces polymères sont des conducteurs unipolaires cationiques, aussi appelés ionomères. Ces ionomères doivent permettre la bonne conduction des cations grâce à un polymère solvatant comme le POE et être porteur d'ions, de type triflate ou TFSI, dont les propriétés permettent d'obtenir une forte dissociation des paires d'ions. Les maximales conductivités de ce type d'électrolytes sont généralement de l'ordre de 10^{-5} S.cm⁻¹.

Par ailleurs, l'utilisation du lithium est de plus en plus controversée. Sa faible disponibilité et recyclabilité pousse la recherche vers d'autres éléments plus disponibles et moins coûteux tels que le sodium ou le calcium dont certaines propriétés rivalisent avec le lithium. Le calcium est peu étudié actuellement, mais permet d'atteindre des maximums de conductivités de l'ordre de 10^{-4} S.cm⁻¹ pour un électrolyte POE avec du triflate de calcium. Cependant, dans la majorité des études existantes, les deux ions sont mobiles. Par ailleurs, ces électrolytes ne font pas mention de mesure de nombre de transport cationique et ni de mécanismes de conduction cationique dans une matrice polymère de type POE.

L'objectif de ces travaux de thèse était la synthèse d'un ionomère permettant la conductivité majoritairement par l'ion calcium et ainsi mieux comprendre les mécanismes de conduction de ce cation et ses interactions avec le POE et différents solvants ajoutés. Pour comparaison, les ionomères sous forme lithiée ont également été étudiés tant dans la membrane sèche que plastifiée avec les différents solvants.

La synthèse de l'ionomère, inspiré des travaux précédents du laboratoire, a nécessité une révision du protocole afin d'obtenir une synthèse reproductible sur de plus grandes quantités. La synthèse est réalisée à partir de PEG à 1000 g.mol^{-1} sur lequel réagit par polycondensation un monomère ionique de type perfluorosulfonate. L'ionomère est aussi porteur d'un composé insaturé post-réticulable afin d'obtenir des membranes présentant de bonnes propriétés mécaniques. Enfin, une modification au protocole initial a été apportée, les groupements terminaux de l'ionomères (-OH) sont méthylés afin d'améliorer leur stabilité électrochimique. L'ionomère sodé obtenu est échangé en formes lithiée et calcique. Chaque forme est réticulé pour obtenir des films minces ($100\text{-}180\mu\text{m}$).

La caractérisation des deux ionomères linéaires et les deux membranes après réticulation a permis de mettre en évidence des différences majeures entre les formes lithiées et calciques. En effet, qu'il agisse des ionomères linéaires ou de leurs membranes réticulées, la conductivité des électrolytes au calcium est très faible, de l'ordre de $10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$, contre $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ pour leurs homologues lithiés. Cette faible conductivité de la forme calcique s'accompagne d'une viscosité plus élevée (x5), due à la réticulation physique (interchaîne) par les ions calcium, malgré des valeurs de T_g similaires entre les formes lithiée et calcique. La mobilité des chaînes de POE ne conditionne donc pas à elle seule la faible conductivité, la dissociation des paires d'ions et la mobilité des ions calcium sont plus faibles que dans les formes lithiées.

Face à ces résultats, deux familles de plastifiants ont été testées pour augmenter la conductivité des membranes : des composés éthers dont la nature chimique proche de notre matrice garantit un mélange homogène et des solvants à constantes diélectriques élevées tels que les carbonates cycliques et le N-méthylformamide qui doivent permettre une plus grande dissociation des paires d'ions.

Les composés éthers (POE, PEG, tétraglymes) ont permis d'obtenir, à 20°C , des conductivités de l'ordre de $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ pour la forme calcique et entre

10^{-5} - 10^{-4} S.cm⁻¹ pour la forme lithiée. Même si une augmentation de la conductivité est observée, elle est encore faible principalement pour les formes calciques. La nature de l'ionomère implique que la concentration en charge positive par motif éther dans les deux membranes est la même pour les deux cations, la conductivité pour une même mobilité des chaînes devrait donc être la même. D'après les analyses par spectroscopie Raman, les dissociations des paires d'ions, au moins pour une partie des membranes, sont assez similaires. Mais contrairement au lithium, le calcium est moins mobile due à sa divalence et à la plus forte complexation par les éthers de la matrice que le lithium. La mobilité du cation calcium est donc plus ralentie par la matrice éthérée que celle du cation lithium.

En revanche, l'ajout de solvants tels que les carbonates permet d'obtenir des conductivités plus élevées encore, particulièrement pour le calcium en présence d'éthylène carbonate (EC) (10^{-5} S.cm⁻¹). La particularité de l'EC est sa constante diélectrique autour de 90, qui permet une meilleure dissociation des paires d'ions et une plus faible complexation par les éthers. Néanmoins cette conductivité n'est pas encore optimale.

Les résultats majeurs de ces travaux ont été obtenus pour les membranes lithiées et calciques plastifiées avec le N-méthylformamide (NMF). Ce solvant possède l'une des plus hautes constante diélectrique connues (180). Les valeurs de conductivités sont de 2.10^{-4} S.cm⁻¹ à 20°C et 1.10^{-3} S.cm⁻¹ à 90°C pour la membrane sous forme calcique. Des résultats légèrement plus faibles sont obtenus pour la membrane lithiées, 4.10^{-5} S.cm⁻¹ à 20°C et 7.10^{-4} S.cm⁻¹. Des conductivités aussi proches pour le lithium et le calcium confirment que les paires d'ions ont atteint un degré de dissociation et une mobilité élevés et proches.

En ajoutant des solvants à forte constante diélectrique à un ionomère à séquence POE, le calcium peut donc aussi bien conduire que le lithium. L'interaction du cation calcium avec les anions et la matrice POE semble bien plus forte que pour le lithium et nécessite d'être réduite grâce à l'ajout de plastifiant très dissociant tel que le NMF.

En ce qui concerne le polymère à conduction unipolaire synthétisé, les mesures d'impédances des ionomères et des membranes ont révélées la présence de deux phases dans le matériau. Leurs natures n'ont pas pu être strictement déterminées. Néanmoins, la nature chimique de l'ionomère ainsi que les différents résultats des membranes plastifiées permettent de supposer la présence de phases

formées par l'auto-organisation des fonctions perfluorées dans une structure de type micellaire. Ces structures sont probablement composées d'une phase riche en POE et d'une deuxième riche en chaînes perfluorosulfonées, organisées sous forme de multicouches continues. La détermination de cette structure nécessiterait des analyses plus poussées en s'aidant d'outils de caractérisations structurales comme des mesures WAXS, SAXS ou SANS.

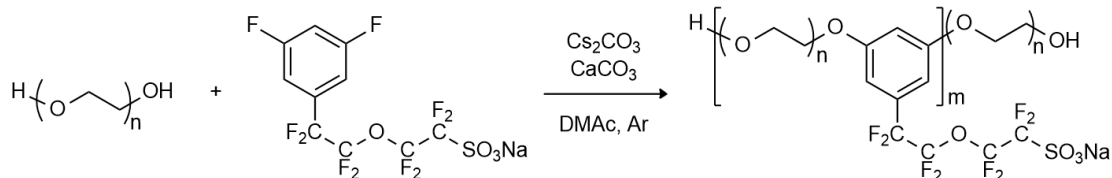
Annexes

Synthèses et préparation de membranes

Synthèse du ionomère I₅₀₀₀P₁₀₀₀SO₃^{CH3}-MP

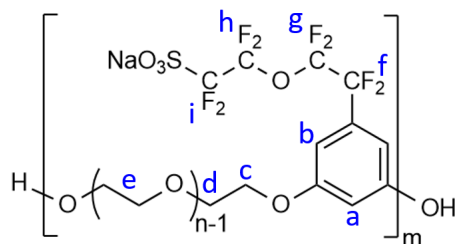
Cette synthèse est inspiré des travaux de H.P.K. Ngo [128]. Pour cette synthèse en plusieurs étapes, nous ne mentionnerons que le rendement en produit final.

Première étape :



Dans un ballon bicol muni d'un Dean-Stark contenant du toluène, sous atmosphère inerte, 10g de PEG1000 (10 mmol, 1 eq molaire) anhydre et stocké en boîte à gants, sont dissous dans 40 mL de DMAC . Dès que le milieu réactionnel est homogène, 16,25 g de Cs_2CO_3 (50 mmol, 5 eq molaire) et 2,8 g de CaCO_3 (28 mmol, 2,8 eq molaire) sont ajoutés. Après quelques minutes d'agitation, 3,024 g de 5-(3',5'-difluorophenyl)-3-oxoperfluoropentanesulfonate de sodium ($p\text{-SO}_3$, 7 mmol, 0,7 eq molaire) sont ajoutés en une fois. Le milieu est porté à reflux afin de réaliser l'azéotrope. La solution devient légèrement brune. La réaction est suivie par ^{19}F -RMN jusqu'à disparition du signal à -109 ppm caractéristique du $p\text{-SO}_3$.

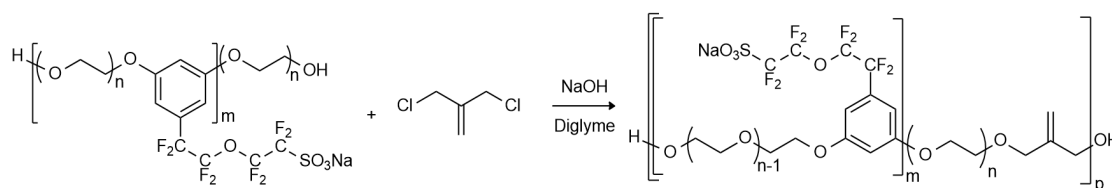
Lorsque la réaction est finie au bout de 24h, le mélange est lavé 3 fois avec 50 mL de pentane. Le surnageant est éliminé et le gel de ionomère est resolubilisé dans 50mL d'acétonitrile (ACN) puis centrifugé à 5000 rpm pendant 15min. La phase organique est récupérée puis évaporée sous vide.

Figure 4.30 – I₅₀₀₀P₁₀₀₀SO₃

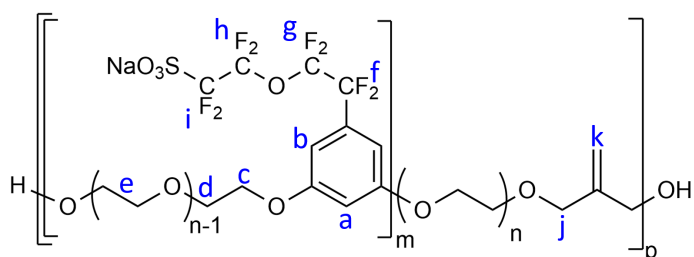
¹H-RMN dans DMSO-d₆ (2,50 ppm) : 6,78 (s, 1H, H_a) ; 6,76 (s, 2H, H_b) ; 4,15 (s, 4H, H_c) ; 3,73 (s, 4H, H_d) ; 3,50 (m, 4H, H_e)

¹⁹F-RMN dans DMSO-d₆ : -82,38 (t, 2F, F_g) ; -86,79 (t, 2F, F_h) ; -112,65 (t, 2F, F_f) ; -117,97 (t, 2F, F_i)

Deuxième étape :



Dans un ballon muni d'une pâle d'agitation, un mélange constitué avec l'ionomère I₅₀₀₀P₁₀₀₀SO₃ brut de l'étape précédente et 0,5 g de NaOH (10 mmol, 1eq molaire par unité de PEG1000) est porté à 40°C. Si le mélange est trop visqueux, quelques millilitres de DMAc peuvent être ajoutés. Lorsque le mélange est homogène, 347 µL de 3-chloro-2-chlorométhyl-1-propène (CCMP 3 mmol, 0,3 eq molaire/PEG1000) sont ajoutés au goutte à goutte. La réaction est maintenue à 40°C et suivie par ¹H-RMN jusqu'à la totale disparition des signaux du CCMP (*i.e.* 5,44 ppm et 4,32 ppm) et apparition des signaux à 5,24 ppm et 3,92 ppm issu de la double substitution du CCMP.

Figure 4.31 – I₅₀₀₀P₁₀₀₀SO₃-MP

^1H -RMN dans DMSO- d_6 (2,50 ppm) : 6,78 (s, 4H, H_a) ; 6,76 (s, 8H, H_b) ; 5,11 (s, 8H, H_k) ; 4,15 (s, 4H, H_c) ; 3,92 (s, 4H, H_j) ; 3,73 (s, 4H, H_d) ; 3,50 (m, 4H, H_e)

^{19}F -RMN dans DMSO- d_6 : -82,38 (t, 2F, F_g) ; -86,79 (t, 2F, F_h) ; -112,65 (t, 2F, F_f) ; -117,97 (t, 2F, F_i)

Puis 926 μL de iodométhane (15 mmol, 1,5 eq molaire/PEG1000) sont additionné au milieu réactionnel qui est maintenu sous agitation à 40°C pendant 6h. Après retour à température ambiante, le produit peut être dilué dans 100 mL d'eau distillée.

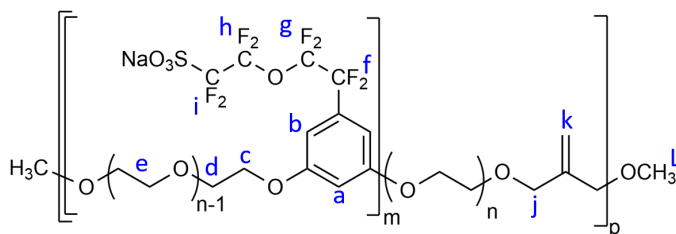


Figure 4.32 – $I_{5000}P_{1000}SO_3^{CH_3}$ -MP

^1H -RMN dans DMSO- d_6 (2,50 ppm) : 6,78 (s, 4H, H_a) ; 6,76 (s, 8H, H_b) ; 5,11 (s, 8H, H_k) ; 4,15 (s, 4H, H_c) ; 3,92 (s, 4H, H_j) ; 3,73 (s, 4H, H_d) ; 3,50 (m, 4H, H_e) ; 3,24 (s, 1,6H, H_L)

^{19}F -RMN dans DMSO- d_6 : -82,38 (t, 2F, F_g) ; -86,79 (t, 2F, F_h) ; -112,65 (t, 2F, F_f) ; -117,97 (t, 2F, F_i)

Purification et échange d'ions par ultrafiltration :

Le pH de la solution d'ionomère $I_{5000}P_{1000}SO_3^{CH_3}$ -MP peut être ajusté à 7 avec de l'acide acétique concentré. La solution est placée dans une cellule d'ultrafiltration munie d'une membrane en cellulose avec un pouvoir de séparation à 3 kDa (coupure de 3000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$). La cellule est mise sous une pression d'air comprimée de 5 bar et la filtration est maintenue jusqu'à obtenir une conductivité de 5 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour la solution de lavage. La solution est divisée en deux moitiés, l'une est mélangée avec 100 mL d'une solution à 10 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de LiCl et la deuxième moitié avec 100 mL d'une solution 10 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de CaCl_2 . Les deux solutions sont homogénéisées pendant 1h puis sont de nouveau ultrafiltrées jusqu'à lavage complet (5 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour les eaux de lavage) et l'opération répétée 2 fois.

Les deux ionomères au lithium et au calcium sont ensuite lyophilisés puis séchés sous vide à 60°C et stockés en boîte à gant. La totalité du produit est obtenu avec un rendement de 95%.

Les deux ionomères sont analysés par RMN en ^1H , ^{19}F . Les déplacements chimiques sont identiques pour les deux ionomères sous forme lithiée ou calcique.

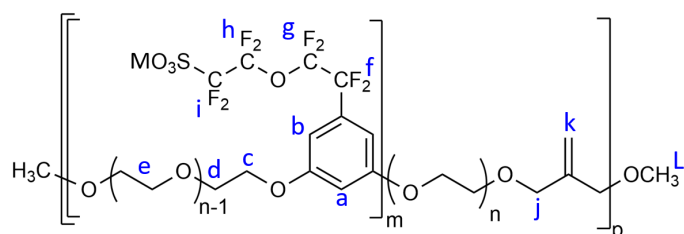


Figure 4.33 – I₅₀₀₀P₁₀₀₀SO₃^{CH₃}-MP en Li et en Ca

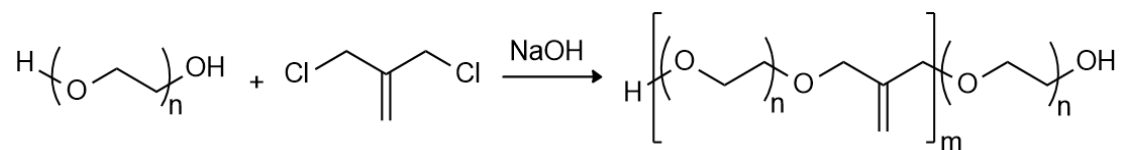
^1H -RMN dans DMSO-d₆ (2,50 ppm) : 6,78 (s, 4H, H_a) ; 6,76 (s, 8H, H_b) ; 5,11 (s, 8H, H_k) ; 4,15 (s, 4H, H_c) ; 3,92 (s, 4H, H_j) ; 3,73 (s, 4H, H_d) ; 3,50 (s, 4H, H_e)

^{19}F -RMN dans DMSO-d₆ : -82,38 (t, 2F, F_g) ; -86,79 (t, 2F, F_h) ; -112,65 (t, 2F, F_f) ; -117,97 (t, 2F, F_i)

Préparation des membranes et réticulation

Sous atmosphère inerte, 0,3 g de l'ionomère I₅₀₀₀P₁₀₀₀SO₃^{CH₃}-MP (Li ou Ca) sont dissout dans 6 mL d'ACN anhydre. Le mélange est homogénéisé sous bullage d'argon pendant 30min, jusqu'à obtenir une solution homogène. Si des additifs (PEG, POE, etc...) sont nécessaires à la formulation, la masse totale de matière sèche ne doit pas excéder 400 mg, les proportions sont calculées en fonction du ratio EO:Cation désiré. Les additifs sont ajoutés après solubilisation totale de l'ionomère et l'agitation sous argon est maintenue jusqu'à homogénéisation. Puis 2% d'Irgacure[®] 2959 (1-[4-(2-Hydroxyéthoxy)-phényl]-2-hydroxy-2-méthyl-1-propane-1-one) est ajouté dans la solution et le milieu agité quelques minutes. La solution est ensuite coulée dans une coupelle en aluminium de 43 mm de diamètre et placée en étuve à 80°C pendant 2h. Après évaporation totale du solvant, la membrane est placée sous argon et irradiée pendant une minute par une lampe UV à vapeur de mercure (254 nm). La membrane peut finalement être décollée de la coupelle et séchée sous rampe à vide à 60°C pendant au moins 12h avant d'être stockée en boîte à gant.

Synthèse du polycondensat : PC1000



Dans un ballon muni d'une pale d'agitation, 30 g de PEG1000 (30 mmol) sont mélangés à 4,8 g de NaOH (120 mmol, 4 eq) pendant 3h à 65°C. Le mélange est ensuite refroidi à 50°C puis 3,8 mL de 3-chloro-2-chlorométhyl-1-propène (CCMP, 30 mmol, 1 eq) sont ajoutés doucement. La réaction est suivie par ¹H-RMN et la viscosité du mélange est fortement augmentée. Puis le polycondensat est dilué dans 400 mL d'eau distillée et la solution est neutralisée à l'acide acétique avant d'être purifiée par ultrafiltration au moyen de membrane en cellulose de 3 kDa afin d'éliminer les sels et oligomère jusqu'à obtenir une conductivité proche de celle de l'eau, ici 5 μS.cm⁻¹. Le produit est lyophilisé afin d'éliminer l'eau et séché sous rampe à vide pour être stocké en boîte à gant. Le produit obtenu est un solide brun et extrêmement rigide. Le rendement est de 97%.

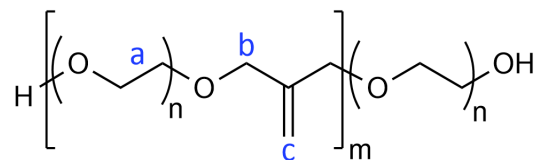


Figure 4.34 – PC1000

¹H-RMN du PC1000 dans Acétone-d₆ (2,05 ppm) : 5,16 (s, 2H, H_c) ; 4,01 (s, 4H, H_b) ; 3,59 (m, 90H, H_a)

Matériel et méthode de caractérisation

Caractérisations chimiques

Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres RMN du proton, du fluor, du lithium et du sodium ont été enregistrés sur un appareil Bruker Avance III muni d'une sonde BBO aux fréquences de 400,15 MHz pour le proton ^1H , 376,51 MHz pour le ^{19}F , de 155,51 MHz pour le ^7Li et de 105,8 MHz pour le ^{23}Na . Les spectres ont été traités grâce au logiciel TopSpin 3.6. Les déplacements chimiques δ sont mesurés en partie par million (ppm) (abréviations employées : s pour singulet, t pour triplet, m pour massif). Le déplacement standard du DMSO-d6 est de 2,50 ppm.

Tous les échantillons (quelques mg) ont été dilués et homogénéisés dans 0,4 mL de solvant deutéré dans un tube RMN de 5mm de diamètre.

Spectroscopie d'absorption atomique (SAA)

L'appareil utilisé est un perkin Elmer 900 équipé d'une lampe à cathode creuse spécifique des cations analysés, la flamme utilisée est basée sur la combustion acétylène/air (proportion stœchiométrique), les longueurs d'onde de dosage sont respectivement de 670,78 nm pour Li et 422,67 nm pour Ca. Le dosage est effectué grâce à l'utilisation de solutions étalons commerciales (1g.L^{-1} , Fisher) qui après dilution (fenêtre de concentration 0-5 ppm) permet d'obtenir une droite d'étalonnage.

En fonction de l'ion caractérisé, la masse de l'échantillon est déterminée telle que la concentration théorique maximum en ion soit de 5 ppm. Dans le cas des membranes ou polymères, ceux-ci ont préalablement été soumis à l'acide nitrique concentré (70%) puis dilués dans l'eau désionisée.

SEC-MALLS

Les mesures SEC ont été effectuées grâce à un WATERS 515 HPLC, avec un réfractomètre différentiel SOPARES RI2000 et un détecteur de diffusion de lumière WYATTDAWN EOS à 690 nm. Les données ont été traitées avec le logiciel ASTRA 6. Un mélange DMAc/LiCl 5% a été utilisé comme solvant à un débit de 1 mL.min^{-1} à travers une colonne AGILENT PLgel-mixedA-LS. La masse moléculaire a été déterminée par l'analyse des signaux du détecteur de diffusion de

la lumière et du réfractomètre en supposant que tout le produit injecté passant par la colonne est analysé par le détecteur MALLS. Une comparaison des résultats a été effectuée en utilisant un équivalent en polystyrène.

Le polymère (environ 20 mg) a été dissout dans le solvant approprié pour l'analyse SEC (2 mL). La solution de 1 % en masse de polymère dans le solvant a été filtrée avec un filtre PP Millipore de 0,45 μm avant d'être injectée dans la machine.

Spectroscopie Raman

Le spectromètre est un Raman confocal de Reni-shaw Invia équipé d'un capteur photographique CCD d'une résolution de 1 cm^{-1} . Les spectres Raman sont accumulés avec une excitation laser à diode de longueur d'onde 785 nm, d'une puissance de $14,8\text{ mW.cm}^{-2}$. Le traitement de données a été réalisé sur le logiciel de Renishaw : Wire 3.3. Pour comparer les spectres entre eux, la ligne de base a été ajustée pour éliminer la fluorescence de l'échantillon (figure 4.35) puis ils ont été normalisés par rapport à la vibration de plus grande amplitude dans la gamme 2500 - 3000 cm^{-1} (élongation des $\text{C}_{\text{sp}3}\text{-H}$). Dans ces conditions, la signature des matériaux analysés est répétable.

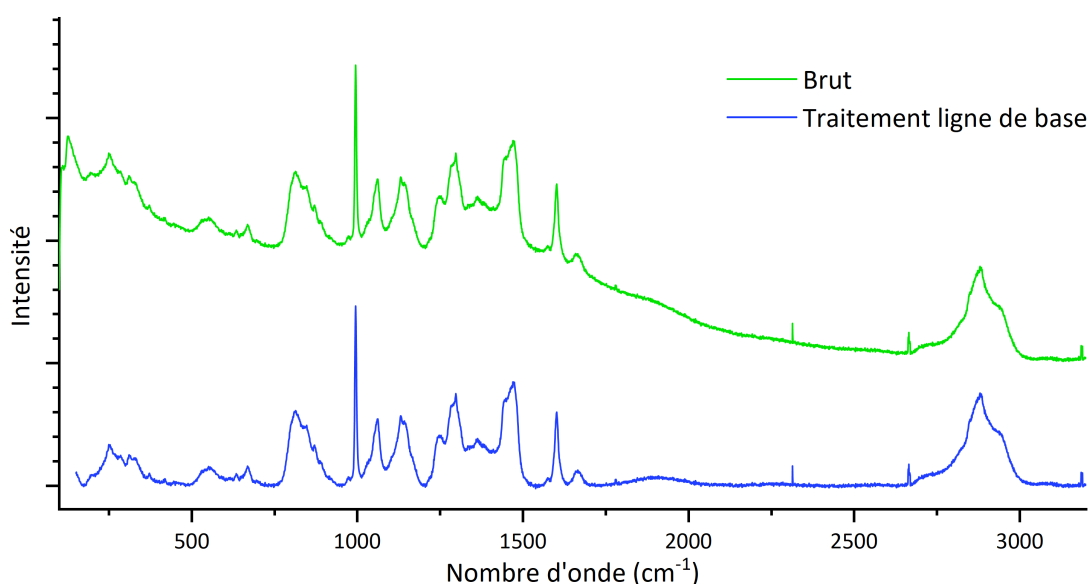


Figure 4.35 – Spectre Raman avant (vert) et après (bleu) correction de la ligne de base

Les mesures ont été réalisées à température ambiante (salle régulée à 23°C) soit dans des piluliers de verre scellés en boîte à gants pour les liquides, soit

dans une cellule hermétique préparée en boîte à gant munie d'une fenêtre en verre borosilicaté pour les solides.

Caractérisations thermiques et physico-chimiques

Analyses Thermo-Gravimétrique

Les analyses thermogravimétrique (ATG) ont été réalisées grâce à une ATG1 STAR^e System de Mettler Toledo. Les thermogrammes ont été traités grâce au logiciel STARe v12.

Les mesures ont été menées de 25°C à 500°C avec une variation de température égale à 2°C.min⁻¹ sous air (50 mL.min⁻¹). Les températures de dégradation sont définies à 2% de perte en masse.

Les échantillons ont été préparés hors boîte à gants pour être introduit dans les creusets en alumine 150 µL juste après la tare. Les masses introduites sont comprises entre 3 et 5 mg.

Calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (*Differential Scanning Calorimetry* ou DSC) a été effectuée sur un appareil DSC1 STAR^e System de Mettler Toledo. Les thermogrammes ont été traités grâce au logiciel STARe v12.

Les mesures ont été réalisées en 2 temps selon la figure 4.36. En effet, une première montée en température suivie d'un refroidissement permet d'effacer l'histoire thermique des échantillons (cristallisation *etc.*). A chaque changement de rampe, une pause de 10min en température est maintenue pour permettre à l'échantillon de se stabiliser. Ainsi la deuxième montée en température de -80°C à 80°C permet de connaître les caractéristiques thermiques des échantillons (T_g , T_c , T_f et leurs enthalpies le cas échéant). Toutes les mesures ont été réalisées sous azote.

Les échantillons ont été préparés en boîte à gants dans des creusets en aluminium de 40 µL, les masses introduites sont comprises entre 4 et 7 mg. Lorsque l'échantillon était sous forme de membranes, celles-ci sont coupées sous forme de disque afin de bien reposée au fond du creuset. Les creusets, à usage unique, sont scellé en boîte et gants, puis percés juste avant la fermeture du four de DSC sous azote.

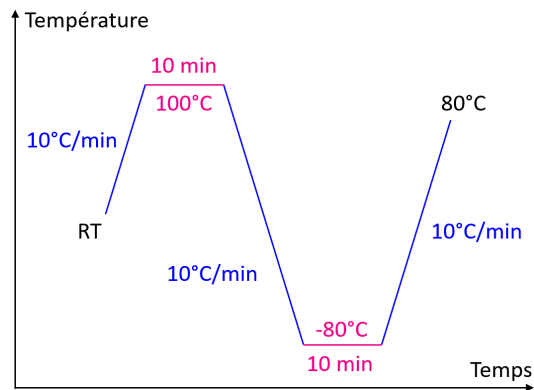


Figure 4.36 – Programme de température des mesure de DSC

Rhéologie

Les mesures ont été effectuées au Laboratoire Rhéologie et Procédé (LRP) sur un instrument Discovery HR-3 de chez TA Instruments (nouvellement Waters) à l'aide d'une géométrie plan-plan de 10cm de diamètre de 20°C à 90°C à 2°C.min⁻¹ avec un taux de cisaillement de 10⁻¹ s⁻¹. Les mesures ont été réalisées et traitées à l'aide du logiciel TRIOS v5.6.

Les échantillons sont maintenus sous atmosphère inerte avant d'être déposés sur le plan et pressés dans l'entrefer de façon homogène et sans bulle selon la figure 4.37.

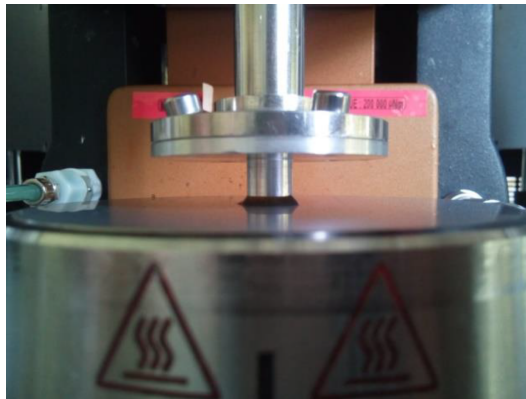


Figure 4.37 – Photo de l'échantillon Ip-Li pendant la mesure de viscosité par rhéologie

Caractérisations électrochimiques

Les mesures électrochimiques ont toutes été menées à l'aide d'un potentiostat VMP300 de BioLogic. Les données sont accumulées et traitées grâce au logiciel EC-Lab.

Mesures des conductivités

Les mesures de conductivité ont été menées par spectroscopie d'impédance électrochimique. Les données sont accumulées et pré-traitées par le logiciel EC-Lab puis ajustées sur Zview4.

La spectroscopie d'impédance est une technique électrochimique utilisée pour l'étude des électrolytes, elle permet d'obtenir leurs grandeurs caractéristiques qui sont la résistance et la capacité mesurées en courant alterné ce qui permet de discerner les différentes contributions de l'impédance. La fréquence varie durant la mesure et l'amplitude de tension est maintenue faible pour rester dans un domaine de réponse linéaire du système à la sollicitation électrique.

Les résultats sont collectés sous la forme d'un diagramme de Nyquist c'est à dire que la partie imaginaire ($\text{Im}(Z)$), qui correspond à la capacité, est tracé en fonction de la partie réelle Z , comme représenté dans la figure 4.38. Selon le nombre de contribution, l'ajustement est calculé avec le circuit équivalent adapté.

Les hautes et moyennes fréquences fournissent des informations sur la conductivité ionique dans l'électrolyte, R_{el} , tandis que les basses fréquences fournissent des informations relatives à l'interface électrode/électrolyte et les phénomènes de diffusions. Les fréquences décroissent de gauche à droite et la fréquence au sommet de chaque demi cercle est une grandeur caractéristique.

La conductivité, σ , est donc exprimée par la relation suivante :

$$\sigma = \frac{e}{(\sum_i R_{el}) \cdot S} \quad (4.3)$$

avec e pour l'épaisseur de l'échantillon/membranes et S sa surface.

Les mesures ont donc été réalisées sur la plage de fréquence de 7 MHz à 100 mHz et avec une amplitude de 100 mV au potentiel d'abandon. La collecte des spectres a été réalisée en continue. Les mesures sont menées en température de 20°C à 90°C avec des paliers de 30min tous les 10°C. Comme pour la DSC, un premier aller-retour en température est mené pour comparer les échantillons dans le même état de la matière.

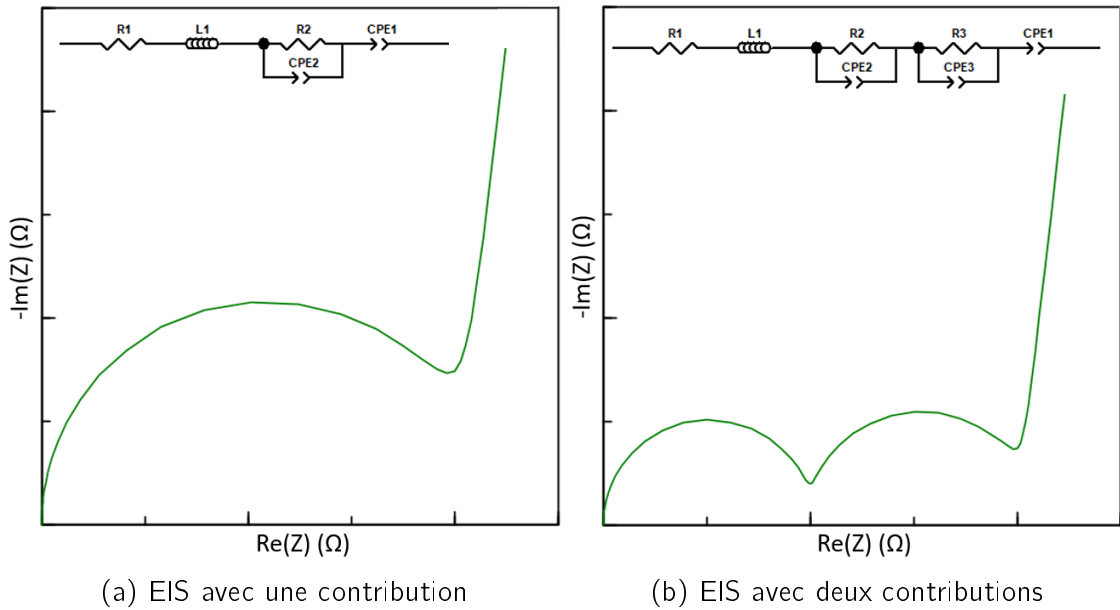


Figure 4.38 – Allure des spectres d'impédance en fonction du nombre de contributions et leur circuit électrique équivalent respectif utilisé pour l'ajustement des spectres d'impédance, avec $R1$ la résistance des câbles, $L1$ l'induction, $R2//CPE2$ la résistance capacitive de la contribution HF, $R2//CPE2$ la résistance capacitive de la contribution MF et $CPE1$ la capacité aux cales (accumulation de charges)

Toutes les conductivités représentés sont une moyenne entre deux et trois échantillons mesurés dont les écarts ne sont pas supérieurs à 10%.

Les échantillons sont montés en pile bouton CR2032 (Hohsen). Les électrolytes ont été coupés sous forme de disque de 10mm de diamètre et placés entre deux cales en acier inox. La pile est montée (capots, ressort, cales, membranes et joint) selon le montage de la figure 4.39.

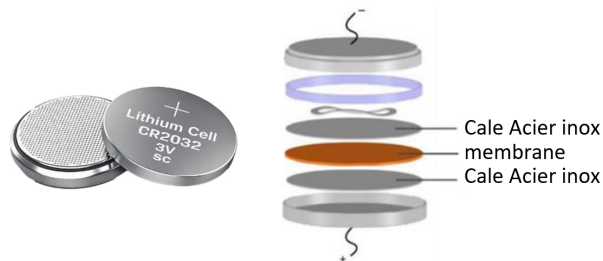


Figure 4.39 – Montage d'une pile bouton

Le diamètre et l'épaisseur de l'échantillon ont été contrôlés avant et après chaque mesure.

Nombre de transport

Les trois méthodes de calcul utilisées pour la détermination du nombre de transport sont la Polarisation en Courant Continu (CC), Bruce-Vincent et Watanabe. Elles nécessitent de réaliser une Chrono-Ampérométrie (CA) et deux Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS).

La CA est menée en appliquant une différence de potentiel de 20 mV sur une durée de 10h. Les EIS sont mesurées entre 7 MHz et 100 mHz à 40 mV. Toutes les mesures sont conduites à 80°C.

Les électrolytes ont été préparés de la même manière que pour les mesures de conductivité mais de chaque côté de l'électrolyte, entre les cales en acier inox, deux feuilles de lithium sont insérées.

Bibliographie

- [1] The Shift Project. <https://theshiftproject.org/>.
- [2] Battery production as of June 2023. <https://www.battery-atlas.eu/>.
- [3] Climobil. <https://climobil.connecting-project.lu/>.
- [4] Rockström *et al.* A safe operating space for humanity. *Nature*, 2009.
- [5] Richardson *et al.* Earth beyond six of nine planetary boundaries. *Sci. Adv.*, 2023.
- [6] Critical Raw Material. https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical_en.
- [7] G. Planté. The storage of electrical energy. *Storage Electr. Energy*, 1859.
- [8] P. Ruetschi. Review on lead-acid battery science and technology. *J. Power Sources*, 1977.
- [9] J. Garche. On the historical development of the lead/acid, especially in Europe. *J. Power Sources*, 1990.
- [10] Y. Morioka, S. Narukawa, and T. Itou. State-of-the-art of alkaline rechargeable batteries. *J. Power Sources*, 2001.
- [11] T. Sakai, I. Uehara, and H. Ishikawa. R&D on metal hydride materials and Ni-MH batteries in Japan. *J. Alloys Compd*, 1999.
- [12] J.M. Tarascon and Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 2001.
- [13] J.R. Nair, L. Imholt, G. Brunklau, and M. Winter. Lithium metal polymer electrolyte batteries : opportunities and challenges. *Electrochem. Soc. Interface*, 2019.
- [14] B. Scrosati. History of lithium batteries. *J. Solid State Electrochem*, 2011.
- [15] N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, and G. Yushin. Li-ion battery materials : Present and future. *Materials Today*, 2015.

- [16] M.K. Tran, A. Da Costa, A. Mevawalla, S. Panchal, and M. Fowler. Comparative study of equivalent circuit models performance in four common Lithium-Ion batteries : LFP, NMC, LMO, NCA. *Batteries*, 2021.
- [17] M.V. Reddy, A. Mauger, C.M. Julien, A. Paoella, and K. Zaghib. Brief history of early Lithium-Battery development. *Materials*, 2020.
- [18] O. Capron, R. Gopalakrishnan, P. Jaguemont, J. Van Den Bossche, N. Omar, and J. Van Mierlo. On the ageing of high energy Lithium-Ion batteries — Comprehensive electrochemical diffusivity studies of harvested Nickel Manganese Cobalt electrodes. *Materials*, 2018.
- [19] I. Bloom, S.A. Jones, V.S. Battaglia, G.L. Henriksen, J.P. Christophersen, R.B. Wright, C.D. Ho, J.R. Belt, and C.G. Motloch. Effect of cathode composition on capacity fade, impedance rise and power fade in high-power, lithium-ion cells. *J. of Power Sources*, 2003.
- [20] J. Niu, A. Kushima, X. Qian, L. Qi, K. Xiang, Y.M. Chiang, and J. Li. In situ observation of random solid solution zone in LiFePO₄ electrode. *Nano letters*, 2014.
- [21] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, and J.B. Goodenough. Li_xCoO₂ (0 < x < 1) : A new cathode material for batteries of high energy density. *Materials Research Bulletin*, 1980.
- [22] W.A. Van Schalkwijk and Scrosati B. *Advances in lithium-ion batteries*. 2002.
- [23] W. Xu, X. Chen, F. Ding, J. Xiao, D. Wang, and A. Pan. Reinvestigation on the state-of-the-art nonaqueous carbonate electrolytes for 5 V Li-ion battery applications. *J. Power Sources*, 2012.
- [24] D. Aurbach, Y. Talyosef, B. Markovsky, E. Markevicha, E. Zinigrad, L. Asraf, J.S. Gnanaraj, and H.J. Kim. Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries : a review. *Electrochim. Acta*, 2004.
- [25] J.M. Tarascon. Rechargeable lithium intercalation battery with hybrid polymeric electrolyte. *Brev. US5296318A*, 1994.
- [26] J.M. Tarascon, A.S. Gozdz, C. Schmutz, F. Shokoohi, and P.C. Warren. Performance of Bellcore's plastic rechargeable Li-ion batteries. *Solid State Ionics*, 1996.
- [27] P. Ding, Z. Lin, X. Guo, L. Wu, Y. Wang, H. Guo, L. Li, and H. Yu. Polymer electrolytes and interfaces in solid-state lithium metal batteries. *Materials Today*, 2021.

- [28] E. Peled, D. Golodnitsky, and G. Ardel. Advanced model for solid electrolyte interphase electrodes in liquid and polymer electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 1997.
- [29] P. Verma, P. ans Maire and P. Novak. A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2010.
- [30] N. Takenaka, A. Bouibes, Y. Yamada, M. Nagaoka, and A. Yamada. Frontiers in theoretical analysis of solid electrolyte interphase formation mechanism. *Adv. Mater.*, 2021.
- [31] V.R. Koch and J.H. Young. The stability of the secondary lithium electrode in tetrahydrofuran-based electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 1979.
- [32] I. Yoshimatsu, T. Hirai, and J. Yamaki. Lithium electrode morphology during cycling in lithium cells. *J. Electrochem. Soc.*, 1988.
- [33] M. Rosso, C. Brissot, A. Teyssot, M. Dollé, L. Sannier, J.M. Tarascon, R. Bouchet, and S. Lascaud. Dendrite short-circuit and fuse effect on Li/polymer/Li cells. *Electrochim. Acta*, 2006.
- [34] C. Monroe and J. Newman. The impact of elastic deformation on deposition kinetics at lithium/polymer interfaces. *J. Electrochem. Soc.*, 2005.
- [35] R. Selim and P. Bro. Some observations on rechargeable lithium electrodes in a propylene carbonate electrolyte. *J. Electrochem. Soc.*, 1974.
- [36] R.D. Rauh and S.B. Brummer. The effect of additives on lithium cycling in propylene carbonate. *Electrochim. Acta*, 1977.
- [37] F. Croce, G.B. Appetecchi, L. Persi, and B. Scrosati. Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries. *Nature*, 1998.
- [38] Blue Solutions. <https://www.blue-solutions.com/>.
- [39] X. Judez, G.G. Eshetu, C. Li, L.M. Rodriguez-Martinez, H. Zhang, and M. Armand. Opportunities for rechargeable solid-state batteries based on Li-intercalation cathodes. *Joule*, 2018.
- [40] D.E. Fenton, J.M. Parker, and P.V. Wright. Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide). *Polymer (Guildf)*, 1973.
- [41] P.V. Wright. Electrical conductivity in ionic complexes of poly(ethylene oxide). *Br. Polym. J.*, 1975.
- [42] M. Armand. Matière active positive pour générateur électrochimique à électrolyte non aqueux. *Brev. Français 2326047*, 1977.

- [43] M. Armand. Polymer electrolytes. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 1986.
- [44] L. Long, S. Wang, M. Xiao, and Y. Meng. Polymer electrolytes for lithium polymer batteries. *J. Mater. Chem.*, 2016.
- [45] H. Lee, R.M. Venable, A.D. MacKerell, and R.W. Pastor. Molecular dynamics studies of polyethylene oxide and polyethylene glycol : hydrodynamic radius and shape anisotropy. *Biophysical Journal*, 2008.
- [46] J. Przylusky and W. Wiczorek. DSC studies of solid polymeric electrolytes. *J. Therm. Anal.*, 1992.
- [47] P. Johansson. First principles modelling of amorphous polymer electrolytes : Li⁺-PEO, Li⁺-PEI, and Li⁺-PES complexes. *Polymer (Guildf)*, 2001.
- [48] I. Rey, J.C.C. Lassègues, J. Grondin, and L. Servant. Infrared and Raman study of the PEO-LiTFSI polymer electrolyte. *Electrochim. Acta*, 1998.
- [49] O. Borodin and G.D. Smith. Mechanism of Ion Transport in Amorphous Poly(ethylene oxide)/LiTFSI from Molecular Dynamics Simulations. *Macromolecules*, 2006.
- [50] D. Bresser, S. Passerini, and B Scrosati. Recent progress and remaining challenges in sulfur-based lithium secondary batteries—a review. *Chem. Commun. (Camb)*, 2013.
- [51] W.H. Meyer. Polymer electrolytes for lithium-ion batteries. *Adv. Mater*, 1998.
- [52] G. Dreezen, M.H.J. Koch, H. Reynaers, and G. Groeninckx. Miscible binary blends of poly(ethylene oxide) and an amorphous aromatic polyamide (Aramide 34I) : crystallization, melting behavior and semi-crystalline morphology. *Polymer*, 1999.
- [53] X.B. Cheng, R. Zhang, C.Z. Zhao, F. Wei, J.G. Zhang, and Q. Zhang. A Review of solid electrolyte interphases on lithium metal anode. *Adv. Sci.*, 2016.
- [54] D. Fauteux, J. Prud'Homme, and P.E. Harvey. Electrochemical stability and ionic conductivity of some polymer-LiX based electrolytes. *Solid State Ionics*, 1988.
- [55] M.Z.A. Munshi and B.B. Owens. Ionic transport in poly(ethylene oxide) (PEO)-Li_x polymeric solid electrolyte. *Polymer Journal*, 1988.

- [56] M. Armand, M. Gauthier, and D. Muller. Nouveau matériau à conduction ionique constitué par un sel en solution dans un électrolyte liquide. *Brev. Français FR2606217 (A1)*, 1988.
- [57] P. Johansson, S.P. Gejji, J. Tegenfeldt, and J. Lindgren. The imide ion : potential energy surface and geometries. *Electrochim. Acta*, 1998.
- [58] L. Dominey, V. Koch, and T. Blakley. Thermally stable lithium salts for polymer electrolytes. *Electrochim. Acta*, 1992.
- [59] D. Benrabah, D. Baril, J.Y. Sanchez, M. Armand, and G.G. Gard. Comparative electrochemical study of new poly(oxyethylene)-Li salt complexes. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1993.
- [60] E. Quartarone and P. Mustarelli. Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries : recent advances and perspectives. *Chem. Soc. Rev.*, 2011.
- [61] A. Vallée, S. Besner, and J. Prud'homme. Comparative study of poly(ethylene oxide) electrolytes made with $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCF_3SO_3 and LiClO_4 : thermal properties and conductivity behaviour. *Electrochim. Acta*, 1992.
- [62] S. Druger, A. Nitzan, and M. Ratner. Dynamic bond percolation theory : A microscopic model for diffusion in dynamically disordered systems. I. Definition and one-dimensional case. *J. Chem Phys.*, 1983.
- [63] A. Nitzan and M. Ratner. Conduction in polymers : dynamic disorder Transport. *J. Chem Phys.*, 1994.
- [64] S. Druger. Ionic transport in polymer electrolytes based on renewing environments. *J. Chem Phys.*, 1994.
- [65] M. Lonergan, A. Nitzan, M. Ratner, and D. Shriver. Dynamically disordered hopping, glass transition, and polymer electrolytes. *J. Chem Phys.*, 1995.
- [66] O. Borodin and G. Smith. Mechanism of ion transport in amorphous poly(ethylene oxide)/ LiTFSI from molecular dynamics simulations. *Macromolecules*, 2006.
- [67] O. Borodin and G. Smith. Li^+ transport in lithium sulfonylimide-oligo(ethylene oxide) ionic liquids and oligo(ethylene oxide) doped with LiTFSI. *J. Phys. Chem. B*, 2006.
- [68] O. Borodin and G. Smith. Li^+ transport mechanism in oligo(ethylene oxide)s compared to carbonates. *J. Solution Chem*, 2007.

- [69] A. Maitra and A. Heuer. Cation transport in polymer electrolytes : A microscopic approach. *Phys. Rev. Lett.*, 2007.
- [70] D. Diddens, A. Heuer, and O. Borodin. Understanding the lithium transport within a rouse-based model for a PEO/LiTFSI polymer electrolyte. *Macromolecules*, 2010.
- [71] D. Devaux, R. Bouchet, D. Glé, and R. Denoyel. Mechanism of ion transport in PEO/LiTFSI complexes : Effect of temperature, molecular weight and end groups. *Solide State Ionics*, 2012.
- [72] L.J. Fetters, D.J. Lohsey, and R.H. Colbyz. in : J.E. Mark, Physical Properties of Polymers Handbook. *Second Edition, Springer, 2007, pp. 447–454.*
- [73] Z. Xue, D. He, and X. Xie. Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2015.
- [74] Y. Ito, K. Kanehori, K. Miyauchi, and T. Kudo. Ionic conductivity of electrolytes formed from PEO-LiCF₃SO₃ complex with low molecular weight poly(ethylene glycol). *J. Mater. Sci.*, 1987.
- [75] H. Wang, D. Im, D.J. Lee, M. Matsui, Y. Takeda, O. Yamamoto, and N. Imanishi. A composite polymer electrolyte protect layer between lithium and water stable ceramics for aqueous lithium-air batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2013.
- [76] S. Chintapalli and R. Frech. Development of a new plasticizer for poly(ethylene oxide)-based polymer electrolyte and the investigation of their ion-pair dissociation effect. *J. Power Sources*, 1996.
- [77] I. Kelly, J.R. Owen, and B.C.H. Steele. Mixed polyether lithium-ion conductors. *J. Electroanal. Chem.*, 1984.
- [78] H. Pitawala, M. Dissanayake, and V. Seneviratne. Combined effect of Al₂O₃ nano-fillers and EC plasticizer on ionic conductivity enhancement in the solid polymer electrolyte (PEO)₉LiTf. *Solid State Ionics*, 2007.
- [79] H. Pitawala, M. Dissanayake, V. Seneviratne, B. Mellander, and I. Albinson. Effect of plasticizers (EC or PC) on the ionic conductivity and thermal properties of the (PEO)₉LiTf : Al₂O₃ nanocomposite polymer electrolyte system. *J. Solid State Electrochem.*, 2008.
- [80] K. Vignarooban, M. Dissanayake, I. Albinson, and B. Mellander. Effect of TiO₂ nano-filler and EC plasticizer on electrical and thermal properties of poly(ethylene oxide) (PEO) based solid polymer electrolytes. *Solid State Ionics*, 2014.

- [81] L. Bandara, M. Dissanayake, and B. Mellander. Ionic conductivity of plasticized (PEO)-LiCF₃SO₃ electrolytes. *Electrochim. Acta*, 1998.
- [82] J.A. Riddick, W.B. Bunger, and T.K. Sakano. *Organic solvents, physical properties and methods of purification*. Wiley : New york, 4th edition, 1986.
- [83] L. Simeral and R.L. Amey. Dielectric properties of liquid propylene carbonate. *The Journal of Physical Chemistry*, 1970.
- [84] S. Ketabi and K. Lian. The effects of SiO₂ and TiO₂ nanofillers on structural and electrochemical properties of poly(ethylene oxide)-EMIHSO₄ electrolytes. *Electrochim. Acta*, 2015.
- [85] F. Croce, L.L. Persi, B. Scrosati, F. Serraino-Fiory, E. Plichta, and A. Hendrickson. Role of the ceramic fillers in enhancing the transport properties of composite polymer electrolytes. *Electrochim. Acta*, 2001.
- [86] M.A.S. Azizi Samir, L. Chazeau, F. Alloin, J.Y. Cavallé, A. Dufresne, and J.Y. Sanchez. POE-based nanocomposite polymer electrolytes reinforced with cellulose whiskers. *Electrochim. Acta*, 2005.
- [87] V. Abetz and T. Goldacker. Formation of superlattices via blending of block copolymers. *Macromol. Rapid Commun*, 2000.
- [88] W.S. Young and T.H. Epps III. Ionic conductivities of block copolymer electrolytes with various conducting pathways : sample preparation and processing considerations. *Macromolecules*, 2012.
- [89] M. Singh, O. Odusanya, G.M. Wilmes, H.B. Eitouni, E.D. Gomez, A.J. Patel, V.L. Chen, M.J. Park, F. Fragouli, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, D. Cookson, and N.P. Balsara. Effect of molecular weight on the mechanical and electrical properties of block copolymer electrolytes. *Macromolecules*, 2007.
- [90] N.S. Wanakule, A. Panday, S.A. Mullin, E. Gann, A. Hexemer, and Balsara N.P. Ionic conductivity of block copolymer electrolytes in the vicinity of order-disorder and order-order transitions. *Macromolecules*, 2009.
- [91] W.S. Young, J.N.L. Albert, A.B. Schantz, and T.H. Epps III. Mixed-salt effects on the ionic conductivity of lithium-doped PEO-containing block copolymers. *Macromolecules*, 2011.
- [92] L.A. Guilherme, R.S. Borges, E. Mara, S. Moraes, G. Goulart Silva, M.A. Pimenta, A. Marletta, and Silva R.A. Ionic conductivity in polyethylene-b-poly(ethylene oxide)/lithium perchlorate solid polymer electrolytes. *Electrochim. Acta*, 2007.

- [93] D. Devaux, D. Gle, T.N.T. Phan, D. Gigmes, E. Giroud, M. Deschamps, R. Denoyel, and R. Bouchet. Optimization of block copolymer electrolytes for lithium metal batteries. *Chem. Mater.*, 2015.
- [94] P. Lobitz, H. Fullbier, A. Reiche, J.C. Illner, H. Reuter, and S. Horing. Ionic conductivity in poly (ethylene oxide) - poly (alkylmethacrylate)- block copolymer mixtures with LiI. *Solid State Ionics*, 1992.
- [95] L. Jin, G. Jang, H. Lim, W. Zhang, S. Park, M. Jeon, H. Jang, and W. Kim. Improving the ionic conductivity of PEGDMA-based polymer electrolytes by reducing the interfacial resistance for LIBs. *Polymers*, 2022.
- [96] S. Choudhury, S. Stalin, D. Vu, A. Warren, Y. Deng, P. Biswal, and L.A. Archer. Solid-state polymer electrolytes for high-performance lithium metal batteries. *Nature communication*, 2019.
- [97] H. Ben youcef, O. Garcia-Calvo, N. Lago, S. Devaraj, and M. Armand. Cross-linked solid polymer electrolyte for all-solid-state rechargeable lithium batteries. *Electrochim. Acta*, 2016.
- [98] H. Wong, N. Liu, and E. Reichmanis. Single-pot fabrication of cellulose-reinforced solid polymer lithium-ion conductors. *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2022.
- [99] L. Meabe, T.V. Huynh, D. Mantione, L. Porcarelli, C. Li, L.A. O'Dell, H. Sardon, M. Armand, M. Forsyth, and D. Mecerreyes. UV-cross-linked poly(ethylene oxide carbonate) as free standing solid polymer electrolyte for lithium batteries. *Electrochim. Acta*, 2019.
- [100] J.N. Chazalviel. Electrochemical aspects of the generation of ramified metallic electrodeposits. *Phys. Rev.*, 1990.
- [101] D.J. Bannister, G.R. Davies, I.M. Ward, and J.E. McIntyre. Ionic conductivities for poly(ethylene oxide) complexes with lithium salts of monobasic and dibasic acids and blends of poly(ethylene oxide) with lithium salts of anionic polymers. *Polymer (Guildf)*, 1984.
- [102] T. Itoh, M. Yoshikawa, T. Uno, and M. Kubo. Solid polymer electrolytes based on poly (lithium carboxylate) salts. *Ionics (Kiel)*, 2009.
- [103] T. Itoh, Y. Mitsuda, T. Ebina, T. Uno, and M. Kubo. Solid polymer electrolytes composed of polyanionic lithium salts and polyethers. *J. Power Sources*, 2009.
- [104] M. Heishi, H. Niwa, T. Uno, M. Kubo, and T. Itoh. Polymer electrolytes based on polyanionic lithium salts. *Electrochim. Acta*, 2013.

- [105] R. Meziane, J.P. Bonnet, M. Courty, K. Djellab, and M. Armand. Single-ion polymer electrolytes based on a delocalized polyanion for lithium batteries. *Electrochim. Acta*, 2011.
- [106] H. Zhang, C. Li, M. Piszcz, E. Coya, T. Rojo, L.M. Rodriguez-Martinez, , and Z Armand, M. and. Zhou. Single lithium-ion conducting solid polymer electrolytes : advances and perspectives. *Chem. Soc. Rev.*, 2017.
- [107] S. Feng, D. Shi, F. Liu, L. Zheng, J. Nie, W. Feng, X. Huang, and Z Armand, M. and. Zhou. Single lithium-ion conducting polymer electrolytes based on poly[(4-styrenesulfonyl)(trifluoromethanesulfonyl)imide] anions. *Electrochim. Acta*, 2013.
- [108] R. Bouchet, S. Maria, R. Meziane, A. Aboulaich, L. Lienafa, J.P. Bonnet, T.N.T. Phan, D. Bertin, D. Gignes, D. Devaux, R. Denoyel, and M. Armand. Single-ion BAB triblock copolymers as highly efficient electrolytes for lithium-metal batteries. *Nature Materials*, 2013.
- [109] L. Yan, W. Yang, H. Yu, L. Zhang, and J. Shu. Recent progress in rechargeable calcium-ion batteries for high-efficiency energy storage. *Energy Storage Materials*, 2023.
- [110] Q. Wei, L. Zhang, X. Sun, and T. Liu. Progress and prospects of electrolyte chemistry of calcium batteries. *Royal Society of Chemistry*, 2022.
- [111] R.J. Staniewicz. A study of the calcium-thionyl chloride electrochemical system. *J. Electrochem. Soc.*, 1980.
- [112] E. Peled, A. Meitav, and M. Brand. Calcium thionyl chloride high-rate reserve cell. *J. Electrochem. Soc.*, 1981.
- [113] A. Meitav and E. Peled. Calcium–Ca (AlCl₄)₂–thionyl chloride cell : Performance and safety. *J. Electrochem. Soc.*, 1982.
- [114] D. Aurbach, R. Skaletsky, and Y. Gofer. The electrochemical behavior of calcium electrodes in a few organic electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 1991.
- [115] A. Ponrouch, C. Frontera, F. Bardé, and M.R. Palacín. Towards a calcium-based rechargeable battery. *Nat. Mater.*, 2016.
- [116] S. Biria, S. Pathreker, Li H., and I.D. Hosein. Plating and stripping of calcium in an alkyl carbonate electrolyte at room temperature. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019.
- [117] J. Forero-Saboya, C. Davoisne, R. Dedryvère, I. Yousef, P. Canepa, and A. Ponrouch. Understanding the nature of the passivation layer enabling reversible calcium plating. *Energy Environ. Sci.*, 2020.

- [118] D. Wang, X. Gao, Y. Chen, L. Jin, s C. Kus, and P.G. Bruce. Plating and stripping calcium in an organic electrolyte. *Nat. Mater.*, 2018.
- [119] K. Ta, R. Zhang, M. Shin, R.T. Rooney, E.K. Neumann, and A. A. Gewirth. Understanding Ca electrodeposition and speciation processes in non aqueous electrolytes for next-generation Ca-Ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019.
- [120] F.S. Genier, C.V. Burdin, S. Biria, and I.D. Hosein. A novel calcium-ion solid polymer electrolyte based on crosslinked poly(ethylene glycol) diacrylate. *J. Power Sources*, 2019.
- [121] J. Wang, F.S. Genier, H. Li, S. Biria, and I.D. Hosein. A solid polymer electrolyte from cross-linked polytetrahydrofuran for calcium ion conduction. *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2019.
- [122] S. Biria, S. Pathreker, F.S. Genier, F.H. Chen, H. Li, C.V. Burdin, and I.D. Hosein. Gel polymer electrolytes based on cross-linked poly(ethylene glycol) diacrylate for calcium-ion conduction. *ACS Omega*, 2021.
- [123] S. Pathreker and I.D. Hosein. Vinylimidazole-based polymer electrolytes with superior conductivity and promising electrochemical performance for calcium batteries. *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2022.
- [124] J.Y. Sanchez, F. Alloin, D. Benrabah, and R. Arnaud. Polymer and salt selection for lithium polymer batteries. *J. Power Sources*, 1997.
- [125] F. Alloin, D. Benrabah, and J.Y. Sanchez. Comparative ion transport in several polymer electrolytes. *J. Power Sources*, 1997.
- [126] C.S. Martinez-Cisneros, A. Fernandez, C. Antonelli, B. Levenfeld, A. Varez, K. Vezzù, V. Di Noto, and J.-Y. Sanchez. Opening the door to liquid-free polymer electrolytes for calcium batteries. *Electrochim. Acta*, 2020.
- [127] O. Danyliv. *Nouvelles membranes à squelette haute performance pour les piles à combustible PEMFC*. PhD thesis, Univ. Grenoble-Alpes, 2015.
- [128] H.P.K. Ngo. *Développement et caractérisation des électrolytes plus sûrs et versatiles pour les batteries au lithium métallique ou post lithium*. PhD thesis, 2019.
- [129] R Krishnan and A Parthiban. Regioselective preparation of functional aryl ethers and esters by stepwise nucleophilic aromatic substitution reaction. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2014.

- [130] Z. Fang, Y. Luo, H. Liu, Z. Hong, H. Wu, F. Zhao, P. Liu, Q. Li, S. Fan, W. Duan, and J. Wang. Boosting the oxidative potential of polyethylene glycol-based polymer electrolyte to 4.36 V by spatially restricting hydroxyl groups for high-voltage flexible Lithium-Ion battery applications. *Adv. Sci.*, 2021.
- [131] H.R. Kricheldorf. Polycondensation. *Springer*, 2016.
- [132] G.G. Cameron, M.D. Ingram, M. Younus Qureshi, H.M. Gearing, L. Costa, and G. Camino. The thermal degradation of poly(ethylene oxide) and its complex with NaCNS. *European Polymer Journal*, 1989.
- [133] T. Picard. *Compréhension des mécanismes de conduction du Ca dans les électrolytes calciques pour les batteries au calcium*. PhD thesis, Univ. Grenoble-Alpes, 2022.
- [134] T. Caruso, S. Capoleoni, E. Cazzanelli, R.G. Agostino, P. Villano, and S. Passerini. Characterization of PEO-lithium triflate polymer electrolytes : Conductivity, DSC and Raman Investigations. *Ionics*, 2002.
- [135] R. Bouchet, P. Knauth, and J.-M. Laugier. Theoretical analysis of IS of polycrystalline materials with blocking or conducting grain boundaries : From microcrystals to nanocrystals. *J. Electrochem. Soc.*, 2003.
- [136] K.M. Diederichsen, H.G. Buss, and B.D. McCloskey. The compensation effect in the Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) equation for polymer-based electrolytes. *Macromolecules*, 2017.
- [137] D. Devaux, L. Liénafa, E. Beaudoin, S. Maria, T.N.T Phan, D. Gigmes, E. Giroud, P. Davidson, and R. Bouchet. Comparison of single-ion-conductor block-copolymer electrolytes with Polystyrene-TFSI and Polymethacrylate-TFSI structural blocks. *Electrochim. Acta*, 2018.
- [138] Y. Kumar, S.A. Hashmi, and G.P. Pandey. Lithium ion transport and ion-polymer interaction in PEO based polymer electrolyte plasticized with ionic liquid. *Solid State Ionics*, 2011.
- [139] R. Jeanne-Brou. *Propriétés de transport ionique dans les électrolytes polymères solides anisotropes et isotropes*. PhD thesis, Univ. Grenoble-Alpes, 2022.
- [140] T. Yamaguchi, E. Nakahara, K. Sueda, and S. Koda. Interpretation of the Variation of the Walden Product of Ionic Liquids with Different Alkyl Chain Lengths in Terms of Relaxation Spectra. *J. Phys. Chem.*, 2013.

- [141] V. Di Noto, E. Negro, J.Y. Sanchez, and C. Iojoiu. Structure-Relaxation Interplay of a New Nanostructured Membrane Based on Tetraethylammonium Trifluoromethanesulfonate Ionic Liquid and Neutralized Nafion 117 for High-Temperature Fuel Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010.
- [142] H.D. Nguyen, L. Assumma, P. Judeinstein, R. Mercier, L. Porcar, C. Iojoiu, and S. Lyonnard. Controlling Microstructure–Transport Interplay in Highly Phase-Separated Perfluorosulfonated Aromatic Multiblock Ionomers via Molecular Architecture Design. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017.
- [143] F. Alloin, G. Hirankumar, and T Pagnier. Temperature-dependent Raman spectroscopy of lithium triflate-PEO complexes : Phase equilibrium and component interactions. *J. Phys. Chem.*, 2009.
- [144] M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, A. Tomaszewska, G.Z. Żukowska, and E. Florjańczyk, Z.and Zygadło-Monikowska. Phase segregation phenomena in poly(ethylene oxide) :LiN(CF₃SO₂)₂ electrolyte studied by local Raman spectroscopy. *Electrochim. Acta*, 2010.
- [145] F.R. Bailey and J.V. Koleske. Poly(ethylene oxide). *Academic Press, New York*, 1976.
- [146] A.S. Best, J. Adebahr, P. Jacobsson, D.R. MacFarlane, and M. Forsyth. Microscopic Interactions in Nanocomposite Electrolytes. *Macromolecules*, 2001.
- [147] H. Matsuura and K. Fukuhara. Vibrational spectroscopic studies of conformation of poly(oxyethylene). II. Conformation–spectrum correlations. *J. Polymer Sci.*, 1986.
- [148] L.H.B. Nguyen, T. Picard, C. Iojoiu, F. Alloin, N. Sergent, M.L. Doublet, and J.S. Filhol. Investigating the abnormal conductivity behaviour of divalent cations in low dielectric constant tetraglyme-based electrolytes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022.
- [149] S.R. Lowry and Mauritz K.A. An investigation of ionic hydration effects in perfluorosulfonate ionomers by Fourier transform infrared spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980.
- [150] L.G. Lage, P.G. Delgado, and Y. Kawano. Vibrational and thermal characterization of Nafion membranes substituted by alkaline earth cations. *European Polymer Journal*, 2004.
- [151] S. Bublil, G. Peta, M. Fayena-Greenstein, H. Alon-Yehezkel, O. Raskin, Y. Elias, and D. Aurbach. Electrochemical methods of transference num-

- ber determination for polymer electrolyte systems : A comparative study. *J. Electrochem. Soc.*, 2022.
- [152] J. Evans, C.A. Vincent, and P.G Bruce. Electrochemical measurement of transference numbers in polymer electrolytes. *Polymer*, 1987.
- [153] M. Watanabe, S. Nagano, K. Sanui, and N. Ogata. Estimation of Li⁺ transport number in polymer electrolytes by the combination of complex impedance and potentiostatic polarization measurements. *Solid State Ionics*, 1988.
- [154] C. Chauvin, F. Alloin, C. Iojoiu, and J.Y. Sanchez. New polymer electrolytes based on ether sulfate anions for lithium polymer batteries : Part II : Conductivity and transport properties of blended and cross-linked ionomers. *Electrochim. Acta*, 2006.
- [155] G.J. Tudryn, M.V. O'Reilly, S. Dou, D.R. King, K.I. Winey, J. Runt, and R.H. Colby. Molecular Mobility and Cation Conduction in Polyether-Ester-Sulfonate Copolymer Ionomers. *Macromolecules*, 2012.
- [156] M.S. Whittingham, R.F. Savinell, and T. Zawodzinski. Introduction : Batteries and Fuel Cells. *Chem. Rev.*, 2004.
- [157] J. Swiergiel and J. Jadzyn. Conductivity dynamics and static dielectric permittivity of highly conducting molecular liquids studied with impedance spectroscopy. Formamides. *J. Phys. Chem.*, 2009.
- [158] H. Ohtaki, S. Itoh, and B.M. Rode. The structure of liquid N-Methylformamide by means of X-ray diffraction and ab-initio LCG-MO-SCF calculations. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1986.
- [159] F. Alloin, J.Y. Sanchez, and M. Armand. Triblock copolymers and networks incorporating oligo (oxyethylene) chains. *Solid State Ionics*, 1993.
- [160] A. Thiam. *Nouvelles générations d'électrolyte pour batterie lithium polymère*. PhD thesis, Univ. Grenoble-Alpes, 2015.
- [161] A. Thiam, C. Antonelli, C. Iojoiu, F. Alloin, and J.Y. Sanchez. Optimizing ionic conduction of poly(oxyethylene) electrolytes through controlling the cross-link density. *Electrochim. Acta*, 2017.
- [162] H.W. Thompson and P. Torkington. The infra-red spectra of polymers and related monomers. II. *Royal Society*, 1945.
- [163] H.D. Huu-Dat Nguyen, G.T. Kim, J. Shi, E. Paillard, P. Judeinstein, S. Lyonard, D. Bresser, and C. Iojoiu. Nanostructured multi-block copolymer single-

- ion conductors for safer high-performance lithium batteries. *Energy Environ. Sci.*, 2018.
- [164] D.R. MacFarlane, J. Sun, P. Meakin, P. Fasoulopoulos, J. Hey, and M. Forsyth. Structure-property relationships in plasticized solid polymer electrolytes. *Electrochim. Acta*, 1995.
- [165] T.K.L Huu-Dat Nguyen, Nguyen, E. Planes, J. Jestin, L. Porcar, S. Lyonard, and C. Iojoiu. Tailoring the Proton Conductivity and Microstructure of BlockCopolymers by Counteranion-Selective Membrane Fabrication. *J. Phys. Chem.*, 2020.
- [166] P. R. Couchman and W. A. Jesser. Thermodynamic theory of size dependence of melting temperature in metals. *Nature*, 1977.
- [167] J. Bukowska. Raman and infrared studies of interactions amides and ions. *Journal of Molecular Structure*, 1983.

ABSTRACT

The aim of this thesis is to synthesize and characterize single ion conducting polymer electrolytes, known as ionomers, for use in a calcium battery. Calcium ionomers are studied for the first time in this thesis. In order to understand their behavior, lithiated ionomers were also synthesized for comparison. The ionomer chosen for this study is based on 3D polyethylene oxide (PEO) structures functionalized with perfluorosulfonate anions. In these structures, conductivity is predominantly provided by the cation, and this will enable a better understanding of calcium cation conduction mechanisms and their interactions with the polymer matrix. The 3D structures is obtained by UV irradiation in the presence of a free-radical photoinitiator of the PEO copolymer containing perfluorosulfonate functions and double bonds. The copolymer was obtained by a two-step polycondensation reaction.

As calcium metal forms in the presence of these ionomers, non-conductive passivation layers, the cationic transport numbers were determined only in lithium form and was found to be close to 0.95. The lithium and calcium conductivities at 40°C are 4.6 $\mu\text{S}/\text{cm}$ and 0.091 $\mu\text{S}/\text{cm}$ respectively. To understand this strong impact of the cation on the conductivity, the interactions between the cation and the PEO were studied by Raman. In addition, the membranes were doped with different solvents : with the same structure as the polyether ionomer backbone (tetraglyme, PEO oligomers, PEO linear or crosslinked polymers) as well as other solvents with high dielectric constants (carbonates and N-methylformamide). The results show that cation dissociation and mobility are highly dependent on the nature of the solvent, particularly for calcium.

Conductivities can be increased and the gap between the cations strongly decreased in the case of the solvents with high dielectric constants, i.e., at 90 °C conductivity of 1 mS/cm et 0.7 mS/cm were obtained for respectively, calcium and lithium membrane doped with N-methylformamide.