



HAL
open science

Caractérisation d'électrolytes composites pour batteries tout-solide par diffusion de neutrons et rayonnement synchrotron

Guillaume Navallon

► **To cite this version:**

Guillaume Navallon. Caractérisation d'électrolytes composites pour batteries tout-solide par diffusion de neutrons et rayonnement synchrotron. Physique [physics]. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2023. Français. NNT : 2023GRALY087 . tel-04577986

HAL Id: tel-04577986

<https://theses.hal.science/tel-04577986>

Submitted on 16 May 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 : PHYS - Physique

Spécialité : Physique des matériaux

Unité de recherche : Systèmes Moléculaires et Nano Matériaux pour l'Énergie et la Santé

**Caractérisation d'électrolytes composites pour batteries tout-solide
par diffusion de neutrons et rayonnement synchrotron**

**Characterization of composite electrolyte for all-solid-state batteries
using neutron diffusion and synchrotron radiation.**

Présentée par :

Guillaume NAVALLON

Direction de thèse :

Sandrine LYONNARD

DIRECTRICE DE RECHERCHE, CEA CENTRE DE GRENOBLE

Directrice de thèse

Lionel PICARD

INGENIEUR DOCTEUR, Université Grenoble Alpes

Co-encadrant de thèse

Jakub DRNEC

ESRF

Co-encadrant de thèse

Duncan ATKINS

ILL

Co-encadrant de thèse

Rapporteurs :

NATALIE MALIKOVA

CHARGÉE DE RECHERCHE HDR, CNRS DELEGATION PARIS CENTRE

CHRISTEL LABERTY-ROBERT

PROFESSEURE DES UNIVERSITÉS, SORBONNE UNIVERSITÉ

Thèse soutenue publiquement le **11 décembre 2023**, devant le jury composé de :

NATALIE MALIKOVA

CHARGÉE DE RECHERCHE HDR, CNRS DELEGATION PARIS
CENTRE

Rapporteuse

CHRISTEL LABERTY-ROBERT

PROFESSEURE DES UNIVERSITÉS, SORBONNE UNIVERSITÉ

Rapporteuse

DOMINIC BRESSER

SENIOR SCIENTIST, KARLSRUHE INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE

Examineur

JEAN-CLAUDE LEPRETRE

PROFESSEUR DES UNIVERSITÉS, GRENOBLE INP

Président



*A Papi Jacques,
à ma famille!*

C'est l'histoire d'une société qui tombe et qui au fur et à mesure de sa chute se répète sans cesse pour se rassurer : jusqu'ici tout va bien, jusqu'ici tout va bien, jusqu'ici tout va bien...

Le problème ce n'est pas la chute, c'est l'atterrissage.

Hubert KOUNDÉ, La Haine (1995),
écrit par Mathieu KASSOVITZ

Le monde ne sera pas détruit par ceux qui font le mal, mais par ceux qui le regardent sans rien faire.

Albert EINSTEIN

CARACTÉRISATION D'ÉLECTROLYTE COMPOSITE POUR BATTERIES TOUT-SOLIDE PAR DIFFUSION DE NEUTRONS ET RAYONNEMENT SYNCHROTRON**Résumé**

La technologie lithium-ion atteint ses limites pour les applications de stockage d'énergie dans la mobilité électrique. En effet, les hautes densités d'énergie ainsi que les standards de sécurité requis par le marché sont difficilement atteignables avec les matériaux utilisés actuellement. En théorie, ces limitations peuvent être dépassées en utilisant du lithium métallique comme électrode négative, ce qui augmenterait la densité d'énergie de la cellule électrochimique mais exigerait un moyen de prévenir la pousse dendritique. Dans ce contexte, les électrolytes polymères sont des matériaux prometteurs puisque leur nature solide pourrait faire obstacle à cette pousse dendritique. Cependant, leur conductivité ionique reste insuffisante en pratique. Dans certaines conditions, préparer un composite en ajoutant une petite quantité de charges dans l'électrolyte polymère permet d'améliorer sa conductivité. Des études attribuent cet effet aux interactions bénéfiques à l'interface entre les charges et le système polymère-sel de lithium. D'autres études, à une échelle plus large, mettent en évidence une modification de la mobilité des chaînes de polymère en présence de charges. Ensemble, ces résultats suggèrent que les charges créent autour d'elles des régions de conduction rapide, ce qui à l'échelle macroscopique peut améliorer la conductivité de l'électrolyte.

Dans cette thèse, nous cherchons à comprendre la contribution relative de ces effets à la conductivité globale, afin de clarifier le rôle des charges ajoutées dans un électrolyte polymère. Notre système d'étude se compose de poly(triméthylène carbonate) (PTMC) et de LiTFSI, dans lequel des particules d'alumine sont incorporées en quantité variable. Nous avons choisi trois types de particules dont la morphologie et les phases cristallines sont différentes. Pour étudier les effets des charges à plusieurs échelles, nous avons combiné des caractérisations en laboratoire et aux grands instruments. Les propriétés de transport ioniques des électrolytes ont classiquement été évaluées par des techniques électrochimiques. La microstructure des composites a été sondée par imagerie-X à contraste de phase. Plusieurs paramètres microstructuraux pertinents ont été identifiés, et quantifiés, puis mis en corrélation avec les propriétés de transport de l'électrolyte. Nous avons montré que la densité d'hydroxyles en surface des particules par volume d'électrolyte, est multipliée par deux selon le type de charge utilisé, et que ce paramètre est lié à l'état d'agglomération des particules et à l'homogénéité de leur dispersion. Cette étude structurale est accompagnée d'une étude de la dynamique du PTMC à l'échelle moléculaire par diffusion quasi-élastique de neutrons (QENS). Nous avons montré que la mobilité intrinsèque du PTMC est entravée par la présence de sel de lithium, tandis qu'en présence d'alumine les chaînes polymères retrouvent une mobilité locale. A l'échelle temporelle caractéristique de plusieurs centaines de picosecondes, le temps de relaxation de la dynamique est divisé par deux en présence de charges.

L'ensemble des caractérisations menées nous permet de discuter l'effet de charges inertes sur les propriétés de transport ionique d'un électrolyte à base de PTMC. Dans un électrolyte composite, la présence de charges induit plusieurs effets qui se combinent et dont la résultante complexe dépend de plusieurs facteurs. Nous avons démontré que l'ampleur des interactions à l'interface entre particules et polymère tout comme les variations de mobilité locale du polymère sont en corrélation avec les changements des propriétés de transport de l'électrolyte. La compréhension de ces mécanismes constitue une étape importante dans le but d'optimiser la formulation de composite pour produire des électrolytes plus performants.

Mots clés : batterie, électrolyte solide polymère, électrolyte composite, diffusion des neutrons, grands instruments

CHARACTERISATION OF COMPOSITE ELECTROLYTE FOR SOLID-STATE BATTERIES USING NEUTRONS DIFFUSION AND SYNCHROTRON RADIATION**Abstract**

State-of-the-art lithium-ion technology is reaching its limits regarding applications as energy storage devices for electric mobility. In fact, both high energy density and safety standards requested by the market are hardly attainable with the actual materials and components. In theory, the current limitations could be overcome by the use of metallic lithium as the negative electrode, which would increase the energy density of the cell but would also require a mean to prevent lithium dendritic growth. In this context, polymer electrolytes are promising materials as their solid state could hinder the dendritic growth. Nevertheless, in practice, they still lack sufficient ionic conductivity. It has been reported that, in some conditions, the fabrication of composite material by adding fillers inside a polymer electrolyte can enhance the ionic conductivity. Some studies attributed this effect to beneficial interactions occurring at the interface between fillers and the polymer-lithium salt system. Other studies, on a larger scale, highlighted modifications of the polymer mobility in presence of filler. Together, these results suggest that fillers create faster conduction pathways surrounding them, which on a macroscopic scale could enhance the electrolyte conductivity.

This thesis work aims at understanding the contribution of these effects on the transport properties, in order to clarify the role of fillers added inside a polymer electrolyte. The system under investigation is an electrolyte based on poly(trimethylene carbonate) (PTMC) and LiTFSI, inside which we mixed different proportion of alumina particles. We selected three kind of particles with different morphologies and crystalline phases. In order to study the impact of fillers at multiple scales, we combined characterizations in lab and at large-scale facilities. The ionic transport properties were studied by electrochemical techniques. The composite microstructure was probed by phase contrast X-ray imaging. Several relevant microstructural parameters were identified, quantified, and then correlated with the properties of ion transport of the electrolyte. We showed that the density of hydroxyls on the surface of particles for a given volume of electrolyte could be increased two-fold depending on the filler type, and that this parameter is linked to the state of agglomeration of fillers and the homogeneity of their dispersion. This structural study is supplemented by a study on the dynamics of PTMC at the molecular scale by quasi-elastic neutron scattering (QENS). Our results show that the presence of lithium salt hinders the intrinsic mobility of PTMC, while in presence of alumina, the PTMC polymer backbone recovers a local mobility. At typical timescales of hundreds of picoseconds, relaxation times are divided by a factor two in presence of fillers.

All the characterization conducted shed light on the impact of inert filler on the transport properties of polymer electrolyte. Inside a composite electrolyte, the presence of filler induce multiple effects that combine and the complex outcome depend on multiple factors. We showed that the extent of interactions at the interface between particles and polymer as well as variations in the local mobility of polymer correlate with changes in the ionic transport properties of the electrolyte. The understanding of these mechanisms establish an important step toward the optimization of composite formulation for the production of better performing composite electrolytes.

Keywords: battery, solid polymer electrolyte, composite electrolyte, neutron scattering, large scale facilities

Remerciements

Ces trois années de thèse ont été riches de rencontres et de partages avec de nombreuses personnes qui m'ont fait grandir tant sur le plan professionnel que personnel et pour cela je souhaiterais vous remercier ici.

Tout d'abord, je suis très reconnaissant à Christel LABERTY-ROBERT et Natalie MALIKOVA pour avoir accepté de rapporter mon travail. Je remercie également Jean-Claude LEPRÊTRE qui a présidé le jury de la soutenance, ainsi que Dominic BRESSER pour avoir accepté d'en faire partie.

Merci à toi Sandrine, d'abord pour ta confiance, pour m'avoir donné la chance de faire cette thèse au sein de ton équipe, avec tes collaborateurs. Merci ensuite pour ton accompagnement scientifique. Je ne connaissais rien aux synchrotrons et encore moins à la diffusion des neutrons, tu m'as initiée aux plaisirs des night shifts, des jeux de données sans fin et autres joyeusetés des manip en grand instruments. Merci enfin pour ta disponibilité (toute particulière) et ton soutien, tu as su trouver les mots pour me remotiver avec des discussions un peu moins scientifiques. Merci d'avoir partagé ta vision sur la recherche en général et le sens de notre travail.

Lionel, merci pour ton accueil au C2, pour tes nombreux conseils et idées sur mes travaux et la liberté que tu m'as donnée pour avancer dans ce projet.

Merci à Jakub, Duncan, Manfred et Lionel mes encadrants d'un peu plus loin, à l'ESRF et l'ILL. Votre point de vue critique lors de nos réunions a souvent été bénéfique pour mon travail.

Je souhaiterais aussi remercier Margaux LECUYER et Jean-Marc ZANOTTI pour avoir fait partie de mon comité de suivi annuel, j'ai beaucoup apprécié votre regard neuf sur mes travaux. Merci en particulier à Jean-Marc, et aussi Quentin B. pour votre accompagnement et vos conseils précieux dans le traitement de mes données QENS.

Federico, un très grand merci pour ton aide sur ID16a (trois fois!), puis pour ton travail primordial dans le traitement des images obtenues. Merci aussi pour ton partage sur les parcours de vie et de carrières dans la science.

Merci ensuite à tous les chercheurs.res, techniciens.nes et assistants.tes que j'ai pu rencontrer pendant ces trois années et qui m'ont formé, conseillé, aidé, avec qui j'ai assisté à des conférences internationales ou des petits séminaires d'équipes, qui ont partagé avec moi leur avis sur mes travaux ou bien collaboré sur une manip. C'est une chance d'avoir pu travailler avec vous, je vous remercie pour le cadre de travail épanouissant que vous créez. En particulier merci au cheffes de laboratoires pour votre accueil, Pascale DELANGLE au SyMMES et Caroline CELLE au LM. Merci au groupe batteries operando de l'IRIG et celui de chimie orga au LM, à la petite équipe du STEP qui va courir les Vendredi, et aux abonnés de la salle café du C2.

Je souhaite ensuite remercier les autres doctorants, mes collègues de "galères", mais aussi les post-docs et les stagiaires qui ont croisé mon chemin. Vous êtes ceux qui ont partagé mon bureau, une paillasse, une discussion autour d'un café, ceux avec qui j'ai bu une bière (ou plus) après le travail. Vous êtes aussi ceux qui m'ont suivi en montagne pour des randonnées, ceux avec qui je suis allé voir des concerts, ou des matchs de rugby, avec qui j'ai joué au tennis, je suis allé skier, faire du vélo, courir ou nager autour de Grenoble. Merci pour ces moments, c'est grâce à vous que ces trois années ont été plus agréables !

I would like to give a special thank to my hiking buddies Antik, Omar and Ove, we explored quite a few summits around Grenoble and I am proud of what we did together, those memories in the mountains are precious.

Une autre mention spéciale à la petite équipe avec qui j'ai passé quelques uns de mes Mercredi soirs entre parties de pétanque et pintes : Valentin, Flavien, Laura, Enora, Thomas, Marine, Guillaume et tous ceux qui étaient moins assidus.

Je voudrais aussi remercier mes amis les plus proches Alex, Loïc et Yorik pour tous les bons moments qu'on a vécu ensemble, et ceux qu'on arrive toujours à partager malgré la distance.

Danke Jill, I'm so lucky I met you. All in all life is pretty good now !

Un grand merci à ma famille : mes grand-parents mes premiers supporters, Lolo que j'observe grandir et dont je suis fier et par dessus tout mes parents. Merci pour l'éducation. Merci pour le soutien. Merci pour l'amour.

Acronymes

- ATG** analyse thermo-gravimétrique. 60–62, 67–69
- BAG** boîte à gants. 62–65, 201, 241
- BET** Brunauer, Emmett et Teller. 54, 58
- BJH** Barrett, Joyner et Halenda. 54, 58
- CPE** électrolyte polymère composite. 201
- DLS** diffusion dynamique de la lumière. 66, 69, 125, 127, 201
- DRX** diffraction de rayons-X. 54
- DSC** calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry). 25, 53, 158, 164
- EIS** spectroscopie d'impédance électrochimique (Electrochemical Impedance Spectroscopy). 42, 75, 78, 82, 106, 119
- ESRF** European Synchrotron Radiation Facility. 129, 130
- EUCAR** European Council for Automotive R & D. 7, 8
- ILL** Institut Laue-Langevin. 159
- IR-TF** spectroscopie infrarouge à transformée de FOURIER. 41
- LITEN** Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles. 1, 47, 50
- LiTFSI** Li bis(trifluoromethanesulfonyl)imide. 47
- MAS-RMN** résonance magnétique nucléaire par rotation à l'angle magique (Magic Angle Spinning - NMR). 62
- MEB** microscope électronique à balayage. 125–128
- MET** microscope électronique en transmission. 125, 128
- PFG-NMR** résonance magnétique nucléaire à gradient de champ pulsé (Pulse Field Gradient - Nuclear Magnetic Resonance). 17
- PTMC** poly(triméthylène carbonate). 1
- QENS** diffusion quasi-élastique des neutrons (Quasi-Elastic Neutron Scattering). 23, 47, 156, 159, 163

RMN résonance magnétique nucléaire. 24, 29, 60–62, 113

ROP Ring Opening Polymerization. 50

SEI couche interphasique (de l'anglais Solid Electrolyte Interphase. 7, 13

SNBC Stratégie Nationale Bas-Carbone. 4, 5

SPE électrolyte solide polymère. 14

TMC carbonate de triméthylène. 50

VTF loi empirique de VOGEL, FULCHER et TAMMAN. 28

Sommaire

Résumé	vii
Remerciements	ix
Acronymes	xi
Sommaire	xiii
Introduction générale	1
1 Étude bibliographique	3
1.1 Contexte et introduction	3
1.1.1 Les enjeux de la transition énergétique des transports	3
1.1.2 Qu'est-ce qu'un accumulateur électrochimique?	5
1.1.3 Pourquoi étudier les électrolytes solides?	7
1.1.4 Quelles caractéristiques pour un électrolyte solide dans un accumulateur li-métal?	11
1.2 Les électrolytes solides à base de polymère (SPE) et leurs composites (CPE)	15
1.2.1 Le transport des ions dans les électrolytes polymères	16
1.2.2 Les principales stratégies suivies pour améliorer l'efficacité des SPE	27
1.3 Quels mécanismes entrent en jeu pour l'amélioration du transport des ions dans un CPE?	39
1.3.1 Effets des particules sur la morphologie du polymère.	40
1.3.2 Interactions à la surface des particules.	41
1.3.3 Effets des particules sur la mobilité segmentaire du polymère.	43
1.3.4 En résumé	46
1.4 Notre méthodologie	47
2 Propriétés des matériaux utilisés et formulation des électrolytes	49
2.1 Différents lots de PTMC	50
2.1.1 Différences entre les deux protocoles de synthèses	51
2.1.2 Tailles des chaînes de la matrice PTMC	52
2.1.3 Calorimétrie différentielle à balayage	53
2.2 Propriétés des particules utilisées	54
2.2.1 Diffraction des rayons-X	54
2.2.2 Pycnométrie à hélium	58
2.2.3 Adsorption isotherme d'azote	58
2.2.4 Quantification des groupements surfaciques	59

2.3 Formulation des électrolytes	63
2.3.1 Préparation par dispersion préalable des particules	65
Conclusions du chapitre	70
3 Propriétés de conduction des électrolytes	73
3.1 Conductivité ionique des électrolytes	74
3.1.1 Influence du montage de la pile bouton sur les mesures	79
3.1.2 Conductivité ionique des SPE en fonction du lot de PTMC	82
3.1.3 La conductivité ionique des CPE en fonction de leur formulation	91
3.2 Le nombre de transport du lithium	106
3.2.1 Nombre de transport des électrolytes	108
3.3 Évolution de la conductivité au cours du temps	113
Conclusions du chapitre	119
4 Études sur les interactions à la surface des particules	123
4.1 Surface développée et morphologie des particules au sein des CPE	124
4.1.1 Études des particules et CPE par microscopie électronique	125
4.1.2 Étude par holotomographie sur ID16a	129
4.1.3 Quantité d'hydroxyles par volume d'électrolyte	150
Conclusions du chapitre	152
5 Étude de l'effet des particules sur la dynamique du PTMC	155
5.1 A l'échelle macroscopique : étude par calorimétrie différentielle à balayage	156
5.2 A l'échelle moléculaire : étude par diffusion quasi-élastique de neutrons	159
5.2.1 Présentation de la technique de diffusion quasi-élastique des neutrons	160
5.2.2 Nos expériences sur IN16b	162
5.2.3 L'observation des données brutes	163
5.2.4 Ajustement des données avec des modèles physiques simples	167
5.2.5 Les caractéristiques des dynamiques observées	173
5.2.6 Discussion sur les possibles mécanismes en jeu lors de l'ajout de particule et de sel dans le PTMC	178
Conclusions générales et perspectives	183
Conclusions générales	183
Perspectives	184
Bibliographie	187
A Partie expérimentale et protocoles	197
A.1 Pycnométrie à Hélium	197
A.2 Spectres MAS-RMN et calibration	197
A.3 Protocole de dispersion des particules en voie liquide à l'aide d'un broyeur à bille	201
A.4 Mesures SAXS	201
B Mesures de conductivité des électrolytes	203
B.1 Variabilité des mesures d'EIS	203
B.2 Conductivité en fonction de la température pour les CPE	204
B.2.1 Les CPE préparés avec des particules d' α -Al ₂ O ₃	204
B.2.2 Les CPE préparés avec des particules de γ -AlOOH	215
B.2.3 Les CPE préparés avec des particules de γ -Al ₂ O ₃	228

B.3	Évolution de la conductivité au cours du temps	238
C	Expérience de nanotomographie	241
C.1	Préparations des échantillons	241
C.2	Comparaison images reconstruite et segmentations correspondantes	241
C.3	Comparaison statistique des ROI	245
C.4	Distance map	249
D	Expérience de diffusion quasi-élastique de neutron	253
D.1	Spectromètre IN16b	253
D.2	Résultats complémentaire de l'ajustement des données de QENS à des modèles simples	254
D.2.1	HWHM de la Lorentzienne large	254
D.2.2	intensité intégrée et EISF des composantes de l'approche bi-lorentzienne.	254
D.2.3	intensité intégrée et EISF des composantes de l'approche exponentielle étirée.	256

Introduction générale

Face au changement climatique, à la pollution de l'air et à la dépendance au pétrole, le secteur des transports doit opérer une transition énergétique.

Aujourd'hui, la solution privilégiée par les constructeurs est l'électrification des véhicules et l'utilisation d'accumulateurs électrochimiques pour stocker l'énergie. Cependant, les batteries lithium-ion actuelles ne permettent pas de répondre au cahier des charges exigeant des fabricants automobiles pour les années à venir. Une alternative envisagée pour faire face à ce défi serait l'utilisation d'électrode de lithium métallique combinée à un électrolyte solide.

Dans ce contexte, les électrolytes solides polymères sont prometteurs, mais en pratique leurs propriétés de transport des ions sont généralement insuffisantes pour une application. Dans certaines conditions, préparer un électrolyte composite en ajoutant une petite quantité de particules dans le polymère permet d'améliorer ses propriétés mécaniques et de transport. Plusieurs études attribuent cet effet aux interactions bénéfiques à l'interface entre les charges et le complexe polymère-sel de lithium. D'autres études, à une échelle plus large, mettent en évidence une modification de la mobilité des chaînes de polymère en présence de charges. Ensemble, ces résultats suggèrent que les charges créent autour d'elles des régions de conduction rapide, ce qui à l'échelle macroscopique peut améliorer les propriétés de transport de l'électrolyte.

Cette thèse s'inscrit à la suite de précédents travaux menés au laboratoire matériaux du LITEN, qui ont permis, entre autres, de développer la synthèse de poly(triméthylène carbonate) (PTMC) et son utilisation comme électrolyte polymère [1]. Quoique le PTMC soit intéressant parce qu'il présente un nombre de transport élevé ($\sim 0,8$) et une large fenêtre de stabilité, son utilisation dans une batterie reste impossible du fait d'une conductivité ionique trop faible. Agir sur ses propriétés de transport par l'ajout de particules est une piste d'amélioration potentielle. C'est ce que nous avons étudié dans ce travail, où nous nous sommes focalisé sur un système d'étude constitué d'un complexe de poly(triméthylène carbonate) et de sel de lithium, dans lequel des particules d'alumine sont incorporées. Nos objectifs sont doubles :

1. étudier la possibilité d'améliorer les propriétés de transport des ions de ce complexe par l'ajout de particules,
2. clarifier le rôle des particules ajoutées en reliant les aspects structuraux et dynamiques de l'électrolyte avec ses propriétés de transport.

Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres. Le premier chapitre décrit le contexte de l'étude et l'état de l'art des électrolytes composites. Dans notre étude, nous avons suivi une approche multi-échelle, en commençant par évaluer les caractéristiques physico-chimiques des particules d'alumine et du polymère utilisés, et en proposant une méthode de préparation permettant la dispersion des particules ; ce sera le sujet du chapitre 2. Ces étapes de caractérisations préliminaires nous permettent de mieux connaître les matériaux utilisés pour pouvoir ensuite identifier plus clairement les paramètres importants pour le transport dans les électrolytes composites. A l'échelle macroscopique, l'efficacité du transport de chaque électrolyte préparé a été évaluée par des mesures électrochimiques de conductivité et de nombre de transport, présentées dans le chapitre 3. Le chapitre 4 décrit les aspects microstructuraux des électrolytes dans le but de quantifier les interactions entre les particules et les autres composés. Cette étude structurale est accompagnée d'une étude de la dynamique moléculaire du polymère notamment grâce à la diffusion quasi-élastique des neutrons, qui sera traitée dans le chapitre 5.

Étude bibliographique

1.1 Contexte et introduction

Dans cette section introductive nous présentons les enjeux de la transition énergétique pour le secteur des transports et l'intérêt des accumulateurs électrochimiques pour cette transition.

Dans une deuxième sous-section, le fonctionnement d'un accumulateur Li-ion est abordé avec un rapide historique de la naissance de cette technologie.

Nous présentons ensuite les limitations de la technologie Li-ion actuelle et nous introduisons l'intérêt d'une électrode de lithium métallique pour les futures générations d'accumulateurs combinée à un électrolyte solide.

Finalement, dans une quatrième sous-section nous décrivons les caractéristiques indispensables d'un électrolyte solide et comparons les matériaux inorganiques avec les électrolytes solides à base de polymère.

1.1.1 Les enjeux de la transition énergétique des transports

Les transports sont omniprésents dans nos vies. Ils nous permettent de nous rendre sur nos lieux de travail, d'études, d'achats, de soins; ils nous permettent de voir notre famille, de partir en vacances, d'accéder à nos loisirs, etc. Les transports sont aussi indispensables pour le bon fonctionnement de notre économie. Le transport de marchandises assure l'approvisionnement en matières premières, en produits finaux, en denrées alimentaires, puis il se charge de l'évacuation des déchets. Les transports occupent une place centrale dans l'économie, si bien qu'en 2023 les dépenses de transport comptent pour 18 % du PIB français [2]. C'est aussi un secteur qui emploie un grand nombre de personnes : 1,4 millions en 2021, soit à peu près 5 % de la population active en France [3].

Cependant, les transports représentent aussi des coûts; d'abord financiers et en temps de trajet pour les particuliers. Mais surtout des coûts externes pour la société, au travers de

répercussions sur le climat, sur notre santé ou même sur notre indépendance énergétique. Ces coûts proviennent principalement du fait que les transports sont majoritairement dépendants du pétrole. En effet, en 2021 ce secteur constituait 62 % de la demande française en pétrole [4], et les produits pétroliers représentent 97,4 % de l'énergie consommée par les transports [2]. Une transition énergétique du secteur s'impose pour au moins trois raisons :

Le changement climatique. La combustion de pétrole dans les transports est d'abord la cause d'émissions de gaz à effet de serre. Il est reconnu que les activités humaines émettent des gaz à effet de serre, et notamment du CO₂, qui en 2018 avaient déjà causé un réchauffement de la planète d'environ + 1 °C par rapport aux niveaux pré-industriels [5]. Ce réchauffement va perdurer plusieurs centaines voire milliers d'années et causer des changements à plus long terme, qui ne seront pas seulement une élévation des températures, mais aussi une montée du niveau de la mer, la fonte des glaces, et de manière générale une accélération des événements climatiques extrêmes [5]. En 2021, la part des transports dans les émissions de gaz à effets de serre française est de 30 %, ce qui en fait le secteur le plus émetteur [2]. De plus, 53 % de ces émissions dues au transport sont causées par les voitures particulières.

Les problèmes de santé. Les transports posent aussi des problèmes de santé publique à l'échelle locale. Ils sont responsable d'émissions de polluants tels que des particules fines, des oxydes d'azote (NOx), des métaux, etc. En France, tous secteurs confondus, le transport routier est le premier émetteur de cuivre (75 %), de zinc (50 %) et de NOx (49 %) [2]. Si bien que les décès prématurés causés par ces polluants sont estimés entre 48 000 et 67 000 par an [6], [7]. Les émissions de polluants sont à la baisse depuis plusieurs dizaines d'années, notamment grâce aux réglementations, mais d'un autre côté les impacts sur la santé sont régulièrement revus à la hausse.

La résilience de notre société. Enfin, notre dépendance au pétrole nous rend vulnérable car elle représente des risques économiques et sociaux [8]. Il s'agit d'une ressource limitée, dont le prix est volatile et qui implique une dépendance géopolitique. Plusieurs chocs pétroliers ont déjà eu lieu (1973 et 1979), et ils ont très bien illustré les conséquences économiques pour notre société en provoquant des crises à plusieurs échelles. D'une manière générale, s'affranchir de cette dépendance nous permettrait d'améliorer la résilience de notre société face à la finitude de cette ressource.

1.1.1.1 L'électrification des transports et l'intérêt pour les accumulateurs électrochimiques

En 2015, pour lutter contre le réchauffement climatique et remplir son engagement dans l'Accord de Paris, la France a élaboré une feuille de route appelée Stratégie Nationale Bas-Carbone (SNBC). Une seconde version de cette stratégie est rédigée en 2019 pour actualiser la méthodologie de comptabilité des émissions. L'objectif de la SNBC est d'atteindre la neutralité

carbone en 2050, ce qui correspond à diviser par six les émissions de gaz à effet de serre françaises par rapport à 1990. Dans cette stratégie la trajectoire à suivre et les moyens à utiliser pour la transition énergétique des transports sont détaillés. Ainsi, la SNBC vise une décarbonation complète des transports terrestres en 2050, à l'aide de trois leviers [9] :

1. Maîtriser la demande de mobilité en favorisant le télétravail et soutenant les filières locales et les circuits courts,
2. Améliorer l'utilisation des véhicules et encourager le report vers des modes de transports moins émetteurs,
3. Accélérer le développement des technologies bas-carbone et améliorer la performance énergétique des véhicules.

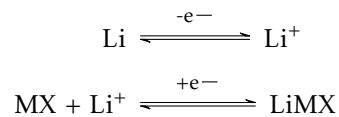
Parmi les solutions qui se présentent à l'industrie automobile pour réduire l'empreinte carbone des véhicules, leur électrification est la plus souvent privilégiée. Pour électrifier un véhicule les deux solutions techniques les plus courantes sont la conversion d'hydrogène en électricité par une pile à combustible, ou le stockage de l'électricité dans des accumulateurs électrochimiques. En ce sens, les objectifs français sont de 35 % de ventes de véhicules particuliers neufs électriques ou à hydrogène en 2030 et de 100 % en 2040 [9].

1.1.2 Qu'est-ce qu'un accumulateur électrochimique ?

Actuellement, les accumulateurs électrochimiques les plus répandus pour la mobilité électrique fonctionnent selon la technologie lithium-ion. Historiquement, les tous premiers accumulateurs au lithium utilisaient comme électrode négative du lithium métallique. Pour délivrer de l'énergie électrique, de tels systèmes mettent en jeu une réaction d'oxydoréduction avec un composé à base de métaux de transitions M (équation (1.1)) :



Cette réaction se décompose en deux demi-réactions qui, lorsqu'elles sont réalisées séparément permettent de récupérer les électrons échangés pour les utiliser dans un circuit extérieur comme dans la figure 1.1.



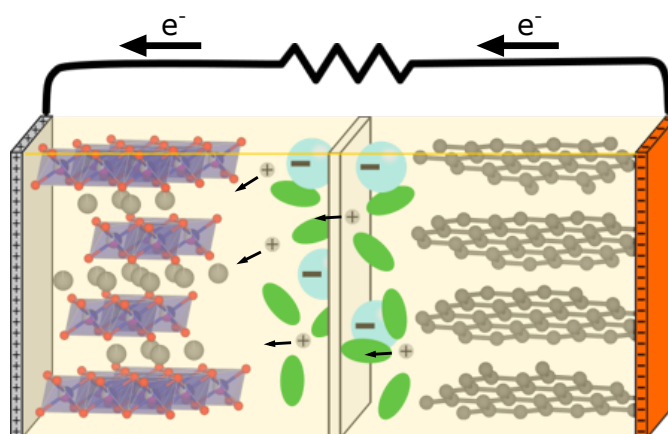


FIGURE 1.1 – Schéma de décharge d'une batterie au lithium.

Ces deux demi-réactions convertissent de l'énergie chimique en énergie électrique. Dans un accumulateur, la conversion d'énergie chimique en énergie électrique est réversible, on peut donc stocker de l'énergie en apportant des électrons au système et en utilisant les demi-réactions d'oxydoréduction inverses.

Au cours de ces processus, des charges positives s'accumulent à l'électrode négative et des charges négatives à l'électrode positive. Pour éviter cette accumulation de charge et l'arrêt des réactions, il faut échanger des ions entre les deux électrodes, c'est le rôle de l'électrolyte. Dans le cas d'un accumulateur au lithium, l'ion échangé est bien entendu le lithium : Li^+ .

L'avantage du lithium pour le stockage d'énergie est qu'il a un petit numéro atomique, ce qui le rend léger, seulement 6,94 unité de masse atomique, et lui donne des capacités massiques (3860 mAh g^{-1}) et volumiques (2065 mAh cm^{-3}) élevées.[10] Sa faible électronégativité lui donne un potentiel standard parmi les plus bas de $-3,04 \text{ V vs H}_2/\text{H}^+$. Enfin, son rayon ionique lui aussi est petit : 76 pm, cela facilite son transport dans les électrolytes et son intercalation dans les structures hôtes. Avec son faible potentiel standard et sa grande capacité, le lithium est donc très avantageux pour le stockage d'énergie.

Le développement de la technologie actuelle. La technologie des accumulateurs au lithium débute dans les années 1970 avec la découverte de l'insertion réversible d'ions dans un matériau hôte. Ces travaux fondateurs ont été menés notamment par ARMAND et WHITTINGHAM sur des bleus de Prusse [11] et des oxydes de métaux de transition [12], ou encore par EXXON et WHITTINGHAM sur des dichalcogénures de métaux de transition [13]. Cette intercalation préserve les propriétés structurales du matériau hôte mais modifie ses propriétés physiques du fait de la réduction du métal de transition.

Néanmoins, ces premiers accumulateurs souffrent de problèmes de sécurité notamment lors de la recharge. En effet, l'électrodépôt des ions lithium sur l'électrode négative forme des filaments métalliques appelés dendrites. Si ces dendrites sont trop longues et entrent en contact

avec l'électrode opposée, elles créent un court-circuit et la batterie s'enflamme par emballement thermique. Ces soucis de sécurité ont poussés les chercheurs à imaginer plusieurs solutions. Une première est l'utilisation d'un électrolyte dont la nature solide pourrait mécaniquement empêcher la formation de ces dendrites, comme un polymère ou une céramique. Une seconde est l'application du principe de « rocking-chair », proposé par ARMAND [14] à la fin des années 1970. Dans le principe de « rocking-chair » il n'y a pas de lithium métallique, seulement des ions Li^+ , qui s'intercalent de façon réversible dans deux matériaux d'insertion utilisés comme électrode positive et négative.

C'est la solution du « rocking-chair » qui a menée à la technologie Li-ion actuellement utilisée dans les véhicules électriques. Les premiers accumulateurs de ce type ont été commercialisés par SONY en 1991 dans des produits électroniques portatifs. Ces accumulateurs utilisent du graphite à la place de lithium métallique comme électrode négative. Ce matériau lamellaire permet l'intercalation réversible de Li^+ sous la forme LiC_6 et son potentiel est proche de celui du lithium métallique ($< 0,25 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$). La croissance de dendrites est évitée par le potentiel légèrement supérieur à celui du lithium et la formation d'une couche de passivation. Cette couche, appelée en anglais "solid electrolyte interphase" (SEI), se crée par la dégradation de l'électrolyte, elle est indispensable au bon fonctionnement d'une batterie Li-ion. L'électrolyte utilisé est un mélange de solvants carbonate cyclique et linéaire (typiquement le carbonate d'éthylène et le carbonate de diméthyle) et de sel de lithium (LiPF_6). Pour l'électrode positive, SONY s'appuie sur les travaux de J. B. GOODENOUGH et utilise un oxyde lamellaire LiCoO_2 dont le fonctionnement est semblable à celui des chalcogénures.

1.1.3 Pourquoi étudier les électrolytes solides ?

Comme nous l'avons vu, pour la transition énergétique des transports, les fabricants se sont tournés vers les accumulateurs Li-ion. Cependant les véhicules électriques construits à partir de ces batteries ont plusieurs désavantages comparés aux véhicules à combustion interne. Pour les utilisateurs, cela se traduit par une autonomie plus courte (quelques centaines de km), un temps de recharge plus long (au mieux plusieurs dizaines de minutes), un prix d'achat plus élevé, ou encore une inquiétude vis à vis de la sécurité du véhicule.

En Europe, le cahier des charges pour les futures batteries établi en 2019 par EUCAR, qui rassemble les fabricants automobiles, est très exigeant. Certaines performances demandées au niveau de la cellule pour l'année 2030 sont regroupées dans le tableau 1.1 et comparées aux performances moyennes en 2019 [15].

Paramètre	Unité	2019 (valeurs moyennes)	Cible en 2030
Énergie spécifique	Wh/kg	~ 250	450
Puissance spécifique	W/kg	750	1000
Vitesse de charge	C (1/h)	3	3,5
Durée de vie en cycle	quantité d'énergie MWh	~ 20	24
Coût de la cellule	€/kWh	220	70

TABLEAU 1.1 – Comparaison des performances des batteries pour une application en véhicule électrique. Cahier des charges établi par EUCAR [15] pour les performances au niveau de la cellule.

Énergie d'une cellule et capacité spécifique. On remarque notamment que l'énergie spécifique des futurs accumulateurs doit plus que doubler. L'énergie spécifique (ou densité d'énergie massique) correspond à la quantité d'énergie que peut stocker un accumulateur par masse de matériaux. Elle se définit, selon la relation (1.2) en fonction de la capacité spécifique des matériaux actifs utilisés comme électrodes (Q^+ et Q^-) et de leur potentiel moyen en fonctionnement (V^+ et V^-).

$$E_{cell} = \left(\frac{1}{Q^+} + \frac{1}{Q^-} \right)^{-1} (V^+ - V^-) \quad (1.2)$$

La capacité spécifique théorique d'un matériau est obtenue par la loi de FARADAY selon l'expression (1.3). C'est une grandeur qui mesure le nombre électrons que le matériau peut générer via la réaction d'oxydoréduction (1.1).

$$Q_{th} = \frac{1000 \times nF}{3600 \times M_w} = \frac{26.8}{M_w} \times n \quad (1.3)$$

Avec, M_w la masse molaire du matériau et n le nombre d'électrons intervenant dans la réaction d'oxydoréduction.

Une courbe typique entre la tension d'une batterie et sa capacité est représentée sur la figure 1.2. L'énergie spécifique est un paramètre important pour augmenter l'autonomie du véhicule tout en réduisant le poids des batteries emportées.

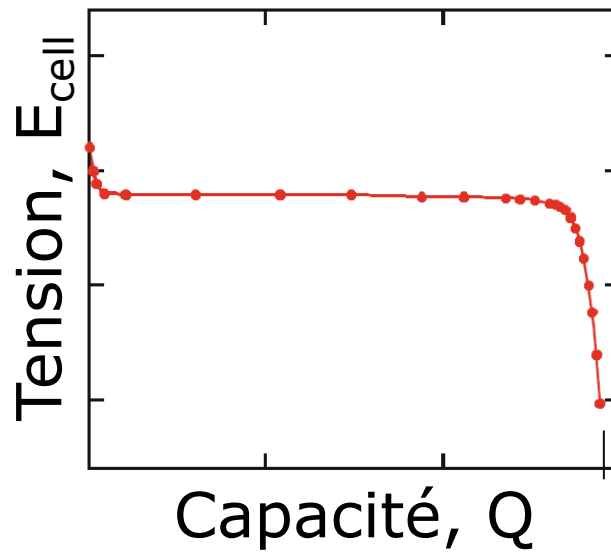


FIGURE 1.2 – Evolution typique de la tension en fonction de la capacité dans une batterie, adapté de [12].

Vitesse de charge et puissance spécifique. La vitesse de charge doit augmenter de 17 % et la puissance spécifique d'un tiers. Cette dernière grandeur mesure la vitesse à laquelle une batterie peut délivrer l'énergie stockée. Elle se calcule par le produit du courant de décharge (I_{dec}) et de la tension moyenne (V_{dec}) entre les électrodes 1.4.

$$P = I_{dec} V_{dec} \quad (1.4)$$

Augmenter la densité de puissance permettra de recharger le véhicule plus rapidement, conformément aux attentes des utilisateurs.

Autres paramètres. Enfin, la durée de vie doit augmenter de 20 % et le coût des cellules diminuer de quasiment 70 %. Bien entendu, l'ensemble de ces améliorations techniques ne pourra être intégré dans un véhicule électrique que si les standards de sécurité des fabricants automobiles sont respectés. Ce point est d'autant moins garanti que la quantité d'énergie stockée est importante.

Limites d'un système Li-ion. Avec les matériaux couramment utilisés dans les systèmes Li-ion, les conditions détaillées précédemment ne peuvent pas toutes être remplies. Notamment à cause des matériaux d'électrodes positives (LiFePO_4 : LFP ou $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$: NMC) qui atteignent leurs limites théoriques en énergie spécifique [16] (figure 1.3). En effet, sur ce

point, la majeure partie des améliorations réalisées au cours de ces dernières années est due à des optimisations techniques sur l'intégration de ces matériaux dans les électrodes et non à l'utilisation de nouveaux matériaux [17].

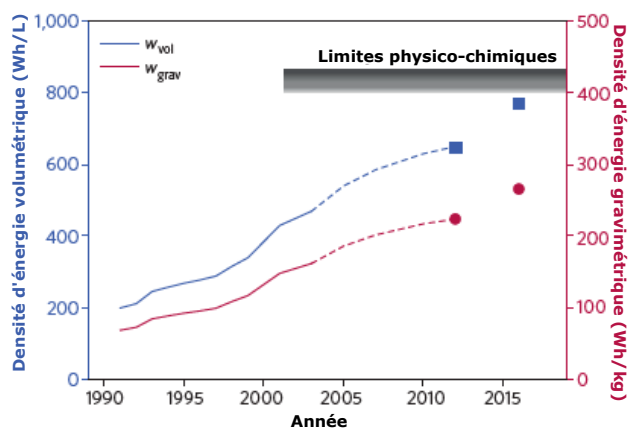


FIGURE 1.3 – Représentation des limites physico-chimiques des systèmes Li-ion exprimées en densité d'énergie gravimétrique et volumétrique d'une cellule standard 18650 (volume 16 cm^3 , masse 48 g). Adapté de [18].

Pour dépasser ces limites et augmenter la densité d'énergie des futurs accumulateurs, plusieurs alternatives au système Li-ion sont envisagées [19], [18] :

- les systèmes lithium-air,
- les systèmes lithium-soufre,
- les systèmes lithium-métal,
- etc.

L'intérêt d'une électrode négative en lithium Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans le développement d'accumulateurs utilisant une électrode négative de lithium métallique. Comme nous l'avons déjà vu, cette configuration était l'une des premières étudiée dans les années 1970. Mais elle a ensuite été supplantée par les systèmes Li-ion pour des raisons de sécurité.

Pour rappel, l'intérêt d'utiliser une électrode de lithium métallique est de profiter de la grande capacité massique du métal (3860 mAh g^{-1}) ainsi que d'un potentiel de fonctionnement plus bas que les électrodes en graphite. Ces deux points contribueraient à augmenter la densité d'énergie de la batterie (figure 1.4).

Cependant les problèmes des années 1970 sont toujours les mêmes : utiliser une électrode de lithium requiert aussi de contrôler la croissance dendritique ou à minima de la limiter. Ce phénomène forme des filaments métalliques qui, s'ils entrent en contact avec l'électrode opposée, produisent un court-circuit.

Une solution envisagée pour prévenir la croissance de dendrites serait d'utiliser un électrolyte solide qui grâce à ses propriétés mécaniques empêcherait la formation de dendrites.

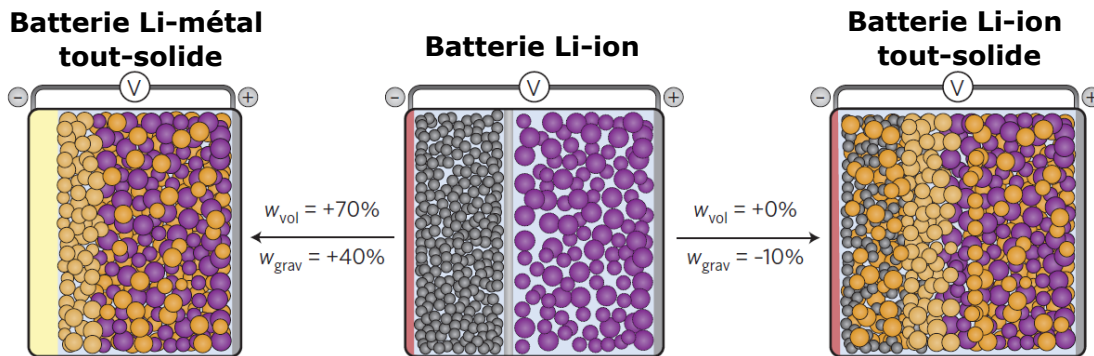


FIGURE 1.4 – Comparaison des architectures typiques entre les systèmes conventionnels Li-ion et les systèmes utilisant un électrolyte solide. La densité d'énergie volumétrique et gravimétrique sont respectivement représentées par w_{vol} et w_{grav} . Seule la combinaison d'un électrolyte solide avec une électrode de lithium métallique permettrait d'augmenter significativement la densité d'énergie de la cellule. Les sphères grises représentent l'électrode négative en graphite typiquement utilisée dans les systèmes Li-ion qui pourrait être remplacé par un feuillard de lithium dans une batterie tout-solide Li-métal. Les sphères oranges représentent l'électrolyte solide qui doit être intégré aux électrodes lors de leur préparation dans le cas des systèmes tout-solide. Adapté de [18].

1.1.4 Quelles caractéristiques pour un électrolyte solide dans un accumulateur li-métal ?

Dans un accumulateur, l'électrolyte est le composant qui permet le transport des ions rapide et réversible entre les électrodes de la cellule. Quelques caractéristiques sont indispensables à un matériau ou un milieu pour qu'il puisse être utilisé comme électrolyte :

1. De bonnes propriétés pour le transport ionique,
2. Une grande résistance électronique,
3. Une bonne stabilité chimique et électrochimique vis à vis des électrodes utilisées.

Les propriétés pour le transport ionique. Trois formes du transport des ions existent dans un électrolyte, les ions peuvent se déplacer par [20] :

1. **migration**, sous l'effet d'un champ électrique,
2. **diffusion**, sous l'effet d'un gradient de concentration,
3. convection, sous l'effet d'un gradient de densité ou de pression,

Par simplicité nous ne présenterons par le transport par convection dans ce chapitre. Pour les deux formes de transport restantes, au moins trois propriétés permettent d'évaluer les performances de l'électrolyte :

- la conductivité ionique σ , qui détermine la résistance ohmique du matériau liée à la **migration** des ions,

— le coefficient de diffusion des ions D et le nombre de transport t_+ , qui déterminent l'amplitude de la **diffusion** des ions.

La conductivité ionique est une propriété qui mesure l'aptitude d'un matériau à conduire les charges portées par des ions sous l'effet d'un champ électrique. Elle s'exprime en siemens par cm (S/cm) et est proportionnelle à la concentration en espèces chargées n_i , à leur mobilité μ_i et à leur charge q_i suivant la relation (1.5).

$$\sigma = \sum n_i q_i \mu_i \quad (1.5)$$

La conductivité ionique des électrolytes liquides est proche de $\sim 1 \times 10^{-2}$ S/cm à température ambiante. Pour les électrolytes solides, on vise donc à se rapprocher de cette valeur pour retrouver des performances similaires.

Comme son nom l'indique, le coefficient de diffusion permet de définir le flux d'ions N_i qui a lieu par diffusion et qui dépend du gradient de concentration de l'espèce c_i (1.6).

$$N_{i,\text{diffusion}} = D_i \nabla c_i \quad (1.6)$$

Dans une solution aqueuse à température ambiante, les coefficients de diffusion sont généralement de l'ordre de 1×10^{-5} cm²/s. Plus le coefficient de diffusion d'une espèce dans un milieu est grand plus le flux de cette espèce sous l'effet d'un gradient de concentration sera important.

Le nombre de transport correspond à la fraction de courant portée par une espèce donnée – le cation ou l'anion –, respectivement noté t_+ ou t_- . Il peut être défini comme le rapport des mobilités ioniques, qui est aussi lié au rapport des conductivités partielles ou celui des coefficients de diffusions par l'équation de NERNST-EINSTEIN, comme dans la relation (1.7).

$$t_+ = \frac{\mu_+}{\mu_+ + \mu_-} = \frac{\sigma_+}{\sigma_+ + \sigma_-} = \frac{D_+}{D_+ + D_-} \quad (1.7)$$

La somme des nombres de transports est égale à 1 et le nombre de transport d'une espèce est par définition compris entre 0 et 1.

Les liens qui existent entre ces propriétés et les phénomènes en jeu lors du fonctionnement d'un électrolyte seront présentés avec plus de détails dans les parties suivantes.

La résistance électronique. L'électrolyte doit être un isolant électronique ou avoir une conductivité électronique négligeable. Ceci évite les court-circuits et l'autodécharge de la batterie lors de son stockage calendaire.

La stabilité chimique et électrochimique. L'électrolyte ne doit pas se dégrader au contact des électrodes sur toute la gamme de potentiels utilisée pour le fonctionnement de l'accumulateur. On parle de fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte. Actuellement il faut que cette fenêtre s'étende de 0 V à 5 V vs Li/Li⁺ pour que l'électrolyte soit compatible avec la plupart des

matériaux actifs utilisés. Cependant cette fenêtre peut être amenée à augmenter si de nouveaux matériaux d'électrodes positives avec des potentiels plus élevés viennent à être intégrés aux systèmes actuels.

Dans certain cas, la stabilité chimique ou électrochimique ne peut pas être garantie et une couche interphasique est créée entre l'électrolyte et l'électrode. Cette couche appelée SEI doit elle-même être un isolant électronique pour éviter une dégradation plus importante de l'électrolyte, tout en conduisant les ions Li^+ jusqu'à l'électrode.

Propriétés relatives aux accumulateurs Li-métal. Dans le cas d'une utilisation avec une électrode de lithium métallique, la résistance à la formation de dendrite est aussi une caractéristique fondamentale, elle peut être obtenue par différents moyens :

- Grâce à une répartition homogène des ions. CHAZALVIEL [21] et BRISSOT et al. [22] ont montré que les inhomogénéités locales de concentration provoquent l'apparition de dendrites.
- Grâce à des propriétés mécaniques suffisantes. MONROE et NEWMAN [23] ont montré qu'un séparateur avec un module de cisaillement deux fois supérieur à celui du lithium permet d'éviter la formation de rugosités en surface de l'électrode lors de l'électrodépôt.

Autres intérêts en faveur d'un électrolyte solide. L'utilisation d'électrolytes solides pourrait aussi apporter des co-bénéfices au-delà de l'augmentation de la densité d'énergie :

- Une limitation des dégradations chimiques des matériaux d'électrodes qui peuvent se dissoudre dans les électrolytes liquides [18].
- Une immobilisation des anions, ce qui empêche la formation de gradient de concentration de sel dans la cellule responsable des limitations en courant.
- Une meilleure stabilité en température du fait que les solides ont généralement un coefficient de conduction thermique plus élevé que les liquides. Ce qui est aussi lié à une meilleure tenue en puissance [18] puisque l'échauffement par effet JOULE serait limité.
- Un pack batterie allégé dont le volume est réduit. Il serait possible d'empiler les cellules, pour réduire leur encombrement et se passer du système de refroidissement.
- Un matériau non inflammable et donc plus sécuritaire en cas d'incident.

Les électrolytes solides. Il existe deux grande familles de matériaux pouvant être utilisés comme électrolytes solides : les matériaux inorganiques et les matériaux organiques.

Les électrolytes inorganiques solides sont des céramiques ou des matériaux vitreux conducteur de Li^+ . Généralement, la conductivité ionique de ces matériaux à température ambiante est proche de celle d'un électrolyte liquide. Ces électrolytes inorganiques peuvent être de type sulfure (LGPS, Argyrodite, etc.) ou de type oxyde (LLZO, LLZTO, etc.). Les oxydes sont généralement plus stables chimiquement et électrochimiquement mais la conductivité de l'électrolyte sulfure est généralement supérieure du fait de la plus grande polarisabilité de l'anion. [24] Néanmoins, comme ces matériaux sont mécaniquement rigides et cassants, ils sont difficiles à

mettre en œuvre et causent une perte de contact à l'interface lors des changements de volumes des électrodes au cours d'un cyclage. Aussi, malgré leur apparence solide, ces électrolytes inorganiques ne permettent pas toujours une bonne résistance à la croissance dendritique puisque les filaments de lithium peuvent croître entre les grains du matériau.

La seconde famille d'électrolyte solide est composée de matériaux organiques, principalement représentés par des polymères ou co-polymères dans lesquels un sel de lithium est ajouté. Par la suite, ce type d'électrolyte sera abrégé en SPE (de l'anglais Solid Polymer Electrolyte).

Leurs principaux avantages résident dans leur facilité de mise en œuvre et leur industrialisation aisée. Leur flexibilité et leurs propriétés élastiques permettent de compenser les changements de volumes des électrodes en fonctionnement tout en maintenant le contact à l'interface. Leur stabilité électrochimique est aussi généralement satisfaisante grâce au contrôle des groupements fonctionnels sur les chaînes polymères. Enfin, en comparaison avec les électrolytes inorganiques, ils sont généralement moins chers et plus légers, deux caractéristiques en accord avec les critères des constructeurs automobiles. D'ailleurs, une application commerciale existe déjà puisque les batteries fabriquées par l'entreprise BLUE SOLUTION contiennent un électrolyte polymère et une électrode négative de lithium.

Néanmoins, les SPE sont de mauvais conducteurs ioniques à température ambiante. Avec une conductivité généralement comprise entre 1×10^{-3} et 1×10^{-4} S/cm, ils sont un ou deux ordres de grandeurs moins bons conducteurs que les électrolytes liquides. Les conductivités de ces matériaux sont utiles seulement à haute température ce qui limite leur application.

En résumé

Dans le contexte de la transition énergétique des transports, les fabricants automobiles ont établi un cahier des charges ambitieux pour les futurs accumulateurs, avec entre autre, le doublement de leur densité d'énergie. Les performances demandées ne sont pas toutes atteignables avec la technologie actuelle des accumulateurs Li-ion.

Pour dépasser ces limitations, l'utilisation d'une électrode négative de lithium métallique est envisageable étant donné la grande capacité spécifique du lithium qui serait bénéfique pour la densité d'énergie de l'accumulateur. Cependant, un accumulateur Li-métal requiert un moyen de prévenir la pousse dendritique qui pose des problèmes de sécurité rédhibitoire pour une application dans la mobilité électrique.

Une solution envisagée face au défi du lithium métal est l'utilisation d'un électrolyte solide dont les propriétés mécaniques empêcheraient la croissance dendritique.

Parmi les matériaux envisageables pour être utilisés comme électrolytes solides, les électrolytes solides polymères (SPE) sont prometteurs pour plusieurs raisons :

- leur facilité de préparation et de mise en œuvre,
- leur faible coût,
- leurs propriétés élastiques, qui assurent une bonne mouillabilité de l'interface

avec les électrodes,

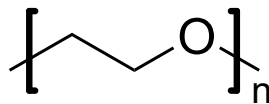
- leur faible poids, favorable à une meilleure densité d'énergie,
- leur versatilité chimique, qui permet d'envisager un ajustement précis de leurs propriétés et stabilité électrochimique.

Néanmoins, deux inconvénients majeurs limitent leur application à plus grande échelle :

- leurs mauvaises propriétés de transport des ions à température ambiante,
- leur diminution des propriétés mécaniques à haute température, où les propriétés de transport seraient suffisantes pour une application.

1.2 Les électrolytes solides à base de polymère (SPE) et leurs composites (CPE)

Le domaine des électrolytes polymères est vieux d'une cinquantaine d'années. En 1973 FENTON, PARKER et WRIGHT [25] rapportent la préparation d'un complexe de poly(éthylène oxyde) (PEO, figure 1.5) et de sel de potassium et mentionnent pour la première fois des variations de conductivité électrique en fonction de la température, variations qui dépendent aussi du degré de cristallinité du complexe. En 1978, ARMAND [26] propose d'utiliser ces nouveaux complexes polymère-sel de métaux alcalins comme électrolyte solide. C'est à partir de ce moment que la recherche sur les électrolytes solides à base de polymère se répand, avec comme interrogation principale : quelle est la séquence de monomères qui donnera le SPE le plus efficace?[27]



PEO

FIGURE 1.5 – Structure chimique du poly(éthylène oxyde) PEO.

Le plus souvent, l'efficacité d'un électrolyte polymère est jugée par sa conductivité ionique mais d'autres critères doivent aussi être considérées tels que le coefficient de diffusion du sel et le nombre de transport des ions. Les liens qui existent entre ces propriétés et les phénomènes en jeu lors du fonctionnement de l'électrolyte sont présentés dans la sous-section suivante. Cela nous permettra d'identifier les propriétés à sonder pour juger l'efficacité d'un électrolyte polymère. Dans cette sous-section, les propriétés de SPE préparés à partir de PEO seront mises en avant car il s'agit d'un système largement étudié dans la littérature et souvent pris comme référence.

Dans une seconde sous-section, nous aborderons les limitations des SPE à base de PEO et

les stratégies mises en place pour augmenter l'efficacité des SPE au regard des propriétés de transport qui auront été identifiées dans la première sous-section. Nous exposerons notamment l'intérêt d'un SPE préparé à partir de poly(triméthylène carbonate) (PTMC) et les défis à relever pour ce système.

1.2.1 Le transport des ions dans les électrolytes polymères

Dans cette sous-section nous considérons que seulement deux formes du transport des ions existent dans un électrolyte polymère :

1. la **migration**, sous l'effet d'un champ électrique,
2. la **diffusion**, sous l'effet d'un gradient de concentration du sel,

La solvation des ions par les groupes fonctionnels du polymère et leur mouvement brownien une fois solvats sont déterminant pour mieux appréhender les mécanismes de migration et de diffusion dans un SPE.

1.2.1.1 Solvation des ions

Lorsque l'on ajoute un sel de métal alcalin dans un polymère, le sel va être solvats par les groupes fonctionnels du polymère, les oxygènes du groupement éther dans le cas du PEO. L'ampleur de cette solvation dépend de plusieurs facteurs : la constante diélectrique du polymère, la délocalisation de la charge par l'anion et la concentration de sel. Dans le cas d'un électrolyte idéal avec une dissociation complète du sel, trois espèces sont présentes dans le système :

- le cation, Li^+ ,
- l'anion, (TFSI^- dans notre cas),
- le polymère, qui a un rôle de "solvant",

L'ampleur de la dissociation du sel peut être estimée par la longueur de Bjerrum l [28]. C'est la distance pour laquelle l'interaction électrostatique entre deux charges élémentaires est comparable à l'énergie thermique, $k_B T$, où k_B est la constante de Boltzmann et T la température. La longueur de Bjerrum dépend de la constante diélectrique relative du "solvant", ϵ_r , selon la relation (1.8),

$$l = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \quad (1.8)$$

où e est la charge élémentaire ($1,602 \times 10^{-19}$ C) et ϵ_0 la permittivité du vide ($8,854 \times 10^{-12}$ F m⁻¹).

Pour l'eau, la constante diélectrique à température ambiante est de $\epsilon_r = 80$, ce qui donne une longueur $l = 0,7$ nm. Généralement, les polymères ont une constante diélectrique un ordre de grandeur plus faible que l'eau, leur longueur de Bjerrum est donc proche de 10 nm à température ambiante [27]. Ce petit calcul nous indique que même dans un électrolyte polymère où le sel est dilué, à température ambiante, les interactions électrostatiques sont suffisamment fortes pour

que la distance entre cations et anions soit inférieure à la longueur de BJERRUM l . Les SPE ne sont donc pas un mélange thermodynamiquement idéal. La dissociation du sel est partielle et il existe en réalité plus de trois espèces dans l'électrolyte si l'on considère les groupements d'ions : $[\text{Li}_2\text{X}]^+$, $[\text{LiX}_2]^-$, etc. De plus, ces groupements d'ions se forment et se dissipent spontanément, ce qui complique un peu plus la compréhension de l'état de solvation des ions dans un SPE.

1.2.1.2 Mouvement brownien

En l'absence de champ électrique, la diffusion de ces espèces dans l'électrolyte peut être décrite par une marche aléatoire due au mouvement brownien. Cependant, pour des raisons d'électroneutralité et d'incompressibilité, les mobilités de chaque espèce sont couplées entre elles :

- Tout espace libéré par la diffusion d'un cation est immédiatement occupé par un anion ou un segment de polymère du fait de l'incompressibilité.
- Si le mouvement aléatoire des cations (ou des espèces chargées positivement) crée une accumulation de charge positive dans une région de l'électrolyte, la force électrostatique va attirer les anions (ou les espèces chargées négativement) et repousser les cations accumulés.

Le mouvement brownien des espèces est lié à leur coefficient de diffusion. Classiquement, les coefficients de diffusion des espèces dans un électrolyte polymère peuvent être mesurés par résonance magnétique nucléaire à gradient de champ pulsé (Pulse Field Gradient - Nuclear Magnetic Resonance) (PFG-NMR). Les résultats pour le complexe de PEO-LiTFSI montrent que le coefficient de diffusion du Li^+ est plus faible que celui de l'anion TFSI⁻ [29-31]. Les valeurs obtenues se trouvent entre 1×10^{-8} et 1×10^{-7} cm^2/s pour le lithium et supérieures à 1×10^{-7} cm^2/s pour l'anion. Les auteurs expliquent cela par la complexation du cation avec la chaîne du polymère et la conformation de celui-ci dans la sphère de solvation du Li^+ , qui restreint son mouvement.

Structure du complexe. La solvation du sel détermine la structure – ou la conformation – du polymère. Les structures des complexes PEO-LiTFSI [32] ou avec des sels hexafluorés (LiPF_6 , LiAsF_6 , LiSbF_6) [33] ont été déterminées par diffraction de neutrons. Dans ces systèmes les Li^+ sont enveloppés par un ou deux segments de PEO dans une conformation hélicoïdale. Quelques unes de ces structure sont représentées sur la figure 1.6. Dans ces configurations la première sphère de coordination des ions Li^+ contient entre 4 et 6 atomes d'oxygènes. Ces configurations de la sphère de coordination du Li^+ et de la conformation du PEO ont par la suite été confirmées par des simulations de dynamique moléculaire (MD de l'anglais Molecular Dynamic) [34, 35]. Une simulation du complexe PEO-LiTFSI montre que la conformation des segments de PEO dans environnement local du TFSI⁻ est similaire à celle obtenue en l'absence de sel [31].

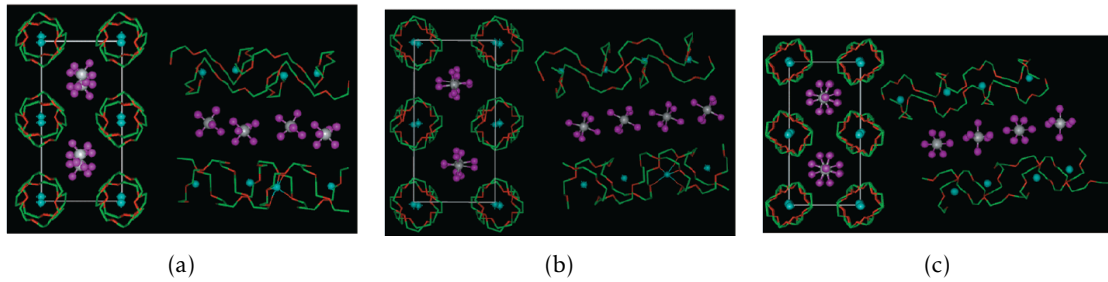


FIGURE 1.6 – Environnement local du Li^+ déterminé par diffraction de neutrons pour des complexes PEO- LiPF_6 (a), PEO- LiAsF_6 (b), PEO- LiSbF_6 (c), d'après GADJOUROVA et al. [33].

Cette description de la structure du PEO ainsi que les coefficients de diffusion mesurés, suggèrent que le mouvement brownien du Li^+ et du TFSI^- sont différents. En effet, les différences entre la taille des ions et la conformation des segments de polymère autour d'eux devraient affecter leur mouvement. A priori, un déplacement du Li^+ va demander un réarrangement des segments de polymère autour de lui pour adopter la conformation la plus stable, tandis que cela ne sera pas le cas pour l'anion.

1.2.1.3 Description phénoménologique de l'effet d'un champ électrique

En première approche, pour décrire l'effet d'un champ électrique, nous considérons un électrolyte dont le sel est parfaitement dissocié – sans groupements d'ions – placé entre deux électrodes de lithium métallique. Cette cellule électrochimique est représentée sur la figure 1.7.

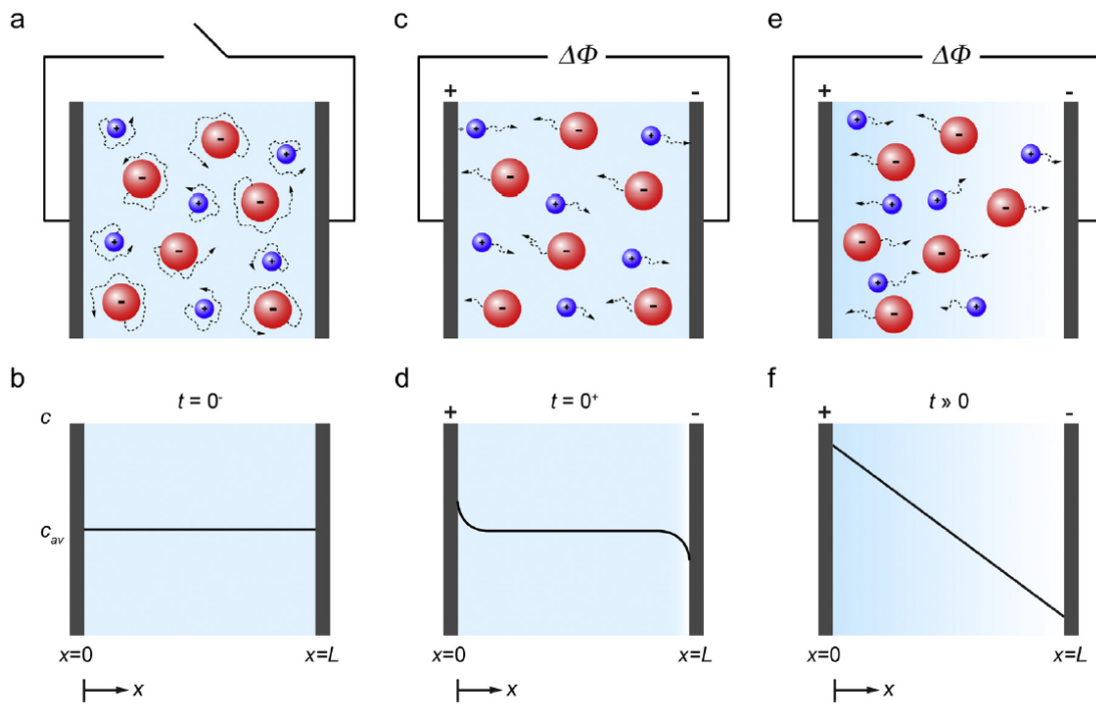


FIGURE 1.7 – En l’absence de champ électrique, les ions ont un mouvement brownien (a), la vitesse moyenne des ions est nulle et la concentration des ions dans la cellule est uniforme (c_{moy}) (b). Lorsqu’une différence de potentiel est appliquée, aux premiers instants ($t = 0^+$), les cations migrent vers l’électrode négative et les anions vers l’électrode positive (c). A ce moment un gradient de concentration commence à se former au voisinage des électrodes (d). Lorsque l’état stationnaire est atteint, les cations migrent vers l’électrode négative tandis que la vitesse moyenne des anions est nulle (e). Un gradient de concentration en sel s’est formé dans tout le volume de l’électrolyte (f). Adapté de [27].

Comme nous venons de le voir, en l'absence de champ électrique la diffusion des ions est régie par un mouvement brownien. Les ions diffusent aléatoirement dans toutes les directions, aussi bien vers l'électrode positive que négative. Néanmoins, dans le référentiel de la cellule électrochimique, les espèces n'ont en moyenne pas de vitesse et la concentration moyenne en sel est uniforme, égale à c_{moy} .

En présence d'un champ électrique, lorsqu'une différence de potentiel est appliquée aux électrodes de la cellule, le mouvement des ions se distingue de la diffusion brownienne. Une partie du courant est portée par les ions lithium qui migrent vers l'électrode négative, l'autre partie est portée par les anions qui migrent dans la direction opposée. Les espèces sont toujours soumises aux conditions d'électroneutralité et d'incompressibilité, comme en l'absence de champ, mais leur vitesse moyenne dépend maintenant de leur position entre les électrodes et du temps.

Aux premiers instants où la différence de potentiel est appliquée ($t = 0^+$), la concentration locale en sel, c_x , proche des électrodes est différente de la concentration moyenne. Au voisinage de l'anode des ions lithium sont libérés dans l'électrolyte et de l'autre côté, retirés de l'électrolyte par réduction à l'interface avec la cathode. c_x est supérieure à c_{moy} proche de l'électrode positive, et elle est inférieure à c_{moy} proche de l'électrode négative. La condition d'électroneutralité impose que le flux de cations aux deux électrodes soit égal, mais aussi que la concentration des anions soit égale à celle des cations. Cependant, aucun flux d'anions n'entre ou ne sort de l'électrolyte. Ainsi, au bout d'un certain temps ($t \gg 0$), cette différence de concentration se propage dans tout l'électrolyte et un gradient de concentration en sel se forme entre les électrodes.

Dans l'état transitoire, les cations ont une vitesse moyenne positive, ils se déplacent vers l'électrode négative tandis que les anions ont une vitesse moyenne négative, ils se dirigent dans la direction opposée. Une fois l'état stationnaire atteint, la vitesse moyenne des anions devient nulle, le gradient de concentration est établi et seul leur mouvement brownien persiste. Pour les cations, la vitesse moyenne est toujours positive, en direction de l'électrode négative.

Le courant limitant. Cette description des phénomènes en jeu lors de la polarisation d'une cellule électrochimique nous permet d'introduire l'idée d'un courant limitant. C'est le courant maximal qui peut être délivré (ou accepté) par un électrolyte, avant que la concentration des cations à proximité de l'électrode négative devienne nulle. Au-delà de ce courant limite, l'électrolyte ne fournit plus suffisamment vite les cations à l'électrode négative, la résistance à l'interface devient infinie et la cellule électrochimique ne peut plus fonctionner. Le courant limitant est une autre propriété qui permet d'évaluer l'efficacité d'un SPE.

En pratique, le courant limitant peut être mesuré par cyclages galvanostatiques en augmentant progressivement le courant demandé à l'électrolyte et en notant la tension de la cellule. Cependant, cette méthode demande beaucoup de temps pour être mise en œuvre puisqu'il faut s'assurer que les interfaces entre l'électrolyte et le lithium sont stables par une étape de conditionnement, puis attendre le retour à l'équilibre après chaque polarisation. GRIBBLE et al. [36] mentionnent que pour éviter la nucléation de dendrites qui affecteraient le résultat, chaque

cellule préparée n'est utilisée que pour deux densités de courant, ce qui augmente encore le temps pour réaliser l'expérience.

Le nombre de transport. Une façon contournée d'évaluer le courant limitant d'un électrolyte est de mesurer le nombre de transport du Li^+ . Pour rappel le nombre de transport est la fraction de courant portée par une espèce donnée – le cation ou l'anion –, respectivement noté t_+ ou t_- . La valeur de t_+ détermine ainsi la vitesse à laquelle le gradient de concentration se forme dans l'électrolyte et par conséquent le courant limite i_L qui peut être maintenu par le SPE. Ces deux grandeurs sont reliées par la relation (1.9) [37] :

$$i_L = \frac{2c_b D F}{(1 - t_+) L} \quad (1.9)$$

avec c_b la concentration en sel, D le coefficient de diffusion du sel, F la constante de FARADAY et L la distance entre les électrodes.

Plusieurs méthodes existent pour mesurer le nombre de transport d'un électrolyte, mais elles ne donnent pas toujours des résultats concordants. Néanmoins pour un complexe PEO les nombres de transport du Li^+ sont généralement inférieurs à 0,3, ce qui signifie que la majeure partie du courant est transportée par les anions [38].

1.2.1.4 Les mécanismes de transport des ions

Toujours dans le but de comprendre quelles propriétés permettent de juger l'efficacité d'un SPE pour le transport des ions, intéressons nous maintenant à une échelle plus locale. Les premières mesures de conductivité sur des complexes PEO-sel de lithium ont montrées une dépendance en température qui ne suivait pas la loi d'ARRHÉNIUS classiquement observée pour les propriétés des solides inorganiques. ARMAND [26] proposent alors d'ajuster les variations de conductivité en fonction de la température par la loi empirique de VOGEL, FULCHER et TAMMAN (appelée VTF). Son expression (1.10) relie la conductivité σ à une température de référence T_0 , souvent 50 °C inférieure à la température de transition vitreuse T_g du polymère, et une pseudo-énergie d'activation B .

$$\sigma = A \exp \frac{-B}{R(T - T_0)} \quad (1.10)$$

Physiquement cela signifie que l'activation en température du transport des ions dans le complexe est liée à la température de transition vitreuse du polymère. Autrement dit, le mouvement des Li^+ est couplé à celui des chaînes polymères. Pour mieux comprendre ce couplage, nous allons dans un premier temps, décrire les modes dynamiques d'un polymère pur (sans sel de lithium), puis nous discuterons des effets de la présence d'un sel de lithium.

Les modes dynamiques d'un polymère pur. Un premier modèle de dynamique des polymères a été développé par Rouse en 1953 [39]. Ce modèle a été développé pour les polymères en

solution et il ne tient pas compte du fait que deux chaînes polymères ne peuvent pas se traverser. Cependant, le modèle de ROUSE est tout de même applicable aux polymères à l'état fondu, à condition qu'ils soient de faible masse molaire.

Pour traiter un polymère de plus grande masse molaire, il faut introduire le concept d'enchevêtrement et celui de masse molaire critique d'enchevêtrement. En réalité, les chaînes d'un polymères sont d'autant plus entremêlées que la masse molaire du polymère est élevée. Pour une chaîne donnée, les chaînes voisines représentent un obstacle physique à sa diffusion. Chaque point de contact avec une chaîne voisine constitue ce qu'on appelle un enchevêtrement. On peut ainsi définir la masse molaire d'enchevêtrement, M_e . C'est la masse molaire moyenne d'une sous-chaîne entre deux enchevêtrements successifs avec une chaîne voisine. M_e représente la masse des plus longues chaînes pouvant se relaxer selon la dynamique de ROUSE. En pratique, la masse molaire d'un polymère utilisé dans un SPE est généralement supérieure à la masse molaire critique d'enchevêtrement pour garantir une bonne tenue mécanique de l'électrolyte.

Pour décrire la dynamique moléculaire des polymères de grande masse molaire, un modèle appelé modèle de reptation a été introduit par DE GENNES [40] puis développé par DOI et EDWARDS [41-43]. Ce modèle prend en compte les chaînes voisines et considère que le modèle de ROUSE est restreint à l'intérieur d'un tube fictif formé par les points d'enchevêtrement.

Les régimes du modèle de reptation. A partir du modèle de reptation, quatre régimes dynamiques peuvent être établis, chacun défini par un temps caractéristique représenté sur la figure 1.8a. Ces temps caractéristiques sont, du plus rapide au plus lent :

1. τ_s , le temps de fluctuation du segment de polymère,
2. τ_e , le temps d'étranglement, lorsque le segment est contraint par les chaînes voisines qui constituent les limites du tube,
3. τ_R , le temps de relaxation de ROUSE du mode dynamique le plus long. La relaxation de ROUSE se fait parallèlement au tube.
4. τ_D , le temps de desenchevêtrement, ou de reptation, lorsque le segment s'échappe du tube.

La nature de ces quatre régimes dynamiques est caractérisée par le déplacement carré moyen d'une unité monomère, $\langle r_d^2(t) \rangle$, en fonction du temps. La figure 1.8 illustre ces différents régimes dynamiques en fonction de l'échelle de temps.

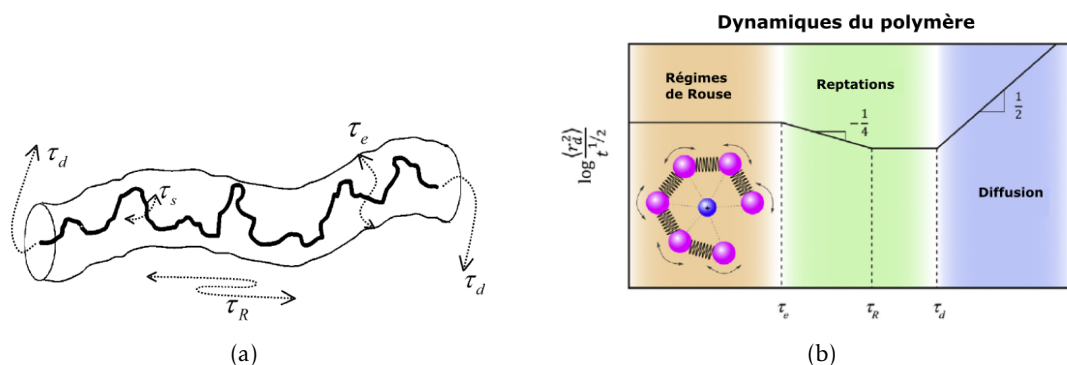


FIGURE 1.8 – Représentation schématique d'un tube de reptation (a) et dépendance temporelle de la dynamique d'un segment de polymère enchevêtré (b). Le déplacement carré moyen des monomères $\langle r_d^2(t) \rangle$ est normalisé par $t^{1/2}$. Aux échelles de temps courtes, $\tau_s \ll t \ll \tau_e$, le mouvement segmentaire est dominé par les modes de ROUSE les plus rapide. Aux échelles de temps intermédiaires, $\tau_e \ll t \ll \tau_D$, la dynamique des segments est contrainte par le tube de reptation. Pour les temps longs, $t > \tau_D$, le segment diffuse librement comme le centre de masse de la chaîne entière. Inspirée de CHOO et al. [27] et KIMMICH et FATKULLIN [44].

Pour des échelles de temps suffisamment courtes, $\tau_s \ll t \ll \tau_e$, les points d'enchevêtrement n'affectent pas le segment considéré et le modèle de ROUSE est suffisant pour décrire la dynamique de ce segment. Dans cette gamme de temps, seuls les modes rapides de la dynamique de ROUSE sont observés, le déplacement carré moyen des segments est isotrope et proportionnel à $t^{1/2}$.

Dans la gamme de temps intermédiaire, $\tau_e \ll t \ll \tau_R$, les contraintes du tube deviennent importantes, ce domaine est appelé la reptation locale. La dynamique du segment est anisotrope, elle suit le modèle de ROUSE le long du tube de reptation. Dans le régime de reptation locale, $\langle r_d^2(t) \rangle$ est proportionnel à $t^{1/4}$.

Pour des temps supérieurs à τ_R , les segments diffusent d'abord dans le tube de reptation jusqu'à en sortir pour $t > \tau_D$. Dans ce régime de reptation, le déplacement carré moyen des monomères est à nouveau proportionnel à $t^{1/2}$, mais il est anisotrope, le long du tube. Au-delà de τ_D le déplacement carré moyen du segment de polymère est approximativement le même que celui du centre de masse de toute la chaîne polymère. Le segment diffuse de façon isotrope et de manière proportionnelle à t .

Effet du sel. Nous venons de décrire quatre régimes dynamique pour une chaîne de polymère enchevêtrée. Cependant, aucune théorie ne décrit encore ces régimes en présence de sel. La littérature met en avant un ralentissement général de la dynamique du polymère et un allongement des temps de relaxation du fait de la complexation avec les cations. Le mouvement des cations étant couplé à celui du polymère, le déplacement carré moyen des ions aux temps courts est similaire à la dynamique de ROUSE puis diffusif aux temps long.

Les modes de ROUSE peuvent être étudiés par diffusion quasi-élastique des neutrons (Quasi-

Elastic Neutron Scattering) (QENS). Le fonctionnement de cette technique sera détaillée dans le chapitre correspondant 5.2. Le groupe de BALSARA [27] a compilé les déplacements carré moyen mesurés expérimentalement pour des complexes PEO-LiTFSI avec plusieurs concentrations en sel (r est le ratio molaire $O : Li^+$). Comme on peut le voir sur la figure 1.9, dans la plupart des cas $\langle r_d^2(t) \rangle$ est proportionnel à $t^{1/2}$ sauf pour les SPE les plus concentrés en sel. Cette proportionnalité entre le déplacement carré moyen du PEO et la racine carré de son temps de relaxation indique que pour les faibles concentrations en sel les chaînes polymères suivent le modèle de ROUSE. Pour les fortes concentrations en sel ($r > 0.20$), $\langle r_d^2(t) \rangle$ s'écarte de cette proportionnalité et diminue, ce qui montre que le sel bloque la dynamique du polymère.

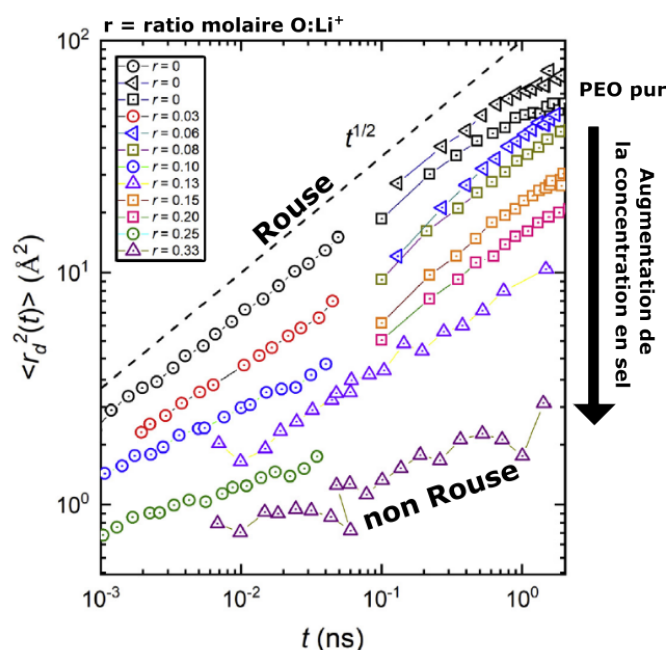


FIGURE 1.9 – Dépendance temporelle du déplacement carré moyen, $\langle r_d^2(t) \rangle$, obtenus par QENS pour des complexes PEO-LiTFSI en fonction de la concentration en sel. Pour les faibles concentrations en sel, $\langle r_d^2(t) \rangle$ est proportionnel à $t^{1/2}$ et suit la dynamique de ROUSE. Pour les fortes concentrations en sel, $r > 0.20$, $\langle r_d^2(t) \rangle$ s'écarte de cette proportionnalité. Adapté de [27].

Cette observation nous indique que les temps de relaxation du polymère qui peuvent être définis pour chaque régime dynamique sont des grandeurs d'intérêt pour juger de l'efficacité d'un SPE. Mais l'accès à ces grandeurs de manière expérimentale demande d'utiliser des techniques de caractérisations avancées et souvent peu accessibles, telles que la RMN ou la diffusion des neutrons. Bien souvent il faut même combiner ces caractérisations à plusieurs échelles pour avoir une vue d'ensemble des dynamiques en jeu [27].

La température de transition vitreuse. Une manière contournée d'évaluer la dynamique d'un polymère dans un SPE est de mesurer sa température de transition vitreuse, T_g . Cette mesure

est beaucoup plus simple à mettre en œuvre puisque la T_g peut être mesurée par calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry) (DSC), une technique répandue en laboratoire. La T_g est associée à un changement de mobilité segmentaire du polymère dans sa phase amorphe, le polymère passe d'un état vitreux à un état caoutchoutique. Ainsi, en première approche, les études se concentrent souvent sur la diminution de cette température critique pour maximiser la dynamique du polymère à température ambiante et améliorer les propriétés de transport du SPE. La T_g du PEO pur est de $-60\text{ }^\circ\text{C}$ ce qui indique que les chaînes dans la phase amorphe sont relativement mobiles à température ambiante.

Cette relation entre dynamique de la matrice polymère et température se manifeste souvent par un comportement qui s'écarte de la loi d'ARRHENIUS. Puisque le transport des ions est couplé à la mobilité segmentaire, la théorie du volume-libre et la relation de VOGEL-FULCHER-TAMMANN associée sont souvent utilisées pour décrire la dépendance en température de la conductivité d'un SPE [45] (figure 1.10).

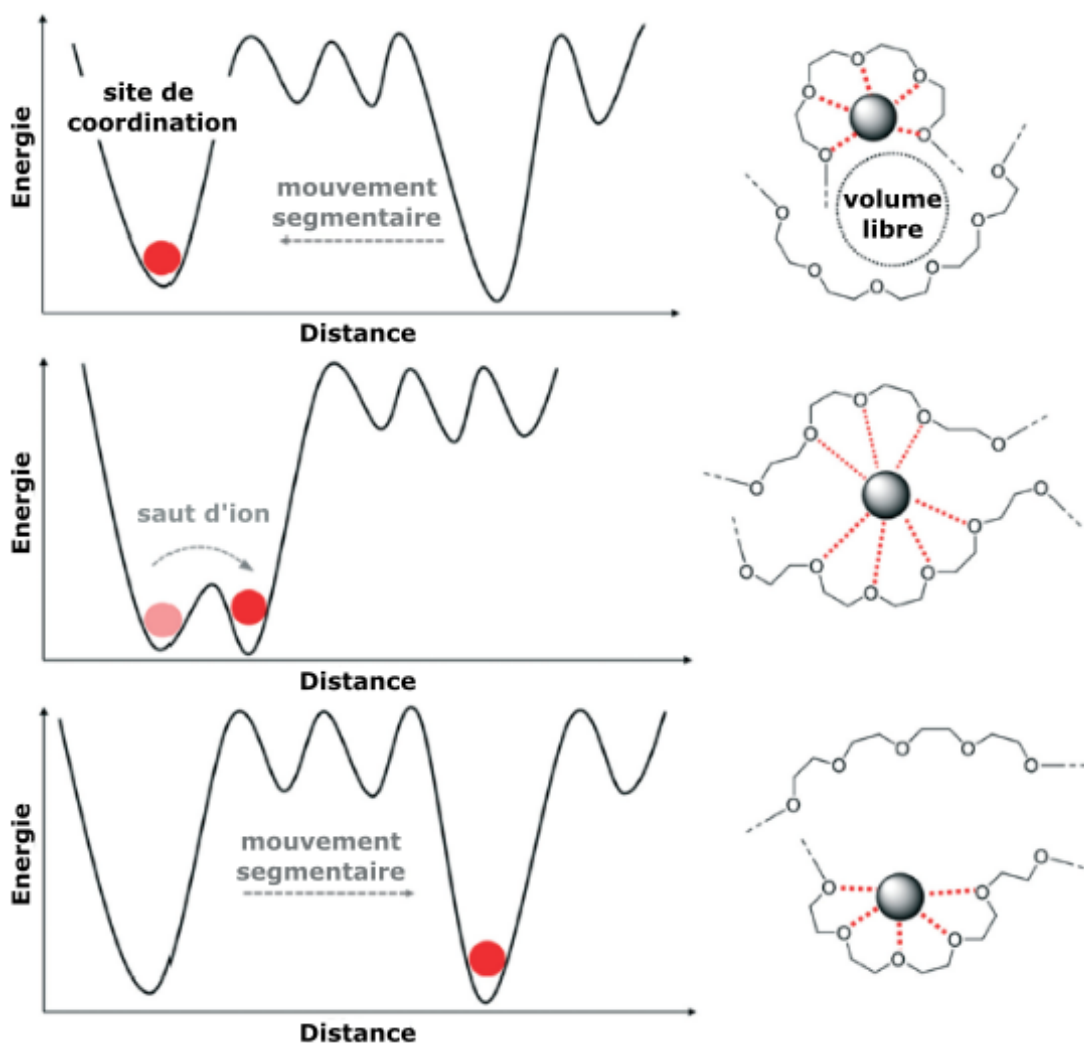


FIGURE 1.10 – Illustration des mécanismes de transport dans un complexe PEO-sel de lithium. Le mouvement des ions est couplé à la dynamique segmentaire du polymère. Les ions progressent par une succession de complexations puis sauts dans les volumes libres nouvellement créés à proximité du fait de la mobilité locale du polymère. Adapté de [46].

Il faut garder à l'esprit que la majeure partie de ces connaissances ont été développées pour des complexes à base de PEO. Il est donc possible que les mécanismes de transport en présence de sel dans d'autres matrices polymère soient différents.

1.2.2 Les principales stratégies suivies pour améliorer l'efficacité des SPE

Nous venons de détailler les mécanismes impliqués dans le transport des ions au sein d'un SPE. Plusieurs propriétés ont été identifiées pour juger de l'efficacité d'un SPE :

- la *conductivité ionique*. Grandeur indispensable pour quantifier la migration des ions à l'échelle macroscopique, mais aveugle aux différences entre cations et anions, et ne donne pas d'informations sur les disparités de concentrations locales,
- le *coefficient de diffusion* du sel et le *nombre de transport* qui quantifient le transport des ions par diffusion. Ces deux propriétés sont liées au courant limitant qui représente la vitesse maximale à laquelle l'électrolyte peut fournir les cations à l'électrode négative.
- Les *temps de relaxations* de la dynamique du polymère qui quantifient la mobilité des chaînes polymères. Comme le transport des cations est couplé à cette dynamique segmentaire, les temps caractéristiques déterminent la vitesse du transport des ions. Ces grandeurs sont difficile d'accès expérimentalement et une mesure de la température de transition vitreuse est généralement préférées pour avoir une idée globale de la mobilité segmentaire.

1.2.2.1 Les limitations du PEO

Le principal inconvénient d'un complexe PEO-sel de lithium est la dépendance en température de sa conductivité (figure 1.11). En effet pour des températures supérieures à 60 °C, les conductivités atteinte par ce complexe sont de l'ordre de 1×10^{-3} S/cm. Cette température correspond à sa température de fusion et au-dessus de celle-ci le complexe est totalement amorphe. En revanche, en-dessous de 60 °C la conductivité diminue d'au moins un à deux ordres de grandeurs, rendant le complexe difficilement utilisable comme électrolyte à température ambiante.

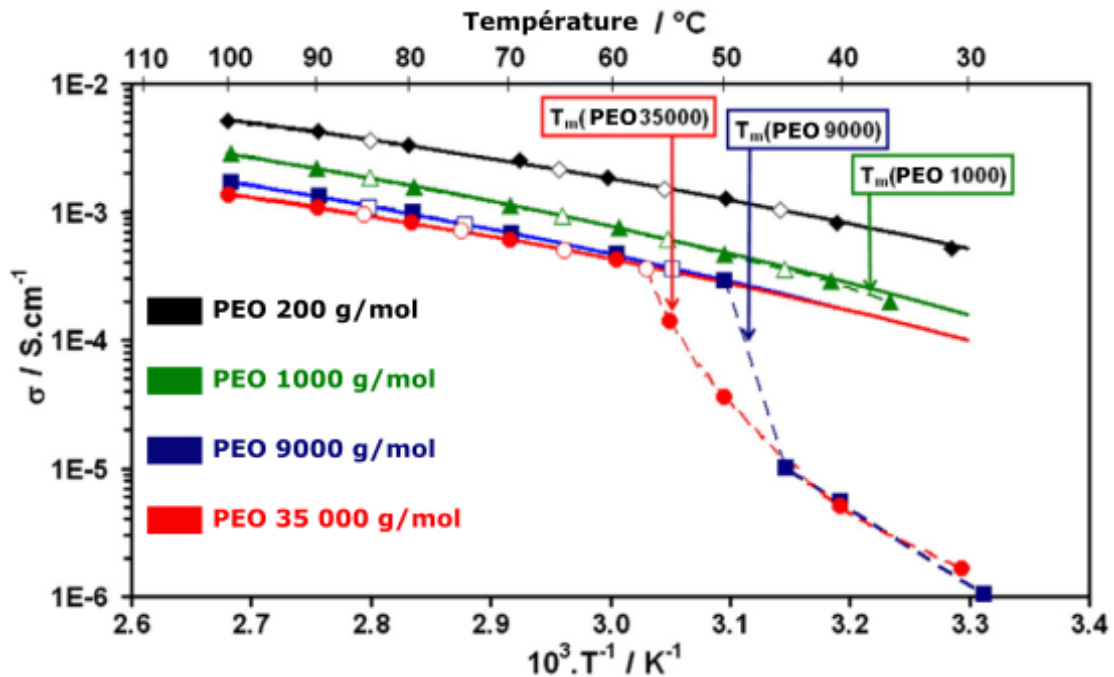


FIGURE 1.11 – Conductivité de complexes PEO-LiTFSI (EO :Li = 25) en fonction de l'inverse de la température et de la masse molaire du polymère. Les symboles pleins représentent les données pendant le refroidissement et les symboles vides pendant la chauffe. Les courbes pleines sont un ajustement à une loi VTF et les courbes pointillées un guide pour les yeux. La conductivité des complexes à base de PEO est trop faible à température ambiante pour les masses molaires > 9000 g/mol. Les masses molaires inférieures ne présentent pas des propriétés mécaniques suffisantes pour une utilisation comme électrolyte solide. Adapté de [47].

Un second inconvénient des complexes à base de PEO est son faible nombre de transport de Li^+ généralement inférieur à 0,3. Cela signifie que le courant est minoritairement porté par les ions lithiums ce qui entraîne la formation rapide d'un gradient de concentration dans l'électrolyte. Outre les limitations d'un point de vue du transport des ions, ce gradient de concentration entraîne aussi une surtension dans la cellule et donc une perte globale de performances.

De plus, HERNÁNDEZ et al. [48] ont montré que suivant la méthode de mesure, la stabilité électrochimique du PEO était comprise entre 3,5 et 4,8 Vvs Li^+/Li . Cependant, la stabilité du PEO en cellule complète est très peu décrite dans la littérature. On peut tout de même noter les travaux de HOMANN et al. [49] qui montrent le fonctionnement d'un SPE à base de PEO avec une cathode à haut potentiel et attribuent la panne du système à l'interface avec le lithium. Certaines études mettent aussi en avant la tendance des hydroxyles terminaux à se réduire à l'électrode négative et l'importance de protéger ces extrémités de chaînes pour éviter les dégradations [50].

Enfin, au-dessus de sa température de fusion, malgré les bonnes propriétés de transport, le PEO ne présente pas de propriétés mécaniques suffisantes pour assurer une séparation physique

durable entre les électrodes.

L'ensemble de ces inconvénients a poussé la communauté scientifique à suivre de nouvelles stratégies pour développer des SPE plus efficaces. Nous allons maintenant évoquer certaines de ces stratégies pour améliorer l'efficacité du transport des ions dans les SPE et s'affranchir des limitations du PEO et des polyéthers en général.

1.2.2.2 Les autres fonctions coordinantes.

Dans le PEO, l'oxygène de la fonction éther est responsable de la complexation du sel de lithium. Cette complexation et la géométrie du monomère détermine la conformation qu'adopte le polymère dans la sphère de solvation du lithium. Pour dépasser les limitations intrinsèques aux polyéthers, et étudier d'autres environnement de complexation, plusieurs familles d'homopolymères possédant des fonctions chimiques permettant la dissociation d'un sel ont été envisagées.

On peut définir un premier groupe avec les polymères possédant un groupement carbonyle (C=O). L'idée de départ est d'utiliser le groupement carbonate puisqu'il est présent dans les solvants d'électrolyte liquide classiquement utilisés. On retrouve ainsi plusieurs travaux sur les polycarbonates avec des SPE préparés notamment à partir de poly(vinylène carbonate) (PVIC) [51], de poly(éthylène carbonate) (PEC) [52, 53], ou de poly(triméthylène carbonate) (PTMC) [54-61] (figure 1.12). Le PTMC sera le polymère de base de notre étude, ses performances seront détaillées plus en détail dans une partie dédiée (1.2.2.3).

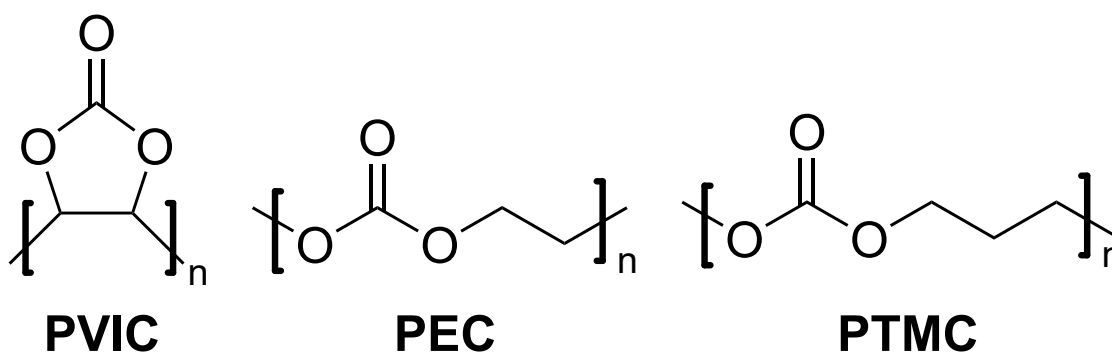


FIGURE 1.12 – Structures chimiques du poly(vinylène carbonate) (PVIC), du poly(éthylène carbonate) (PEC) et du poly(triméthylène carbonate) (PTMC). Le PTMC sera le polymère utilisé pour notre étude.

L'intérêt des polycarbonates est de profiter de la faible capacité de l'oxygène du groupement carbonyle à céder un doublet non liant comparé au groupement éther comme cela a notamment été montré par résonance magnétique nucléaire (RMN) [62]. Dans ces conditions le lithium est moins fortement lié à la chaîne du polymère et donc potentiellement plus mobile. En fonction du sel de lithium utilisé et de sa concentration, des complexes semi-cristallins ou amorphes ont été observés menant à une large gamme de conductivité. Néanmoins les électrolytes meilleurs

conducteurs de cette famille sont amorphes. Les polycarbonates sont stables électrochimiquement au moins jusqu'à 4,5 V vs Li/Li⁺ [48], ce qui a permis à SUN et al. [60] d'utiliser des complexes PTMC-LiTFSI dans une cellule complète Li⁰/PTMC₅-LiTFSI/LFP.

Cependant, il a aussi été montré que cette famille de polymères était sensible à la présence d'eau et de solvant résiduel qui pouvait causer leur dépolymérisation [63]. Cette dégradation du squelette carboné a pour effet pervers d'améliorer les propriétés de transport du SPE puisque les produits de la dépolymérisation plastifient la matrice polymère.

Les polyesters sont une autre famille de polymères contenant des groupements carbonyles. Ces polymères complexent aussi le lithium par les oxygènes de la fonction carbonyle comme cela a été montré par FT-IR [64]. Cependant, la conductivité des SPE issus de cette famille est généralement inférieure à celle du PEO. WEBB et al. [65] et PESKO et al. [66] ont montré par l'expérience et par simulation que la faible conductivité des polyesters avec une chaîne pendante provenait du mode de transport des cations. Ceux-ci, diffusent par des sauts inter-chaîne tandis que le transport au sein du PEO se fait principalement au sein de la même chaîne polymère. Pour expliquer cette différence, les auteurs suggèrent que la topologie de la fonction ester qui complexe majoritairement les Li⁺, entraîne une mauvaise connectivité des sites de solvation intra-chaîne. Cette connectivité des sites de solvation intra-chaîne est un ordre de grandeur supérieur dans le PEO, ce qui explique sa meilleure conductivité puisque les sauts intra-chaîne sont plus fréquents que les sauts inter-chaînes. La similitude de la fonction ester avec le groupe carbonate laisse penser qu'il y a aussi une faible connectivité entre les sites de coordination d'un polycarbonate.

Un second groupe de SPE peut être défini pour les familles de polymères contenant des liaisons hydrogènes. On retrouve dans cette famille les polyalcools et les polyimines avec notamment le poly(vinyl alcool) [67, 68] ou le poly(éthylène imine) [69, 70](figures 1.13). Les groupements chimiques de ces deux familles complexent le cation par les doublets non liants de l'oxygène ou de l'azote. Les SPE préparés à partir de ces polymères sont généralement semi-cristallins, mais leur cristallinité diminue avec l'ajout de sel. Néanmoins, les conductivités mesurées ne sont pas satisfaisantes du fait des liaisons hydrogènes entre les chaînes qui limitent leur mobilité segmentaire.

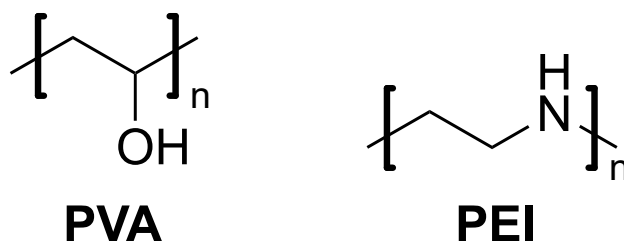


FIGURE 1.13 – Structures chimiques du poly(vinyl alcool) (PVA) et du poly(éthylène imine) (PEI).

1.2.2.3 Intérêts et désavantages du PTMC

Le poly(triméthylène carbonate) (PTMC) est le polymère que nous utilisons dans ces travaux, sa structure chimique est donnée sur la figure 1.14.

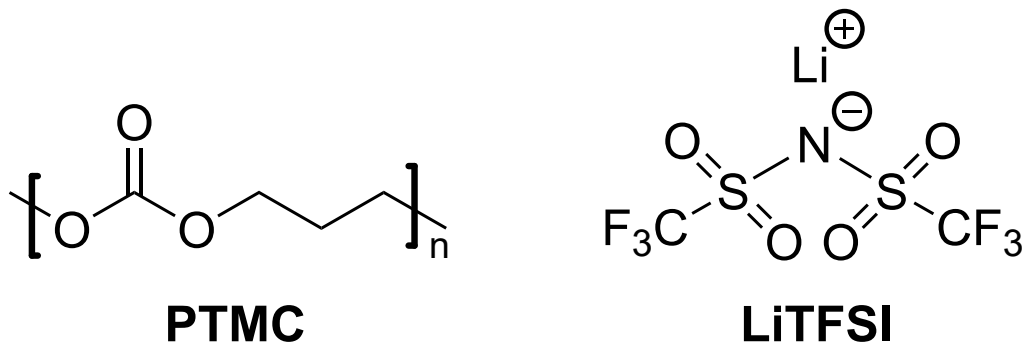


FIGURE 1.14 – Structures chimiques du poly(triméthylène carbonate) (PTMC) et du sel de lithium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (LiTFSI) qui seront utilisés comme complexe pour les travaux de cette thèse.

Ce polycarbonate est semi-cristallin avec une T_g de -18 °C ce qui suggère une dynamique des chaînes favorable au transport des ions. Des SPE préparés à partir de PTMC sont étudiés dès 2001 par le groupe de SMITH *et. al.* [54-58] qui décrit les propriétés thermiques et de conductivité du complexe en présence de plusieurs sels de lithium. Un peu plus tard, le groupe de BRANDELL *et. al.* [59, 61, 71] s'intéresse au PTMC et intègre leurs électrolytes dans des accumulateurs complets $\text{Li}^0/\text{PTMC}_5\text{-LiTFSI/LFP}$. [60].

Les auteurs soulignent que les complexes sont totalement amorphes une fois le sel de lithium ajouté [54] et que sa T_g du polymère diminue en-dessous de -20 °C pour les fortes concentrations en sel [55, 56, 58]. La dépendance en température de la conductivité des deux meilleurs complexes est représentée sur la figure 1.15. Les conductivités obtenues dépendent du sel et de sa concentration :

- $\text{PTMC}_4\text{-LiBF}_4$: $\sigma_{60} = 3 \times 10^{-5}\text{ S/cm}$ et $\sigma_{30} = 3 \times 10^{-6}\text{ S/cm}$ [56]
- $\text{PTMC}_{13}\text{-LiTFSI}$: $\sigma_{60} = 1 \times 10^{-6}\text{ S/cm}$ et $\sigma_{30} = 1 \times 10^{-8}\text{ S/cm}$ [59]

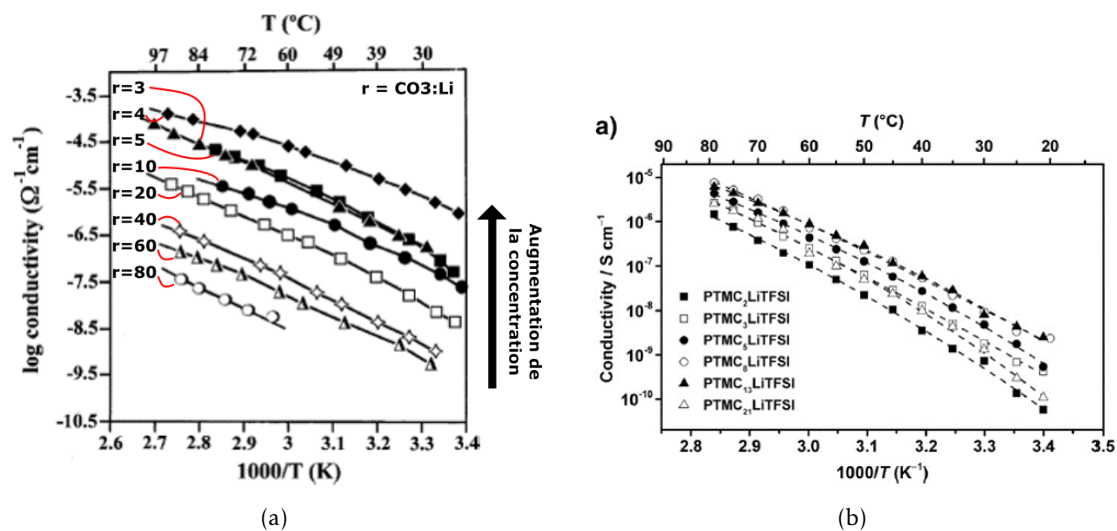


FIGURE 1.15 – Conductivité en fonction de la température pour les complexes PTMC–LiBF₄ (a) [56]. Pour ce complexe la conductivité augmente avec la concentration en sel, les meilleures conductivités sont obtenues pour le complexe PTMC₄–LiBF₄ représenté par \blacklozenge . Conductivité en fonction de la température pour les complexes de PTMC avec du LiTFSI (b) [59]. La meilleure conductivité est mesurée pour PTMC₁₃–LiTFSI.

Les nombres de transport mesurés pour les SPE contenant du PTMC sont de l'ordre de 0,8 [61]. SUN et al. [61] ont mesuré les coefficients de diffusion des ions Li⁺ et TFSI⁻ par RMN et simulations de dynamique moléculaire. Les résultats obtenus sont reproduits sur la figure 1.16.

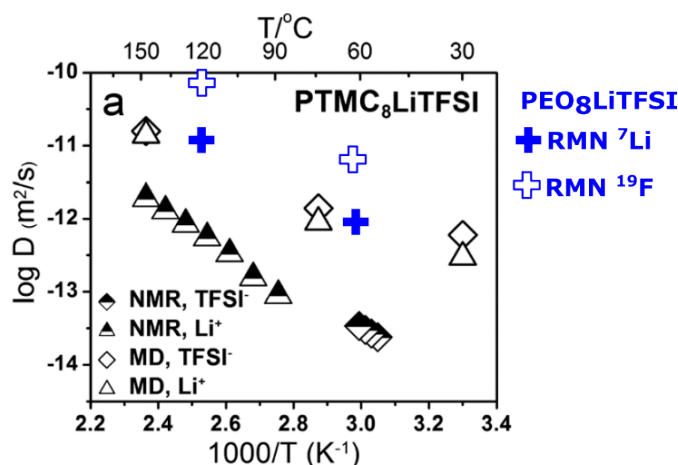


FIGURE 1.16 – Coefficients de diffusion associés au Li^+ et TFSI^- dans un complexe $\text{PTMC}_8\text{-LiTFSI}$ mesurés par RMN et simulation de dynamique moléculaire, adapté de [61]. Les coefficients de diffusion mesurés pour le PEO ont été ajoutés à partir de [30].

Les coefficients de diffusion des espèces chargées dans le PTMC sont autour de $1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ à $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$, soit entre un et deux ordres de grandeurs inférieurs à ceux mesurés pour les SPE à base de PEO.

Ces deux résultats indiquent que dans les complexes du PTMC, malgré une part majoritaire du courant portée par les Li^+ ($t_+ > 0.5$), le transport des ions est défavorisé par un faible coefficient de diffusion.

Une étude de ROSENWINKEL et al. [72] comparant la mobilité de chaque ion mesurée par RMN électrophorétique donne plus d'éclairage sur les propriétés de transport du PTMC. Les auteurs soulignent que l'interaction polymère-cation est plus faible pour les polymères ayant un groupe carbonyle coordonnant que pour le PEO. Cette propriété entraîne une plus grande quantité de paires d'ions non dissociées mais un cation moins immobilisé par la chaîne polymère.

Une modélisation de l'environnement de coordination du complexe $\text{PTMC}_8\text{-LiTFSI}$ a été menée par SUN et al. [61] (figure 1.17). Cette simulation indique que le nombre de coordination moyen du Li^+ dans ce complexe est de 5,5, avec au moins 4 oxygènes carbonyle et 1 à 2 oxygènes du TFSI^- dans la première sphère de solvation.

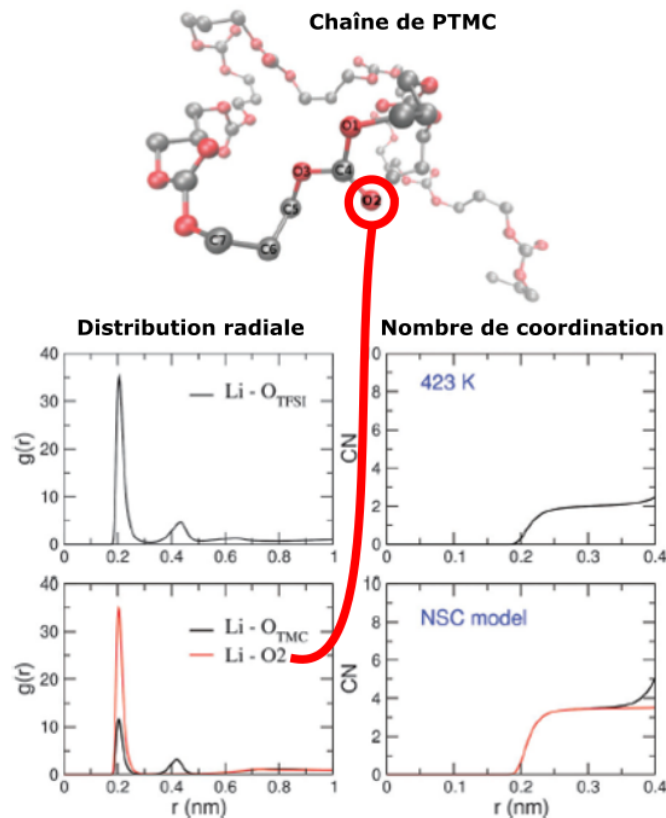


FIGURE 1.17 – Structure de l’environnement de coordination du Li^+ dans un complexe $\text{PTMC}_8\text{-LiTFSI}$ obtenu par simulation de dynamique moléculaire [61]. Les deux figures en bas à gauche, représentent la distribution radiale des interactions $\text{Li-O}_{\text{polymère}}$ et $\text{Li-O}_{\text{TFSI}}$. Les deux figures en bas à droite représentent le nombre moyen de coordination du Li correspondant à chaque interaction.

A notre connaissance, aucune étude expérimentale n’existe sur les propriétés liées à la dynamique des chaînes de PTMC pur ou dans un complexe avec un sel de métaux alcalin. Nous ne pouvons pas comparer les temps de relaxation des modes de reptation du PTMC avec ceux du PEO. Néanmoins, PÊGO, GRIJMA et FEIJEN [73] ont mesuré une masse molaire critique d’enchevêtrement de 2700 g/mol pour le PTMC. Cette valeur est inférieure à celle trouvée par SHI et VINCENT [74] pour le PEO : 3200 g/mol. Cela signifie qu’à masse molaire égale, le réseau de chaînes de PTMC est plus intriqué que celui du PEO, ce qui suggère des temps de relaxation plus lents pour le PTMC que pour les polyethers. Dans leur étude, PÊGO, GRIJMA et FEIJEN [73] mettent en avant que les propriétés mécaniques du PTMC sont négligeables pour des masses molaires inférieures à 100 000 g/mol. Il faut donc utiliser un polymère dont la masse molaire est supérieure à cette valeur pour que l’électrolyte puisse former un film et qu’il ait des propriétés mécaniques suffisantes pour séparer les électrodes.

La stabilité électrochimique des électrolytes préparés à partir de PTMC a été étudiée par HERNÁNDEZ et al. [48]. Suivant la technique d'évaluation de la stabilité électrochimique employée, les auteurs montrent un début d'oxydation compris entre 3,8 et 4,8 V vs Li⁺/Li. Ces valeurs sont relativement similaires à celles obtenues pour le PEO comme on peut le voir sur la figure 1.18.

Technique	Working electrode	Potential range V vs Li ⁺ /Li	Scan rate	PTMC:LiTFSI V vs Li ⁺ /Li	PEO:LiTFSI V vs Li ⁺ /Li
CV	Stainless steel	3–5	10 mV s ⁻¹	4.4	4.7
	"	"	1 mV s ⁻¹	4.5	4.8
	"	"	0.1 mV s ⁻¹	4.3	4.8
SV	"	"	100 mV step h ⁻¹	3.8	3.5
CICC	LFP	2.7–3.7...5	C/20	3.8	4.3
	NMC	3.5–4.2...5	C/20	4.6	4.5
	LNMO	3.5–4.6...5	C/20	4.8	4.7

FIGURE 1.18 – Stabilité en oxydation des complexes PTMC-LiTFSI et PEO-LiTFSI selon la technique utilisée.

CV : Cyclic voltametry. SV : Staircase voltametry. CICC : Cut-off Increase Cell Cycling [48].

SUN et al. [71] ont aussi étudié par XPS l'interface de l'électrode négative après cyclage d'un électrolyte PTMC-LiTFSI. Leurs résultats montrent que la couche de passivation sur une électrode de graphite est principalement composée de produit de dégradation issu du sel que l'on retrouve également pour un électrolyte de PEO. Les auteurs notent cependant l'absence de LiOH dans cette couche de passivation. Dans le cas du PEO, LiOH provient de la contamination de l'électrolyte par l'eau. Le PTMC étant hydrophobe, cette contamination est moins probable. Cependant, les auteurs ne précisent pas si cette différence est bénéfique pour la stabilité de la couche de passivation. Les auteurs ont aussi identifié des produits de dégradation provenant du squelette PTMC, et proposent plusieurs mécanismes réactionnels pour expliquer la dégradation du PTMC (figure 1.19).

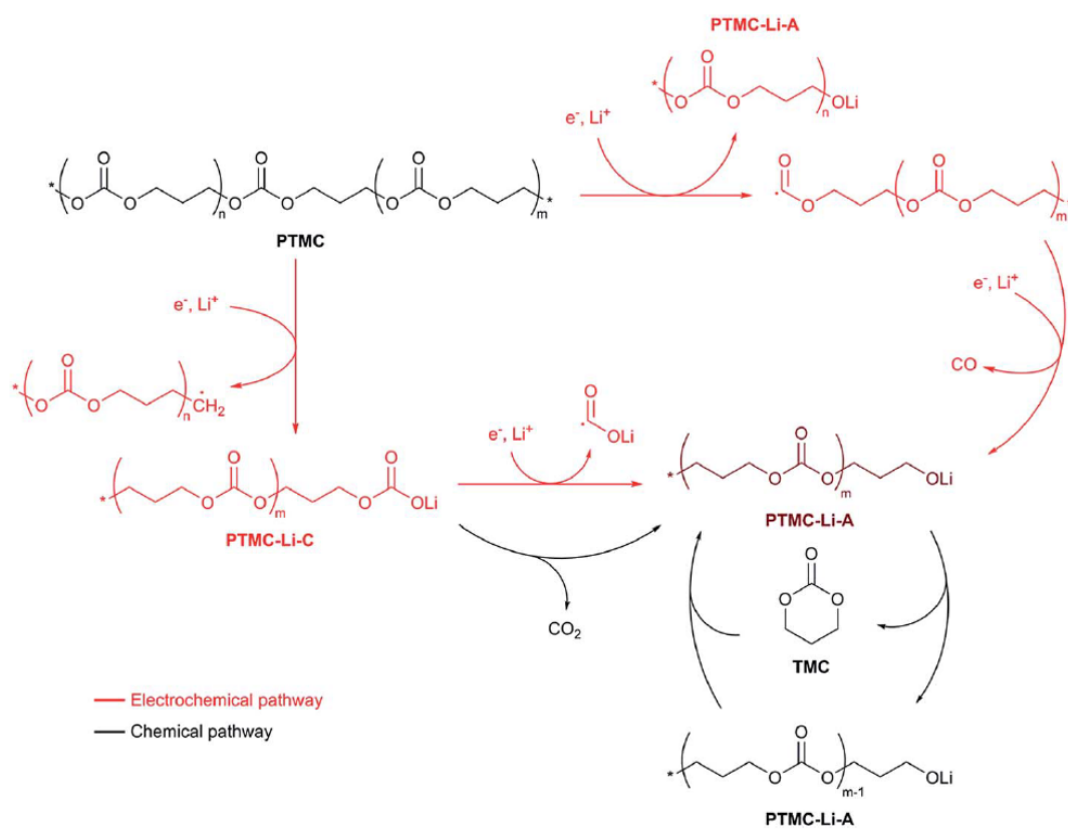


FIGURE 1.19 – Chemins réactionnels possibles pour la dégradation d'une chaîne PTMC pendant un cyclage électrochimique [71].

En résumé

L'électrolyte que nous étudions dans ces travaux est un complexe de PTMC et de LiTFSI. Au regard des caractéristiques indispensables pour un électrolyte et des propriétés identifiées comme critères d'efficacité pour le transport des ions, nous pouvons résumer les avantages et inconvénients du PTMC comme suit :

Avantages du PTMC.

- Un complexe avec le sel de lithium totalement amorphe, aucune zone "morte" pour la conduction due à une phase cristalline,
- Un nombre de transport proche de 0,8, bien supérieur à celui du PEO, indiquant une part du courant majoritairement portée par les cations et expliqué par une interaction Li-polymère plus faible.
- Un potentiel d'oxydation relativement haut et comparable à celui du PEO, permettant en théorie l'utilisation d'électrode à haut potentiel pour augmenter la densité d'énergie de l'accumulateur.

Inconvénients du PTMC.

- Une conductivité un à deux ordres de grandeur inférieure à celle du PEO à 60 °C et relativement faible à température ambiante,
- Des coefficients de diffusion ioniques trois à cinq ordres de grandeurs inférieurs à celui du PEO,
- De mauvaises propriétés filmogènes et mécaniques pour les masses molaires inférieures à 100 000 g/mol,
- Une masse molaire d'enchevêtrement et une T_g supérieures à celles du PEO indiquant probablement des temps de relaxation pour la dynamique locale du PTMC plus longs.

1.2.2.4 Autres stratégies envisagées pour l'amélioration d'un SPE

Malgré la versatilité des familles de polymère qui peuvent être utilisées pour préparer un SPE, aucune n'a permis de trouver un compromis satisfaisant pour dépasser les limitations du PEO. D'autres stratégies ont donc été envisagées pour ajuster les propriétés de SPE préparés à partir d'homopolymères.

Les architectures complexes et les copolymères Le couplage entre le transport des ions et la mobilité des chaînes polymères implique que les SPE les plus efficaces pour le transport sont ceux dont la dynamique des chaînes est la plus rapide. Malheureusement, une bonne mobilité segmentaire est souvent synonyme de faibles propriétés mécaniques et les SPE meilleurs conducteurs ne sont plus vraiment des électrolytes "solides".

Pour faire face à ce problème, d'autres architectures de polymères ont été imaginées :

1. les copolymères statistiques qui permettent d'ajouter :
 - soit des segments à faible T_g dans les matrices semi-cristallines pour réduire leur cristallinité et augmenter leur mobilité segmentaire.
 - soit de combiner des monomères de longueur différente pour ajuster la densité de sites de complexation le long de la chaîne [75].
2. les copolymères à blocs qui combinent un bloc conducteur et un bloc isolant. Cette stratégie permet un meilleur contrôle de la morphologie finale du SPE par ségrégation des phases [76, 77].
3. les copolymères en peigne, avec un squelette non conducteur sur lequel des segments conducteurs sont greffés. Dans le cas où le squelette choisi est rigide le module élastique du SPE pourrait être amélioré.

Les additifs. Puisque la mobilité segmentaire et la réduction de la cristallinité ont été identifiés comme des paramètres cruciaux, certains chercheurs ont étudié l'utilisation d'additifs, aussi appelé plastifiants, pour améliorer le transport des ions. Cette stratégie, suivie par plusieurs groupes, s'est montrée efficace pour réduire la cristallinité des polymères semi-cristallins et augmenter la flexibilité des chaînes polymères. Généralement la T_g d'une matrice SPE contenant des plastifiants est réduite et sa conductivité améliorée. Les additifs utilisés sont de plusieurs type :

- des chaînes polymères plus courtes, ou oligomères,
- des solvants organiques, tel que le propylène ou l'éthylène carbonate,

Cette stratégie est efficace pour améliorer la conductivité du SPE, cependant les mécanismes de transport des ions ne sont plus tout à fait les mêmes que pour un SPE sec. L'additif peut solvater le cation et participer à son transport jusqu'aux électrodes, ce qui mène généralement à une dégradation de l'additif à l'interface avec les électrodes. De plus, cette stratégie n'est pas satisfaisante pour les propriétés mécaniques du SPE qui restent insuffisantes.

Les composites. En suivant une idée comparable à l'utilisation de plastifiants, mais dans le but de préserver les propriétés mécaniques de la matrice polymère, plusieurs chercheurs se sont intéressés à la préparation d'électrolytes composites. Par la suite nous appellerons aussi ces électrolyte CPE (de l'anglais "Composite Polymer Electrolyte").

Dans un tel système, des particules inorganiques sont ajoutées dans la matrice polymère dans le but préserver les propriétés mécaniques à haute température, là où les SPE sont de meilleurs conducteurs ioniques. Dans le cas d'un polymère semi-cristallin comme le PEO, l'ajout de particules permet aussi de diminuer la cristallinité du polymère, ce qui a pour effet d'améliorer les propriétés de transport du CPE. Néanmoins, des améliorations de transport ont aussi été rapportées pour des complexes totalement amorphes dans lesquels des particules ont été ajoutées.

1.3. Quels mécanismes entrent en jeu pour l'amélioration du transport des ions dans un CPE?39

Avec le développement d'électrolytes inorganiques conducteurs, deux catégories de CPE se distinguent :

- les CPE contenant des particules conductrices de Li^+ ,
- les CPE préparés avec des particules non conductrices,

Dans cette thèse nous nous sommes intéressés à l'effet de particules d'alumine non conductrices sur le transport des ions d'un complexe $\text{PTMC}_{14}\text{-LiTFSI}$. Ainsi dans les parties suivantes, nous décrirons plus en détail l'intérêt des particules non conductrices ajoutées dans un CPE.

1.3 Quels mécanismes entrent en jeu pour l'amélioration du transport des ions dans un CPE?

Historiquement, les premiers CPE ont été préparés par WESTON et STEELE [78] en ajoutant des particules d'alumine- α ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) dans une matrice PEO. Les auteurs montrent alors une amélioration significative des propriétés mécaniques au-dessus de 100°C pour les CPE contenant 10 vol% de particules. Cependant, les conductivités mesurées pour de plus grandes proportions d'alumine (20 et 50 vol%) sont inférieures à celles du SPE.

Par la suite, les groupes de SCROSATI et WIECZOREK ont popularisé les CPE à base de PEO et de particules inertes en étudiant l'effet de SiO_2 [79], TiO_2 [79, 80], ou de Al_2O_3 [80-82]. Ces deux groupes ont montré des améliorations de la conductivité d'un ordre de grandeur en particulier à température ambiante (figure 1.20). Ces observations ont rapidement suscité l'intérêt de la communauté dans le but de mieux comprendre les mécanismes sous-jacents à cette amélioration.

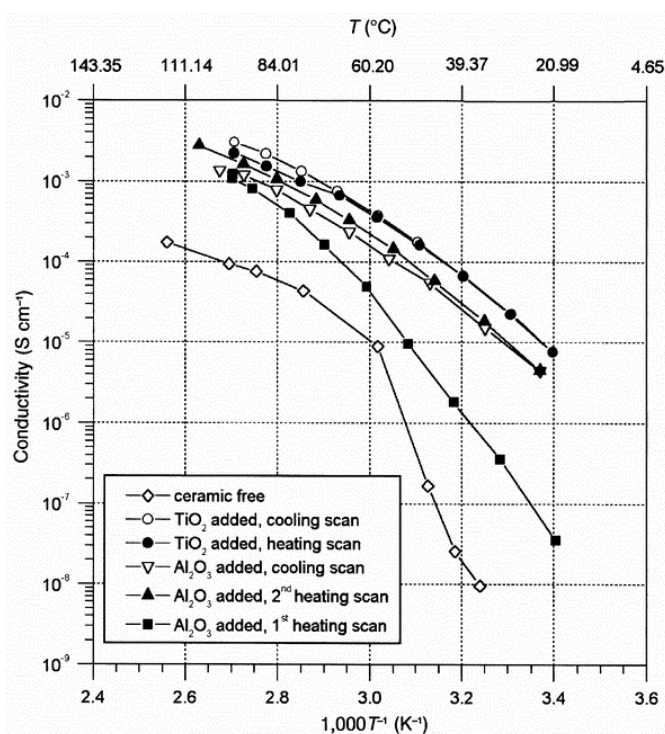


FIGURE 1.20 – Conductivités mesurées par CROCE et al. [80] pour des électrolytes composites $\text{PEO}_8\text{-LiClO}_4$ contenant 10 wt% de Al_2O_3 et TiO_2 .

1.3.1 Effets des particules sur la morphologie du polymère.

Dans ces études pionnières, il est reporté que la présence de particule joue le rôle d'un plastifiant et permet d'augmenter la fraction de phase amorphe du PEO ce qui est bénéfique pour le transport des ions. La gêne stérique causée par la présence des particules empêche la réorganisation du polymère et sa cristallisation, les chaînes de PEO dans la phase amorphe étant plus mobiles, le transport des ions est favorisé. Les améliorations de conductivité ont donc dans un premier temps été attribuées à une diminution de la cristallinité du polymère induites par la présence de particules.

Cependant, l'effet des particules sur la phase amorphe d'un système PEO ou d'une autre matrice polymère n'est pas aussi évident. CROCE et al. [83, 84] montrent que pour un complexe PEO-LiClO_4 contenant 10 wt% d'alumine la conductivité du CPE est supérieure à celle du SPE y compris pour les températures où le système est totalement amorphe. Néanmoins, BEST et al. [85, 86] ont montré pour des complexes amorphes à base de polyéthers que l'ajout de TiO_2 n'avait aucun effet sur la conductivité, sauf pour les échantillons les plus concentrés en LiClO_4 . De même, ERIKSSON et al. [87] ont observé une amélioration de conductivité pour un CPE à base de poly(caprolactone) (PCL) et d'alumine uniquement à basse température et pour les échantillons contenant 30 wt% de LiTFSI. Cette observation est surprenante, étant donné que la cristallinité

de la PCL est bien réduite par l'ajout de charge mais que leur effet sur le transport des ions n'est pas présent à haute température comme pour le PEO.

Ces quelques exemples nous indiquent que les variations dans les propriétés de transport ne proviennent pas uniquement de la diminution de la cristallinité du complexe.

1.3.2 Interactions à la surface des particules.

Par des mesures de spectroscopie infrarouge à transformée de FOURIER (IR-TF) ou RAMAN, plusieurs groupes ont mis en évidence un effet des particules sur l'état de dissociation du sel et sur la composition de la sphère de solvation des ions.

WIECZOREK et al. [82] montrent en comparant les spectres IR-TF d'un complexe PEG-LiClO₄ contenant 10 wt % α Al₂O₃ ou non, que la part de paires d'ions à forte concentration de sel et que les interactions polymère-cation sont réduites par la présence de particules. Pour expliquer ce phénomène, les auteurs suggèrent que les groupements hydroxyles (-OH) en surface des particules d'alumine ont des interactions de type acide-base de LEWIS avec les autres espèces présentes dans le composite. Le modèle proposé par les auteurs pour expliquer cette amélioration décrit deux types de complexation possible pour les groupes hydroxyles en surface des particules :

- la complexation avec les oxygènes des chaînes de PEO. Les groupes -OH jouent alors le rôle d'un point de réticulation physique, empêchant la réorganisation des chaînes polymères et limitant leur mobilité,
- la complexation avec les anions. Les groupes -OH entrent en compétition avec les ions Li⁺ et favorisent ainsi la dissociation du sel. Cette complexation augmente le nombre d'ions libres pour la conduction et améliore le nombre de transfert du matériau en immobilisant l'anion.

Ce modèle d'interactions en surface des particules a été testé par CROCE et al. [84] en utilisant trois types de particules d'alumine dont la surface était basique, neutre et acide. Une fois ces particules ajoutées dans un complexe PEO-LiCF₃SO₃ avec une proportion de 10 wt%, les auteurs ont mesuré les propriétés de transport des CPE. Les résultats (figure 1.21) indiquent que les particules acides donnent les électrolytes les plus performants, suivis des particules neutres et enfin des particules basiques.

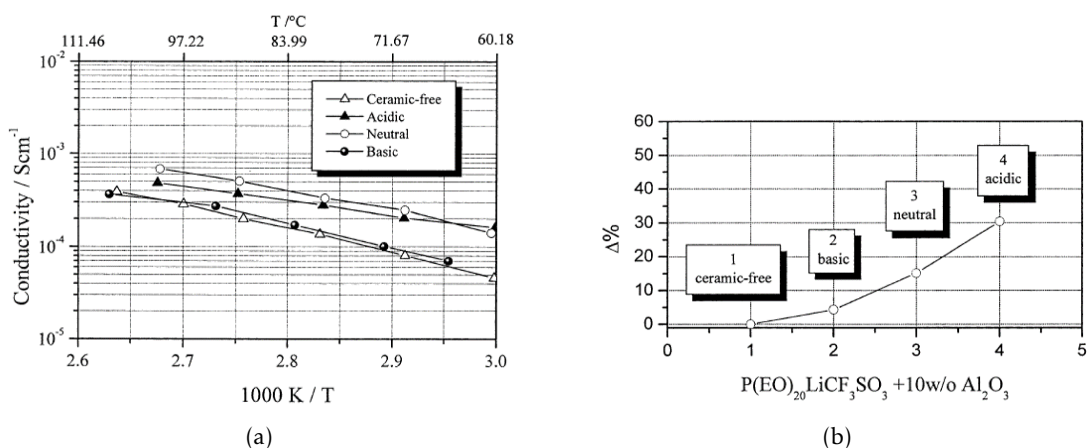


FIGURE 1.21 – Performances du transport des ions par les CPE préparés avec 10 wt% de particules d'alumine acide, neutre ou basique. Les conductivités mesurées par spectroscopie d'impédance électrochimique (Electrochemical Impedance Spectroscopy) (EIS) montrent que les particules acides et neutres sont les plus performantes, y compris à haute température (a). Le pourcentage d'amélioration du nombre de transfert comparé au SPE (sans particules) est maximal pour l'alumine acide et neutre (b) [84].

Cet effet bénéfique de l'acidité de surface est expliqué par la comparaison des énergies entrant en jeu dans les interactions possibles. En effet, trois liaisons hydrogènes formées par une surface acide ou neutre ont une énergie de l'ordre de 20 kJ mol^{-1} tandis qu'une interaction dipôle-ion comme dans le cas d'une surface basique n'a qu'une énergie de l'ordre de 10 kJ mol^{-1} [84]. Ainsi, les surfaces acides ont des interactions plus fortes avec les autres composés du CPE ce qui pour les auteurs explique leur influence plus importante sur le transport des ions.

D'autres études sur des complexes différents appuient cette idée d'interactions surfaciques qui affecte l'état de complexation des ions. Dans le système totalement amorphe de Best et al. [85], et en présence de TiO_2 les spectres Raman suggèrent aussi une diminution du degré d'agrégation des ions ce qui est favorable à leur transport notamment dans le cas où la concentration en sel est importante. Cette observation a aussi été faite par Forsyth et al. [88] par RMN, dont les résultats suggèrent même une augmentation de la mobilité du polymère à proximité des particules. Les auteurs proposent alors l'idée d'une région inter-phase au voisinage des particules qui serait responsable de l'amélioration des propriétés de transport.

Pour expliquer les changements de mobilité du polymère à proximité des particules à cause de leur complexation avec les groupes surfaciques, plusieurs études utilisent la spectroscopie PALS (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy) pour sonder la distribution de taille des volumes libres [88, 89]. Ces études montrent que les particules permettent d'augmenter la taille moyenne du volume libre dans le complexe. Cette augmentation du volume libre favorise la mobilité du lithium et son transport. En étudiant l'effet de nanobâtonnets d'alumine dans un complexe du PEO, Utpalla et al. [89] ont montré l'apparition d'une distribution bi-modale des

1.3. Quels mécanismes entrent en jeu pour l'amélioration du transport des ions dans un CPE? 43

tailles de volume libre pour une proportion de 5 wt% (figure 1.22). Par une analyse FT-IR, les auteurs confirment l'interaction entre le PEO et l'alumine, qu'ils corrélient aussi à une diminution du degré de cristallinité et une augmentation de la T_g du CPE. Les auteurs soulignent aussi la diminution de la taille des volumes libres pour 10 wt% du fait de l'agglomération des particules qui réduit la quantité d'interfaces et donc d'interactions avec le PEO.

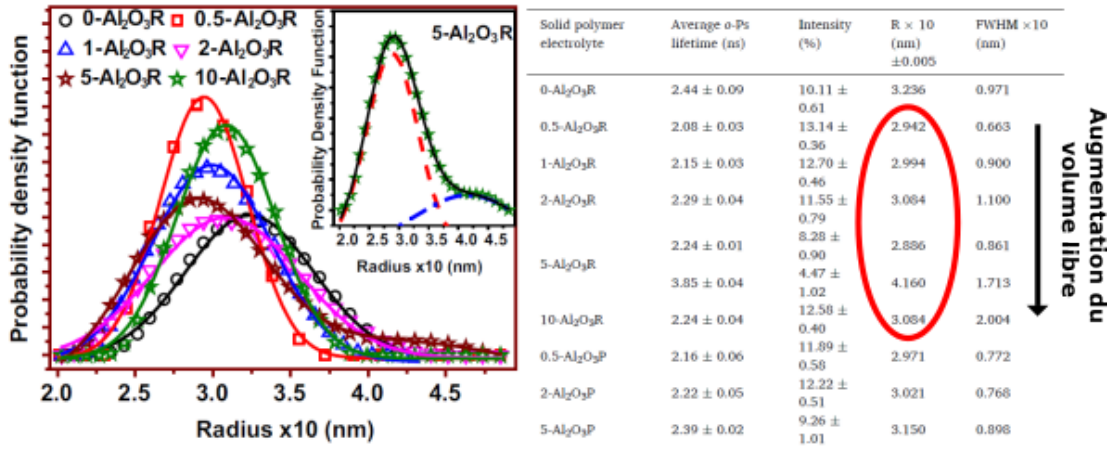


FIGURE 1.22 – Distribution des rayons de volume libre mesurés par PALS pour des complexes PEO-LiTFSI avec une proportion de nanobâtonnets d'alumine entre 0 et 10 wt%. L'insert montre la distribution bi-modale pour le CPE contenant 5 wt% de particules [89].

1.3.3 Effets des particules sur la mobilité segmentaire du polymère.

Ces interactions polymère-particule identifiées par plusieurs techniques de spectroscopies et l'augmentation du volume libre dans la région inter-phase soulèvent des interrogations sur les possibles changements de mobilité segmentaire qui affecteraient le transport.

Une étude très approfondie de GANAPATIBHOTLA et MARANAS [90] donne plusieurs éclairages à ce propos. Les auteurs ont étudié une gamme d'électrolyte à base de PEO avec des concentrations EO/LiClO₄ de 8 : 1, 10 : 1 (composition eutectique) et 14 : 1 dans lesquels des particules d'alumine acides ou neutres ont été ajoutées. La conductivité, les propriétés thermiques et la mobilité segmentaire de cette gamme de CPE ont été mesurées.

Les mesures de conductivités montrent que les particules d'alumines acides sont particulièrement efficaces dans les compositions non-eutectiques, avec une proportion d'alumine optimale de 5 wt%, tandis que les particules neutres ne permettent pas d'améliorer la conductivité aux concentrations non-eutectiques. Pour la composition eutectique les particules neutres et acides donnent une amélioration de la conductivité comparable. Ces observations indiquent que les particules ont plusieurs effets sur le transport des ions qui diffèrent selon la composition du complexe.

Contrairement à ce qui avait été rapporté par UTPALLA et al. [89], cette étude ne montre aucune variation significative de la T_g des CPE en présence de particules. Ainsi pour les auteurs, le lien habituellement fait entre transport et T_g ne peut pas expliquer les variations de conductivité mesurées. C'est pourquoi ils étudient les changements de mobilité segmentaire du PEO par diffusion quasi-élastique des neutrons (QENS).

Influence des particules sur la dynamique du PEO seul. Les temps de relaxation de la mobilité segmentaire du PEO mesurés par GANAPATIBHOTLA et MARANAS [90] sont rapportés sur la figure 1.23. Pour le PEO pur, les temps de relaxations sont compris entre 6 et 100 ps tandis qu'ils sont légèrement plus lents pour les échantillons contenant de l'alumine, (entre 8 et 100 ps) quelle que soit son acidité.

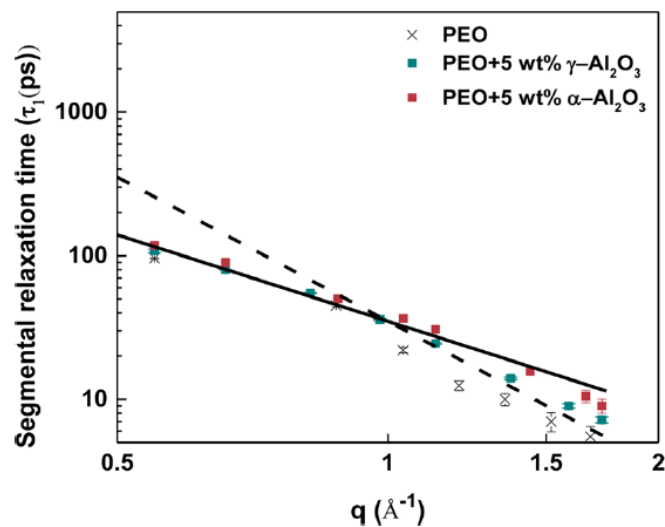


FIGURE 1.23 – Temps de relaxation de la mobilité segmentaire du PEO pur en présence de particules d'alumines acides ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) et neutres ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). La droite pleine indique une pente de -2 et celle pointillée une pente de $-2/\beta$ [90].

Influence des particules en présence de sel. Les temps de relaxation du PEO pour les six CPE sont rapportés sur la figure 1.24. Ces résultats montrent clairement que la présence d'alumine n'affecte pas la relaxation segmentaire du PEO comparé au SPE. De manière générale, les temps de relaxations sont entre 50 et 500 ps, ce qui est plus lent que pour le PEO pur du fait de la présence de sel. Pour les hautes températures, une légère tendance, dans la barre d'erreur, semble montrer que les CPE ont un temps de relaxation à peine plus rapide que le SPE. Pour les auteurs, cette observation suggère une diminution locale de la concentration des ions dans la phase amorphe due à la présence de particules qui augmenterait la mobilité des chaînes PEO dans cette région.

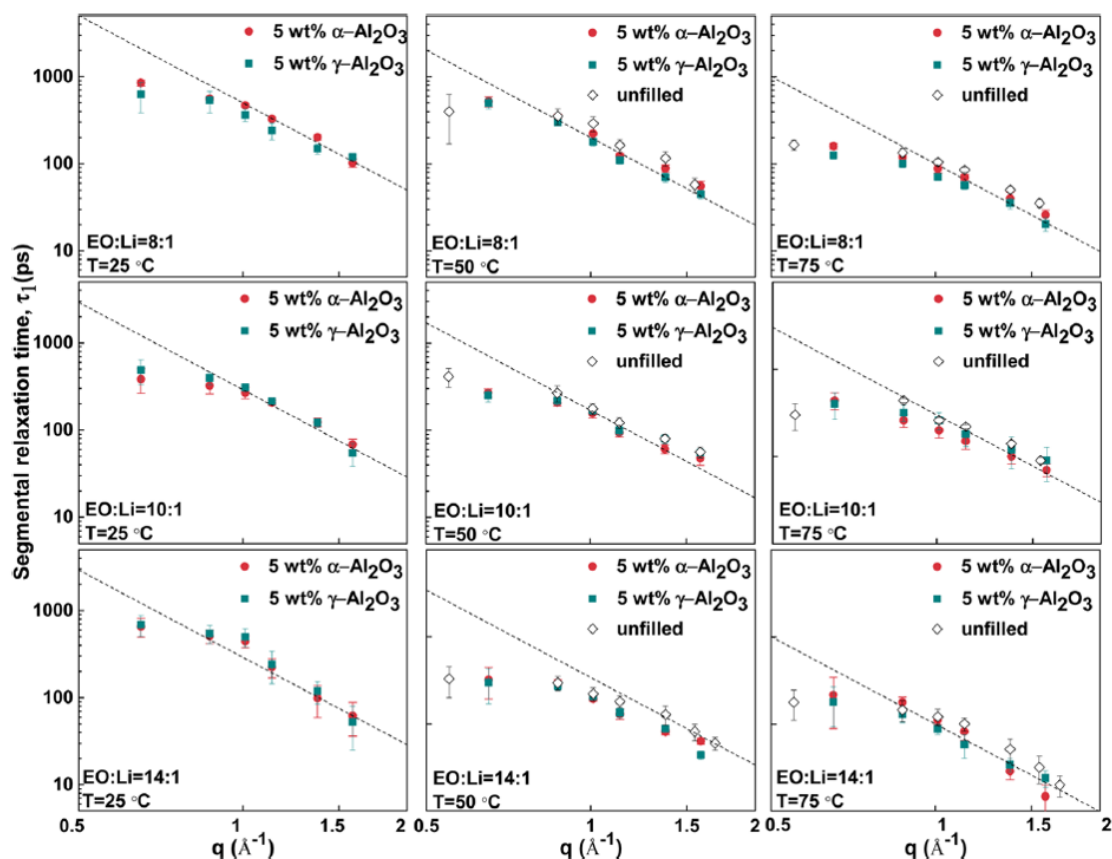


FIGURE 1.24 – Temps de relaxation de la mobilité segmentaire du PEO dans les CPE en présence de particules d'alumines acides ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) et neutres ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) à trois températures (25 °C, 50 °C et 75 °C) et trois compositions (EO/LiClO₄ 8 : 1, 10 : 1 eutectique et 14 : 1). La droite pointillée indique une pente de $-2/\beta$ [90].

Ainsi la présence d'alumine n'affecte pas la relaxation segmentaire du PEO. Pour expliquer les différences de conductivité mesurées entre les CPE et les SPE, les auteurs discutent l'effet de la chimie de surface des alumines sur une autre dynamique du polymère : la rotation de chaînes attribuées à une phase cristalline de composition PEO₆-LiTFSI. Cette phase cristalline où les chaînes PEO entourent le Li⁺ de manière hélicoïdale pourrait expliquer les meilleures conductivités puisqu'elle avait été identifiée comme plus conductrice que la phase amorphe à basse température [91-93]. GANAPATIBHOTLA et MARANAS [90] proposent que la formation de cette structure PEO₆-LiTFSI serait initiée par la présence de site -OH en surface des particules et que plusieurs couches de cette phase PEO₆-LiTFSI seraient stabilisées par les particules. Le mécanisme de conduction dans cette phase PEO₆-LiTFSI serait découplé de la mobilité segmentaire mais ces hypothèses restent encore non prouvées.

En résumé, il y a un effet direct des particules sur les propriétés de transport par interaction

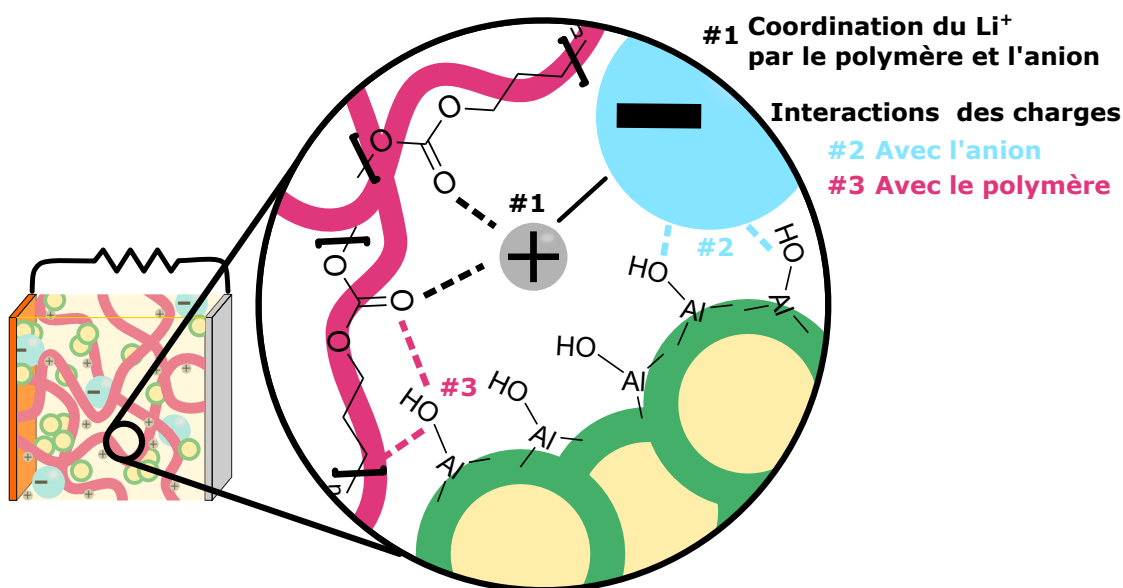


FIGURE 1.25 – Représentation synthétique des interactions possibles à la surface des charges dans un électrolyte polymère composite.

avec les espèces chargées ce qui affecte leur mobilité; et un effet indirect par modification de la dynamique du polymère.

En conclusion de cette partie, la dépendance en température de la conductivité des CPE suit toujours un comportement VTF indiquant plutôt un couplage entre la mobilité segmentaire et le transport des ions. Néanmoins, la multiplicité des interactions possibles complique la compréhension des effets des particules sur la mobilité segmentaire.

1.3.4 En résumé

L'interface entre le polymère, le sel et les particules est un élément clé pour comprendre les changements dans les propriétés de transport des ions d'un CPE. Les groupes hydroxyles plus ou moins acides en surface des particules ont des interactions de type acide-base de Lewis avec les autres espèces de l'électrolyte. Les conséquences de ces interactions sur le transport des ions diffèrent selon la matrice polymère et la concentration en sel. De plus, les effets de ces interactions se manifestent à plusieurs échelles, ce qui les rend difficiles à appréhender dans leur ensemble.

- **A l'échelle macroscopique**, où la température de transition vitreuse, la viscosité ou le degré de cristallinité de l'électrolyte peuvent être modifiés par ajout de particules. Ces changements améliorent la tenue mécanique du composite, et

modifient la structure du complexe.

- **A l'échelle locale** avec deux effets sur le transport des ions :
 - Un effet *direct* : les groupements acides en surface des particules interagissent avec les bases de LEWIS (anions et/ou fonctions complexantes du polymère) présentes dans le système, ce qui a pour conséquence de modifier localement la mobilité des ions et leur environnement de coordination. Les cations peuvent être plus faiblement liés aux chaînes polymères et les anions immobilisés par les particules.
 - Un effet *indirect* : la présence des particules peut interagir avec les fonctions complexantes du polymère et modifier localement ses modes dynamiques et les temps de relaxation associés. De plus, l'interaction avec les particules semble aussi être responsable d'une augmentation de la taille des volumes libres. Ces deux observations semblent confirmer la présence d'une région inter-phase qui par propagation s'étend sur plusieurs segments de polymères et dont les propriétés de transport sont modifiées.

1.4 Notre méthodologie

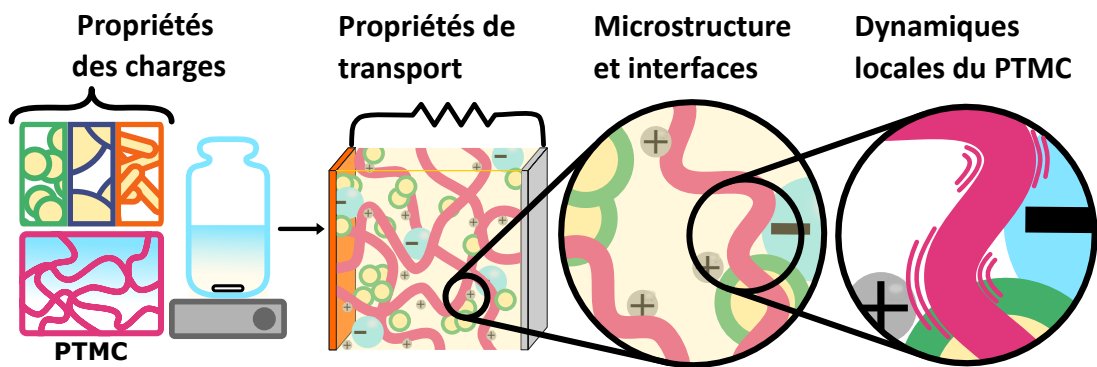
Les objectifs de cette thèse sont dans un premier temps d'étudier la possibilité d'améliorer les faibles propriétés de transport du complexe $\text{PTMC}_{14}\text{-LiTFSI}$ en y ajoutant des particules d'alumine puis de clarifier le rôle des particules sur les variations observées.

Le choix du complexe étudié s'inscrit à la suite de travaux déjà menés au laboratoire matériaux du LITEN [1]. Le sel de lithium utilisé est le LiTFSI avec un ratio molaire $\text{CO}_3:\text{Li} = 14$ car cette concentration a été identifiée comme optimale pour la conductivité. Les CPE ont été préparés en ajoutant en quantités variables trois types d'alumines, de morphologie et de cristallinité différentes. L'effet des particules et de leur dispersion ont été étudiées à plusieurs échelles, en combinant des caractérisations en laboratoire et aux grands instruments :

- **à l'échelle macroscopique** nous avons mesuré :
 - Deux propriétés de transport : la conductivité et le nombre de transport,
 - Les températures de transition vitreuse des électrolytes, pour avoir une première idée de la mobilité segmentaire du PTMC,
- **à l'échelle locale** :
 - L'interface entre les particules et le complexe $\text{PTMC}_{14}\text{-LiTFSI}$ a été observée et quantifiée par imagerie-X à contraste de phase,
 - Les effets des particules sur la mobilité segmentaire du PTMC ont été évalués par QENS.

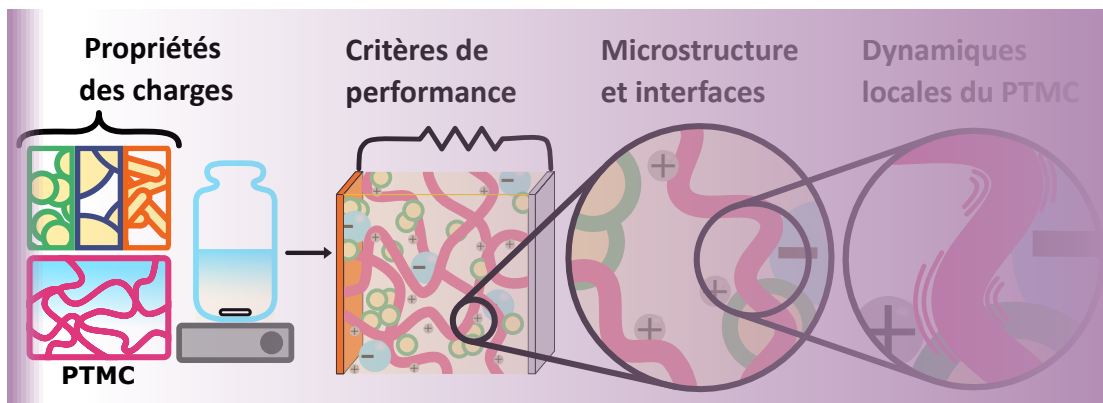
Ensemble, les résultats de ces caractérisations permettront d'établir des liens entre la composition de l'électrolyte, ses propriétés de transport, sa morphologie et la dynamique locale du

PTMC pour clarifier le rôle des particules ajoutées.



Chapitre 2

Propriétés des matériaux utilisés et formulation des électrolytes



Dans ce chapitre nous présentons les principales propriétés des matériaux utilisés pour la préparation des électrolytes, puis les protocoles utilisés pour formuler les CPE.

Au cours de ces travaux, nous avons utilisé deux lots de PTMC dont les caractéristiques sont détaillées dans la sous-section 1. Les propriétés physico-chimiques des trois types d'alumine sont ensuite exposées en sous-section 2. Notamment, nous nous intéressons aux phases cristallines déterminées par diffraction des rayons X et aux groupements hydroxyles de surface, quantifiés par deux méthodes complémentaires. Enfin, dans la sous-section 3 nous décrivons les quatre étapes suivies pour la préparation des électrolytes composites. En particulier, le protocole utilisé pour disperser les charges est décrit ainsi que son effet sur la taille moyenne des particules.

Objectifs

- Quelles sont différences entre les lots de PTMC ?
- Quelles sont les propriétés physico-chimiques des alumines utilisées dans les CPE ?
- Comment sont formulés les électrolytes ?
- Comment sont dispersées les particules ?

2.1 Différents lots de PTMC

La synthèse du PTMC se fait par polymérisation par ouverture du cycle (Ring Opening Polymerization (ROP)) du monomère carbonate de triméthylène (TMC par la suite). Selon le catalyseur utilisé, plusieurs mécanismes de polymérisation peuvent être envisagés : polymérisation anionique, cationique ou par coordination/insertion [94]. Cependant afin d'avoir le meilleur contrôle possible sur la masse molaire du produit et pour éviter l'apparition de défauts de type éthers dans le squelette carboné, la stratégie choisie par le laboratoire matériaux du LITEN est une ROP cationique. Le mécanisme cationique est possible en utilisant un acide comme catalyseur de la ROP. Les acides forts mènent généralement à une compétition de deux sous-mécanismes : l'activation du monomère ou l'activation des extrémités de chaînes. Cette compétition conduit à une distribution bi-modale de la masse molaire finale du PTMC. Plusieurs études ont rapporté l'utilisation de diphényle phosphate (DPP), un acide faible, pour catalyser la ROP [94-97]. En utilisant le DPP comme catalyseur, seul le sous-mécanisme d'activation du monomère a lieu, ce qui permet une faible dispersité des masses molaires.

Les deux lots de PTMC utilisés au cours de nos travaux ont été synthétisés dans le laboratoire matériaux du LITEN par deux opérateurs qui ont suivi deux protocoles différents. Ces deux protocoles de synthèse utilisent comme catalyseur un acide fort dans le premier cas, et un acide faible dans le deuxième cas, ce qui induit des propriétés physico-chimiques différentes, comme nous allons le détailler dans les sections suivantes.

2.1.1 Différences entre les deux protocoles de synthèses

Synthèse du lot 1. La première synthèse de PTMC, illustré sur la figure 2.1, utilise du 3-phenylpropan-1-ol comme amorceur et de l'acide méthylsulfonique comme catalyseur de la polymérisation. Ces deux composés sont utilisés dans un rapport molaire 1 : 1 et la polymérisation a lieu à reflux de dichlorométhane dans un montage inerté à l'argon. Après 24h, la réaction est stoppée en ajoutant de la triéthylamine puis une partie du solvant est évaporé. Le polymère est obtenu par précipitation et lavages successifs au méthanol.

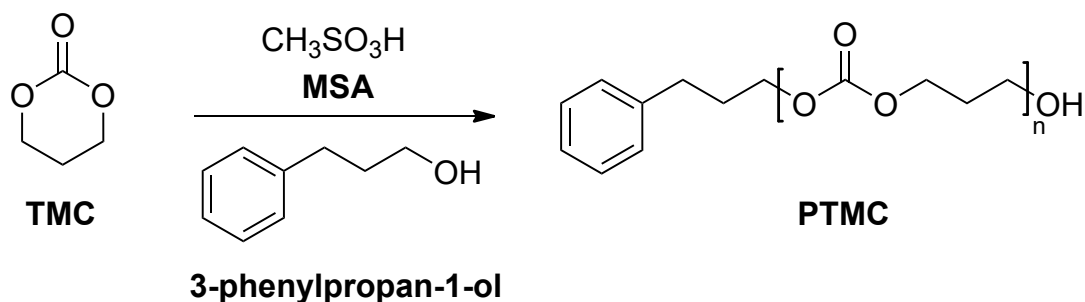


FIGURE 2.1 – Schéma de la polymérisation pour le premier lot de PTMC.

Synthèse du lot 2. Le montage et le solvant utilisés sont identiques au protocole précédent. Dans ce protocole, illustré sur la figure 2.2, du diphénylphosphate sert de catalyseur, toujours dans un ratio molaire 1 : 1 avec le 3-phenylpropan-1-ol pour amorcer la polymérisation. La réaction est stoppée par ajout de résine échangeuse d'ion (Amberlyst A21) dans le mélange réactionnel. Le produit final est obtenu par précipitation puis filtration dans du méthanol.

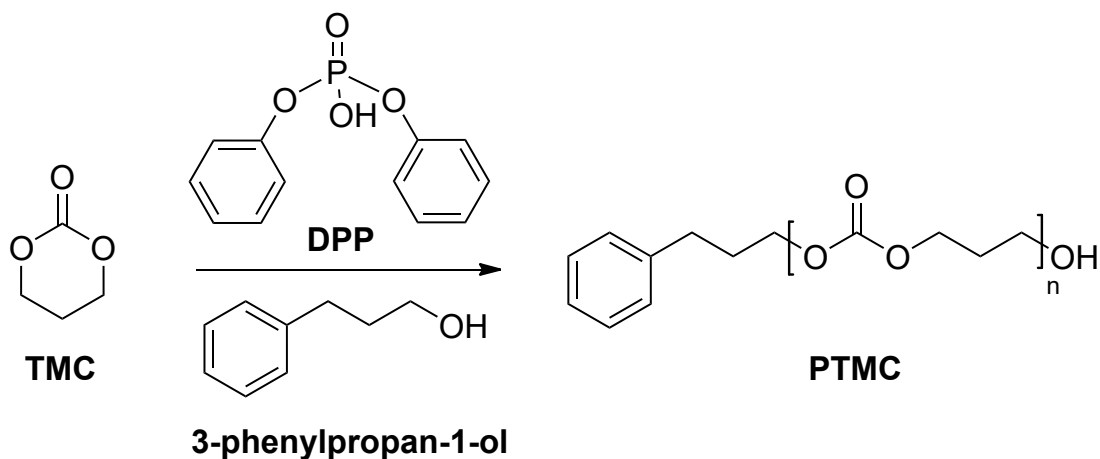


FIGURE 2.2 – Schéma de la polymérisation pour le deuxième lot de PTMC.

Ces deux protocoles conduisent à une chaîne polymère avec le groupe – OH à l'une de ses

extrémités. Ces extrémités de chaîne sont protégées dans un second temps par réaction avec du chlorure de benzoyle (Figure 2.3).

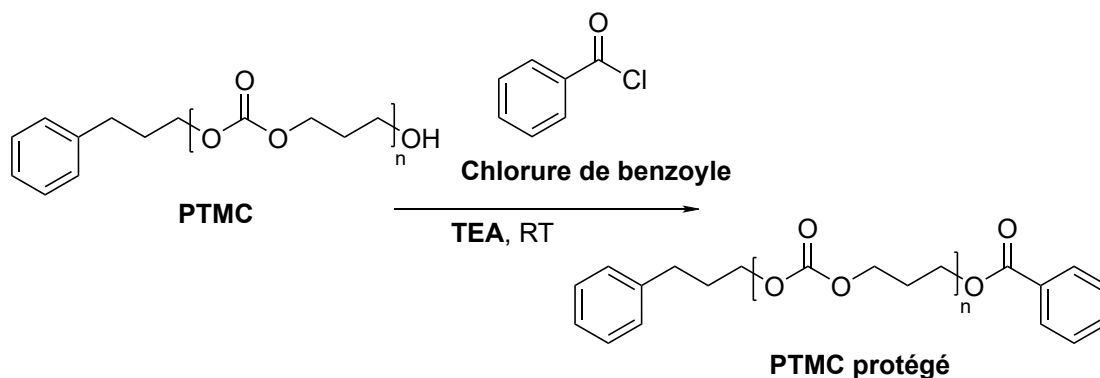


FIGURE 2.3 – Schéma de la réaction de protection des extrémités de chaînes par réaction avec le chlorure de benzoyle.

2.1.2 Tailles des chaînes de la matrice PTMC

La figure 2.4 montre les mesures de chromatographie par exclusion stérique réalisées sur les deux lots de PTMC. Avec cette technique le volume de rétention est lié à la masse molaire du polymère. Les chaînes de plus petites tailles sont retenues par la colonne d'élution et correspondent donc aux volumes de rétentions les plus importants.

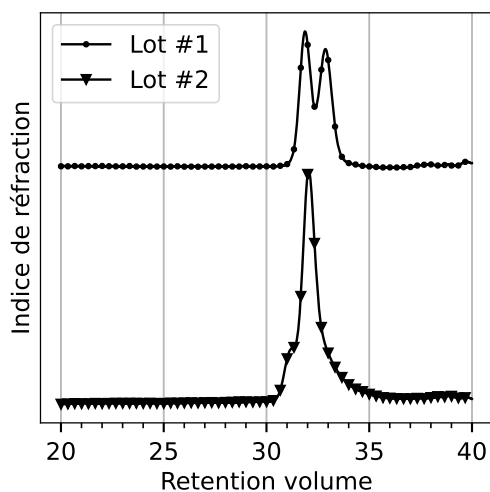


FIGURE 2.4 – Comparaison des mesures de SEC pour les deux lots de PTMC. Le premier lot à une masse molaire moyenne de 7,8 kg/mol (le premier pic est à 12,1 kg/mol et le second à 5,7 kg/mol). La masse molaire du PTMC du deuxième lot est de 11,6 kg/mol.

On observe que ces deux lots ne présentent pas la même distribution de masses molaires. Le premier lot a une masse molaire moyenne de 7,8 kg/mol (le premier pic est à 12,1 kg/mol et le second à 5,7 kg/mol). La masse molaire du PTMC du deuxième lot est de 11,6 kg/mol. Le PTMC du premier lot a une distribution bi-modale. Ceci est dû au fait que l'acide méthylsulfonique utilisé comme catalyseur est un acide fort qui conduit à la compétition des deux mécanismes d'activation décrits plus tôt.

La différence de masse molaire entre les deux lots de PTMC pourrait avoir une influence sur la conductivité des électrolytes préparés à partir de ceux-ci. Par la suite nous devons donc prendre en compte le lot d'origine pour comparer les propriétés des différents CPE préparés et évaluer l'impact du lot utilisé.

2.1.3 Calorimétrie différentielle à balayage

La température de transition vitreuse des deux lots de PTMC a été mesurée par DSC. Les résultats de ces mesures sont donnés sur la figure 2.5. Nous avons choisi de définir la température de transition vitreuse comme la température au point d'inflexion de la courbe DSC, soit le minimum de sa dérivée. Les températures obtenues pour les deux lots de PTMC ne sont pas significativement différentes et toutes les deux proches de -19°C . Cette valeur est en accord avec celles trouvées dans la littérature de l'ordre de -20°C [55-59].

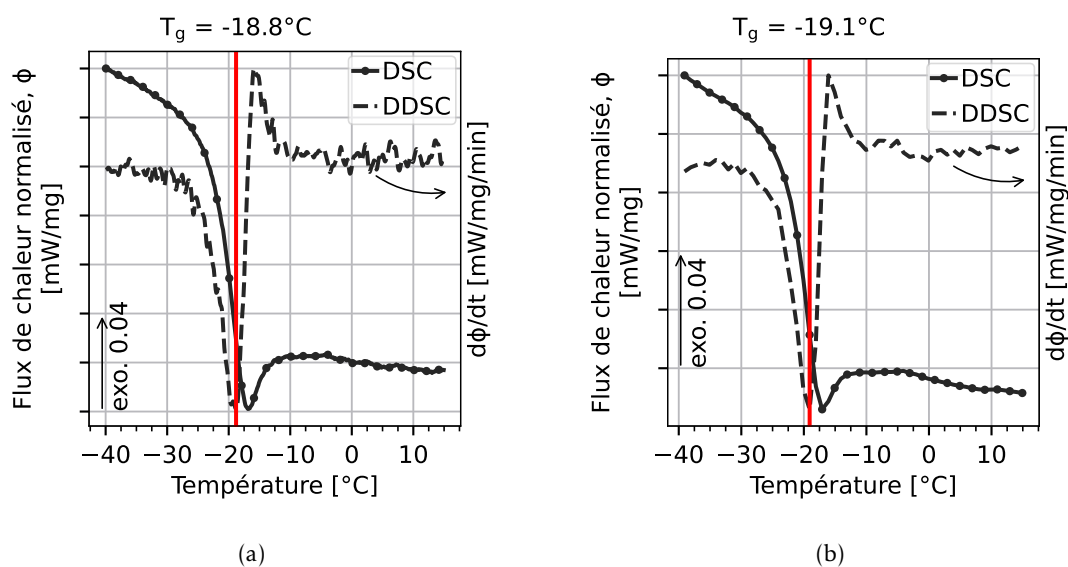


FIGURE 2.5 – Analyse calorimétrique différentielle à balayage autour de la température de transition vitreuse (typiquement entre -40 et 15°C) pour le PTMC du lot 1 (a), et du lot 2 (b). La ligne rouge indique une T_g de -19°C .

Conclusions

- Deux protocoles de synthèses du PTMC :
 - deux catalyseurs différents,
 - deux méthodes d'arrêt de la polymérisation différentes,
- Une masse molaire moyenne comparable mais une distribution de taille différente,
- Une T_g proche de $-19\text{ }^\circ\text{C}$, comparable à la littérature

2.2 Propriétés des particules utilisées

Les principales propriétés que nous souhaitons étudier pour l'effet des particules étaient leur taille et leur facteur de forme. Trois types de particules ont donc été sélectionnés chez un même fournisseur (AMERICAN ELEMENT) :

- deux lots de particules sphériques :
 - Diamètre moyen : 50 nm,
 - Diamètre moyen : 1 μm à 2 μm ,
- des nano-bâtonnets de taille moyenne 4 nm à 6 nm \times 200 nm à 400 nm.

Cependant, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la taille et le type de particules sont deux paramètres qui ne suffisent pas à qualifier les charges incorporées dans un CPE. D'autres propriétés peuvent certainement jouer un rôle clé dans la régulation des interactions matrice-particule :

- la nature de la phase cristalline de l'alumine, qui peut être déterminée par diffraction de rayons-X (DRX),
- la densité des particules, accessible par pycnométrie hélium,
- la surface spécifique des particules, qui peut être mesurée par adsorption isotherme d'azote et la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET),
- la porosité des particules, qui peut elle aussi être mesurée par adsorption isotherme d'azote et la méthode Barrett, Joyner et Halenda (BJH).

Dans les sections suivantes nous présentons les résultats de toutes ces caractérisations menées pour compléter notre connaissance des particules utilisées et pouvoir comparer leurs effets plus finement entre eux.

2.2.1 Diffraction des rayons-X

Les diffractogrammes obtenus pour les trois types de poudre sont présentés sur les figures 2.6. On observe que les trois lots ne présentent pas les mêmes diffractogrammes, et n'ont donc pas la même phase cristalline. Les particules sphériques de taille nominale 50 nm ont une structure proche de l'alumine de phase α -, appelé corindon. Celles de taille nominale 1 μm à 2 μm ont un diffractogramme qui correspond à celui d'oxyhydroxide d'aluminium de phase γ -, aussi appelé

boehmite. Enfin, les nano-bâtonnets présentent une figure de diffraction proche de l'alumine de transition de phase γ .

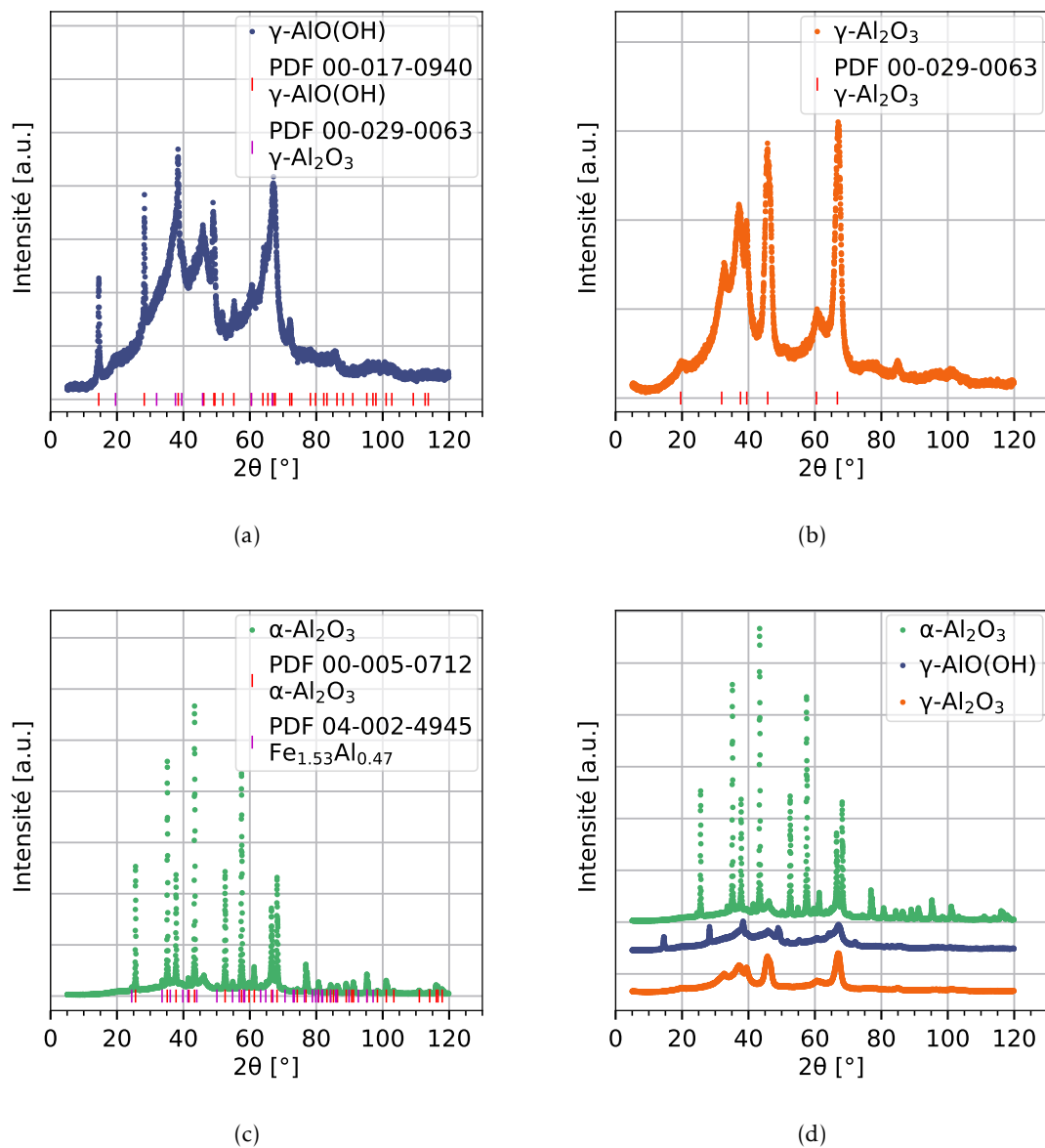


FIGURE 2.6 – Diffractogrammes des poudres de taille nominale 1 μm à 2 μm ($\gamma\text{-AlO(OH)}$) (a), des nano-bâtonnets ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) (b) et des poudres de taille nominale 50 nm ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Comparaison des trois diffractogrammes (d.) (c)

La phase γ - AlOOH a une structure en feuillets avec deux couches de cations Al^{3+} et anions O^{2-} insérées entre deux couches d'anion OH^- . Le sous-réseau des atomes d'oxygène est organisé selon un empilement compact cubique centré, tandis que Al^{3+} occupent uniquement les sites octaédriques.

La phase γ - Al_2O_3 peut être obtenue par déshydratation en chauffant la boehmite à 430 °C, elle fait partie des alumines de transition thermodynamiquement métastables. La structure exacte de γ - Al_2O_3 n'est pas encore résolue et plusieurs modèles co-existent [98]. Cette phase cristalline correspond à une spinelle AB_2O_4 désordonnée. Le sous-réseau d'oxygène est réparti selon un empilement compact cubique à face centrée (comme pour γ - AlOOH) tandis que les atomes d'aluminium sont répartis entre les sites tétraédriques et octaédriques. Une petite fraction d' Al^{3+} est aussi présente hors des positions de la structure spinelle.

La phase α - Al_2O_3 est la phase la plus stable thermodynamiquement, elle est obtenue à partir des alumines de transition par traitement thermique à haute température (>1100 °C). Dans cette phase les atomes d'oxygène sont réorganisés en empilement compact hexagonal centré et ceux d'aluminium uniquement présents dans les sites octaédriques.

Pour notre étude, la phase cristalline des particules a une influence sur la chimie de surface de celles-ci, et donc par extension sur les interactions avec le système PTMC/sel. En effet, le nombre de cations Al^{3+} liés aux groupements hydroxyles en surface dépend des plans cristallins et détermine l'acidité de ces groupes $-\text{OH}$. L'étude des groupements hydroxyles est un sujet de recherche à part entière, notamment pour la phase γ - de l'alumine. Cette dernière est souvent utilisée comme support de catalyse et le contrôle de sa chimie de surface est déterminant pour maîtriser l'activité du catalyseur. La littérature sur ce sujet est très fournie et met en avant plusieurs plans cristallographiques préférentiels en surface pour chaque phase d'alumine ayant chacun plusieurs sites acides possibles [99-102]. Une compréhension détaillée de l'acidité de surface de nos particules demande donc d'autres caractérisations complémentaires, ce qui est pour l'instant hors du cadre de notre étude. Néanmoins, nous pouvons noter que le niveau d'acidité des groupements hydroxyles est inversement proportionnel à l'état d'hydratation de la surface des alumines, qui dans notre cas est probablement important. En effet, avant leur utilisation les particules ont été séchées sous vide à 120 °C, un traitement thermique qui ne permet d'éliminer que les molécules d'eau physisorbées. Plus de détails sur cet état d'hydratation seront donnés dans la sous-section 2.2.4

Dans toute la suite de l'étude et du manuscrit, nous choisirons de désigner les trois types de particules par la nature de leur phase cristalline, plutôt que d'utiliser la taille nominale des particules comme signe distinctif. On adoptera aussi un code couleur comme repère pour présenter les données des trois systèmes : la phase γ - AlOOH est bleue, la phase γ - Al_2O_3 est orange, et la phase α - Al_2O_3 est verte. Cette méthodologie nous permettra de classer et comparer visuellement les matériaux préparés avec ces différentes particules.

2.2.2 Pycnométrie à hélium

La densité des particules a été mesurée par pycnométrie à hélium, une technique qui utilise un récipient calibré pour connaître précisément le volume de poudre. Les détails expérimentaux sont donnés en annexe A.1. Les densités obtenues pour chacune des trois poudres sont données sur la figure 2.7, leur valeurs correspondent aux données du fournisseurs.

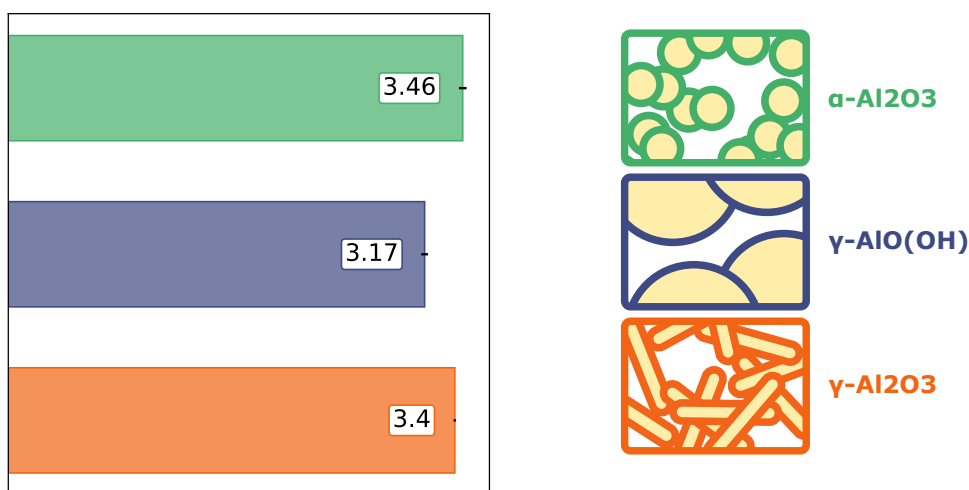


FIGURE 2.7 – Comparaison des densités moyennes mesurées par pycnométrie à hélium pour les trois types de particules étudiées. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en haut, $\gamma\text{-AlO(OH)}$ au milieu, et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en bas.

On remarque que la densité de $\gamma\text{-AlO(OH)}$ est légèrement inférieure à celle des deux autres types de particules, ce qui s'explique par sa structure cristalline en feuillets, comme discuté dans la partie précédente. Ces densités ont été utilisées pour la formulation des composites dont la concentration en charges sera donnée en pourcentage volumique vol%.

2.2.3 Adsorption isotherme d'azote

L'adsorption isotherme de gaz permet de calculer la surface spécifique de poudres et d'accéder à des informations sur les pores des particules en utilisant respectivement les méthodes de Brunauer, Emmett et Teller (BET) [103] et de Barrett, Joyner et Halenda (BJH) [104]. Nous avons utilisé cette technique pour avoir une première idée de la géométrie de surface de nos particules et donc de leur interface théorique maximale avec la matrice polymère. Les surfaces spécifiques de chaque type de poudre et la taille moyenne des pores sont rapportées sur la figure 2.8. On obtient des valeurs comprises entre 80 et $173\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ et des nanopores dans une gamme 5 à 15 nm . Ces valeurs sont typiquement mesurées pour d'autres alumines [105].

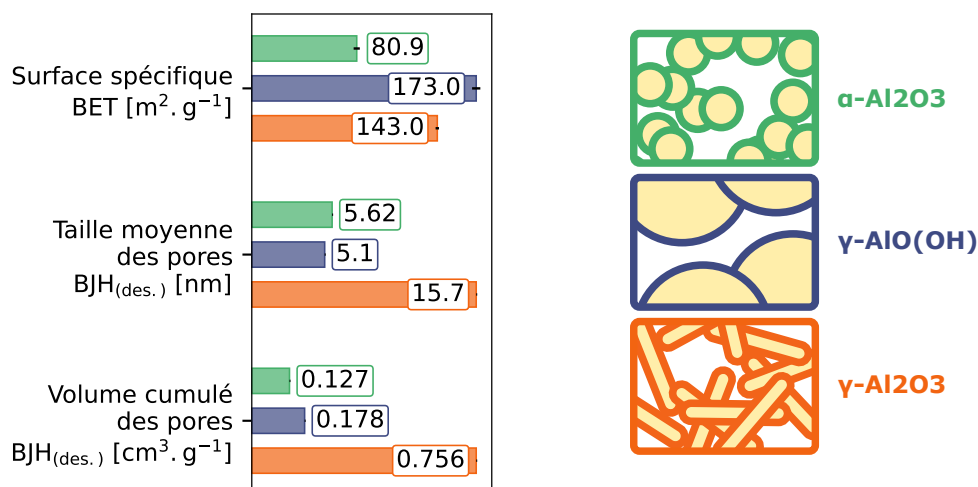


FIGURE 2.8 – Comparaison des surfaces spécifiques, taille moyenne et volume cumulé des pores mesurés par adsorption isotherme d’azote pour les trois types de particules étudiées. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en vert, $\gamma\text{-AlO(OH)}$ en bleu, et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en orange.

Les particules de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont une surface spécifique quasiment deux fois plus petite que les deux autres types de particules. Il faut noter à ce stade que la surface spécifique n’est pas nécessairement un paramètre utile pour qualifier les alumines les unes par rapport aux autres. En effet, au cours de la préparation d’un électrolyte composite les particules peuvent s’agglomérer, ce qui aura pour effet de réduire la surface totale développée par les particules. Par conséquent, quand il s’agira de comparer les performances des électrolytes composites, l’aire effective d’interaction entre alumine et matrice polymère sera inférieure à ces mesures de surfaces spécifiques. Ainsi, ces mesures nous donnent une limite maximale de l’aire disponible pour les interactions entre les alumines et la matrice PTMC/LiTFSI.

On remarque aussi que les pores de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sont trois fois plus grands et leur volume au moins quatre fois supérieur aux valeurs obtenues pour les deux autres alumines. Nous n’expliquons pas cette grande différence qui pourrait venir de la forme des particules, néanmoins il faudra tenir compte de cette caractéristique pour les observations au sein des composites.

2.2.4 Quantification des groupements surfaciques

Comme décrit dans la partie bibliographique, les groupements en surface des particules interagissent avec les autres espèces présentes dans l’électrolyte. Ces groupements surfaciques sont principalement des hydroxyles – OH. Il a été montré que leur acidité de Lewis influence les interactions que peuvent avoir les particules avec la matrice SPE [84]. La phase cristalline et le niveau d’hydratation des particules d’alumine déterminent la force de cette acidité de surface.

Pour mieux comprendre ces interactions à l'interface particules-SPE, il nous faut préciser la quantité de groupements hydroxyles (–OH) en fonction du type de particule. Nous avons utilisé deux techniques de caractérisations complémentaires pour quantifier les –OH : une analyse thermo-gravimétrique (ATG) et une étude par RMN du proton en phase solide.

Par analyse thermo-gravimétrique. Pour quantifier les groupements hydroxyles par ATG, on suppose que la perte en masse, au cours d'une rampe en température de T_{amb} à 1400 °C, est uniquement due à des réactions de déhydroxylations. Deux groupes hydroxyles adjacents se condensent pour former une molécule d'eau et un « pont » Al – O – Al. Les thermogrammes obtenus sont présentés sur la figure 2.9.

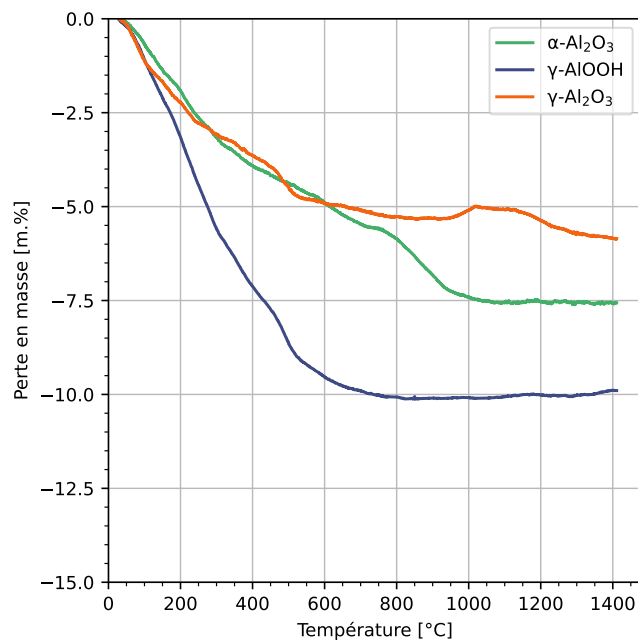


FIGURE 2.9 – Perte en masse des alumines.

Cette méthode a déjà été utilisée sur des particules de silice pour la quantification des groupements hydroxyles présents à leur surface [106]. En supposant que la masse perdue par les particules correspond à la masse d'eau libérée, on calcule la quantité de groupes –OH avec l'équation (2.1).

$$n_{OH} = 2n_{H_2O} = \frac{2WL_{plateau}}{100M_{H_2O}} \quad (2.1)$$

Avec $WL_{plateau} = 100 \frac{m_{pertes}}{m_{ini}}$ qui représente le pourcentage de masse perdue sur le plateau présent à haute température, et M_{H_2O} la masse molaire de l'eau. Pour être certain qu'il n'y ait pas d'étape de déshydratation à basse température (<200 °C) pendant laquelle la perte de masse mesurée serait due à l'évaporation de molécule d'eau physisorbée, les particules ont d'abord été séchées

sous-vide à 120 °C pendant plus de 72 h.

Les quantités de groupes hydroxyles ainsi calculées sont détaillées dans le tableau 2.1. On obtient des densités comprises entre 25 OH/nm⁻² et 62 OH/nm⁻².

Particule	$WL_{plateau}$ [%]	n_{OH} [mmol/g de poudre]	Densité de OH/nm ⁻²
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	7,5	8,33	62,0
$\gamma\text{-AlOOH}$	10	11,1	38,6
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	5,5	6,11	25,7

TABLEAU 2.1 – Quantités de groupes hydroxyles obtenues par ATG.

Les particules de $\gamma\text{-AlOOH}$ semblent avoir la plus grande quantité d'hydroxyles en surface (11,1 mmol/g de poudre). Cependant, une fois rapportée à la surface des particules, c'est $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ qui possède la plus grande densité avec 62,0 OH par nm⁻² de poudre, soit presque deux fois plus que les autres particules. Il est important de noter que la valeur obtenue pour $\gamma\text{-AlOOH}$ est une limite haute. En effet, vers 430 °C cette phase cristalline évolue avec la température pour devenir $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, un procédé qui libère les hydrogènes présents entre les feuillets de la structure cristalline et donc non en surface, la quantité de -OH mesurée par ATG est dans ce cas surestimée.

En comparaison avec des mesures réalisées sur de la silice par la même technique [106] ou par simulation DFT sur de l'alumine [99], nos valeurs sont jusqu'à un ordre de grandeur supérieures. Nous avons donc procédé à une deuxième quantification des groupements surfaciques avec une technique complémentaire pour compléter ces mesures.

Par MAS-RMN. L'autre technique que nous avons utilisée pour quantifier les groupements hydroxyles est la RMN du proton en phase solide (¹H-RMN). Le signal ¹H-RMN en phase solide est directement proportionnel au nombre de spins dans l'échantillon, cela nous permet de connaître la quantité de protons présents dans nos particules. De plus, ce signal RMN peut être associé à un environnement chimique précis comme montré dans [107] et [105].

Pour obtenir une relation empirique entre la concentration en mole de proton dans un échantillon et l'aire de résonance obtenue sur le spectrogramme, une calibration a été réalisée à l'aide d'Adamantane (C₁₀H₁₆). Les détails de cette calibration, la relation empirique obtenue et les spectres expérimentaux sont donnés en annexe A.2.

La figure 2.10 montre les quantités d' - OH comparées à celles des mesures d'ATG.

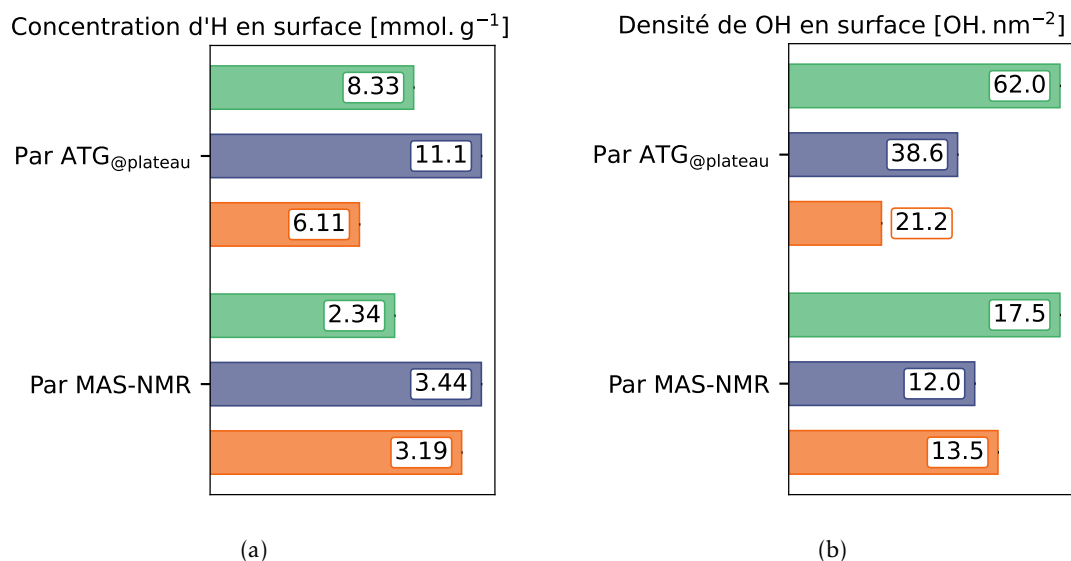


FIGURE 2.10 – Quantification de la concentration en H (a) et des hydroxyles surfaciques (b) par ATG et MAS-RMN.

Les valeurs mesurées par résonance magnétique nucléaire par rotation à l'angle magique (Magic Angle Spinning - NMR (MAS-RMN)) sont plus faibles que celles obtenues par ATG, mais toujours supérieures aux valeurs obtenues dans la littérature, qui vont de 1,1 à 3,2 OH nm⁻² [105] [107]. Cependant dans ces publications, les poudres d'alumine sont dans un premier temps calcinées à 500 °C, réhydratées en étant exposées à une tension de vapeur d'eau connue, puis à nouveau déhydroxylés sous-vide, à une température fixe. Ce protocole permet un contrôle précis de la chimie de surface de l'alumine, ce qui explique les différences avec nos mesures. Dans notre cas les particules utilisées dans les électrolytes et pour ces mesures ont seulement été séchées sous-vide à 120 °C pendant plus de 72 h, puis stockées sous Ar en boîte à gants (BAG).

L'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ est celle qui présente la plus grande densité de groupes – OH en surface suivie par $\gamma\text{-AlOOH}$ et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Il faut noter cependant que la valeur de concentration en hydrogène pour $\gamma\text{-AlOOH}$ ne permet que de sur-évaluer la densité réelle d'hydroxyles en surface. En effet, les protons contenus dans la structure de cette phase cristalline participent au signal RMN comme pour les mesures ATG, mais ne sont pas en surface, et donc a priori, ne participent pas aux interactions avec la matrice SPE.

Conclusions

- Trois types d'alumines avec trois phases cristallines :
 - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
 - $\gamma\text{-AlOOH}$

- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ avec une surface spécifique deux fois plus petite que les autres particules,
- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ avec des pores trois fois plus grands et quatre fois plus volumineux que les autres alumines,
- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ avec la surface la plus riche en $-\text{OH}$, mais pas forcément la plus acide.

Les trois types de particule choisies sont des matériaux d'une grande diversité structurale et chimique, présentant des caractéristiques singulières. Idéalement, pour une étude systématique de leur impact sur un matériau polymère composite, la variation contrôlée d'un paramètre (par exemple, la structure cristalline), toutes choses étant égales par ailleurs (par exemple, la surface spécifique ou la quantité de groupements de surface), devrait être privilégiée. Toutefois, il n'est pas évident de disposer de systèmes modèles à façon permettant un tel contrôle. Avec les poudres commerciales que nous avons employées, nous avons à tenir compte de l'inter-dépendance des effets de taille, de morphologie poreuse et de chimie de surface.

2.3 Formulation des électrolytes

Tous les électrolytes sont préparés par voie liquide en BAG sous argon selon un protocole en quatre étapes schématisé dans la figure 2.11. Les particules et le sel de lithium utilisés sont préalablement séchés dans un four sous vide à 120 °C et stockés en BAG. Une fois synthétisé, le PTMC est séché à 80 °C pendant au moins 48 h dans une cloche à vide puis lui aussi conservé en BAG. Les sabots de pesée et les flacons utilisés pour la préparation sont stockés dans une étuve à 50 °C pour éliminer toute trace d'eau.

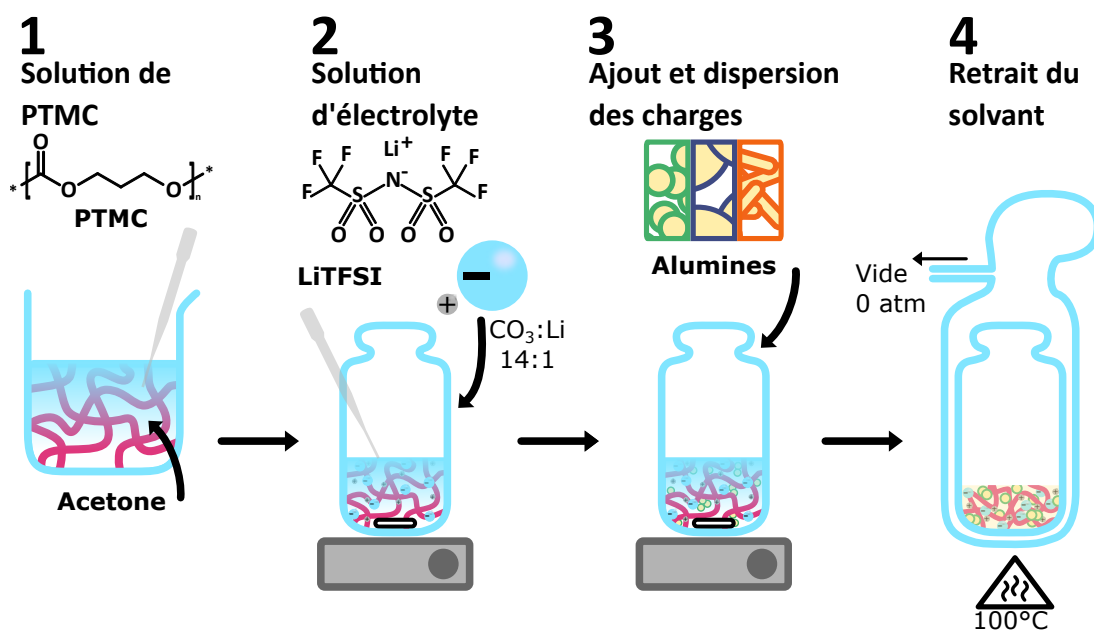


FIGURE 2.11 – Schéma de la préparation des électrolytes composites en quatre étapes : 1. dissolution du polymère, 2. Préparation de la solution d'électrolyte par ajout de sel. 3. Préparation de la solution composite par ajout de charges. 4. Obtention de l'électrolyte composite par séchage.

Étape 1 : Solution de PTMC. Une solution mère de PTMC dans l'acétone anhydre est préparée puis conservée en BAG. Elle permet d'avoir suffisamment de polymère disponible pour préparer rapidement plusieurs électrolytes par la suite. Elle atténue aussi les erreurs successives de pesées.

Pour préparer cette solution, dans un flacon de 50 mL, à peu près ~10 g de PTMC sont dissous dans de l'acétone anhydre pour un ratio massique PTMC : acétone proche de 0,4. Les masses de polymère et d'acétone sont relevées pour connaître précisément la concentration de la solution, paramètre indispensable pour la suite du protocole. Le flacon est placé sous agitation magnétique le temps de la dissolution complète du polymère.

Étape 2 : Solution d'électrolyte. Une quantité de cette solution de PTMC correspondant à 1 g de polymère est prélevée à la pipette et pesée dans un flacon de 10 mL contenant un agitateur magnétique. Du sel de lithium bis(trifluorométhane sulfonyle) imide (LiTFSI) est pesé dans un sabot en verre puis ajouté dans ce flacon. La quantité de sel ajouté a été optimisée dans une thèse précédente [1], elle correspond à un ratio molaire de groupement carbonate (CO₃) par Li⁺ de 14 :1. Cette solution d'acétone contenant du PTMC et du LiTFSI solubilisé sera aussi appelé par la suite solution de SPE.

Pour préparer un SPE, cette solution est homogénéisée par agitation magnétique le temps d'une nuit puis le solvant est retiré lors de la dernière étape (Étape 4).

Étape 3 : Ajout et dispersion des charges. Dans les flacons contenant le PTMC solubilisé et le LiTFSI, différentes quantités de particules sont ajoutées. Par la suite, ces quantités sont exprimées en fraction volumique (ϕ_{charge}) du CPE calculée à partir de l'équation (2.2).

$$\phi_{charge} [vol.\%] = \frac{\frac{m_{charge}}{\rho_{charge}}}{\frac{m_{charge}}{\rho_{charge}} + \frac{m_{PTMC}}{\rho_{PTMC}} + \frac{m_{LiTFSI}}{\rho_{LiTFSI}}} \quad (2.2)$$

Avec m la masse de chaque constituant et ρ sa densité.

Pour l'ajout et le mélange à la solution de SPE, deux procédés ont été utilisés :

- Soit les particules sont pesées dans un sabot en verre, ajoutées dans le flacon et directement mélangées par agitation magnétique pendant une nuit (~8 h). Avec cette méthode on considère que les particules ne sont pas dispersées ;
- Soit les particules sont prélevées à la pipette depuis une suspension dans l'acétone. Cette suspension est préparée au préalable à l'aide d'un mélangeur à billes qui permet de désagglomérer et disperser les particules. Plus d'éléments sur ce protocole sont donnés dans la sous-section suivante 2.3.1 et en annexe A.3.

Ces deux procédés permettront d'évaluer l'impact de la dispersion préalable des particules sur les propriétés fonctionnelles d'un électrolyte composite, comme nous le verrons par la suite.

Étape 4 : Retrait du solvant. L'excès d'acétone est retiré dans un premier temps par évaporation sur une plaque chauffante et sous agitation magnétique. Lorsqu'une agitation convenable n'est plus possible et que la solution devient trop visqueuse, généralement après 20 à 60 min, l'agitateur est retiré du flacon qui est placé en-dehors des plaques chauffantes. Les flacons sont ensuite introduits dans un four BÜCHI pour une étape de séchage sous vide à 100 °C pendant au moins 5 jours (>120 h). Une fois séchés, les flacons sont refermés par leur bouchon avec une membrane TEFLON et conservés en BAG ou sous vide.

2.3.1 Préparation par dispersion préalable des particules

Dans la littérature sur les CPE, les procédés utilisés pour la dispersion des particules sont rarement détaillés. La préparation des composites se fait le plus souvent en voie liquide par dissolution du polymère dans un solvant. La dispersion des particules est alors réalisée lors du mélange de celles-ci, en suspension ou non, avec les autres constituants. L'appareil utilisé pour faire ce mélange n'étant généralement pas précisé par les auteurs, on peut supposer qu'il s'agit d'un agitateur magnétique ou d'un mélangeur à pâles.

Additionnellement à la méthode de préparation présentée dans la partie précédente, nous avons mis en place un second protocole de dispersion des particules dans le but de réduire la taille des agglomérats pour augmenter la surface d'interaction avec la phase polymère. Ce second procédé consiste en une dispersion des particules en phase liquide pour ensuite les ajouter à la solution de PTMC et LiTFSI. Le schéma sur la figure 2.12 illustre ce procédé. La dispersion

est réalisée à l'aide d'un broyeur à bille avec une vitesse de rotation de 300 rpm pendant 15 min. La poudre d'alumine est prélevée dans un bol de broyage en agate dans lequel 100 billes du même matériau sont ajoutées. Le tout est ensuite recouvert avec de l'acétone anhydre pour une concentration finale en particule proche de 2 % en masse. Plus de détails sur la préparation du bol de broyage et le broyeur utilisé sont présentés dans l'annexe A.3. Après cette étape de dispersion, la masse correspondante de particules souhaitée pour la formulation du CPE est pipetée et ajoutée dans la solution de LiTFSI et PTMC. La suite du procédé de préparation de l'électrolyte est identique au protocole présenté en sous-section 2.3.

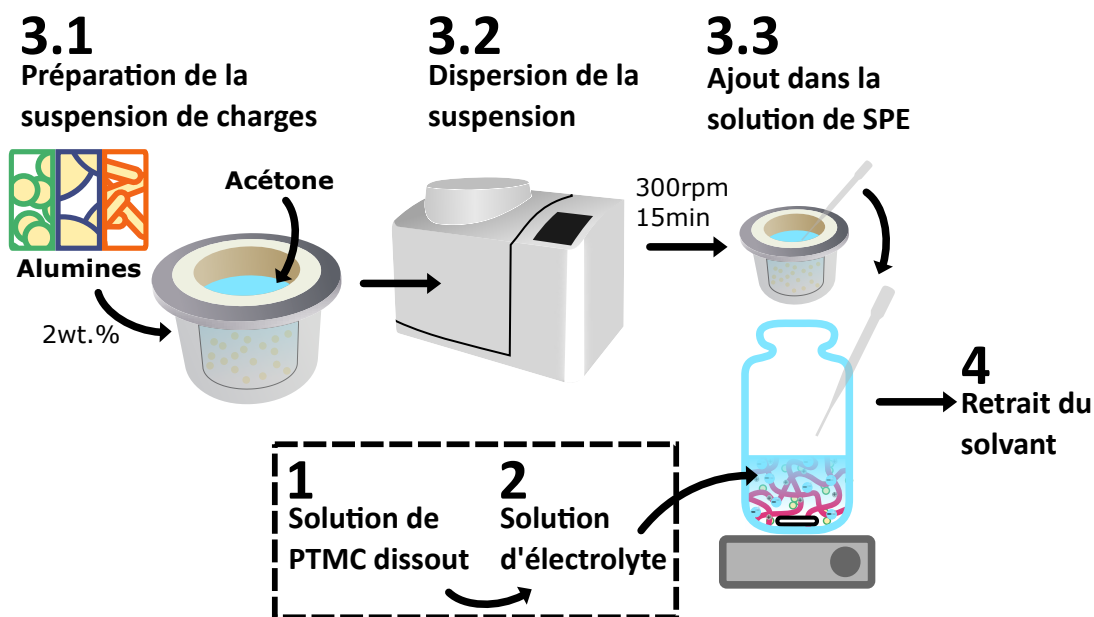


FIGURE 2.12 – Schémas en trois étapes du protocole de dispersion des particules en suspension à l'aide d'un broyeur à bille. Cette méthode est employée pour réduire l'agglomération initiale des particules et contrôler une meilleure dispersion lorsqu'elles sont ajoutées dans la matrice polymère.

2.3.1.1 Diminution de la taille des agglomérats

Pour valider ce protocole de dispersion, nous avons mesuré la taille des particules et leur dispersion dans la solution par la technique de diffusion dynamique de la lumière (DLS).

La figure 2.13a montre la distribution du diamètre équivalent des particules de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou agglomérats détectés par l'appareil. La figure 2.13b représente les mêmes données sous forme de moyenne cumulée. On peut voir qu'après dispersion (marques triangulaires) le maximum de la distribution en taille des diamètres de l'alumine- γ (ou le diamètre médian sur la figure 2.13b) a diminué, mais aussi que de cette distribution est plus étroite (pente de la courbe cumulée plus abrupte). En effet, après dispersion, les agglomérats ou particules de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont un diamètre médian de ≈ 30 nm contre ≈ 500 nm sans dispersion.

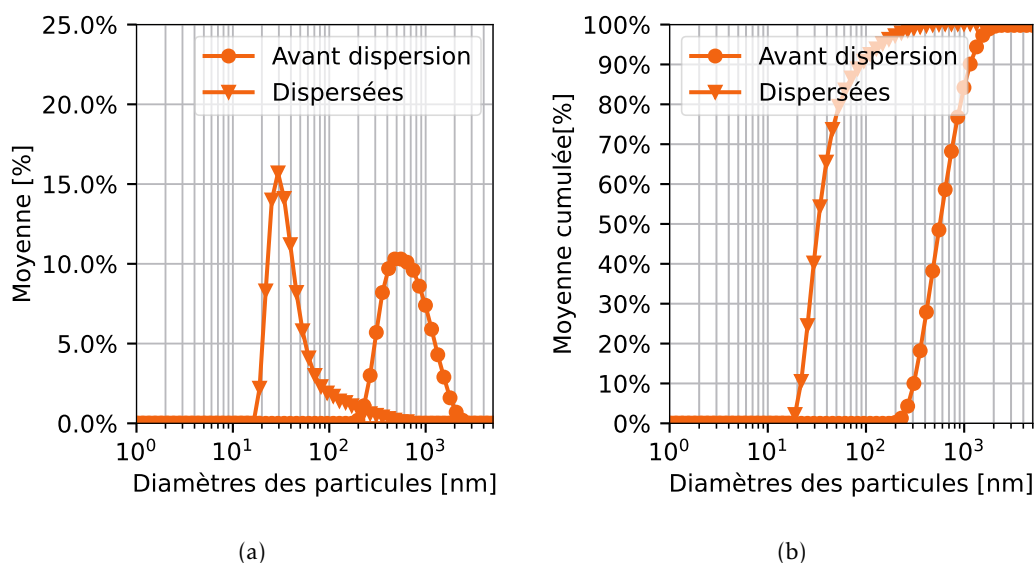


FIGURE 2.13 – Comparaison de la distribution en taille des particules de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ avant et après dispersion. (a) distribution du diamètre moyen des particules, et (b) cumul du diamètre moyen des particules

Ce résultat confirme que le protocole utilisé pour disperser les particules permet de réduire la taille des agglomérats. Ainsi, par cette méthode nous pouvons augmenter la surface en contact avec la phase polymère pour une même concentration en particule dans le CPE. Des mesures identiques n'ont pas pu être effectuées sur les deux autres type d'alumines, nous supposons que les effets de la dispersion sont aussi présent.

2.3.1.2 Détermination de la composition réelle des CPE

La concentration en particules inorganiques dans un électrolyte composite est une donnée clé pour mieux comprendre ses performances car elle est liée à la quantité d'interactions avec la matrice polymère. Il est donc particulièrement important de connaître ce paramètre et pouvoir évaluer le degré de précision avec lequel il est expérimentalement déterminé. Nous avons donc étudié la précision de nos formulations par les méthodes de préparation avec et sans dispersion par broyage, pour comprendre si la concentration en particule entre des CPE issus des deux procédés était comparable. Pour ce faire, nous avons utilisé la technique d'analyse thermogravimétrique (ATG) qui permet de mesurer la masse de particule restante après pyrolyse et combustion de la matrice SPE. En théorie, cette technique nous permet de remonter à la masse de particules incorporées en comparant la mesure faite sur le CPE avec sa référence SPE.

La première étape de cette analyse est une pyrolyse, réalisée sous atmosphère inerte (flux d'argon). Elle permet la dépolymérisation de la matrice PTMC, qui débute vers 250 °C et se poursuit jusqu'à 360 °C pour les groupements carbonyles coordonnant un Li^+ [1]. Cette étape est

réalisée lors d'un palier d'une heure à 300 °C. Un second palier d'une heure à 450 °C, toujours sous Ar, permet la décomposition du LiTFSI. Ensuite l'atmosphère du four est remplacée par de l'air pour permettre la combustion des composés organiques restants et connaître le taux de cendres correspondant, ainsi que la masse initiale de particules dans le cas des composites. Pour cette seconde étape la rampe en température s'effectue de 450 °C à 950 °C.

La figure 2.14 montre le résultat de cette ATG. La perte en masse de deux CPE contenant 2 vol% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dispersée ou non est comparée au SPE correspondant. Pour calculer la concentration réelle en particules dans ces composites, nous devons faire l'hypothèse qu'après combustion il ne reste que les cendres du PTMC et la totalité de l'alumine initialement présente. Ensuite, par différence avec les valeurs obtenues pour le SPE, nous pouvons obtenir la masse d'alumine et sa concentration.

Dans le cas du CPE sans dispersion, la différence de perte de masse avec le SPE est d'environ 5 %, ce qui correspond à une concentration volumique de 2 %, comme formulé. On obtient donc un bon accord entre l'objectif visé et la concentration réelle dans l'échantillon, ce qui valide la méthode de préparation. Cependant, aucune différence de masse n'est mesurée pour le CPE préparé avec l'alumine dispersée, ce qui laisse penser que la formulation est moins précise dans ce cas.

Ceci pourrait être dû à une perte de particules pendant la préparation. En effet, il est possible que, malgré la dispersion par broyage, une partie des particules sédimente dans le bol. Cette sédimentation pourrait diminuer la concentration effective en particules de la solution dispersée qui est pipetée pour être ajoutée dans la solution de SPE, ce qui fausserait la formulation finale de l'électrolyte.

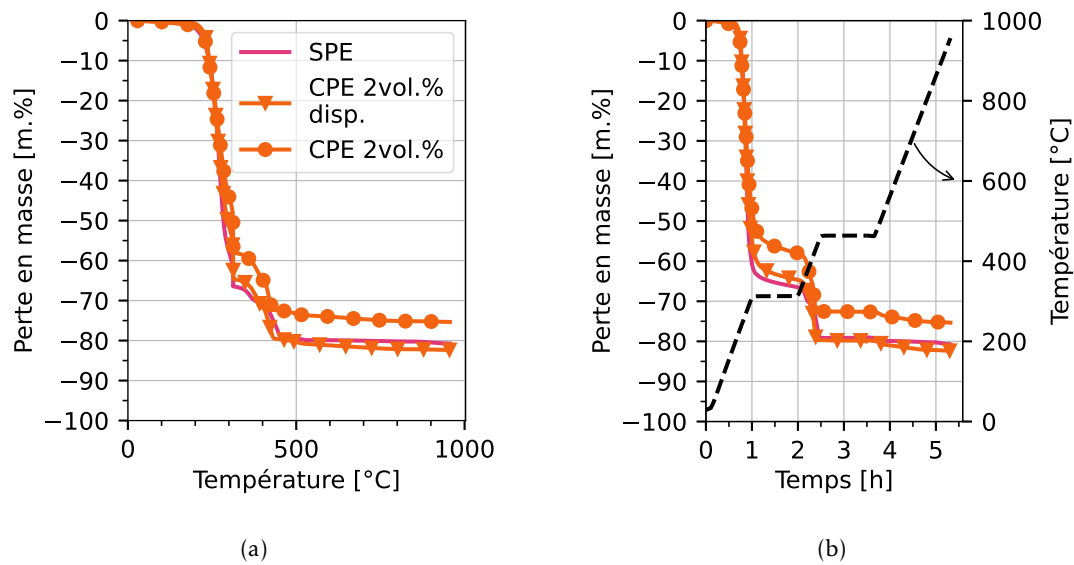


FIGURE 2.14 – Comparaison des profils de perte en masse entre SPE et CPE préparés avec ou sans dispersion de particules $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en fonction de la température (a) et du temps (b). La courbe pointillée noire représente le profil en température lors de l'expérience.

Comme nous l'avons vu avec les caractérisations par diffusion dynamique de la lumière (DLS), le protocole de dispersion des particules est efficace pour réduire la taille des agglomérats et augmenter la surface d'interaction disponible entre les particules et la matrice SPE. Cependant la méthode de prélèvement semble trop imprécise pour pouvoir comparer les effets de la concentration en particule avec le premier protocole de préparation. Il faudrait encore améliorer ce protocole par exemple en préparant de plus grandes quantités de CPE pour éviter les multiples pesées intermédiaires. Ce travail d'optimisation n'étant pas le but de la thèse, nous garderons à l'esprit pour la suite des discussions qu'il est difficile de tirer des conclusions sur l'effet de la quantité de particules pour les comparaisons entre CPE avec des particules dispersées ou non.

Conclusions

- Un protocole de préparation des électrolytes par voie liquide en 4 étapes,
- L'ajout des particules se fait avec ou sans dispersion préalable
- La méthode de dispersion des particules en suspension à l'aide d'un broyeur à bille :
 - qui permet de diminuer la taille moyenne des agglomérats observée par DLS,
 - mais la quantité de particules mesurée par ATG est non comparable entre les deux procédés d'ajout des particules.

Conclusions du chapitre

Dans ce chapitre nous avons décrit les caractéristiques des matériaux choisis - polymère et particules - ainsi que la méthode de préparation des électrolytes composites.

Nous avons présenté les deux lots de PTMC utilisés au cours de nos travaux. Leurs températures de transition vitreuse sont très proches ($T_g = -19^\circ\text{C}$). Toutefois, à cause des protocoles de synthèse différents, les chaînes polymères correspondantes n'ont pas la même distribution de tailles.

Trois types d'alumines seront utilisées pour préparer les composites, deux d'entre elles sont sphériques de taille nominale :

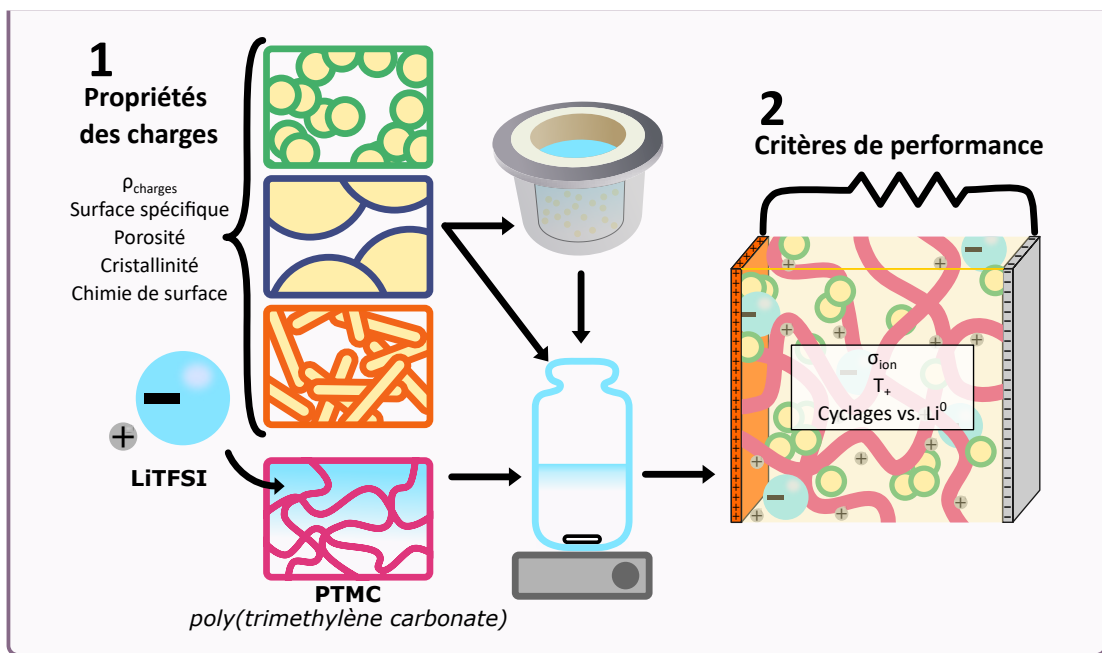
- 50 nm,
- 1 μm à 2 μm ,

Le troisième type d'alumine est constitué de nano-bâtonnets de taille moyenne 4 nm à 6 nm \times 200 nm à 400 nm. Ces particules ont chacune une structure cristalline différente, respectivement $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-AlOOH}$, et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ possède une surface spécifique deux fois plus faible que les autres particules ainsi que la surface la plus riche en hydroxyles (- OH).

Le protocole de préparation des électrolytes est réalisé en voie liquide et se décompose en quatre étapes. Un procédé de dispersion des particules en suspension a été mis en place pour augmenter la surface d'interaction entre les particules et la matrice polymère. Ce procédé permet de réduire la taille moyenne des agglomérats.

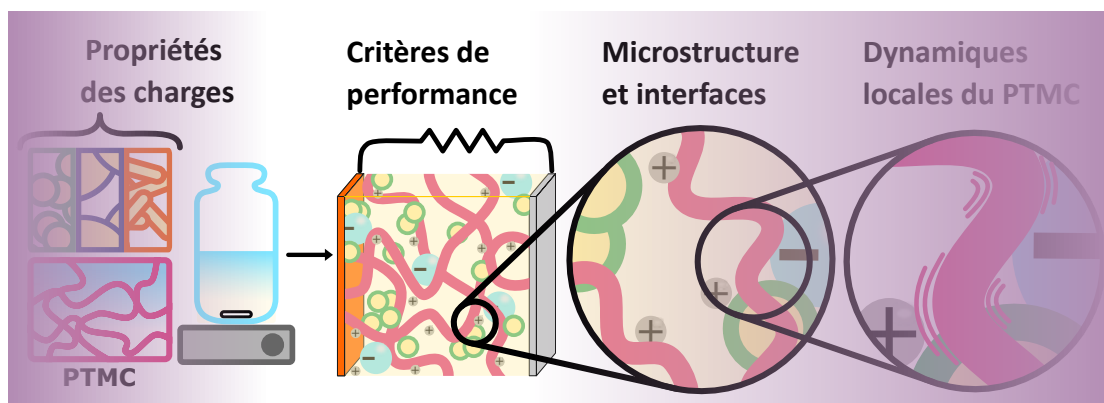
Dans le chapitre suivant, nous comparons les performances des électrolytes préparés à l'aide des deux lots de polymère, des trois types de particules, et des deux méthodes avec et sans dispersion, en terme de conductivités ioniques mais aussi de stabilité vis à vis du lithium métallique.

Quelles sont les propriétés de transport des électrolytes ?



Chapitre 3

Propriétés de conduction des électrolytes



Dans le chapitre précédent, nous venons de détailler les propriétés des constituants de nos électrolytes, notamment les deux lots de PTMC et les trois type d'alumines qui ont été utilisés. Nous avons aussi présenté comment les électrolytes ont été préparés en voie liquide, et comment les particules ont été dispersées. Dans le but de comprendre l'effet des particules sur les propriétés de transport ionique d'un électrolyte composite, nous avons besoin d'un critère de comparaison. Nous présentons dans ce chapitre les conductivités ioniques ainsi que les nombres de transport mesurés pour tous les électrolytes que nous avons préparés. Ces mesures permettront de comparer les électrolytes entre eux.

Dans un premier temps, nous avons évalué la variabilité de notre méthode de mesure. Notamment, les effets pouvant venir de l'assemblage des piles boutons que nous utilisons comme cellule de mesure. Ensuite, nous présentons la conductivité ionique mesurée sur les SPE, ces valeurs nous servant de référence pour évaluer l'effet des particules dans les électrolytes composites. Nous discutons l'influence du lot de PTMC ainsi que du temps de séchage des électrolytes sur leur conductivité. Les conductivités des CPE sont présentées suivant le type de particule utilisée. Les différentes formulations et les deux méthodes de dispersion sont comparées entre elles ainsi qu'avec un SPE de référence.

Dans la seconde section de ce chapitre, nous exposons les mesures de nombre de transport réalisées par la méthode de BRUCE et VINCENT. Les valeurs obtenues pour quelques électrolytes sont comparées et nous discutons les conclusions que nous pouvons en tirer sur les propriétés de transport des CPE.

Dans la dernière section, un effet de vieillissement des électrolytes est mis en évidence. Après plusieurs mois, la conductivité mesurée pour un même échantillon est affectée, nous avancerons les possibles causes de ce changement de conductivité.

Objectifs

- Le montage des piles boutons a-t-il une influence sur les conductivités mesurées?
- Quelle est l'influence du lot de PTMC et des conditions de préparations des SPE sur leur conductivité?
- Quelles incidences ont les trois types d'alumine sur la conductivité des composites?
- Comment le nombre de transport du Li^+ est-il affecté par la présence de particules?
- La conductivité mesurée se maintient-elle au court du temps?

3.1 Conductivité ionique des électrolytes

Comme nous l'avons exposé dans la partie bibliographique, l'un des principaux objectifs de l'ajout de particules dans un électrolyte polymère est l'amélioration de sa conductivité ionique,

notamment à température ambiante. Cette propriété de conduction sera donc le premier critère que nous utiliserons pour comparer l'effet des particules entre elles.

Conductivité ionique et spectroscopie d'impédance électrochimique. La conductivité ionique mesure l'aptitude d'un matériau à conduire les charges portées par des ions sous l'effet d'un champ électrique. Cette grandeur, qui s'exprime en siemens (S) par cm, est proportionnelle à la concentration en espèces chargées n_i , à leur mobilité μ_i et à leur charge q_i suivant la relation (3.1).

$$\sigma = \sum n_i q_i \mu_i \quad (3.1)$$

La conductivité ionique peut s'obtenir par la mesure de la résistance d'un matériau. Plusieurs méthodes existent pour mesurer cette résistance ionique ; celle que nous avons utilisé pour ces travaux est la EIS. Cette technique repose sur le fait qu'en régime dynamique (courant alternatif), le comportement de certains phénomènes électriques ou électrochimiques peut être analogue à celui d'un circuit électrique. Ainsi, en connaissant les caractéristiques des composants de ce circuit équivalent, on peut accéder à des grandeurs physiques de la cellule électrochimique ou du matériau étudié. Autrement dit, la mesure de l'impédance d'un électrolyte permet, entre autre, d'obtenir sa résistance ionique et, connaissant la géométrie de la cellule de mesure, de calculer sa conductivité ionique suivant l'équation (3.2).

$$\sigma [S.cm^{-1}] = \frac{1}{R [\Omega]} \frac{l [cm]}{A [cm^2]} \quad (3.2)$$

Avec R la résistance de l'électrolyte, l la distance entre les électrodes (ou l'épaisseur de l'électrolyte) et A leur surface de contact avec l'électrolyte.

L'impédance – notée Z – étend le concept de résistance – R – au cas d'un courant alternatif. De manière similaire à la loi d'OHM, l'impédance relie tension sinusoïdale et intensité du courant suivant la relation (3.3). Elle peut aussi s'exprimer en nombre complexe à l'aide de la formule d'EULER.

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{|E| \sin(\omega t)}{|I| \sin(\omega t + \phi)} = |Z| e^{j\phi} \quad (3.3)$$

Pour obtenir l'impédance d'un matériau il faut donc lui appliquer un signal sinusoïdal en tension (ou en courant) et enregistrer sa réponse en courant (respectivement en tension). L'amplitude de la réponse du matériau est affectée par sa résistance tandis que le déphasage dépend de sa réactance (*e.g.* capacitance ou inductance). Pour obtenir un spectre d'impédance on répète la même mesure sur une gamme de fréquence donnée.

Les spectres d'impédances obtenus sont souvent représentés sous la forme d'un diagramme de NYQUIST, comme sur la figure 3.1. L'avantage de cette représentation est qu'elle permet d'identifier visuellement les phénomènes physiques en jeu par similarité avec la réponse qu'aurait certain dipôle électrique (ou circuits électriques). Ainsi, pour quantifier des phénomènes physiques comme la résistance ionique ou la capacité de double couche à l'interface d'une électrode,

il faut ajuster un circuit électrique au spectre d'impédance expérimental.

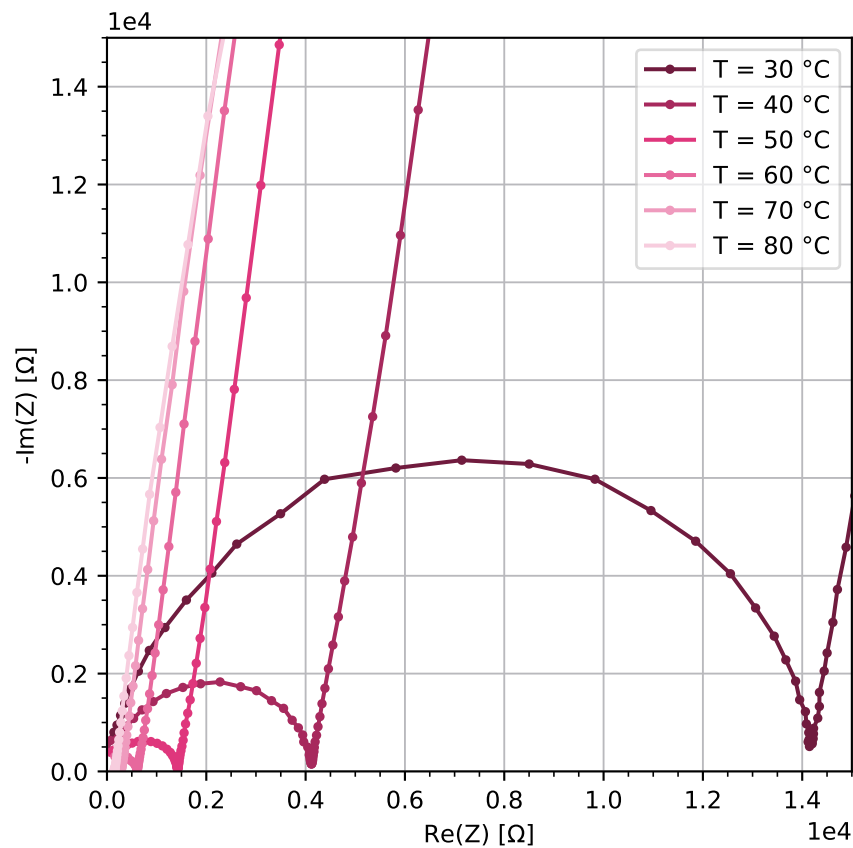


FIGURE 3.1 – Exemple de spectres d'impédance obtenus pour un SPE dans la représentation de NYQUIST.

Nos mesures de conductivité et leur traitement. Pour réaliser les spectroscopies d'impédance, les électrolytes sont intégrés dans une pile bouton CR2032 qui sert de cellule de mesure, comme illustré sur les photos de la figure 3.2. Pour préparer la pile bouton, une perle d'électrolyte est écrasée entre deux cales en acier inox qui servent d'électrodes bloquantes aux ions Li^+ . L'épaisseur l , et la surface de contact avec les électrodes A , sont fixées par une entretoise. Cette entretoise en poly(éthylène) a une épaisseur moyenne de $60 \mu\text{m}$ et un diamètre interne de 12 mm .

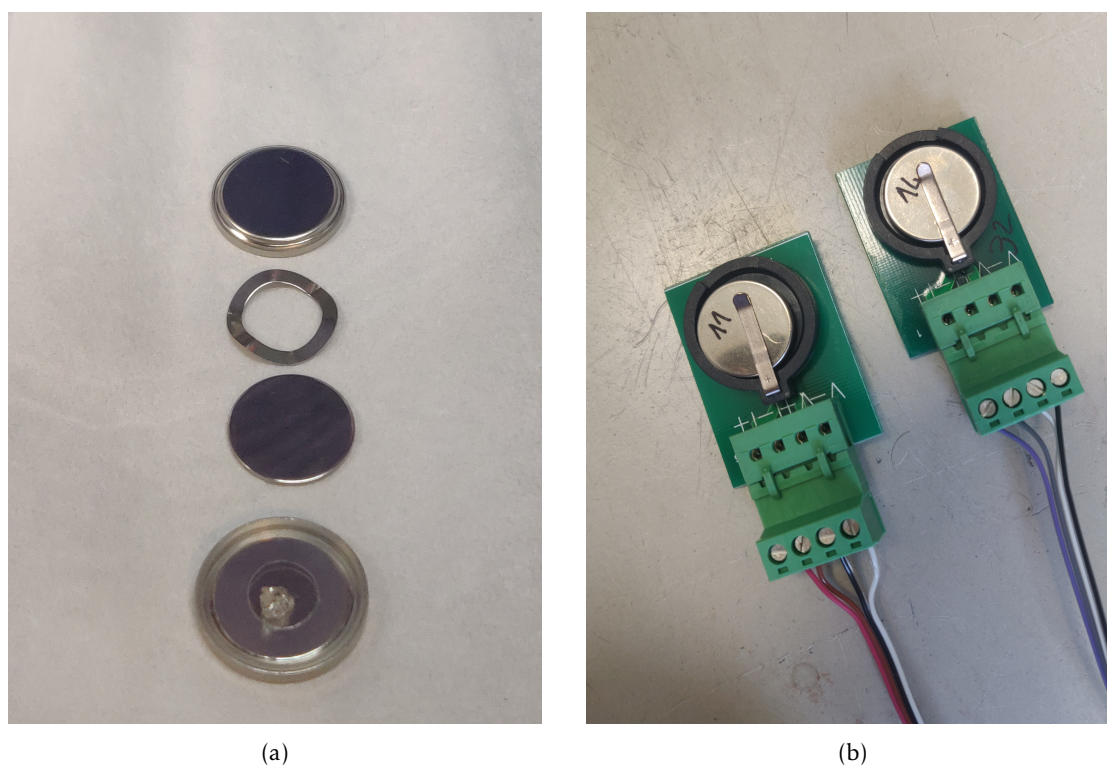


FIGURE 3.2 – Photos du montage d’une pile bouton (a) et du système de mesures pour les EIS (b).

Comme expliqué dans le paragraphe précédent, la résistance de l’électrolyte est obtenue en ajustant la réponse qu’aurait eu un circuit électrique équivalent sur les spectres d’impédances expérimentaux. Cette modélisation par un circuit électrique équivalent dépend du matériau et de la cellule de mesure. Cependant, plusieurs circuits peuvent donner le même spectre d’impédance. Il est donc important que les composants choisis dans ce circuit équivalent aient un sens physique vis à vis du matériau et des phénomènes électriques en jeu. Dans notre cas, le circuit sélectionné est donné sur la figure 3.3.

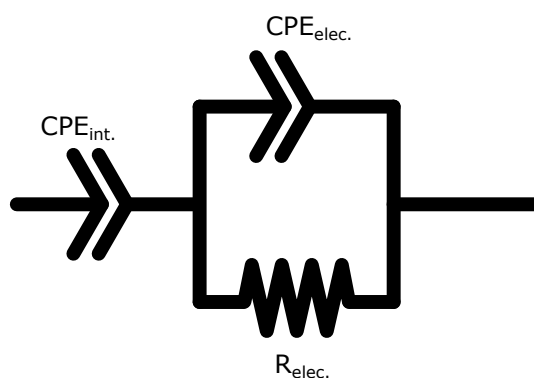


FIGURE 3.3 – Circuit électrique équivalent utilisé pour obtenir la résistance des électrolytes par ajustement sur les spectres d'impédance expérimentaux.

Dans celui-ci, le premier composant est un CPE (de l'anglais « Constant Phase Element ») qui correspond à un condensateur non idéal. Il représente les interfaces capacitives – capacité de double couche – avec les électrodes bloquantes en acier inox. La résistance correspond à la résistance ionique de l'électrolyte, et le deuxième CPE en parallèle de cette résistance correspond aux phénomènes capacitifs – non idéaux – de l'électrolyte (capacité diélectrique).

Pour évaluer la conductivité de nos électrolytes en fonction de la température, les piles boutons sont placées dans une enceinte climatique. Les mesures d'EIS sont réalisées en continu sur une gamme de température allant de 80 °C à -10 °C. L'ajustement des caractéristiques du circuit équivalent est réalisé pour tous les spectres de chaque palier de température.

Le comportement en température. Typiquement, pour un électrolyte polymère, la dépendance en température de la conductivité ne suit pas une loi d'ARRHENIUS [26, 45], donnée par l'équation (3.4) :

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (3.4)$$

Où E_a est l'énergie d'activation du phénomène, R la constante des gaz parfaits et σ_0 un facteur pré-exponentiel.

Pour représenter les données et se rendre compte visuellement de cette déviation du comportement arrhénien, le logarithme de la conductivité est tracé en fonction de l'inverse de la température, comme sur la figure 3.4. Dans cette représentation un comportement de type Arrhénien correspondrait à une droite affine, mais dans notre cas on observe bien un écart aux températures intermédiaires. Pour un électrolyte polymère cette déviation est caractéristique d'un couplage entre le temps de relaxation de la structure et celui de la conductivité. En d'autres termes, la conductivité d'un électrolyte ne suit pas la loi d'Arrhenius car dans ce système le transport des ions est étroitement lié à la mobilité des chaînes polymères.

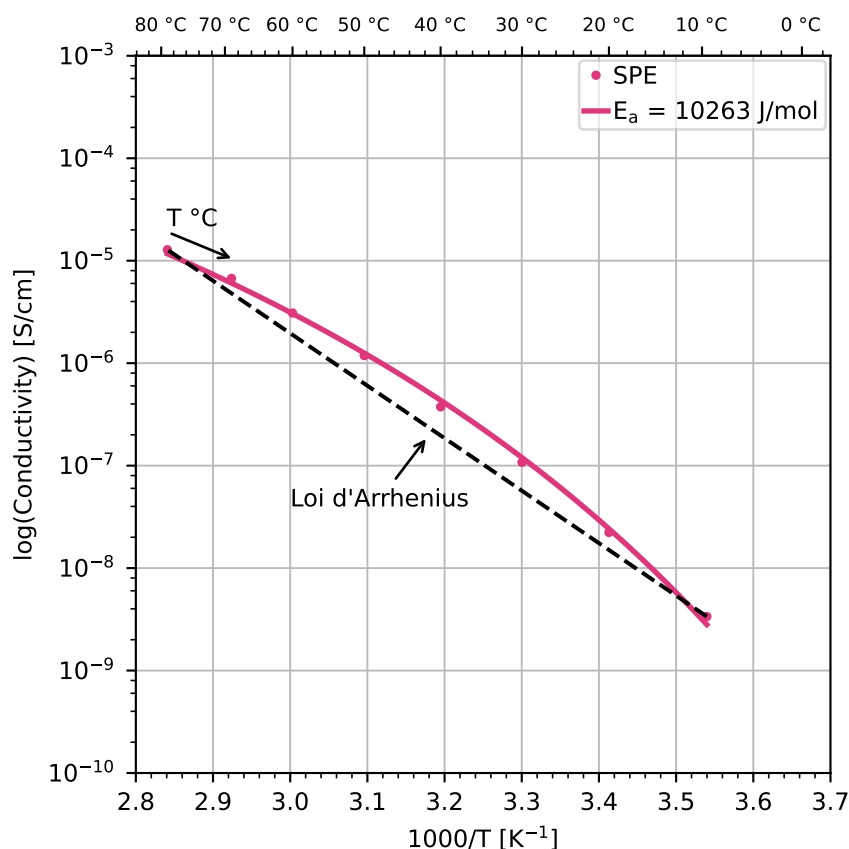


FIGURE 3.4 – Exemple de dépendance en température de la conductivité mesurée sur un SPE. Les valeurs expérimentales (point roses) s'écartent de la droite pointillée représentant la dépendance arrhénienne. La courbe rose est l'ajustement d'une loi VTF aux données, l'énergie d'activation obtenue est reportée en légende.

Pour tenir compte de cet écart, une loi empirique (appelée loi VTF) a été proposée par VOGEL, FULCHER et TAMMAN. Son expression (3.5) relie la conductivité à une température de référence T_0 , souvent 50 °C inférieure à la température de transition vitreuse T_g du polymère, et une pseudo-énergie d'activation B .

$$\sigma = A \exp \frac{-B}{R(T - T_0)} \quad (3.5)$$

3.1.1 Influence du montage de la pile bouton sur les mesures

Cette sous-section s'attache à évaluer la variabilité des mesures de conductivité en fonction du montage de la pile bouton. Ce point est important pour pouvoir comparer la conductivité des CPE avec celle des SPE et évaluer l'effet de l'alumine. Plusieurs sources de variabilité sur la conductivité ont été étudiées :

1. l'influence des pièces de la pile bouton sur les mesures, avec notamment :
 - l'épaisseur des cales en inox,
 - le diamètre interne de l'entretoise,
2. la reproductibilité des mesures entre plusieurs piles préparées avec le même électrolyte

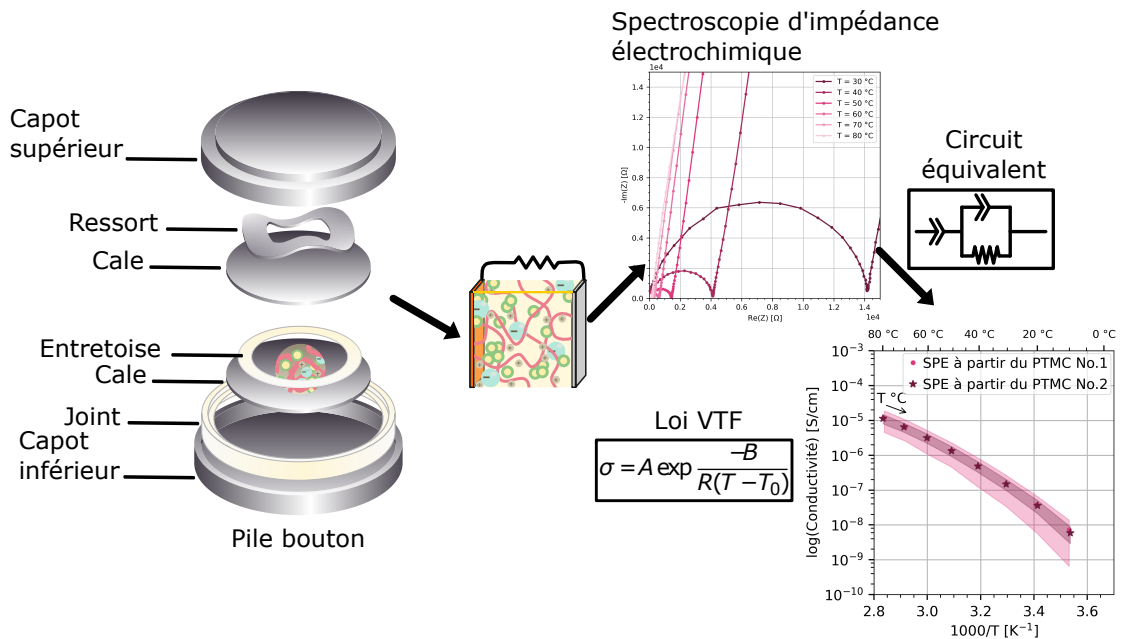


FIGURE 3.5 – Schéma de la préparation des piles boutons et du traitement des spectres d'impédances.

Effet de l'épaisseur des cales. La comparaison des conductivités obtenues entre des piles préparées avec plusieurs jeux d'épaisseur de cale suggère qu'il est préférable d'appliquer suffisamment de pression sur l'électrolyte. En effet, plus le contact électrique est intime, plus les mesures qui en résultent sont fiables. Ainsi, la combinaison d'épaisseurs choisie est 0,5 mm et 1 mm plutôt que deux cales de 0,5 mm. L'association de deux cales de 1 mm est trop épaisse, la pile bouton se déforme et n'est plus fermée hermétiquement.

Dans le cas où les piles sont préparées avec des électrodes en lithium métallique, notamment pour les mesures de nombre de transport, uniquement des cales de 0,5 mm sont utilisées car la sur-épaisseur de lithium permet d'appliquer suffisamment de pression sur l'électrolyte.

Influence du diamètre de l'entretoise. A priori, les dimensions de l'entretoise ne doivent pas avoir d'effet sur la conductivité mesurée, puisque qu'elles sont prises en compte dans son calcul (Cf. équation (1.5)). Cependant, lors de la préparation des piles, la quantité d'électrolyte utilisée n'est pas précise. Ceci peut influencer sur l'épaisseur réelle de l'électrolyte dans la pile et surtout sa surface de contact avec les électrodes. En effet, si la quantité utilisée est trop importante,

l'électrolyte va déborder en-dehors de l'entretoise et pourrait créer une sur-épaisseur. De la même manière, si cette quantité est trop faible, l'électrolyte ne remplira pas l'espace laissé par l'entretoise et c'est la surface de contact qui sera surestimée.

D'après l'équation (1.5), l'erreur sur la mesure de conductivité est directement proportionnelle à celle sur l'épaisseur et inversement proportionnelle à celle sur la surface de contact. Dans notre cas l'erreur sur la surface de contact peut venir d'un mauvais positionnement de l'entretoise lors de la préparation. Ainsi, l'erreur maximale possible pour la surface de contact correspond au cas où l'ensemble de la cale est recouverte d'électrolyte, ce qui représente l'aire d'un cercle de diamètre 16 mm. Soit une erreur de 4 mm sur le diamètre estimé à 12 mm (diamètre interne de l'entretoise), ce qui correspond à un facteur 9/16 sur la conductivité calculée.

Enfin, nous avons aussi comparé les mesures réalisées à partir de piles contenant des entretoises de diamètre interne de 8, 12 et 14 mm en prenant en compte ces différents diamètres dans le calcul. Comme attendu, ces mesures ne montrent pas de différences significatives entre entretoises. Les résultats de cette comparaison sont donnés en annexe B.1. Un diamètre de 12 mm a été choisi comme étant le meilleur compromis entre la facilité du positionnement dans la pile lors du montage, et une surface de contact suffisamment grande pour limiter les erreurs sur cette grandeur.

Prise en compte de l'erreur sur les mesures. Les figures 3.6 illustrent la variabilité des mesures de conductivité réalisées sur trois piles préparées au même moment, avec des composants identiques et contenant le même électrolyte. Comme discuté dans les paragraphes précédents, ces petites variations dans la conductivité mesurée ont plusieurs sources d'erreurs :

- l'estimation de la géométrie de l'électrolyte dans la pile,
- la valeur de la résistance obtenue lors de l'ajustement du circuit électrique au spectre expérimental.

Pour prendre en compte ces variations, et évaluer cette erreur, trois piles sont préparées pour chaque électrolyte. Les spectres d'impédance sont mesurés en continu au cours du programme en température, et l'enceinte climatique maintient la température pendant une heure tous les 10 °C. Les spectres utilisés pour obtenir une résistance sont ceux enregistrés pendant les plateaux en température lors du refroidissement de 80 °C vers -10 °C.

Ainsi, par la suite, chaque point sur les courbes de conductivité en fonction de la température est une moyenne d'au moins 3×10 mesures par électrolyte. Et le bandeau autour de ces points représente la dispersion des mesures autour de cette moyenne (plus ou moins un écart-type).

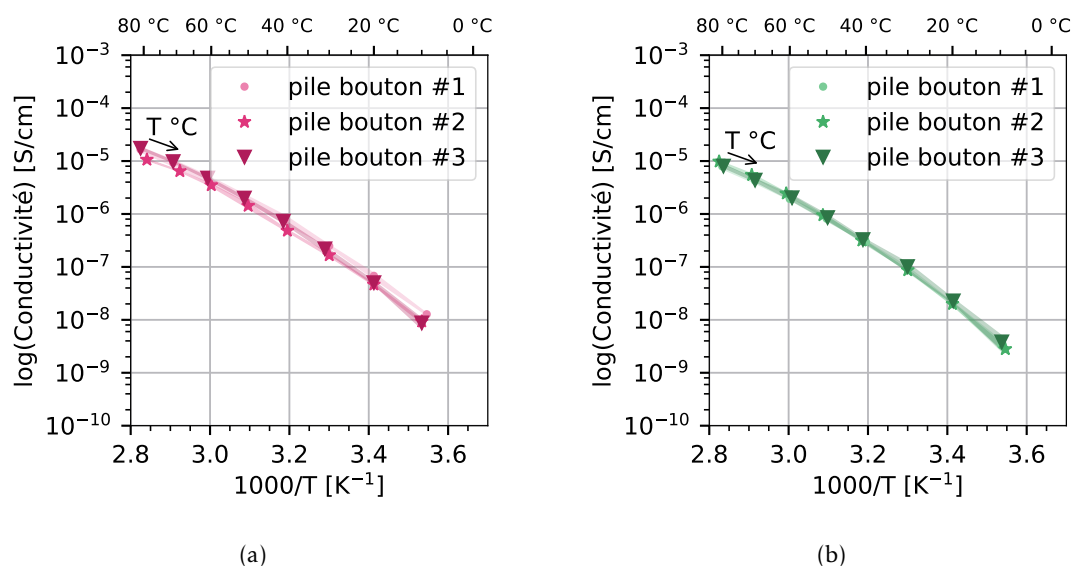


FIGURE 3.6 – Comparaison entre les mesures de conductivité obtenues sur trois piles boutons préparées avec le même électrolyte. (a) SPE et (b) CPE avec 2 vol% d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ préparé avec le lot de PTMC No.2.

3.1.2 Conductivité ionique des SPE en fonction du lot de PTMC

Comme nous l'avons vu plus tôt – sous-section 2.1.2 – deux lots de PTMC ont été utilisés au cours de ces travaux. Chacun possède une distribution de taille moléculaire différente qui peut affecter la conductivité de l'électrolyte. De plus, plusieurs solutions de SPE ont aussi été préparées en avance pour formuler les CPE (étape 1 décrite dans la sous-section 2.3).

Des mesures d'EIS pour les SPE correspondant à chaque solution de PTMC ont été réalisées. Les conductivités calculées serviront de référence pour étudier celles des électrolytes composites. Les résultats de ces mesures de références sont discutés dans cette sous-section. Le tableau 3.1 détaille le calendrier des différents électrolytes préparés et leurs correspondances avec la solution de PTMC (solution de SPE) et son lot de synthèse.

Lot du PTMC	Solution de SPE	SPE
No. 1	/	07/04/2021
	27/04/2021	18/05/2021
	27/01/2022	27/01/2022
	25/02/2022	10/03/2022
No. 2	04/07/2022	05/07/2022 16/02/2023
	31/03/2023	04/04/2023 12/04/2023

TABLEAU 3.1 – Calendrier des solutions de PTMC et des SPE correspondants

3.1.2.1 Influence de la taille des chaînes du PTMC sur la conductivité du SPE

Généralement, la conductivité d'un SPE diminue lorsque la masse moléculaire du polymère utilisé augmente, jusqu'à atteindre un plateau pour les plus grandes masses molaires [1]. En général ce plateau est atteint pour les masses molaires supérieures à la masse molaire d'enchevêtrement [74]. Pour des chaînes plus courtes que cette masse molaire critique, le mécanisme de transport des ions prédominant est véhiculaire. C'est à dire que le transport des ions est joint – ou coordonné – au mouvement local de la chaîne polymère. Au-delà de cette masse molaire critique, un autre mécanisme prédomine, dans lequel les ions sautent entre les sites de coordination qui apparaissent et disparaissent successivement [47]. D'après les mesures de PÊGO, GRIJPMMA et FEIJEN [73], la masse moléculaire critique d'enchevêtrement du PTMC est de $M_e = 2,7 \text{ kmol g}^{-1}$. Les masses molaires des deux lots de PTMC mesurées par chromatographie d'exclusion stérique sont supérieures à M_e ($M_{w,PTMC_1} = 9277 \text{ g/mol}$, $M_{w,PTMC_2} = 11\,634 \text{ g/mol}$). Les SPE correspondant auront donc, a priori, le même mécanisme prédominant pour le transport des ions.

SPE préparés à partir du premier PTMC. L'ensemble des mesures de conductivité en température pour les SPE préparés à partir du premier lot de PTMC est rapporté sur la figure 3.7. Sur cette figure, chaque point correspond à la valeur moyenne de la conductivité pour cette température, et le bandeau de couleur représente la dispersion de plus ou moins un écart-type autour de cette moyenne. Les conductivités des SPE du premier lot sont comparables entre elles et en accord avec la littérature :

- Conductivité à température ambiante ($T_{amb} = 20 \text{ °C}$) : $\sigma_{T_{amb}} \sim 6 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$, [1, 56, 58, 59]
- Conductivité à $T = 60 \text{ °C}$: $\sigma_{60} \sim 4 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$, [1, 56, 58, 59]

Seul l'échantillon préparé avec la solution du 25/02/2022 est moins performant d'un facteur 10. Nous n'avons pas pu expliquer cette différence, cependant comme nous le verrons dans la sous-section dédiée 3.1.3, les conductivités mesurées pour les CPE issus de la même solution du 25/02/2022 sont aussi inférieures à celles de leur homologues préparés à un autre moment.

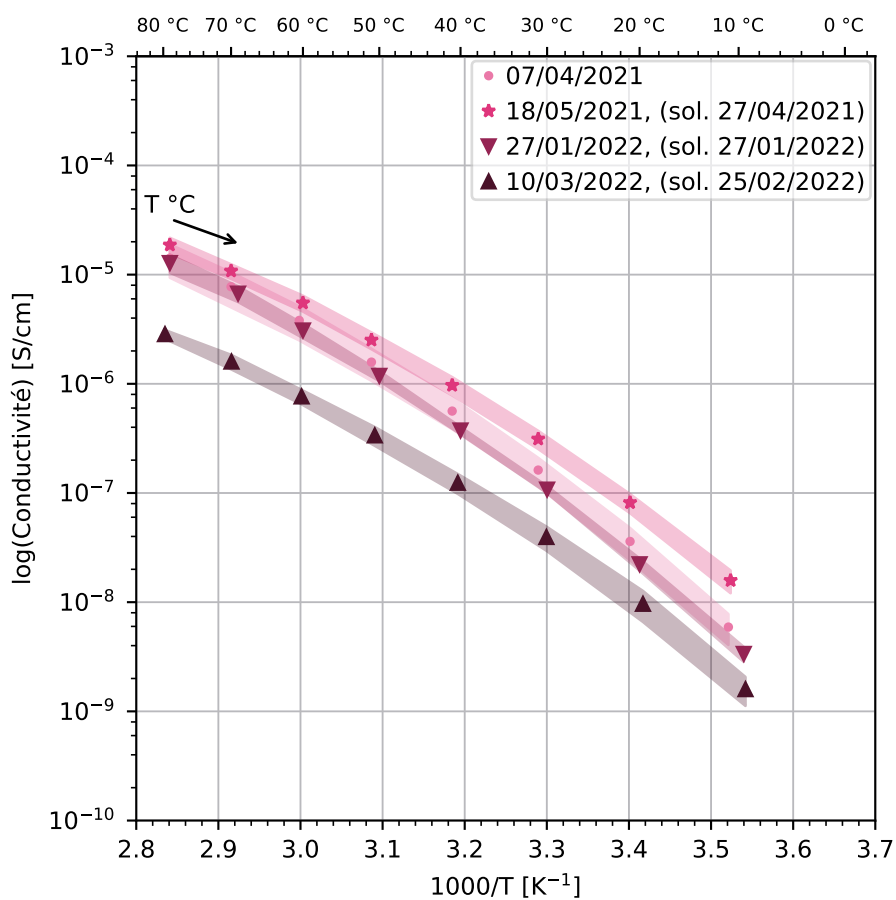


FIGURE 3.7 – Mesure de la conductivité des SPE préparés avec le PTMC du lot No.1 en fonction de la solution de polymère.

Pour chacun de ces échantillons, une loi VTF a été ajustée aux données afin de connaître la pseudo-énergie d'activation correspondante. Le résultat de cet ajustement est exposé sur la figure 3.8. Selon la solution de PTMC de départ, les SPE ont une pseudo-énergie d'activation entre $\sim 9 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $\sim 10 \text{ kJ mol}^{-1}$.

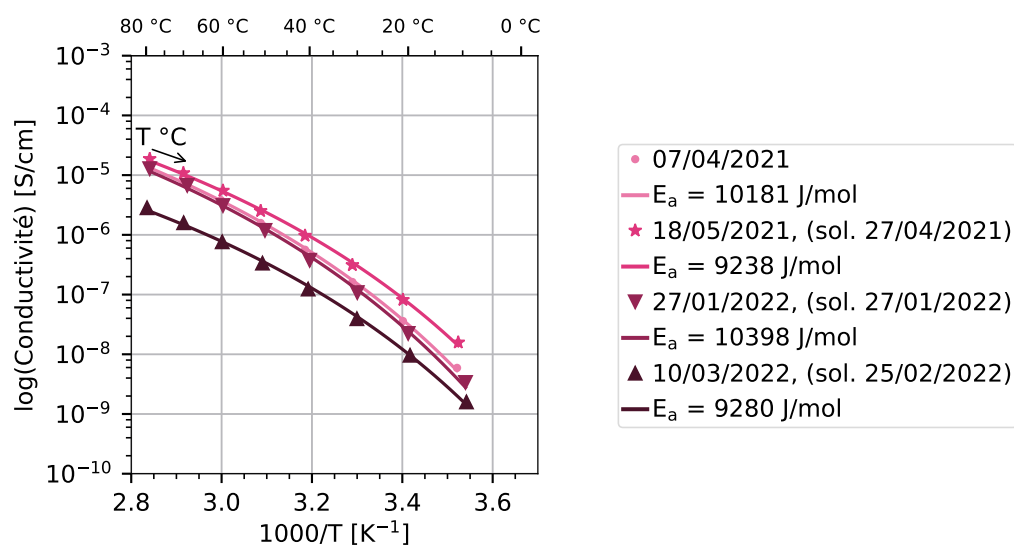


FIGURE 3.8 – Ajustement d’une loi VTF sur les conductivités des SPE préparés avec le PTMC du lot No.1. Les énergies d’activation varient entre 9 et 10 kJ/mol.

SPE préparés à partir du second PTMC. Les mesures de conductivité pour les SPE préparés à partir du PTMC du second lot sont présentées sur la figure 3.9.

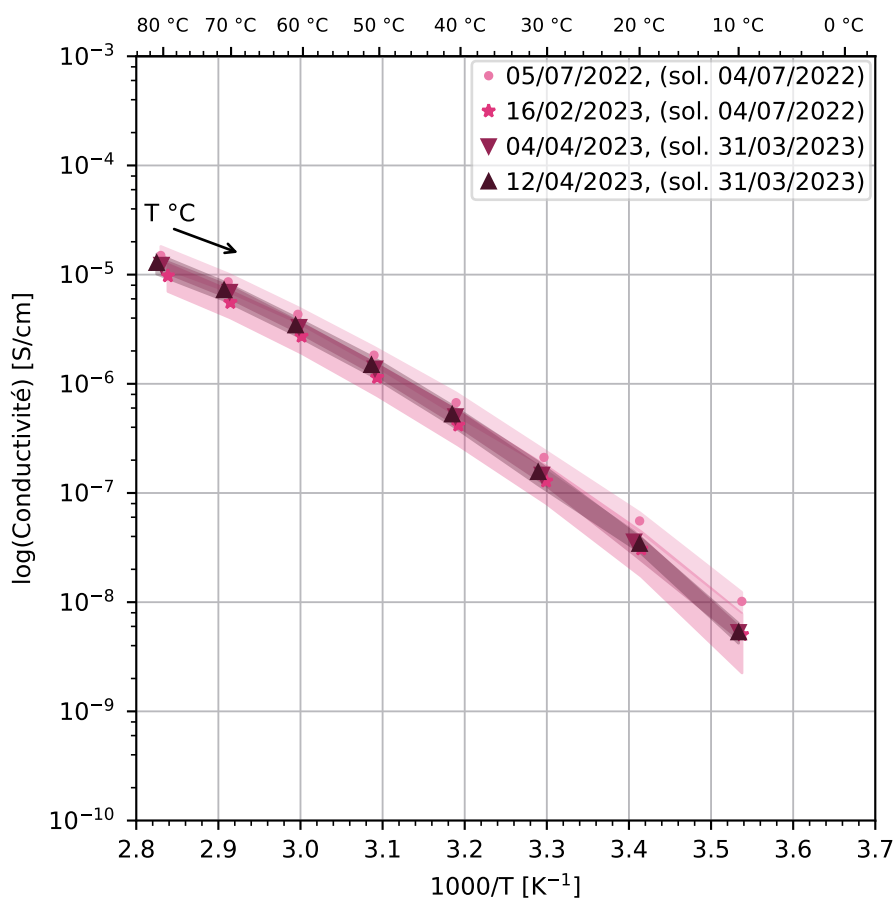


FIGURE 3.9 – Mesure de la conductivité des SPE préparés avec le PTMC du lot No.2 en fonction de la solution de polymère.

Leurs conductivités sont aussi très proches entre elles, et sont comparables à celles obtenues avec le PTMC du premier lot. Les pseudo-énergies d'activation calculées par ajustement d'une loi VTF sont reportées sur la figure 3.10.

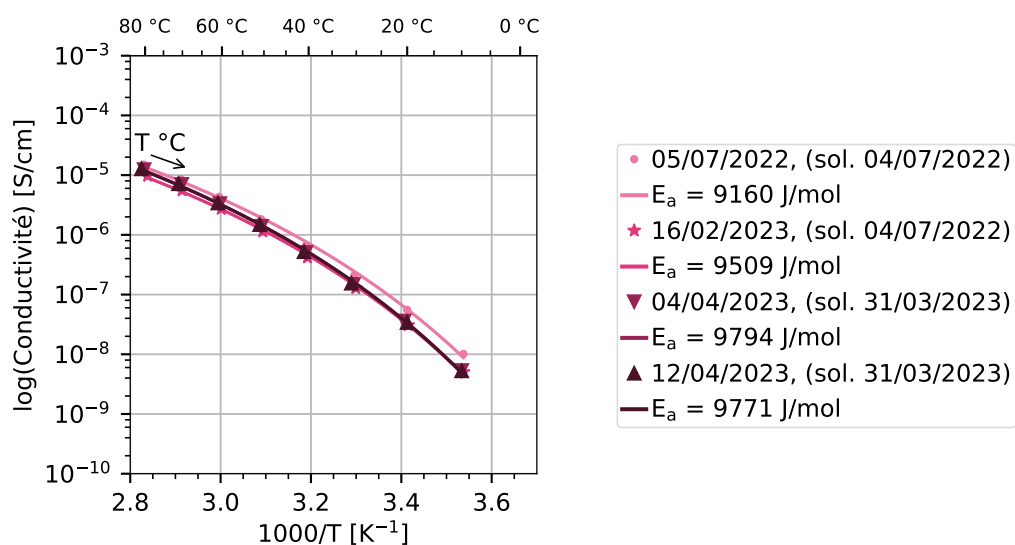


FIGURE 3.10 – Ajustement d’une loi VTF aux conductivité des SPE préparés avec le PTMC du lot No.2. Les énergies d’activation sont autour de 9,5 kJ/mol.

L’écart entre les échantillons est moins important que pour les SPE du lot No.1, mais les valeurs sont elles aussi comprises entre 9 kJ mol^{-1} et 10 kJ mol^{-1} .

Comparaison entre les deux lots de PTMC. Pour juger de l’influence du PTMC de départ, indépendamment des conditions de mesures et de préparation des électrolytes, les conductivités de chaque SPE issus d’un même PTMC ont été moyennées. La figure 3.11 compare ces conductivités entre elles. En moyenne, les deux lots de PTMC donnent des électrolytes dont les conductivités ne sont pas significativement différentes. Cela nous indique que les distributions de masse moléculaire n’ont pas eu d’effet significatif sur la performances des électrolytes car en moyenne elles sont toutes les deux supérieures à la masse molaire critique d’enchevêtrement ($M_e = 2,7 \text{ kmol g}^{-1}$ [73]). La barre d’erreur est plus grande pour le premier lot à cause de l’échantillon issu de la solution du 25/05/2022. Ces valeurs moyennes sont aussi en accord avec les performances rapportées dans la littérature [1, 56, 58, 59]. L’ajustement d’une loi VTF sur les deux jeux de données donne des pseudo-énergies d’activations très proches, autour de $\sim 9,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

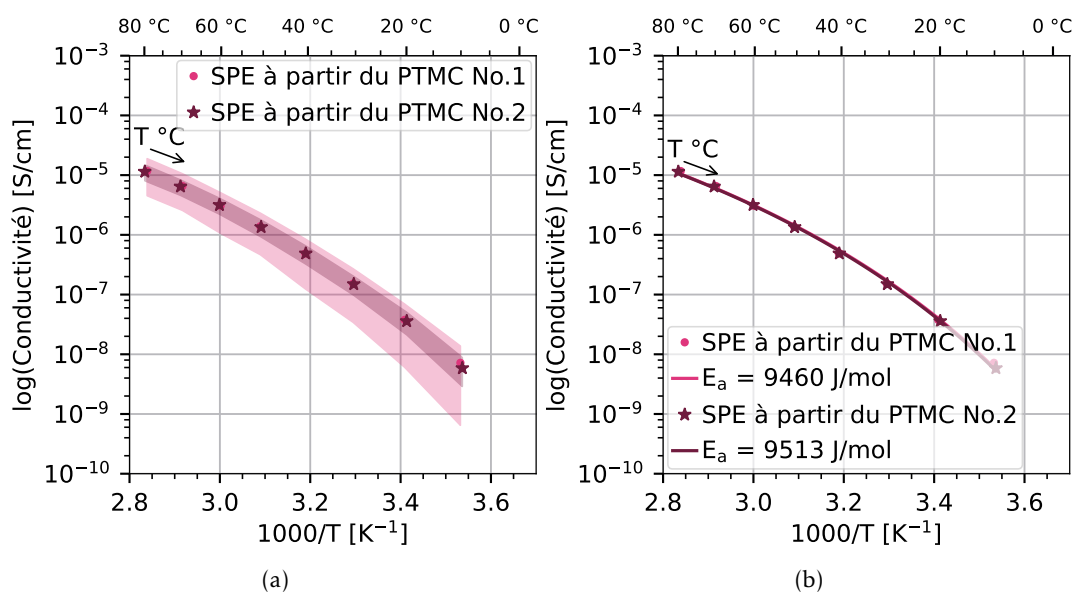


FIGURE 3.11 – Comparaison des SPE en fonction de l’origine du PTMC utilisé (a). Ajustement d’une loi VTF aux conductivités moyennes des SPE préparés avec les deux lots de PTMC (b).

3.1.2.2 Effet du temps de séchage

Le temps et la température de séchage de l’électrolyte (étape 4 de la préparation des électrolytes, en sous-section 2.3) ont une influence directe sur la quantité de solvant résiduel dans la matrice SPE. C’est un paramètre qui peut affecter la conductivité de l’électrolyte car les traces d’acétone peuvent solvater les ions Li^+ et participer à la conduction par mécanisme véhiculaire. Nous souhaitons éviter cet effet, car la conductivité alors mesurée ne serait plus uniquement due aux propriétés du polymère ou à la présence de particules.

Pour contrôler l’effet du temps de séchage, nous avons mesuré la conductivité d’un SPE en préparant régulièrement des piles au cours de cette étape. Les conductivités obtenues pour le même SPE séché 70 h, 93 h, 117 h, 140 h et 262 h, sous vide à 100°C , sont comparées sur la figure 3.12. Peu de différences sont visibles et les valeurs semblent toutes dans la même barre d’erreur.

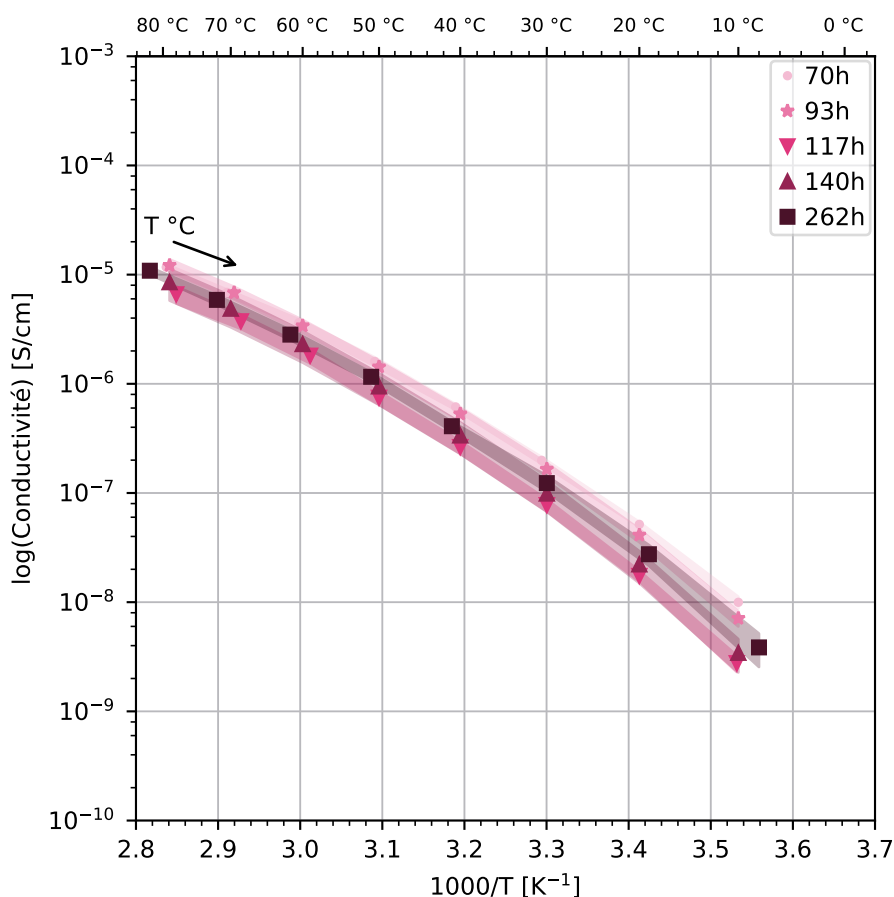


FIGURE 3.12 – Comparaison de la conductivité du SPE préparé le 10/02/2023, mesurée après 70 h, 93 h, 117 h, 140 h et 262 h de séchage.

Cependant, en comparant les conductivités obtenues deux à deux comme sur les figures 3.13, on se rend compte qu'une diminution significative de conductivité a lieu après 117 h de séchage. Toutes les conductivités obtenues après 117 h de séchage ne sont pas significativement différentes entre elles, mais toutes inférieures aux mesures réalisées après 70 et 93 h.

Nous avons plusieurs hypothèses pour expliquer cette perte de conductivité :

- Une dégradation de la matrice PTMC par dépolymérisation et/ou réticulation à cause :
 - de la température de séchage à 100 °C,
 - de résidus d'eau issu du LiTFSI [63],
 - d'impuretés issues de la synthèse.
- Une précipitation partielle du sel à cause de la température [26], qui réduirait la quantité ou la mobilité des ions libres disponible pour la conduction.

Les électrolytes comparés par la suite ont tous été séchés pendant au moins 5 jours soit plus de 120 h.

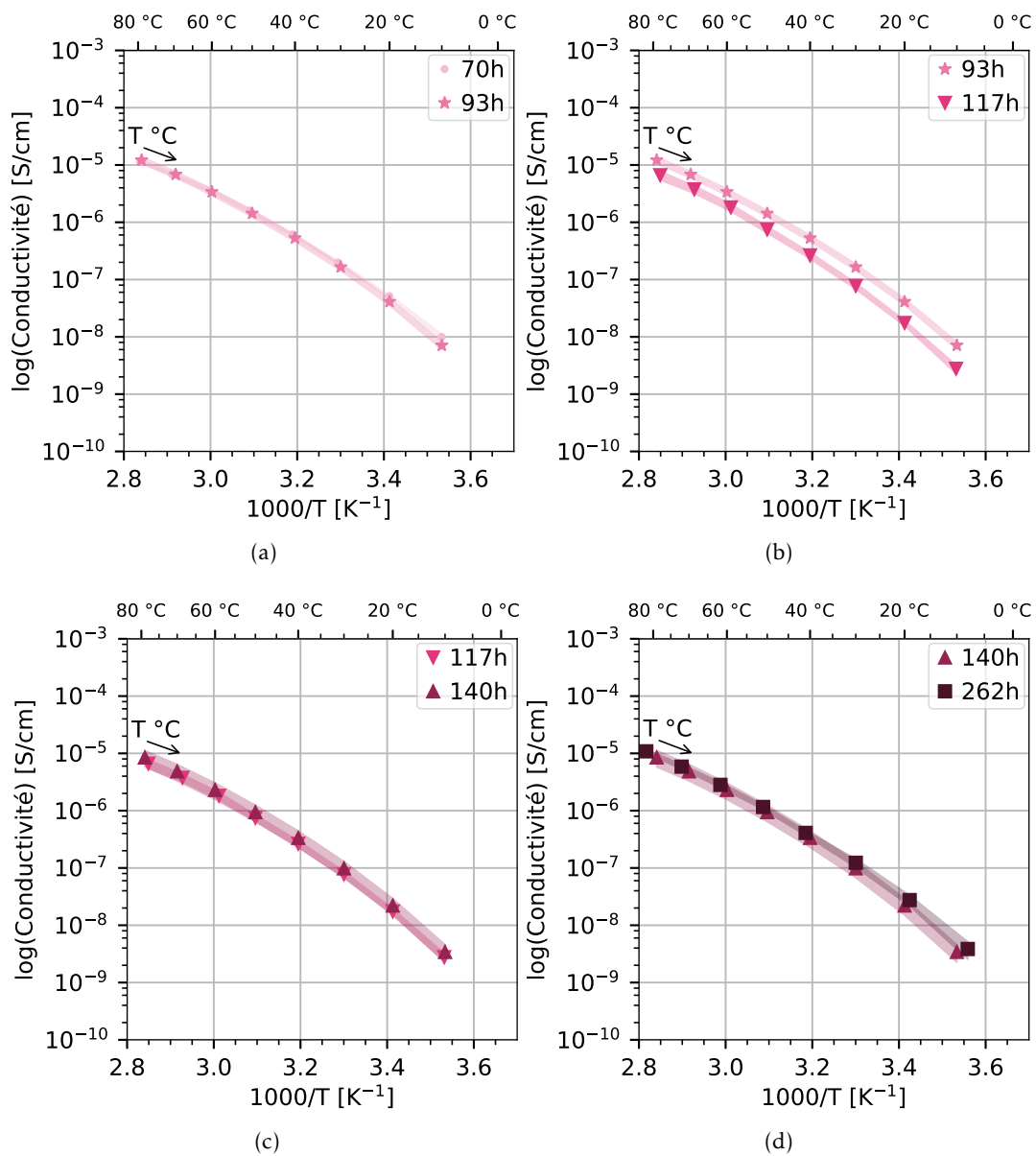


FIGURE 3.13 – Comparaison des conductivités du SPE préparé le 10/02/2023, après 70 h et 93 h (a), après 93 h et 117 h (b), après 117 h et 140 h (c) et après 140 h et 262 h (d) de séchage.

Conclusions

- En moyenne, la conductivité est identique pour les SPE préparés à partir des deux lots de PTMC, car :
 1. Les masses molaires moyenne sont au-dessus de la masse molaire d'enchevêtrement,
 2. La distribution de masse molaire n'a pas d'incidence sur les conductivités des électrolytes,
- Une conductivité ionique en moyenne autour de :
 - $\sigma_{T_{amb}} \sim 6 \times 10^{-7}$ S/cm à $T_{amb} = 20$ °C,
 - $\sigma_{60^\circ\text{C}} \sim 4 \times 10^{-6}$ S/cm à $T = 60$ °C),
- Une pseudo-énergie d'activation égale à $9,5 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- La conductivité des SPE diminue avec un temps de séchage plus long, jusqu'à un plateau à partir de 117 h.

Par la suite, la conductivité des CPE sera comparée à celle du SPE préparé avec la même solution de PTMC dissout. Nous considérons que les écarts entre les électrolytes préparés à partir de la même solution de PTMC sont plus représentatifs qu'un écart avec une courbe moyenne.

3.1.3 La conductivité ionique des CPE en fonction de leur formulation

Cette section présente l'évolution des conductivités en température mesurées pour plusieurs formulations de CPE et discute l'influence du type de particules, de leur concentration et de l'effet de leur dispersion. L'ensemble des données pour chaque pile avec les barres d'erreurs, ainsi que les résultats d'ajustement d'une loi VTF sont rassemblés en annexe B.2.

Dans les sous-sections suivantes, pour une meilleure lisibilité des données, nous comparons pour chaque formulation de CPE, le rapport r_σ de sa conductivité avec celle d'un SPE de référence selon la relation (3.6).

$$\frac{\sigma_{CPE}}{\sigma_{SPE_{ref.}}} = r_{\sigma} \quad (3.6)$$

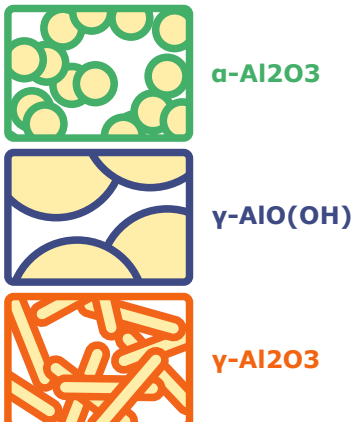
$$\Delta E_a = E_{a,CPE} - E_{a,SPE} \quad (3.7)$$


FIGURE 3.14 – Code couleur pour le type d'alumine utilisé dans les CPE.

Pour chaque électrolyte, le SPE de référence est celui préparé à partir de la même solution de PTMC dissout. Dans le cas où aucun SPE n'a été préparé avec cette solution, nous avons choisi un SPE préparé à une date proche pour servir de référence. Avec cette représentation nous comparons directement le facteur d'amélioration – ou de détérioration – de la conductivité dû à la présence de charges. En d'autres termes, si r_{σ} est inférieur à 1, le CPE conduit moins bien que le SPE et inversement s'il est supérieur à 1.

Les pseudo-énergies d'activation obtenues par ajustement d'une loi VTF aux données expérimentales sont aussi rapportées dans les sous-sections suivantes. Les figures correspondantes représentent la différence – positive ou négative – avec la pseudo-énergie d'activation du SPE de référence. Cette différence est calculée par la relation (3.7). Lorsqu'elle est négative, la pseudo-énergie d'activation du CPE a diminué par rapport à celle du SPE. Les valeurs absolues sont aussi précisées dans les encadrés.

Le code couleur utilisé pour la correspondance avec le type d'alumine utilisé est rappelé sur la figure 3.14

3.1.3.1 Conductivité des CPE préparés à partir d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Cette sous-section présente les conductivités mesurées pour les composites contenant des particules d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, dispersées ou non. Ces électrolytes ont tous été préparés à partir de PTMC du premier lot.

La figure 3.15 regroupe l'ensemble des rapports entre les conductivités des CPE et celles du SPE de référence correspondant.

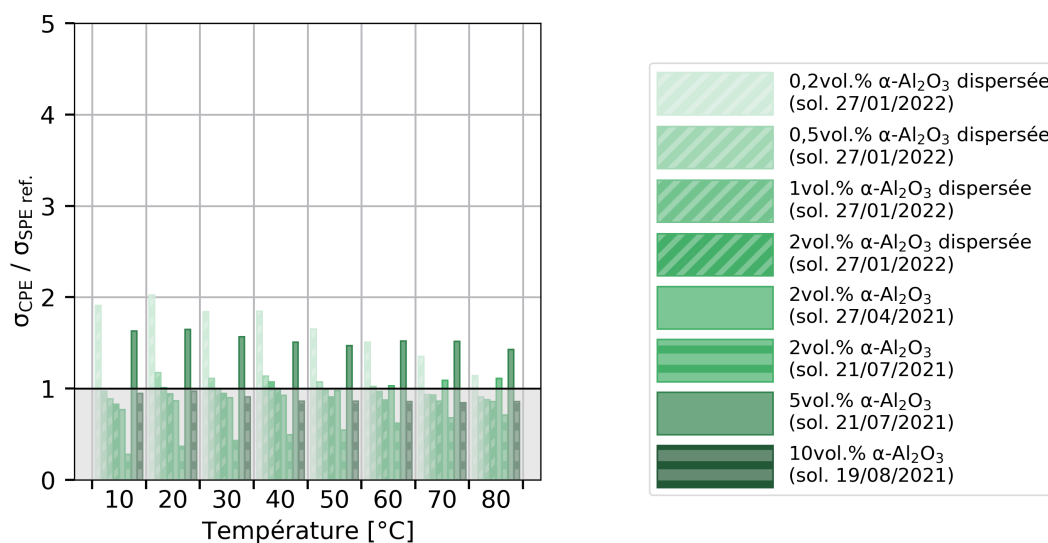


FIGURE 3.15 – Rapport entre les conductivités des CPE préparés à partir d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et le SPE de référence correspondant.

Aucune tendance suivant la concentration en particules d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ n'est évidente. Il est possible qu'une amélioration de la conductivité ait lieu pour des concentrations proches de 5 vol% mais nous manquons de données entre 2 vol% et 10 vol% pour pouvoir confirmer cette hypothèse. Le composite contenant 0,2 vol% présente lui aussi une conductivité supérieure à celle du SPE, notamment à basse température. Nous ne comprenons pas comment une si faible quantité de particule peut avoir autant d'impact. Comme nous le verrons par la suite, une amélioration de la conductivité avec une concentration en particules aussi faible n'a pas été observée pour les autres type d'alumines.

La comparaison entre les CPE contenant 2 vol% d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ indique que l'échantillon dont les particules ont été dispersées possède une conductivité supérieure à celles des échantillons sans dispersion. Néanmoins, leurs conductivités restent inférieures à celle du SPE de référence. La dispersion préalable semble réduire l'amplitude de la dégradation du transport des ions par les particules.

Nous pouvons aussi mettre en évidence une tendance en température. Les écarts – avantageux comme désavantageux – avec le SPE sont plus importants à basse température qu'à haute température. Cette observation indique que l'effet des particules est plus fort autour de la température ambiante.

Nous avons ajusté d'une loi VTF sur ces données de conductivité, les résultats sont détaillés en annexe B.2 et les pseudo-énergies d'activations obtenues sont reportées sur la figure 3.16.

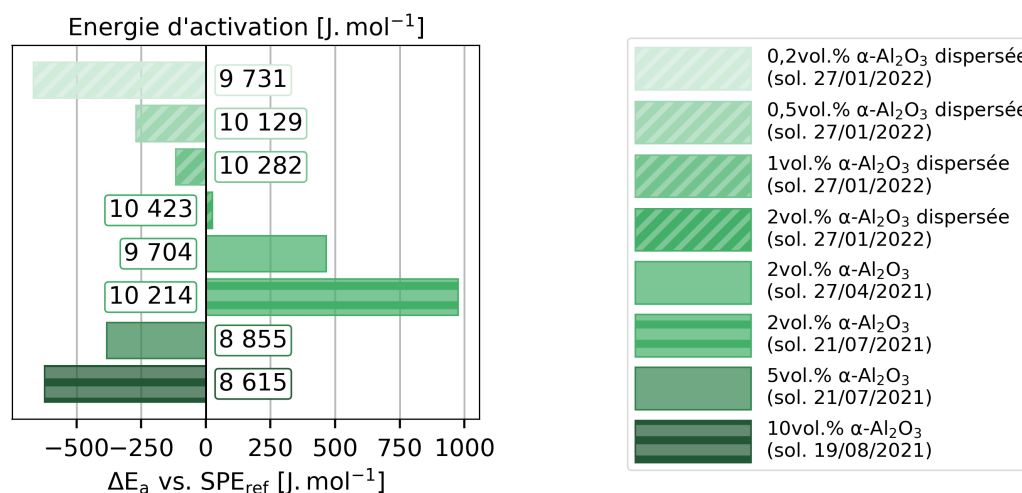


FIGURE 3.16 – Différence entre les énergies d'activation des CPE préparés à partir d' α -Al₂O₃ et le SPE de référence correspondant.

Seuls les CPE contenant 2 vol% de particules ont une pseudo-énergie d'activation supérieure à celle du SPE. Cette augmentation est d'autant plus grande que les particules ne sont pas dispersées. Les autres formulations de CPE ont toutes une pseudo-énergie d'activation inférieure à celle du SPE. Cela permet d'expliquer l'observation faite un peu plus tôt, à savoir que l'écart de conductivité avec le SPE est plus important à basse température.

Conclusions sur les effets d' α -Al₂O₃

- La dispersion améliore la conductivité du CPE à concentration de particule constante,
- Seuls les composites contenant 0,2 et 5 vol% d' α -Al₂O₃ ont une conductivité supérieure à celle du SPE,
- Les CPE possèdent une pseudo-énergie d'activation inférieure à celle du SPE, sauf pour les échantillons contenant 2 vol% non dispersés,
- Cette différence de pseudo-énergie d'activation explique la réduction de l'écart de conductivité avec le SPE à haute température.

3.1.3.2 Conductivité des CPE préparés à partir de γ -AlOOH

Cette sous-section présente les conductivités mesurées pour les composites contenant des particules de γ -AlOOH, dispersées ou non. Nous discuterons d'abord les résultats obtenus pour les électrolytes contenant le PTMC du lot No.1, puis ceux du lot No.2.

CPE préparés à partir de PTMC du lot No.1 La comparaison des conductivités des CPE avec celles du SPE correspondant est présentée sur la figure 3.17.

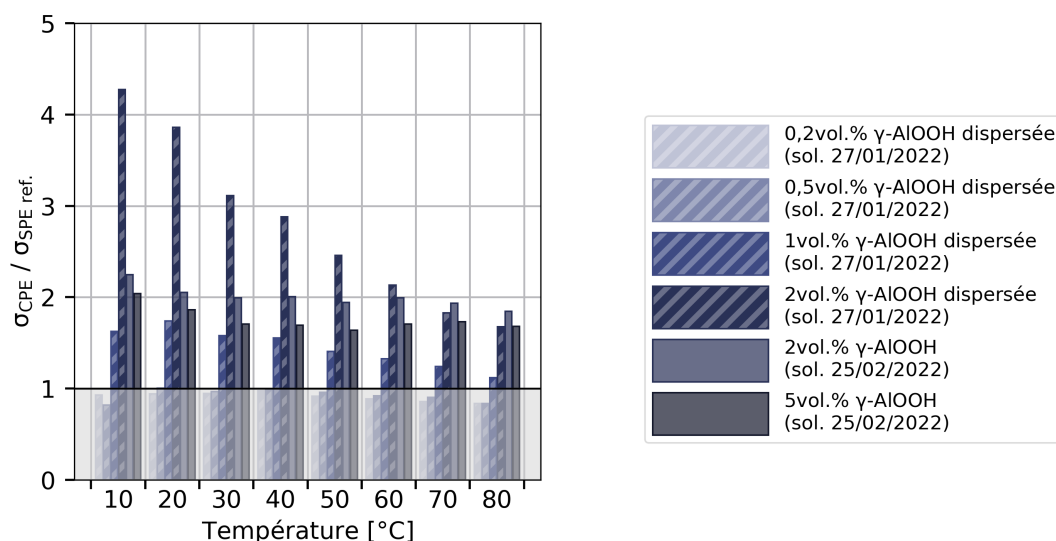


FIGURE 3.17 – Rapport entre les conductivités des CPE préparés à partir de γ -AIOOH et le SPE de référence correspondant.

A l'inverse du résultat observé pour les composites contenant α -Al₂O₃, la conductivité mesurée pour 0,2 vol% et 0,5 vol% de γ -AIOOH est inférieure à celle du SPE. Néanmoins, une amélioration d'au moins un facteur deux est mesurée pour les CPE avec de plus grandes proportions de particules. Cette amélioration est d'autant plus importante que les particules de γ -AIOOH ont été préalablement dispersées. En effet, la conductivité mesurée pour le CPE contenant 2 vol% de particules dispersées est deux fois supérieure à celle de l'électrolyte dont les particules n'ont pas été dispersées.

La tendance en température observée sur les électrolytes contenant α -Al₂O₃ est aussi présente pour ceux contenant γ -AIOOH. L'amélioration de la conductivité due aux particules est plus importante à température ambiante qu'à haute température.

Nous avons aussi ajusté une loi VTF sur ces données, les résultats pour chaque échantillon sont détaillés en annexe B.2 et les pseudo-énergies d'activations obtenues sont reportées sur la figure 3.18.

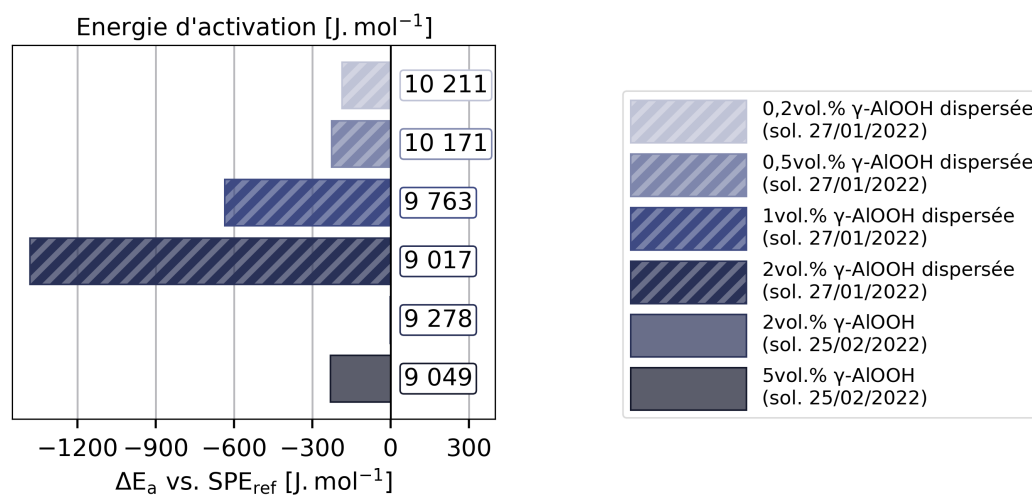


FIGURE 3.18 – Différence entre les énergies d'activation des CPE préparés à partir de γ -AIOOH et le SPE de référence correspondant.

Quasiment tous les composites ont une pseudo-énergie d'activation inférieure à celle du SPE. Cela indique que le mécanisme de transport des ions est plus rapidement activé avec l'augmentation de température.

CPE préparés à partir de PTMC du lot No.2 Les conductivités mesurées pour les électrolytes préparés à partir de PTMC du lot No.2 sont représentés sur la figure 3.19.

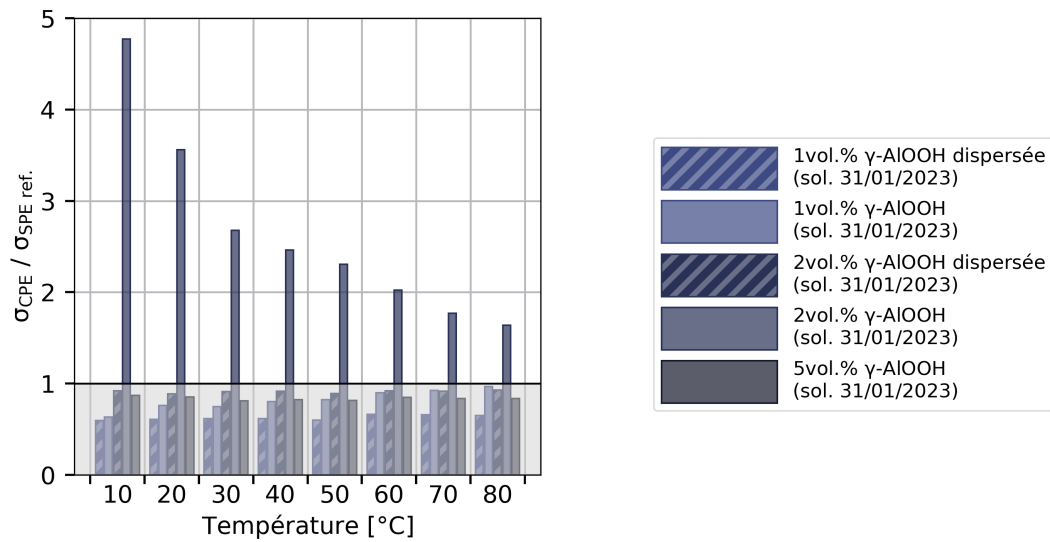


FIGURE 3.19 – Rapport entre les conductivités des CPE préparés à partir de γ -AIOOH et le SPE de référence correspondant.

Pour ce jeu de données, seule la conductivité du CPE contenant 2 vol% de γ -AIOOH non dispersée est supérieure à celle du SPE de référence. De manière inattendue, pour cette gamme d'électrolyte, la dispersion des particules est néfaste pour la conductivité. A concentration identique les deux échantillons dont les particules ont été dispersées sont moins conducteurs que leur homologue sans dispersion.

Les résultats de l'ajustement d'une loi VTF sont détaillés en annexe B.2 et les pseudo-énergie d'activation sont précisées sur la figure 3.20.

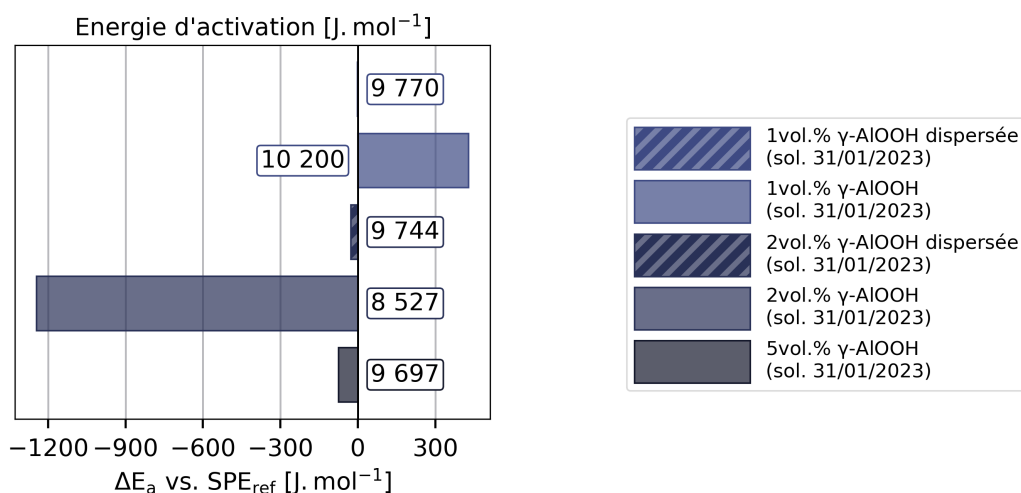


FIGURE 3.20 – Différence entre les énergies d'activation des CPE préparés à partir de γ -AlOOH et le SPE de référence correspondant.

Les pseudo-énergie d'activation des CPE sont très proches de celles du SPE de référence. Excepté pour l'échantillon contenant 2 vol% de particules non-dispersées qui est aussi celui dont la conductivité mesurée est supérieure à celle du SPE. Dans ce cas, un lien peut être établi entre une faible pseudo-énergie d'activation et une amélioration de la conductivité.

Conclusions sur les effets de γ -AlOOH

- Les faibles proportions de particules (0,2 vol%, 0,5 vol%) n'affectent pas la conductivité de l'électrolyte,
- Une proportion de particules comprise entre 1 et 5 vol% améliore la conductivité des CPE préparés avec le PTMC du lot No. 1
 - Ce résultat n'est pas reproduit avec les échantillons contenant le PTMC du lot No.2.
- La dispersion des particules est bénéfique en présence de PTMC du premier lot, mais pas avec celui du second lot.
- Les pseudo-énergies d'activation sont largement inférieures à celle du SPE de référence lorsque les conductivités mesurées sont améliorées.

3.1.3.3 Conductivité des CPE préparés à partir de γ -Al₂O₃

Cette sous-section présente les conductivités mesurées pour les composites contenant des particules de γ -Al₂O₃, dispersées ou non. Nous discuterons d'abord des résultats obtenus pour les électrolytes contenant le PTMC du lot No.1, puis ceux du lot No.2.

CPE préparés à partir de PTMC du lot No.1 Les conductivités mesurées pour les électrolytes préparés à partir de PTMC du premier lot sont représentées sur la figure 3.21.

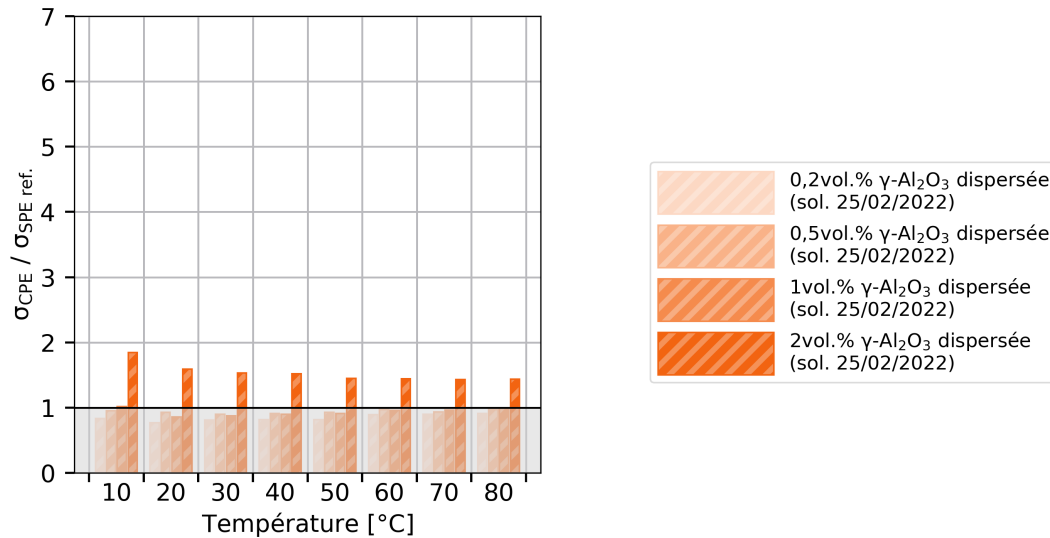


FIGURE 3.21 – Rapport entre les conductivités des CPE préparés à partir de γ -Al₂O₃ et le SPE de référence correspondant.

Parmi ces électrolytes, seule la conductivité du composite contenant 2 vol% est légèrement supérieure à celle du SPE. Les particules de γ -Al₂O₃ semblent avoir moins d'effet sur les aptitudes de transport du PTMC comparées aux autres particules présentées plus tôt.

Les résultats de l'ajustement d'une loi VTF à ces données sont détaillés en annexe B.2 et les pseudo-énergies d'activations sont présentées sur la figure 3.22.

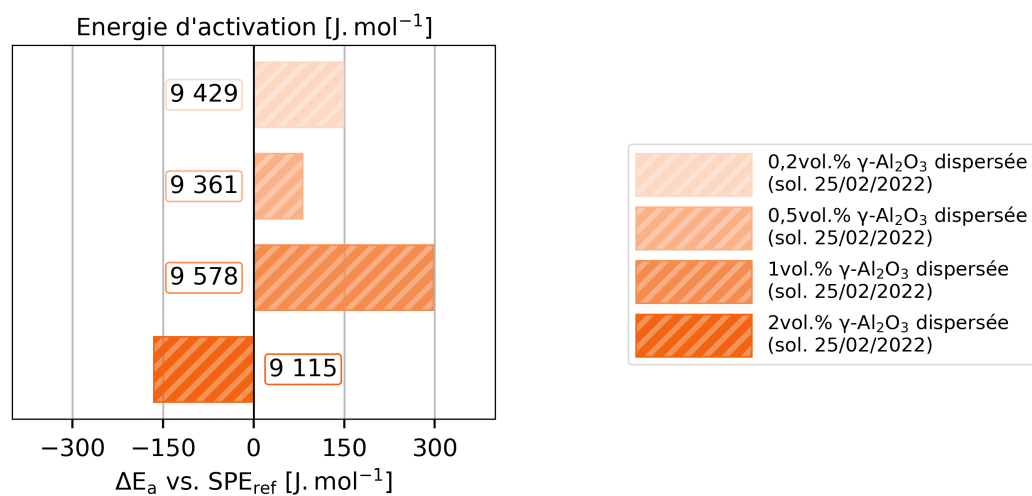


FIGURE 3.22 – Différence entre les énergies d'activation des CPE préparés à partir de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et le SPE de référence correspondant.

On peut voir que seule la pseudo-énergie d'activation du CPE contenant 2 vol% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est diminuée par rapport au SPE de référence. Les trois autres électrolytes ont une pseudo-énergie d'activation supérieure. Cette observation tend à confirmer la corrélation entre les faibles pseudo-énergies d'activations et les fortes conductivités d'un CPE.

CPE préparés à partir de PTMC du lot No.2 Les conductivités mesurées pour les échantillons préparés à partir du second lot de PTMC sont présentées sur la figure 3.23.

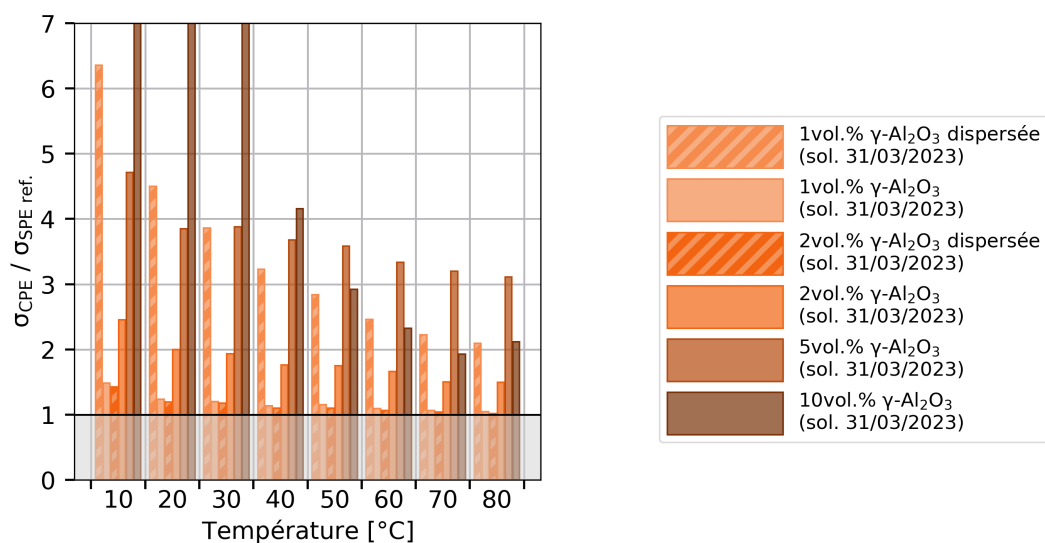


FIGURE 3.23 – Rapport entre les conductivités des CPE préparés à partir de γ -Al₂O₃ et le SPE de référence correspondant.

L'effet de γ -Al₂O₃ est beaucoup plus fort que celui mesuré sur le premier lot de PTMC.

L'échantillon contenant 10 vol% montre la plus grande amélioration de conductivité (au-delà de la limite en ordonnée), cependant nous avons des incertitudes sur la géométrie de l'électrolyte dans la pile bouton. En effet, ce CPE était beaucoup plus rigide que les autres échantillons du fait de la plus grande proportion de particules. Ainsi, il est possible qu'il ne se soit pas correctement étalé sur les électrodes une fois les piles refermées. Son épaisseur est probablement supérieure aux 60 μ m utilisés pour le calcul de la conductivité. Néanmoins, de fortes améliorations ont aussi été mesurées pour les CPE contenant 2 vol% et 5 vol% de γ -Al₂O₃. Comme pour les électrolytes préparés avec α -Al₂O₃, il est possible que la concentration optimale se situe autour de 5 vol%. Des données complémentaires seraient nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

Pour ce lot d'électrolytes, l'effet de la dispersion est moins clair que précédemment. La dispersion est favorable pour le CPE contenant 1 vol% mais défavorable pour le CPE avec 2 vol% de γ -Al₂O₃.

Les résultats de l'ajustement d'une loi VTF à ces données sont détaillés en annexe B.2 et les pseudo-énergies d'activations sont présentées sur la figure 3.24.

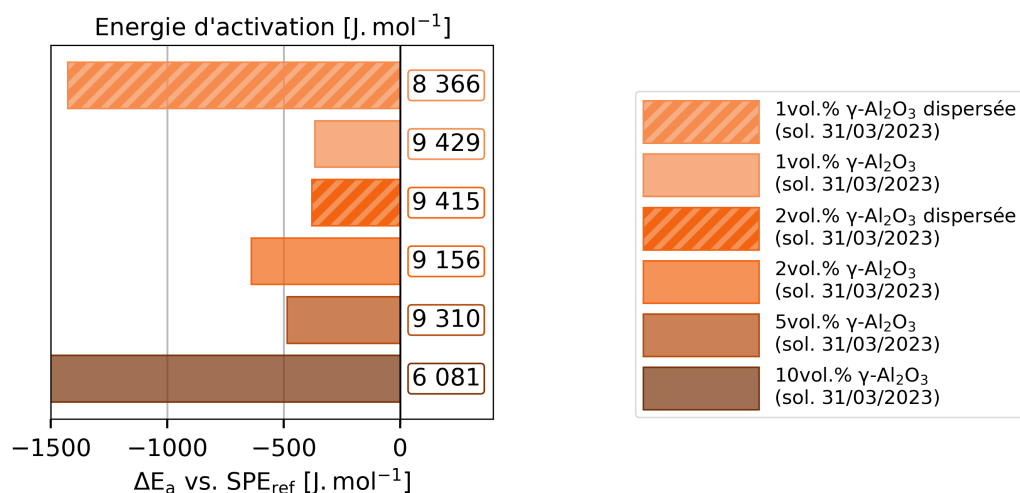


FIGURE 3.24 – Différence entre les énergies d'activation des CPE préparés à partir de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et le SPE de référence correspondant.

A nouveau, les pseudo-énergies d'activations les plus faibles correspondent aux électrolytes avec les plus grandes améliorations de conductivité vis à vis du SPE de référence. Mais les écarts en conductivités ne sont pas proportionnels à ceux obtenus avec les pseudo-énergies d'activations.

Conclusions sur les effets de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

- Aucune amélioration de conductivité significative n'est mesurée pour les CPE préparés à partir de PTMC du lot No. 1,
 - Leurs pseudo-énergies d'activations sont supérieures à celles du SPE sauf pour le composite contenant 2 vol% de particules,
- Pour les CPE préparés avec le PTMC du second lot, les meilleures améliorations de conductivités sont obtenues pour les plus grandes concentrations en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,
- L'effet de la dispersion n'est pas aussi clair que pour les autres type d'alumine.

Conclusions générales sur la conductivité des CPE

Le tableau 3.2 récapitule l'ensemble des CPE préparés et compare leurs conductivités vis à vis du SPE de référence issu de la même solution de PTMC.

Effet de la concentration en particules. Les CPE contenant de faible quantité de particule (0,2 et 0,5 vol%) n'ont – en moyenne – pas de conductivité significativement supérieure à celle d'un SPE. Les améliorations d'un facteur ≥ 2 ont seulement été mesurées pour des quantités de particules supérieures à 1 vol%. La proportion optimale de particule semble se situer autour de 5 vol%, mais plus de données entre 2 vol% et 10 vol% seraient nécessaires pour pouvoir confirmer cette hypothèse.

Effet de la dispersion. L'effet de la dispersion n'a pas pu être clairement identifié. Cela peut venir du fait que dans les CPE préparés par dispersion préalable des particules, la concentration effective de particules est probablement inférieure à la concentration souhaitée. Ce point avait été relevé dans la sous-section 2.3.1.2 par analyse thermogravimétrique. Or, nous pensons que les améliorations de conductivité significatives ont lieu pour des proportions de particules supérieure à 1 voire 2 vol%. Pour attester de l'effet bénéfique de la dispersion, nous devrions compléter notre jeu de données avec des échantillons dont les particules sont dispersées et des concentrations comprises entre 2 vol % et 10 vol %.

Effet du lot de PTMC et du type d'alumine. Les deux lots de PTMC n'auront pas permis de systématiquement reproduire les améliorations obtenues pour certaines formulations de composite. Il est donc difficile d'établir une hiérarchie entre les types de particules. Néanmoins, les meilleures améliorations ont été mesurées pour $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dans le PTMC du second lot et pour $\gamma\text{-AlOOH}$ dans le PTMC du premier lot.

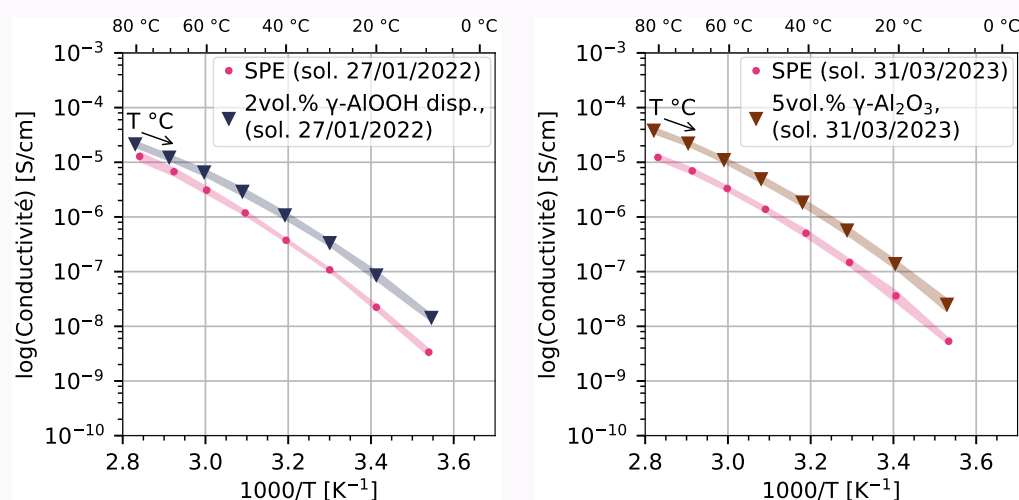
Nous ne pensons pas que les incohérences entre les deux lots de PTMC soient dues au fait que les polymères n'ont pas la même distribution de masse molaire. En effet, l'étude sur les SPE montre qu'en moyenne les deux lots de PTMC donnent des électrolytes dont les conductivités sont relativement proches. Il est plus probable que la différence de résultat provienne de deux facteurs combinés :

1. L'amplitude des améliorations apportées par les particules qui est trop faible. Les améliorations mesurées se font d'un facteur 2 à 4, principalement pour les basses températures.
2. La méthodologie de mesure qui n'est pas suffisamment précise pour correctement évaluer cette amélioration. Pour un même électrolyte, malgré la prise en compte des erreurs, la dispersion des mesures est trop importante. Cette dispersion empêche d'identifier clairement les compositions qui permettent une amélioration significative la conductivité.

Loi VTF. Enfin, l'ajustement d'une loi VTF a permis de mettre en évidence le fait que les pseudo-énergies d'activation des CPE sont en moyenne inférieures à celles des SPE.

Ceci se traduit par le fait que l'écart en conductivité est plus important à température ambiante qu'à haute température. De plus, les différences de pseudo-énergie d'activation suffisamment faible ($\geq -500 \text{ J mol}^{-1}$) s'accompagnent d'une importante amélioration de conductivité. C'est le cas pour les CPE préparés avec $\gamma\text{-AlOOH}$ et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Au regard de l'ensemble des conductivités mesurées aucune tendance générale n'a pu être identifiée suivant le type de particule utilisée ou la méthode de préparation. Certains résultats sont inattendus, comme la forte conductivité du CPE 0,2 vol% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, les différences entre les deux PTMC pour les CPE contenant $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, etc. D'autres montrent une amélioration significative de la conductivité due à la présence de particules, comme illustré sur les figures suivantes.



L'ensemble de ces résultats mettent en évidence la complexité des mécanismes en jeu pour expliquer le transport des ions dans un électrolyte composite. Pour obtenir plus de réponses nos travaux se poursuivent par une étude des interactions à la surface des particules et de leur effet sur la dynamique locale du PTMC.

Vol.%	Disp.	Charge	PTMC Lot No. 1					PTMC Lot No. 2
			27/04/2021	21/07/2021	19/08/2021	27/01/2022	25/02/2022	31/03/2023
0,2	Avec	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-AlOOH}$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$				> =	=	
0,5	Avec	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-AlOOH}$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$				= =	=	
1	Avec	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-AlOOH}$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$				= ≥	=	< >
	Sans	$\gamma\text{-AlOOH}$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$						≤ ≥
2	Avec	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-AlOOH}$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$				= ⁿ > ⁿ	=	= ⁿ
	Sans	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-AlOOH}$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	=	< ^{n,q*}			> ⁿ	> > ⁿ
5	Sans	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-AlOOH}$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		> [*]			>	= >
10	Sans	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\gamma\text{-AlOOH}$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$			> ^{n*}			> ^{**}

TABLEAU 3.2 – Correspondance entre CPE et solution de SPE avec les performances vis à vis du SPE de référence associé à cette solution.

*Il n'existe pas de SPE préparés avec la même solutions de PTMC dissout. Les mesures réalisées sur le SPE préparé avec la solution du 27/04/2021 ont été utilisées comme référence.

**Incertitudes importantes sur la géométrie de l'électrolyte dues à l'aspect plus solide du CPE.

ⁿ : Échantillons utilisés en nanotomographie (section 4.1.2).

^q : Échantillons mesurés par QENS (section 5.2).

3.2 Le nombre de transport du lithium

La conductivité ionique globale est une propriété importante d'un électrolyte mais elle ne donne pas d'information sur la manière dont le courant est transporté par celui-ci. Dans le cas d'un électrolyte contenant un sel parfaitement dissocié, lors de la décharge d'une batterie, les ions Li^+ sont extraits de l'électrode négative puis transportés vers l'électrode positive où ils sont insérés. Une partie du courant est donc portée par les ions Li^+ mais le reste est porté par les anions qui sont transportés dans la direction opposée.

La fraction de courant portée par une espèce donnée – le cation ou l'anion – est appelée nombre de transport, respectivement noté t_+ ou t_- . Le nombre de transport est défini comme le rapport des mobilités ioniques, qui est aussi lié au rapport des conductivités partielles ou celui des coefficients de diffusion par l'équation de NERNST-EINSTEIN, comme dans la relation (3.8).

$$t_+ = \frac{\mu_+}{\mu_+ + \mu_-} = \frac{\sigma_+}{\sigma_+ + \sigma_-} = \frac{D_+}{D_+ + D_-} \quad (3.8)$$

La somme des nombres de transports est égale à 1 et le nombre de transport d'une espèce est par définition compris entre 0 et 1.

Puisque seule une partie du courant transporte les ions Li^+ , ceux-ci sont consommés plus rapidement qu'ils ne sont apportés à la surface de l'électrode positive. Un gradient de concentration se forme donc entre les deux électrodes. Ce gradient de concentration est responsable du reste de l'apport d'ions Li^+ par diffusion du sel. La valeur de t_+ détermine ainsi la vitesse à laquelle ce gradient de concentration se forme dans l'électrolyte et par conséquent le courant limite qui peut être maintenu. Si la vitesse de décharge (ou de charge) est trop importante, la concentration en ions Li^+ à la surface de l'électrode positive est nulle et la résistance devient infinie ce qui stoppe le fonctionnement de l'accumulateur.

La méthode de BRUCE et VINCENT. La méthode la plus courante pour mesurer le nombre de transport du Li^+ dans un électrolyte polymère est celle proposée par BRUCE et VINCENT [108], [109]. Cette méthode est largement utilisée dans la littérature du fait de sa facilité de mise en œuvre, elle ne requiert qu'une mesure de chronoampérométrie et un suivi de la résistance aux interfaces des électrodes. Dans une pile bouton montée avec deux électrodes en lithium métallique, une différence de potentiel de $\Delta V = 10$ mV est appliquée. L'évolution du courant sous l'influence de cette tension est enregistrée au court du temps jusqu'à qu'il atteigne un régime stationnaire. Des mesures d'EIS sont réalisées avant et après cette chronoampérométrie pour corriger le résultat par l'évolution de la résistance aux interfaces. Le nombre de transport t_+ est ensuite obtenu par l'équation (3.9).

$$t_+ = \frac{I_{SS}(\Delta V - I_0 R_{int,0})}{I_0(\Delta V - I_{SS} R_{int,SS})} \quad (3.9)$$

Avec I_0 le courant initial, I_{SS} le courant à l'état stationnaire, $R_{int,0}$ et $R_{int,SS}$ les résistances d'interface respectivement à l'état initial et à l'état stationnaire.

Les figures 3.25 et 3.26 illustrent les données obtenues par cette méthode.

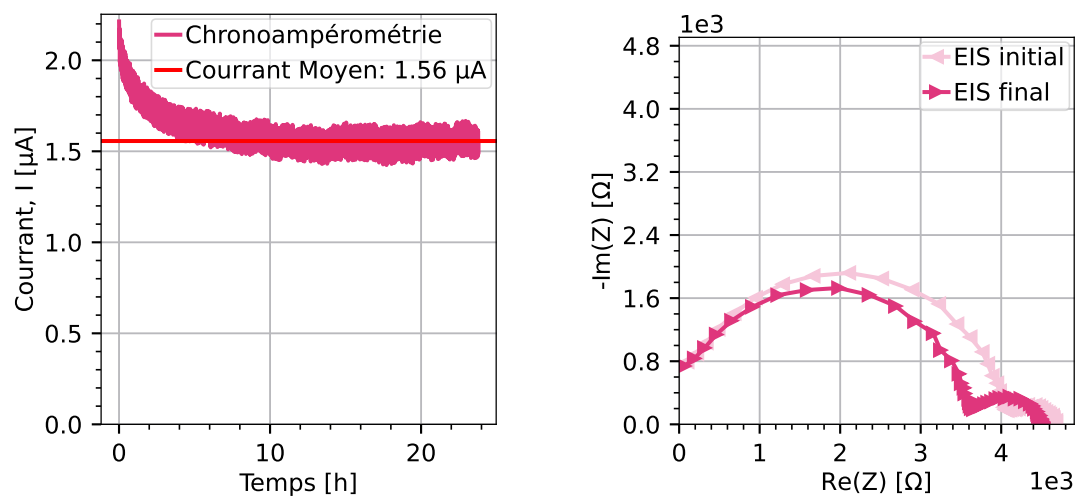


FIGURE 3.25 – Exemple de courbe de chronoampérométrie mesurée pour un SPE ainsi que le spectre d'impédance initial et final.

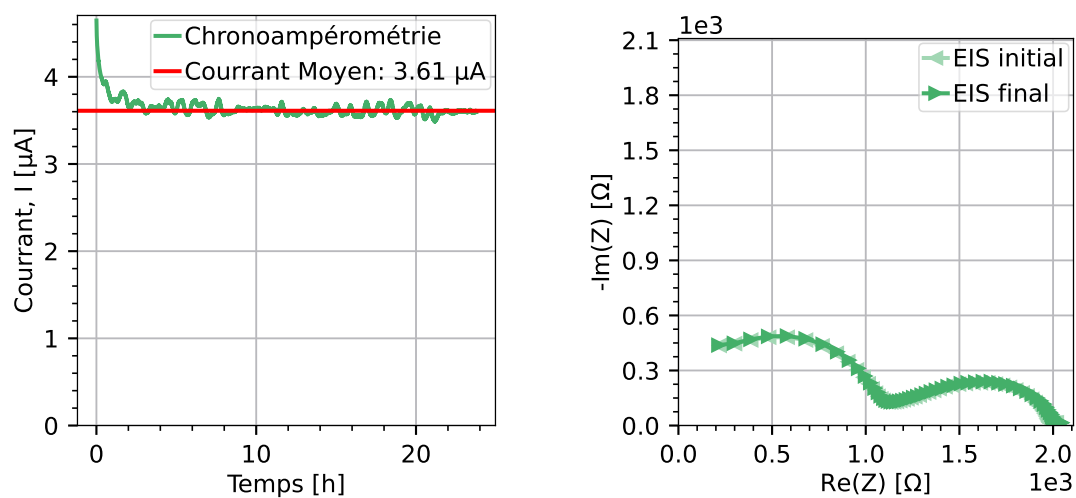


FIGURE 3.26 – Exemple de courbe de chronoampérométrie mesurée pour un CPE contenant 5 vol% d' α - Al_2O_3 ainsi que le spectre d'impédance initial et final.

Dans la suite de cette section nous présentons les mesures de nombre de transport de nos électrolytes obtenus par la méthode de BRUCE et VINCENT et nous discutons de l'effet des particules sur celui-ci.

3.2.1 Nombre de transport des électrolytes

Cette sous-section décrit les nombres de transport mesurés pour nos électrolytes. Ce nombre de transport n'a pas pu être mesuré pour tous les électrolytes dont la conductivité a été étudiée. Nous n'avons pas de données pour les électrolytes préparés à partir de PTMC du second lot ni pour les composites contenant des particules de γ - Al_2O_3 .

Nombre de transport des SPE. Les nombres de transport mesurés pour nos SPE sont donnés sur la figure 3.27.

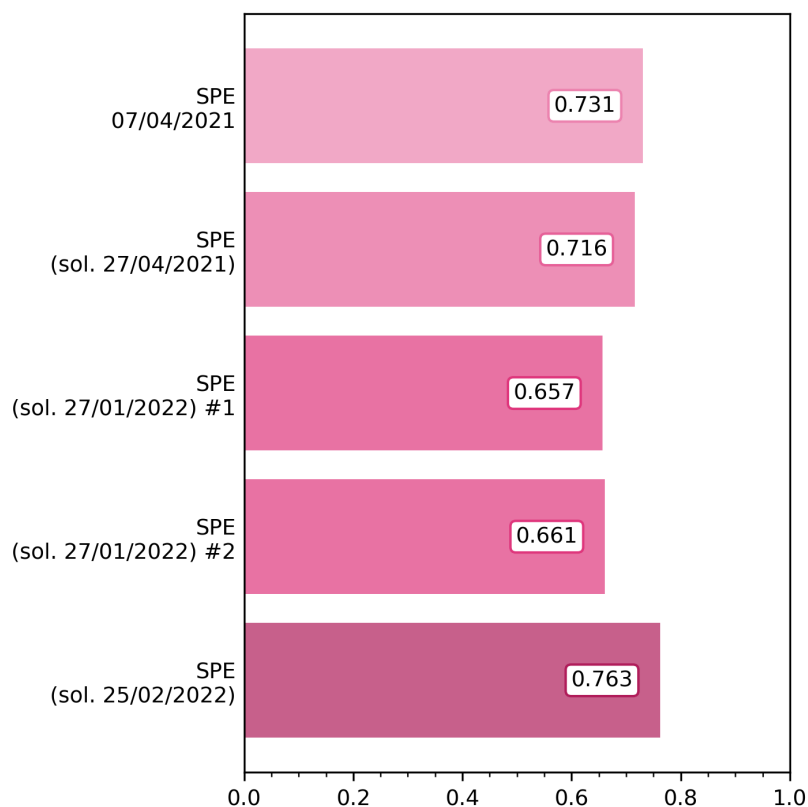


FIGURE 3.27 – Comparaison des nombres de transport du Li^+ mesurés pour les SPE.

Les valeurs obtenues sont peu dispersées et leur moyenne est de 0,706. Cette valeur est légèrement inférieure au nombre de transport rapporté pour un SPE à base de PTMC et LiTFSI : $t_+ \sim 0,8$ [110].

Nombre de transport des CPE contenant $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Les nombres de transport mesurés pour les CPE contenant des particules d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sont présentés sur la figure 3.28.

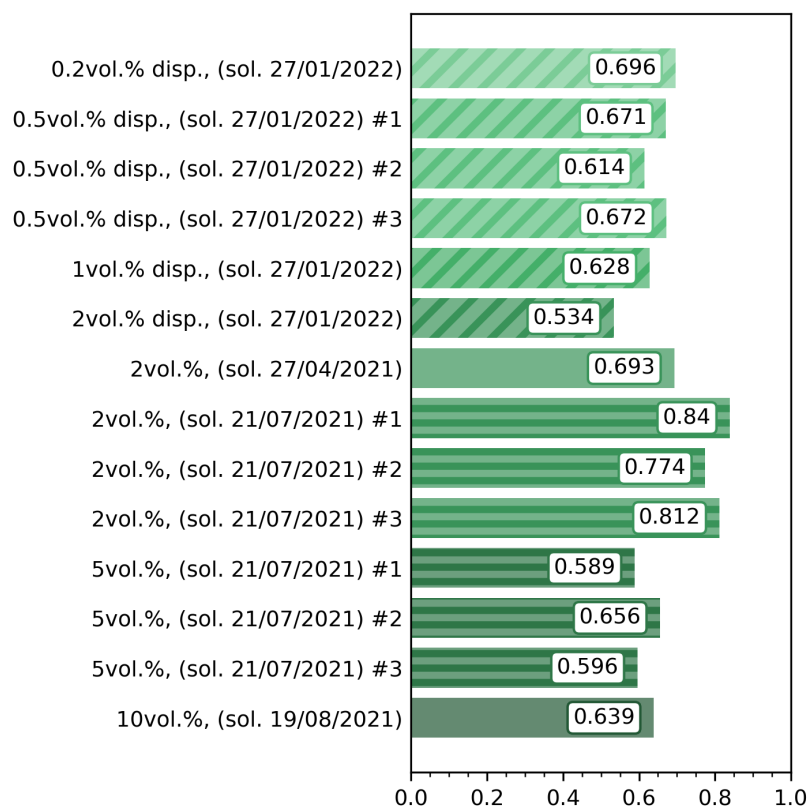


FIGURE 3.28 – Comparaison des nombres de transport du Li^+ mesurés pour les CPE contenant $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En moyenne t_+ vaut $\sim 0,672$, une valeur légèrement plus faible que pour les SPE. On remarque aussi que la valeur du nombre de transport diminue avec l'augmentation de la concentration en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ce phénomène est observable à la fois pour les échantillons préparés à partir de la solution du 27/01/2022 (de 0,2 vol% à 2 vol%) et ceux provenant de la solution du 21/07/2021 (2 vol% et 5 vol%). Cette tendance nous indique que malgré l'augmentation de conductivité vis à vis du SPE – dans le cas du CPE 5 vol% – les particules d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ diminuent la fraction du courant relative aux cations Li^+ .

Nombre de transport des CPE contenant $\gamma\text{-AlOOH}$. Les nombres de transport mesurés pour les CPE contenant des particules de $\gamma\text{-AlOOH}$ sont présentés sur la figure 3.29, leur valeur moyenne est de 0,683.

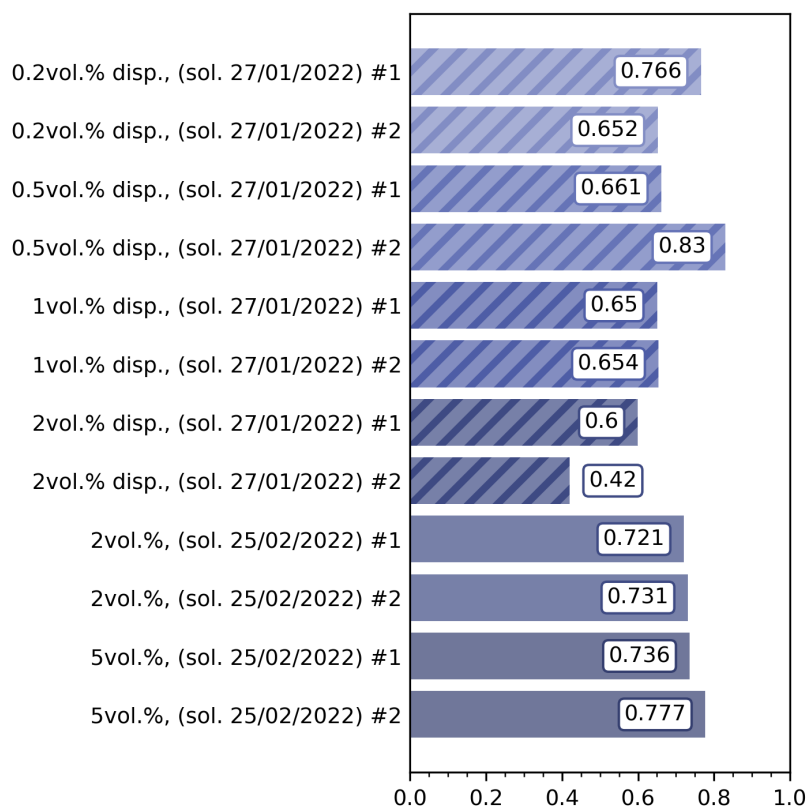


FIGURE 3.29 – Comparaison des nombres de transport du Li^+ mesurés pour les CPE contenant $\gamma\text{-AlOOH}$.

L'effet de la concentration en particule est moins évident que pour les particules d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Mais il se vérifie à nouveau pour les CPE préparés à partir de la solution du 27/01/2022. En moyenne les nombres de transport mesurés pour 0,2 et 0,5 vol% sont supérieurs à ceux mesurés pour 1 et 2 vol%. Cette tendance ne se reproduit pas pour les CPE préparés à partir de la solution du 25/02/2022.

3.2.1.1 Discussions et perspectives

Si l'on considère le lien entre la conductivité ionique globale, $\sigma = \sigma_+ + \sigma_-$, et le nombre de transport donné par l'expression (1.7), on peut corriger le rapport $\frac{\sigma_{CPE}}{\sigma_{SPE}}$ discuté dans la section précédente pour obtenir la conductivité partielle du Li^+ . Pour cela il faut multiplier le rapport des conductivités globales par celui du nombre de transport selon l'expression (3.10).

$$\frac{\sigma_{+,CPE}}{\sigma_{+,SPE}} = \frac{t_{+,CPE}}{t_{+,SPE}} \frac{\sigma_{CPE}}{\sigma_{SPE}} \quad (3.10)$$

Cette petite correction nous permet de comparer la conductivité partielle du Li^+ entre les CPE et les SPE.

En prenant les valeurs moyennes des nombres de transport, nous trouvons que le rapport $\frac{t_{+,CPE}}{t_{+,SPE}}$ est en moyenne égal à 0,95. Autrement dit, le rapport des conductivités du Li^+ est en moyenne 5 % plus faible que celui des conductivités globales.

Cette observation est à l'encontre de mesures rapportées pour des électrolytes à base de PEO et d'alumine, dans lesquels les nombres de transport des composites sont entre 5 et 30 % plus grands que le SPE sans particules [84]. Dans une autre étude utilisant un électrolyte composite à base de PTMC contenant des particules de LLZO, l'effet de leur concentration sur le nombre de transport a été étudié [111]. Pour des concentrations en particules inférieures à 30 wt% les nombres de transport sont supérieurs à celui du SPE ($> 0,88$) puis ils chutent autour de 0,4-0,5 pour des concentrations en LLZO entre 35 wt% et 50 wt%. Cette tendance ne correspond pas à celle que nous observons, pour rappel 2 vol% et 5 vol% d'alumine correspondent respectivement à ~5 wt% et ~13 wt%.

La définition théorique du nombre de transport, ainsi que l'expression utilisée pour son calcul dans la méthode de BRUCE et VINCENT, suppose que les ions présents dans l'électrolyte sont parfaitement dissociés. En réalité, cette hypothèse n'est valable que pour les électrolytes très dilués. Dans nos électrolytes polymères la dissociation du LiTFSI n'est pas parfaite, des paires d'ions neutres ou des associations ioniques – $[\text{Li}_2\text{TFSI}]^+$, $[\text{LiTFSI}_2]^-$, etc. – peuvent exister. Dans ces conditions, le courant n'est plus transporté de manière idéale, uniquement par les cations Li^+ et anions TFSI $^-$. Par exemple, si l'espèce $[\text{Li}_2\text{TFSI}]^+$ est présente, elle transporterait une seule charge positive mais deux ions Li^+ tandis que $[\text{LiTFSI}_2]^-$ transporterait un Li^+ dans la direction opposée. De plus, chacune de ces espèces chargées a son propre nombre de transport. C'est pourquoi le concept de nombre de transfert a été imaginé, distinct de celui du nombre de transport.

Le nombre de transfert du lithium, est défini comme le nombre de moles de Li^+ transporté par charge élémentaire. Il est noté T_+ et peut s'exprimer selon l'expression (3.11).

$$T_{+,Li} = \sum_{\substack{i \\ \text{espèce} \\ \text{positive}}} n_{i,Li} t_i - \left(\sum_{\substack{j \\ \text{espèce} \\ \text{négative}}} n_{j,Li} t_j \right) = t_{\text{Li}^+} + 2t_{[\text{Li}_2\text{TFSI}]^+} - t_{[\text{LiTFSI}_2]^-} + \dots \quad (3.11)$$

Où $n_{i,Li}$ et $n_{j,Li}$ représentent le nombre de Li transporté par l'espèce i . T_{+,Li^+} permet de quantifier le transfert net d'espèce contenant Li^+ dans l'électrolyte.

Le sens physique des valeurs que nous avons mesurés n'est donc pas celui d'un nombre de transport ni entièrement celui d'un nombre de transfert car nous ne connaissons pas l'état de dissociation du sel. On peut donc seulement considérer qu'il s'agit d'une mesure du courant maximal que l'électrolyte peut soutenir avant d'être limité par la diffusion du sel.

La comparaison de nos mesures avec d'autres méthodes nous permettrait de pouvoir affirmer avec certitude l'effet des charges sur le transport des ions Li^+ seuls. En ce sens, plusieurs méthodes peuvent être envisagées :

- La méthode d'HITTORF, qui demande une cellule de mesures avec plusieurs compartiments [112],
- La méthode de NEWMAN, qui se base sur une polarisation constante et la théorie des solutions concentrées [113],
- ou des méthodes utilisant la RMN du lithium qui mesurent son coefficient de diffusion dans l'électrolyte.

Conclusions

- Il n'y a pas de différence significative entre les nombres de transport mesurés pour les CPE avec de l' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et ceux avec $\gamma\text{-AlOOH}$,
- En présence de particule les nombres de transport sont 5 % inférieurs à ceux mesurés pour les SPE,
- Le rapport des conductivités partielles du Li^+ est donc 5 % plus faible que celui des conductivités globales,
- Les nombres de transport des CPE diminuent avec l'augmentation de la proportion en particules.

3.3 Évolution de la conductivité au cours du temps

Un suivi dans le temps de l'évolution de la conductivité a été réalisé pour certains électrolytes en effectuant une nouvelle mesure plusieurs mois après leur préparation. Les résultats obtenus pour deux SPE sont représentés sur les figures 3.30, 3.31 et 3.32. On observe que la conductivité de ces électrolytes diminue d'au moins un facteur deux avec le temps. Les changements de pseudo-énergie d'activation ne suivent pas de tendance particulière, ce qui nous indique que les phénomènes conduisant à la perte de conductivité ont une autre origine.

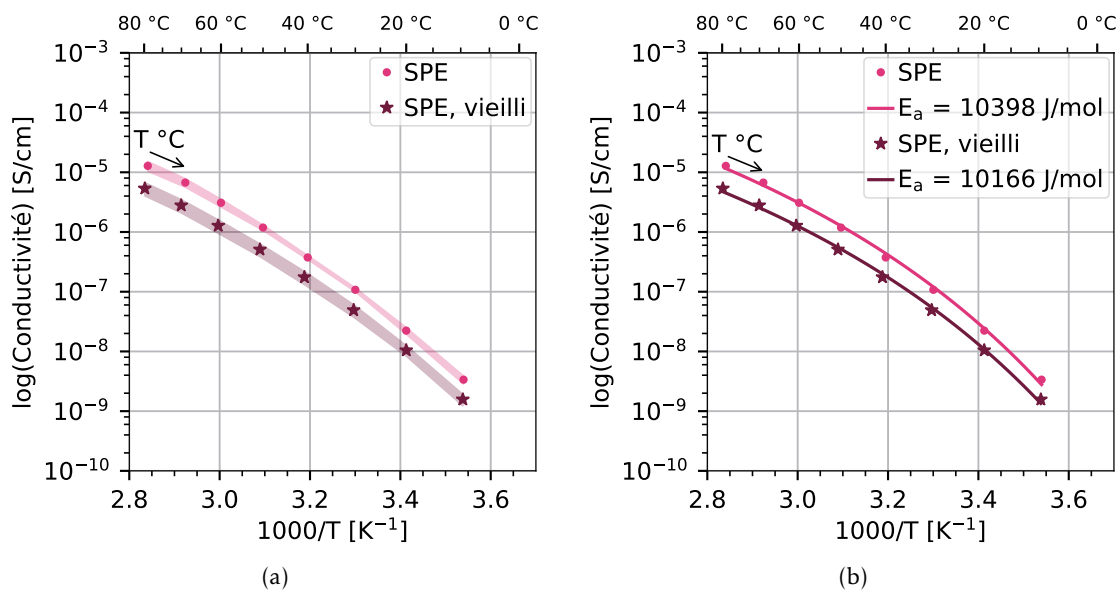


FIGURE 3.30 – Effet du vieillissement pour le SPE du 27/01/2021. Comparaison de la dispersion des mesures (a) et ajustement d’une loi VTF (b).

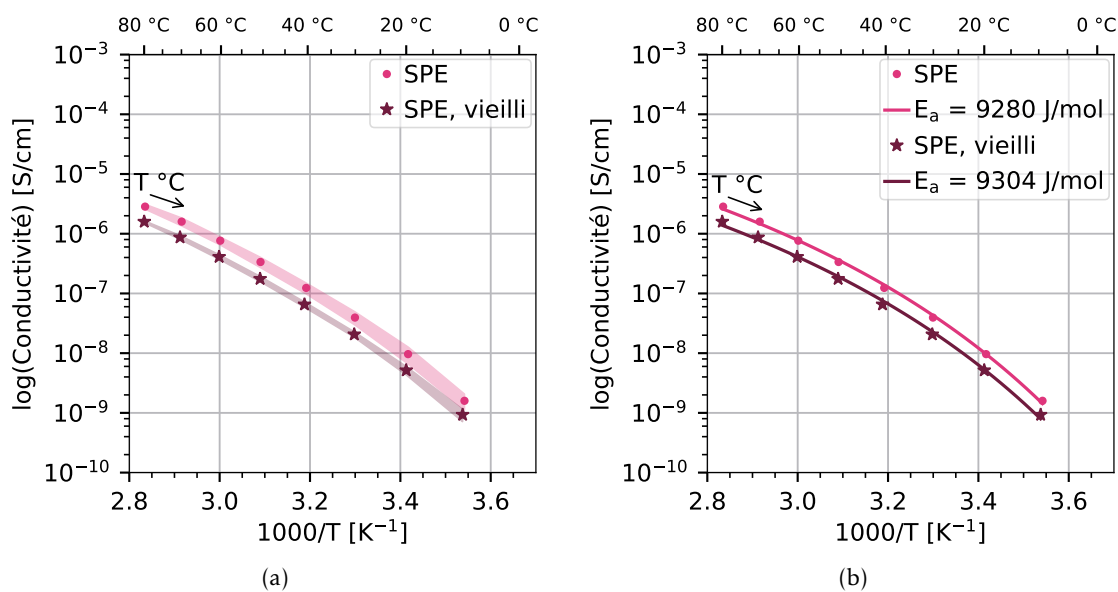


FIGURE 3.31 – Effet du vieillissement pour le SPE du 10/03/2022. Comparaison de la dispersion des mesures (a) et ajustement d’une loi VTF (b).

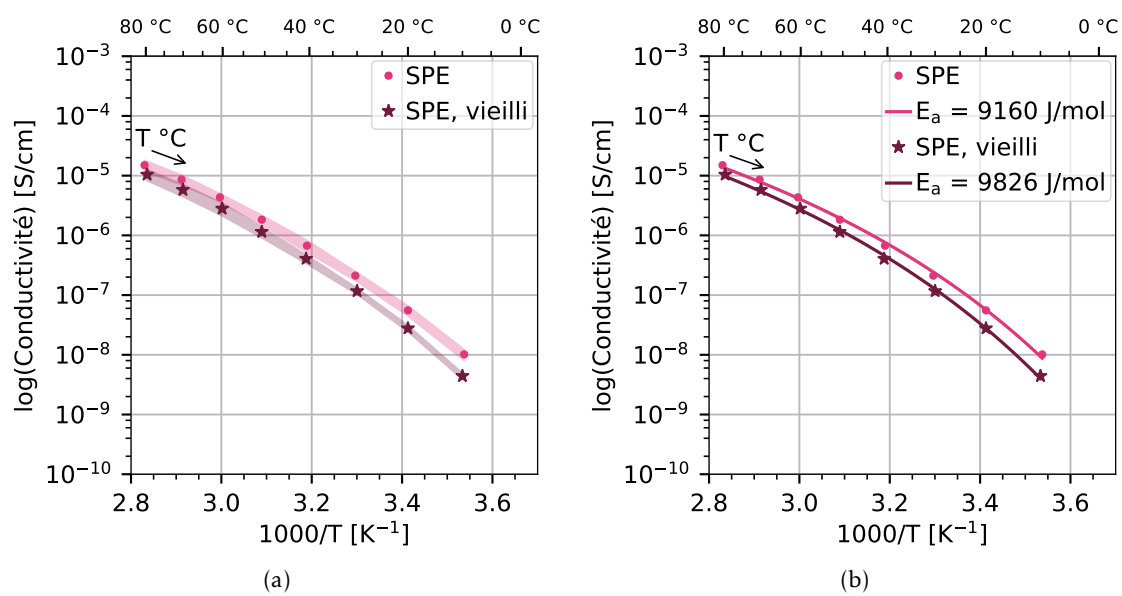


FIGURE 3.32 – Effet du vieillissement pour le SPE du 05/07/2022. Comparaison de la dispersion des mesures (a) et ajustement d'une loi VTF (b).

Suivi dans le temps de la conductivité des CPE. Nous avons aussi effectué des mesures de conductivité plusieurs mois après la préparation des CPE. Le but étant de savoir si ce phénomène de "vieillessement" observé pour les SPE était aussi existant pour les CPE et dans quelle mesure. Les résultats obtenus pour deux CPE contenant $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et pour trois CPE contenant $\gamma\text{-AlOOH}$ sont représentés sur les figures 3.33, 3.34 et 3.35 ainsi qu'en annexe B.3.

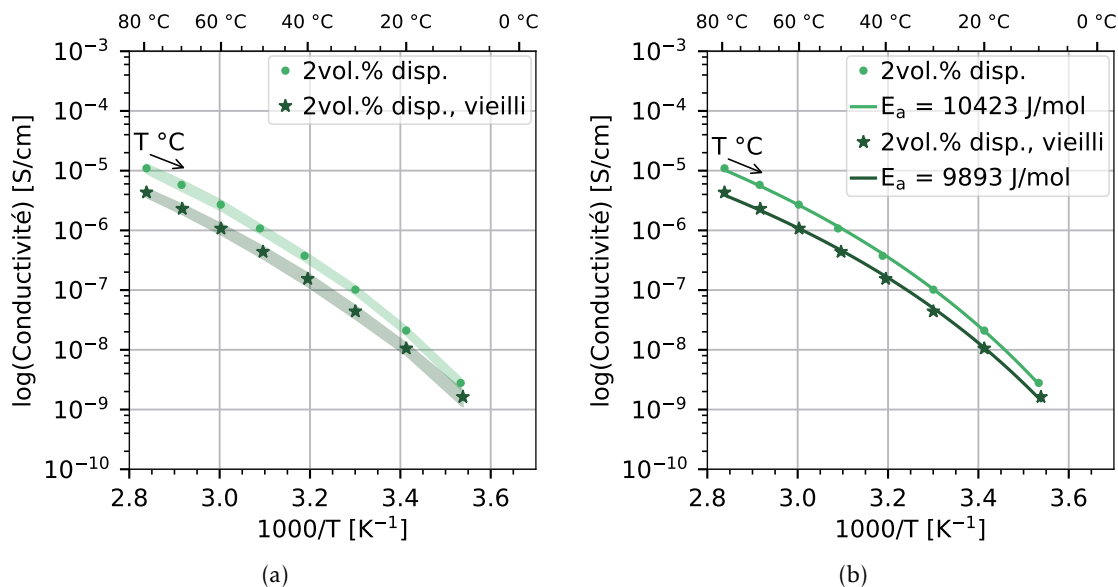


FIGURE 3.33 – Effet du vieillissement pour le CPE du 04/02/2022 contenant 2 vol% d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Comparaison de la dispersion des mesures (a) et ajustement d'une loi VTF (b).

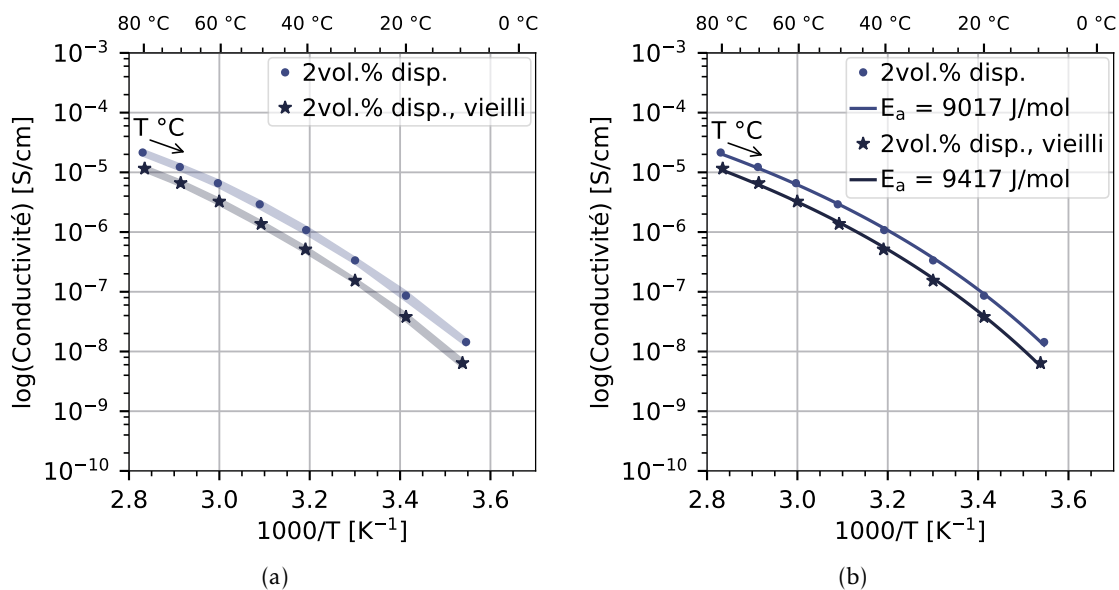


FIGURE 3.34 – Effet du vieillissement pour le CPE du 23/02/2022 contenant 2 vol% de $\gamma\text{-AlOOH}$. Comparaison de la dispersion des mesures (a) et ajustement d'une loi VTF (b).

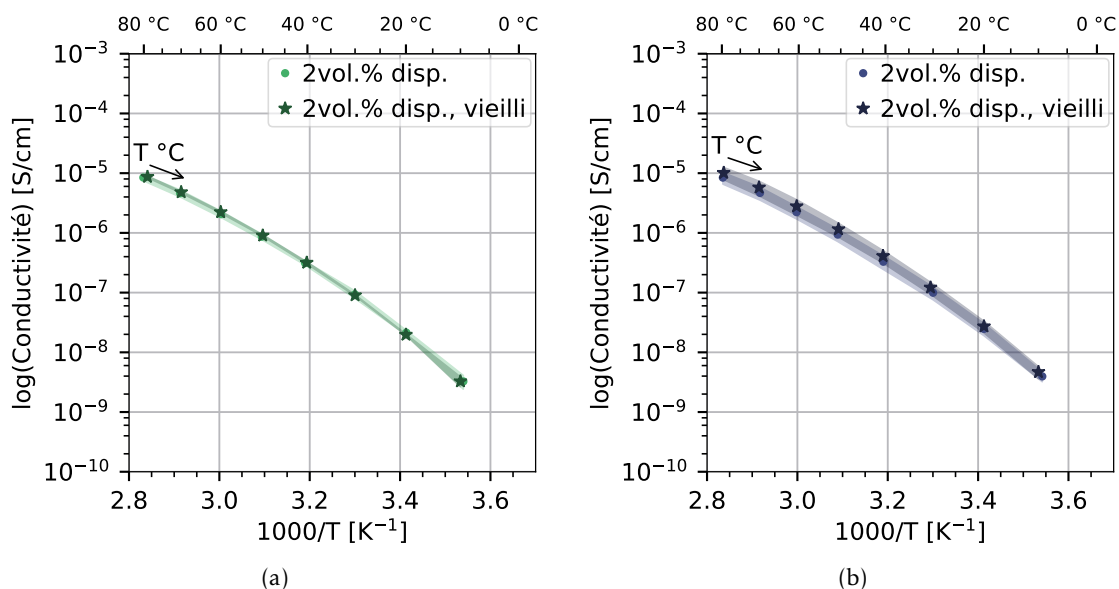


FIGURE 3.35 – Effet du vieillissement pour le CPE du 05/07/2022 contenant 2 vol% d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a) et celui contenant 2 vol% de $\gamma\text{-AlOOH}$ (b). Ces deux CPE ont été préparés à partir de PTMC du second lot. Le résultat de l'ajustement d'une loi VTF sur ces données est disponible en annexe B.3.

Nous pouvons observer que de la même façon que pour les SPE, la conductivité des CPE diminue avec le temps, et ceci quel que soit le type de particule utilisée. La diminution se fait aussi d'un facteur deux, mais uniquement pour les électrolytes préparés avec du PTMC du premier lot. En effet, les conductivités pour deux CPE préparés avec le second lot de PTMC sont montrés sur la figure 3.35. Ces deux électrolytes ne semblent pas affectés par cet effet de "vieillessement". Ce résultat est intéressant car le SPE lui aussi préparé à partir de PTMC du second lot connaît bien un effet de vieillissement (Cf. figure 3.32). Dans ces deux cas seulement, la présence de particule semble empêcher la perte de conductivité qui a lieu pour tous les autres électrolytes testés.

Caractérisations complémentaires. Pour tenter de comprendre l'origine de cette perte de performance, nous avons fait l'hypothèse que la matrice polymère s'altérait avec le temps. Nous avons à nouveau utilisé la technique de chromatographie par exclusion stérique pour contrôler l'évolution de la taille des chaînes de PTMC. Pour les électrolytes issus du premier lot, les distributions en masse molaire sont présentées sur la figure 3.36.

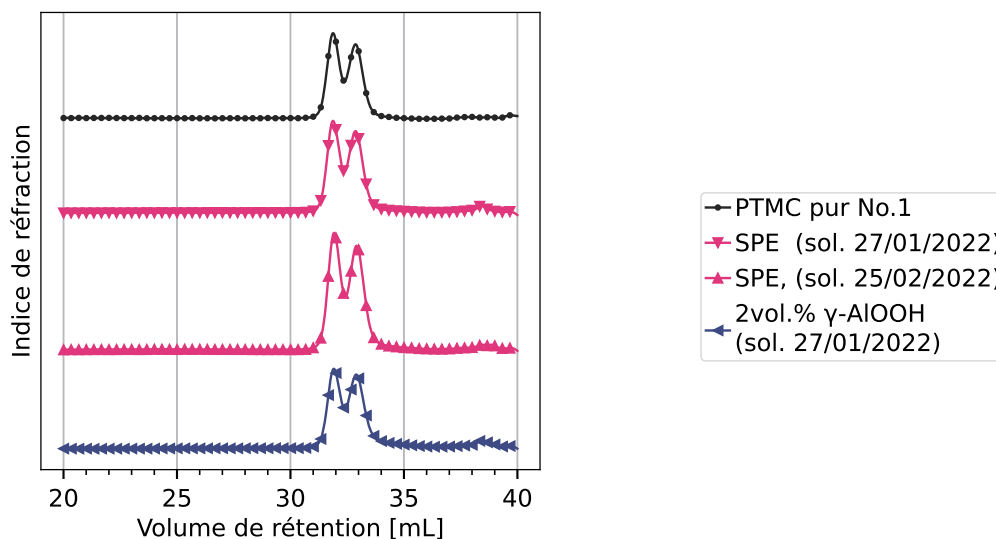


FIGURE 3.36 – Comparaison de la chromatographie par exclusion stérique des électrolytes issus du premier lot.

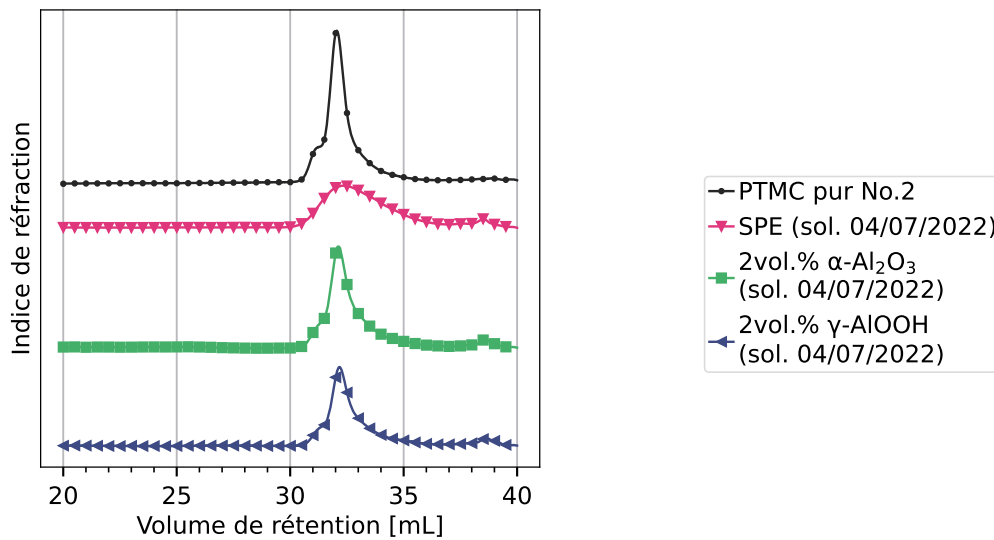


FIGURE 3.37 – Comparaison de la chromatographie par exclusion stérique des électrolytes issus du deuxième lot.

En comparaison à celle du PTMC pur, elles ne changent pas de manière significative. Cependant, comme on peut le voir sur la figure 3.37, ce n'est pas le cas pour les électrolytes préparés avec le PTMC du second lot. En effet, le SPE issu de la solution datant du 04/07/2022 possède une distribution de masse molaire beaucoup plus élargie que la référence du PTMC pur, tandis que les masses molaires des deux CPE sont inchangées par rapport à cette même référence.

Par cette méthode de caractérisation nous avons mis en évidence que l'intégrité du PTMC pouvait être dégradée après la préparation de l'électrolyte. Cependant, ce résultat n'explique pas les diminutions de conductivités car les plus petites masses molaires apparues lors de la dégradation devraient augmenter la conductivité et non la diminuer [1]. Cet effet de "vieillessement" doit donc avoir une explication autre que celle de la taille du squelette polymère. Il pourrait par exemple s'agir d'une cristallisation du PTMC qui à une cinétique lente [114] et qui est connue pour diminuer la conductivité dans les complexes à base de PEO.

Conclusions du chapitre

Dans ce chapitre nous avons évalué les propriétés de conduction des électrolyte composites à partir de mesures de conductivité ionique et de nombre de transport.

La conductivité ionique. La conductivité ionique des électrolytes a été mesurée par EIS, puis ajustement d'un circuit équivalent sur le spectre d'impédance expérimental. Les principaux résultats obtenus sont :

- Les erreurs de mesures ont été prises en compte en préparant trois piles par échantillons.
- Les SPE préparés à partir des deux lots de PTMC ont des conductivités similaires avec une énergie d'activation proche de $9,5 \text{ kJ mol}^{-1}$,
- La concentration optimale de particule semble être comprise entre 2 vol% et 10 vol%.
- L'effet de la dispersion des particules sur la conductivité des CPE n'est pas clairement établi.
- Les particules qui ont permis des améliorations de conductivité supérieures à un facteur deux sont $\gamma\text{-AlOOH}$ et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,
- Les pseudo-énergies d'activation des CPE sont en moyenne inférieures à celles des SPE et souvent corrélées à une amélioration de la conductivité

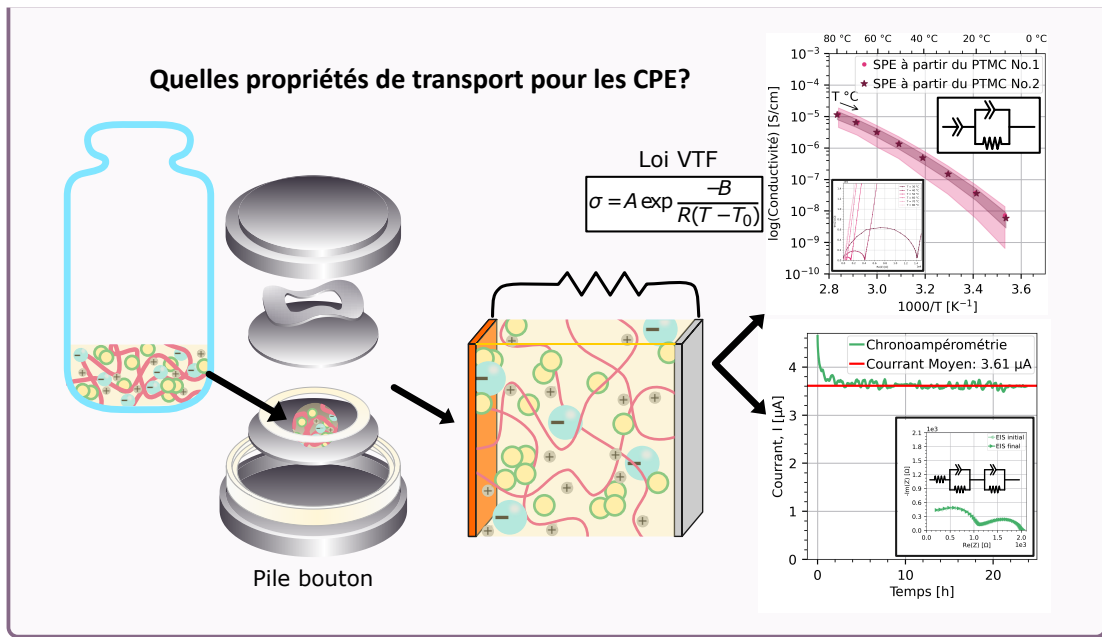
Le nombre de transport. Le nombre de transport des électrolytes a été mesuré par la méthode de BRUCE et VINCENT. Les résultats majeurs sont :

- Il n'y a pas de différence significative entre les nombres de transport mesurés pour les CPE avec de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et ceux avec $\gamma\text{-AlOOH}$,
- En présence de particule les nombres de transport sont 5 % inférieurs à ceux mesurés pour les SPE,
- Le rapport des conductivités partielles du Li^+ est donc 5 % plus faible que celui des conductivités globales,
- Les nombres de transport des CPE diminuent avec l'augmentation de la proportion en particules.

Vieillessement des électrolytes. Un effet de vieillissement des électrolytes a été mis en évidence. Les conductivités des électrolytes sont diminuées d'un facteur deux après plusieurs mois de stockage.

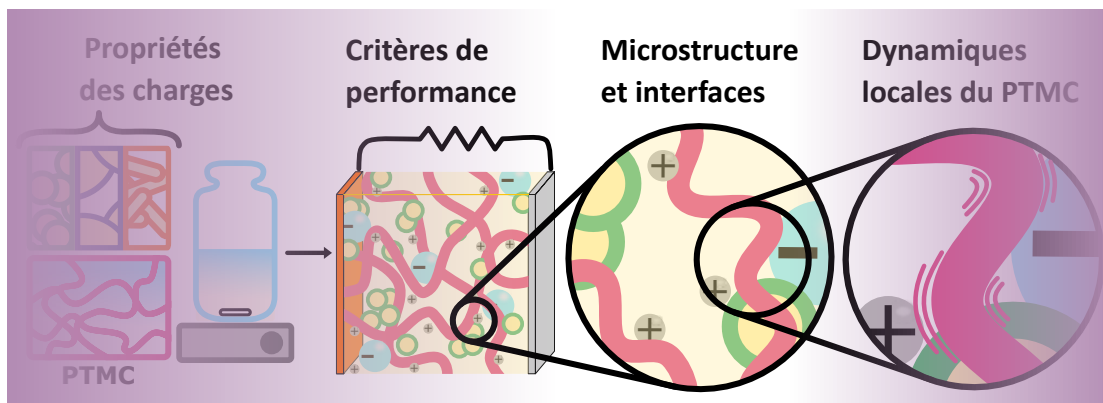
Dans le chapitre suivant nous allons étudier les interactions avec le polymère à la surface des particules d'alumine. L'étude de ces interactions permettra d'identifier les paramètres susceptibles d'expliquer les propriétés de transports des ions dans les CPE. Les différences microstructurales entre les trois types d'alumines seront mise en avant par plusieurs techniques de caractérisations.

Quelles interactions à l'interface entre particules, polymère et sel ?



Chapitre 4

Études sur les interactions à la surface des particules



Comme expliqué dans la partie bibliographique, les groupements hydroxyles ($-OH$) en surface des particules d'alumine ont des interactions de type acide-base de Lewis avec les autres espèces présentes dans le composite. Pour les CPE à base de PEO, il a notamment été montré que lorsque que ces groupes surfaciques sont acides ou neutres, la conductivité du composite est améliorée y compris au-dessus de la température de fusion du polymère [79, 80, 84]. Le modèle proposé par les auteurs pour expliquer cette amélioration décrit deux types de complexation possible pour les groupes hydroxyles en surface des particules :

- la complexation avec les chaînes de PEO. Les groupes $-OH$ jouent alors le rôle d'un point de réticulation physique, empêchant la réorganisation des chaînes polymères,
- la complexation avec les anions (dans notre cas TFSI⁻). Les groupes $-OH$ entrent en compétition avec les ions Li⁺ et favorisent ainsi la dissociation du sel. Cette complexation augmente le nombre d'ions libres pour la conduction et améliore le nombre de transfert du matériau en immobilisant l'anion.

Dans cette partie, nous allons étudier la surface des particules d'alumine utilisées dans nos électrolytes et leur interface avec la matrice polymère-sel de lithium pour tenter d'expliquer les différences dans le transport des ions décrites dans le chapitre précédent.

Pour cela nous avons comparé trois types de particules avec des morphologies et des cristallinités différentes, ainsi que deux procédés de dispersion pour la préparation des électrolytes composites. L'utilisation de différentes morphologies et des deux protocoles doit éclaircir le rôle de la surface développée par les particules à l'interface avec la phase SPE. Tandis que le choix des différentes cristallinités doit permettre d'identifier un effet dû à la nature chimique des groupes en surfaces de ces particules, et notamment leur acidité.

Objectifs

- Quelle est l'influence du type de particules utilisé sur la géométrie de ces interfaces ?
- Quelles est l'étendue de cette interface ? Est-elle améliorée par la dispersion de particules dans les CPE ?
- Y a-t-il un lien entre l'aire à l'interface et les différences de transport des ions ?

4.1 Surface développée et morphologie des particules au sein des CPE

Dans la partie 2.2 nous avons vu que la surface spécifique entre les trois sortes de particules diffère. Les valeurs exactes sont rappelées dans la figure 4.1. Il faut notamment retenir que la surface spécifique des particules d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ est proche d'être deux fois inférieure à celle de $\gamma\text{-AlOOH}$ et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

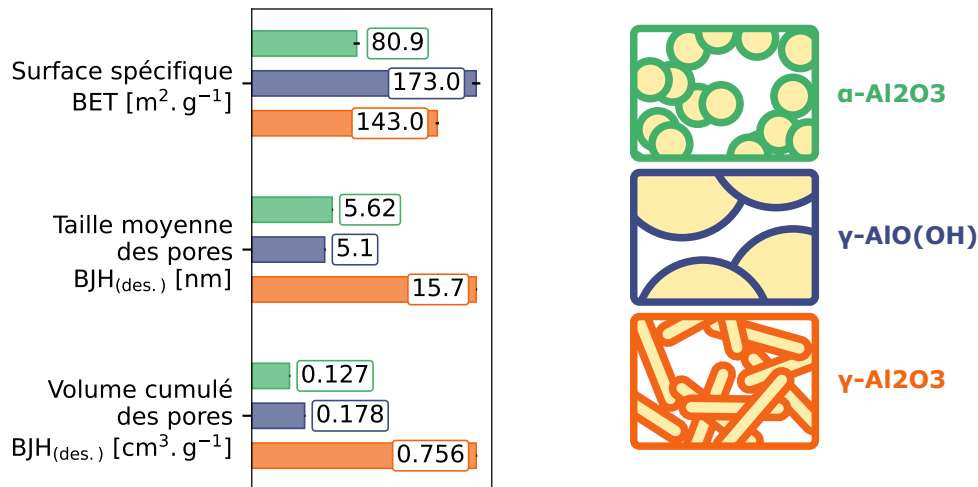


FIGURE 4.1 – Comparaison des surfaces spécifiques, tailles moyennes et volumes cumulés des pores mesurés par adsorption isotherme d’azote pour les trois type de particules étudiées. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en vert, $\gamma\text{-AlO(OH)}$ en bleu, et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en orange.

Cependant ces valeurs ne représentent qu’une surface d’interaction maximale, une borne supérieure de l’aire effective de l’interface avec la matrice SPE. En réalité, nos particules ont une rugosité de surface et des pores qui peuvent ne pas être en contact avec le polymère. De plus, lors de la préparation il est très probable qu’elles forment des agglomérats entre elles. La présence de pores est mise en évidence par les mesures d’absorption d’ N_2 isothermes, leur taille est aussi indiquée sur la figure 4.1. Dans la section 2.3.1.1 grâce à une mesure de DLS sur l’échantillon de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ non dispersée, nous avons montré la présence d’agglomérats dont le diamètre médian est de 500 nm.

Une quantification de l’interface *in-situ*, au sein même des CPE, est nécessaire pour pouvoir juger de l’influence des particules sur les performances finales de l’électrolyte.

Dans cette partie, nous présentons les caractérisations réalisées sur les particules puis sur les CPE pour analyser leur morphologie :

1. Analyse des particules par imagerie par faisceau d’électrons à balayage (MEB)
2. Analyse du CPE par :
 - faisceau d’électrons en transmission (MET)
 - nano-imagerie synchrotron.

4.1.1 Études des particules et CPE par microscopie électronique

La microscopie électronique est une technique plutôt simple et rapide à mettre en œuvre qui permet d’avoir une résolution de plusieurs microns jusqu’à quelques nanomètres selon

l'échantillon observé et le microscope utilisé. Dans un premier temps nous avons imagé les particules seules pour pouvoir plus tard comparer leur morphologie avec celles qu'elles adoptent dans le composite.

4.1.1.1 Les clichés MEB des particules

Les clichés de microscope électronique à balayage (MEB) (figures 4.3, 4.2 et 4.4) nous montrent les trois particules aux grossissements $\times 2000$ et $\times 10\,000$.

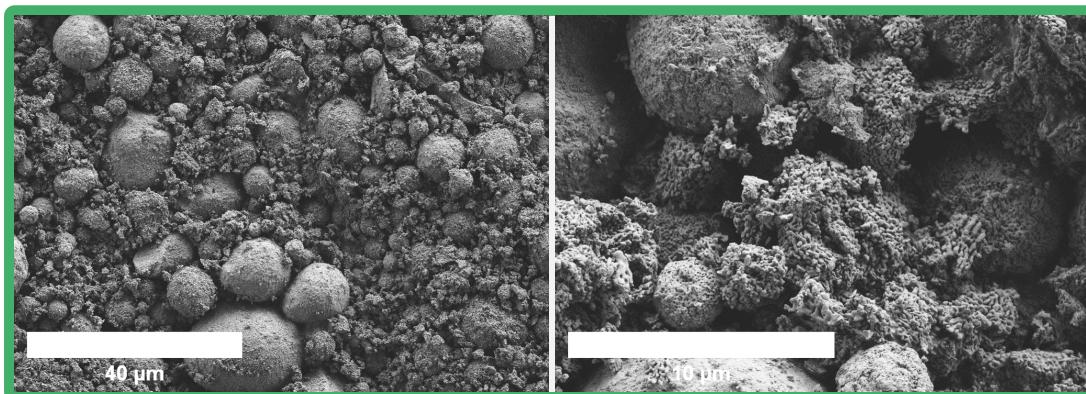


FIGURE 4.2 – Images MEB des particules de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ aux grossissements $\times 2000$ et $\times 10\,000$.

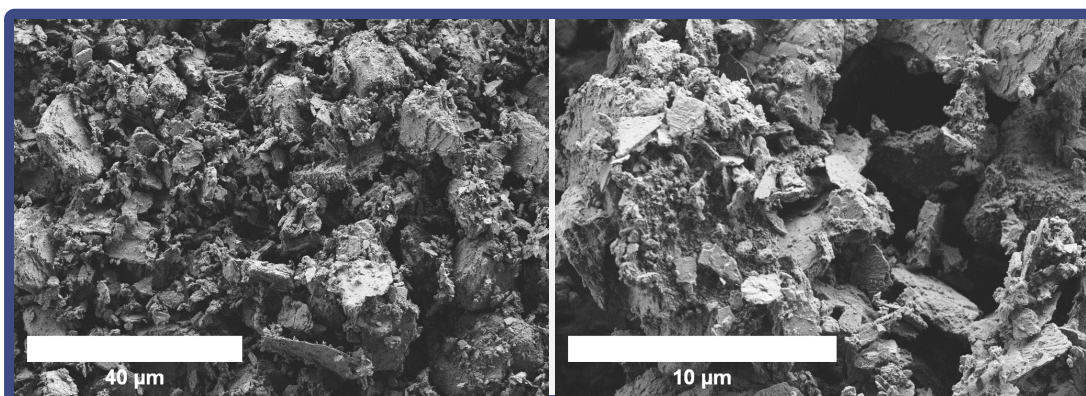


FIGURE 4.3 – Images MEB des particules de $\gamma\text{-AlOOH}$ aux grossissements $\times 2000$ et $\times 10\,000$.

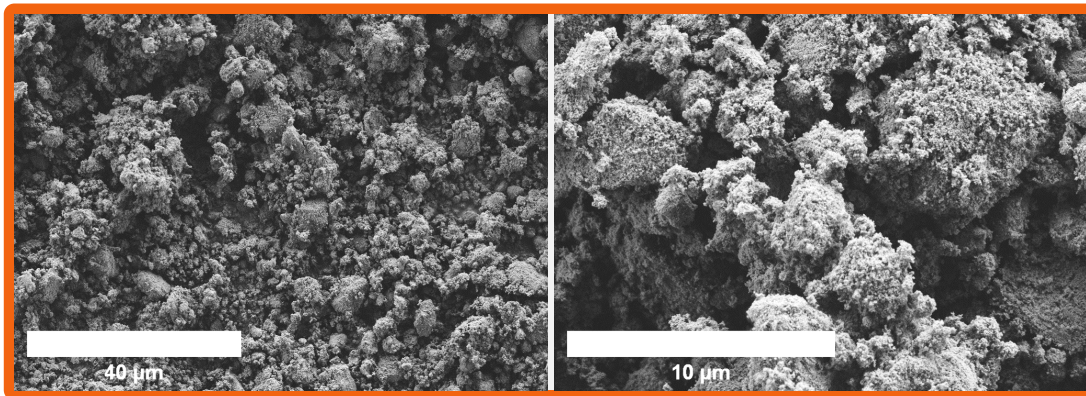


FIGURE 4.4 – Images MEB des particules de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ aux grossissements $\times 2000$ et $\times 10\,000$.

On remarque d'abord qu'elles forment des agglomérats parfois de plusieurs dizaines de micromètres de diamètre, et que la taille de ces agglomérats n'est pas homogène au sein d'un même échantillon. Ces observations sont cohérentes avec la mesure de dispersion en taille réalisée par DLS (section 2.3.1.1) où le diamètre médian obtenu pour les particules de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est de l'ordre de 500 nm. On observe aussi des différences de morphologies notamment pour $\gamma\text{-AlOOH}$ (figure 4.3) qui présente des arêtes plus saillantes que les deux autres types de particules. Les poudres de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont plutôt tendance à s'agglomérer de manière sphérique. Enfin, les clichés de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (figure 4.4) ne permettent pas de distinguer leur forme en nanobâtonnets. Des tentatives pour augmenter le grossissement, et pouvoir distinguer les particules uniques ont eu lieu, mais à cause d'une mauvaise dissipation des électrons, un phénomène de charge se produisait déformant les images.

En conclusion, ces observations au MEB donnent des informations grossières sur la morphologie des particules qui demandent à être complétées.

4.1.1.2 Microscopie sur les électrolytes composites

Par MEB. Nous avons aussi réalisé des images MEB sur nos électrolytes afin d'observer la dispersion des charges à l'intérieur de ceux-ci. Cependant, plusieurs problèmes se sont présentés, notamment à cause de la nature isolante du matériau et de sa faible tenue mécanique. Pour limiter l'accumulation de charge à leur surface, les échantillons étaient préparés en étalant une perle d'électrolyte sur un adhésif carboné. Cependant, le temps de les introduire dans le microscope, ceux-ci retrouvaient une forme semi-sphérique de "goutte" due à leur tension de surface et leur relative fluidité. Même en ayant recouvert le polymère d'une couche de carbone conductrice, les images obtenues ne permettent pas un grossissement suffisant pour convenablement observer les particules.

Un cliché réalisé sur un CPE contenant de l'alumine- α avec un grossissement de $\times 2000$ est représenté sur la figure 4.5.

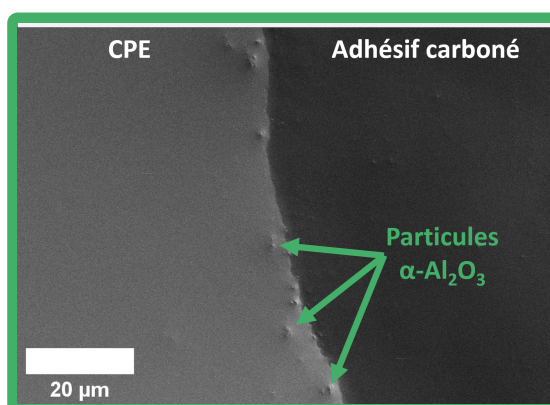


FIGURE 4.5 – Image MEB d'une goutte de CPE avec 2 vol% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, grossissement $\times 2000$.

Seul les bords du CPE (en gris clair sur l'image) sont assez fins pour distinguer ce qui semble être des particules. En comparaison avec la figure 4.2 au même grossissement (image de gauche), on se rend compte que les plus gros agglomérats ne sont plus visibles dans le CPE. Soit ils ont été détruits, ou plutôt réduits, lors de la préparation de l'électrolyte (ici avec une simple agitation par un barreau magnétique), soit ils sont recouverts par l'épaisseur de polymère. Une autre technique d'imagerie semble nécessaire pour observer les particules au sein de la matrice SPE.

Par MET. Nous nous sommes ensuite tournés vers la microscopie électronique en transmission (TEM), dont la résolution est plus petite que sur un microscope électronique à balayage. Cependant cette technique demande une préparation plus fastidieuse car les échantillons doivent être de très petite épaisseur. Pour cela nous avons dû découper de fines lamelles de CPE à l'aide d'un cryo-ultramicrotome sous azote liquide, pour les déposer ensuite sur des grilles d'observation de microscope électronique en transmission (MET) comme sur la figure 4.6.

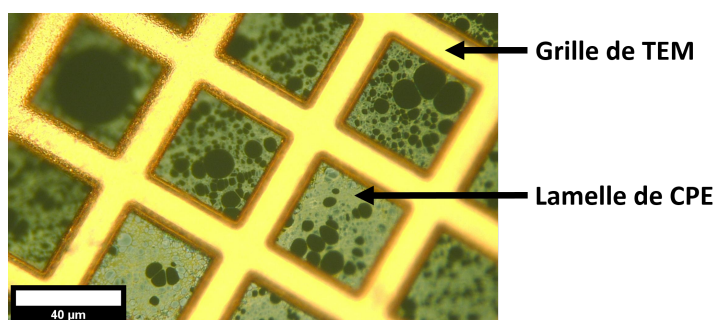


FIGURE 4.6 – Image d'une grille de TEM après dépôt d'une lamelle de CPE d'épaisseur 80 nm observée au microscope optique. Après retour à T_{amb} la lamelle de CPE ne remplit plus l'espace entre les grilles, ce qui empêche l'observation au MET.

Malheureusement les lamelles ainsi préparées ne conservaient pas leur épaisseur une fois

de retour à température ambiante lorsque le PTMC retrouve sa fluidité. L'espace entre la grille utilisé pour faire les observations ne contenait plus de CPE. Cette technique est donc compliquée à utiliser pour bien contrôler la préparation des échantillons.

4.1.2 Étude par holotomographie sur ID16a

Comme nous l'avons vu, lorsque l'on souhaite augmenter la résolution des images réalisées, les techniques de microscopies électroniques demandent une préparation d'échantillon poussée. De plus, elles ne permettent d'obtenir que des informations de surface ou en deux dimensions. Il est possible de les combiner avec un appareil d'ablation par faisceau d'ions lourds (FIB) pour faire des observations dans les trois dimensions et reconstruire un volume. Néanmoins, avec ces appareils les volumes étudiés restent limités en taille notamment à cause du temps nécessaire pour réaliser les coupes. Nous nous sommes donc intéressés aux techniques d'imagerie-X qui ont l'avantage de ne pas être destructrices pour l'échantillon et notamment la technique de nano-imagerie développée sur la ligne de lumière ID16a, à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF).

L'imagerie par contraste de phase. Les techniques conventionnelles d'imagerie-X utilisent le phénomène d'absorption du faisceau incident par un objet. L'image finale obtenue représente les différences d'atténuations dans l'intensité du faisceau transmis. Cependant, lorsqu'un faisceau de rayon-X cohérent est transmis à travers un matériau, non seulement son amplitude est altérée, mais aussi sa phase. Le principe d'imagerie par contraste de phase utilisé sur ID16a, exploite ce second phénomène. C'est une technique qui reconstruit une image à partir de l'information contenue dans le décalage de la phase d'un rayon-X lorsqu'il traverse un objet.

Concrètement, le décalage de phase du faisceau transmis dépend du décrément de la partie réelle de l'indice de réfraction du matériau traversé. Pour un rayon-X, les différentes valeurs de ce décrément sont liées aux densités électroniques des éléments traversés [115]. Ainsi le faisceau transmis contient un décalage de phase qui après propagation libre produit une figure d'interférence sur le détecteur, appelée franges de FRESNEL. Cependant un autre phénomène de diffraction, l'effet TALBOT, peut produire une extinction de contraste pour ces franges de FRESNEL en présence de certaines fréquences spatiales dans la composition de l'objet observé. Pour contourner ce phénomène et ne perdre aucune information, il est nécessaire de combiner les figures d'interférences obtenues à plusieurs distances échantillon-détecteur, c'est ce qu'on appelle la reconstruction holographique [116]. Les images finales obtenues après reconstruction sont donc des cartographies en deux dimensions de la partie réelle des indices de réfraction, ou plutôt de la densité électronique du matériau étudié. Afin d'obtenir cette information en trois dimensions il faut combiner cette reconstruction holographique avec les techniques de tomographie en imageant l'échantillon suivant plusieurs orientations, ou positions angulaires.

Cette technique de nano-imagerie aux rayons-X par holotomographie a l'avantage d'avoir un contraste bien meilleur qu'en imagerie d'absorption de rayons-X. En effet, pour des rayons-X

de grande énergie, le décrément de l'indice de réfraction est de plusieurs ordres de grandeur supérieur à l'indice d'absorption (ou coefficient d'extinction)[116]. L'imagerie par contraste de phase présente aussi l'avantage de ne pas détruire l'échantillon, comme par FIB-SEM, mais aussi de réduire la dose absorbée par celui-ci comparées aux techniques d'absorption, ceci grâce aux plus grandes énergies utilisées.

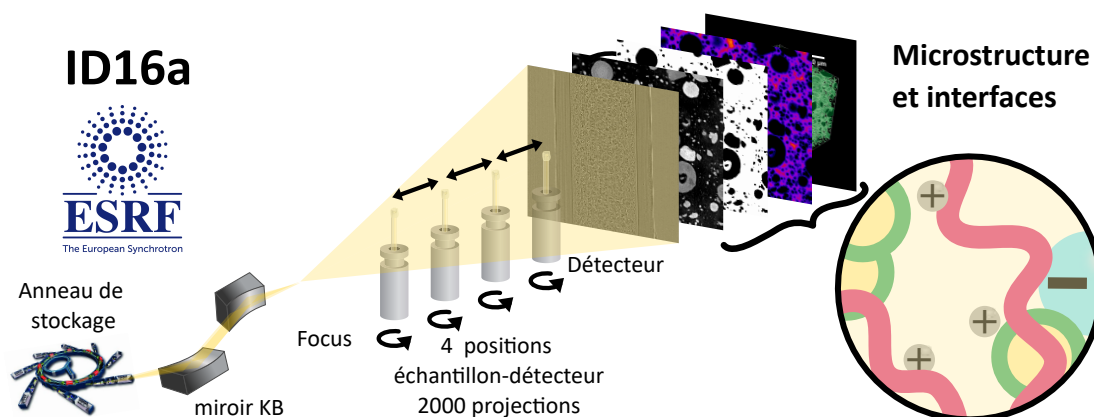


FIGURE 4.7 – Schéma de principe de la technique d'imagerie-X sur la ligne de lumière ID16a. Le faisceau de lumière provenant de l'anneau de stockage est focalisé par deux miroirs KIRKPATRICK-BAEZ. L'image complète de l'échantillon est reconstruite par holographie à partir des images pour quatre positions échantillon-détecteur. Pour reconstruire un volume en trois dimensions des CPE, 2000 projections sont enregistrées par rotation de l'échantillon.

Nos expériences. Sur la ligne de lumière ID16a, le rayonnement synchrotron de l'ESRF produit un faisceau de rayon-X de très haute énergie (33,35 keV). Pour avoir une grande cohérence spatiale et temporelle, indispensable à l'imagerie par contraste de phase en propagation, le faisceau parcourt un guide sous-vide de 185 m entre la source et l'échantillon. Le faisceau est ensuite nano-focalisé en un point circulaire d'une dizaine de nanomètres de diamètre par deux miroirs Kirkpatrick-Baez. Ces miroirs ainsi que le système de porte-échantillon sont placés dans une chambre sous-vide à 1×10^{-8} mbar. La platine qui sert de porte-échantillon est contrôlée par des piezo-moteurs permettant un positionnement stable dans le faisceau avec une précision nanométrique [117], [118]. Les échantillons montés sur cette platine sont derrière le point focal, dans un cône de lumière divergent ("cone beam configuration"), qui permet de contrôler la résolution de l'image finale grâce aux rapport de distances entre point focal, échantillon et détecteur. Un schéma de principe est proposé sur la figure 4.7

Trois sessions d'acquisitions de données ont été réalisées sur ID16a, elles sont résumées dans le tableau 4.1. Les échantillons d'électrolyte composites ont été préparés en amont dans des capillaires en quartz de 200 μm de diamètre, scellés aux deux extrémités, le protocole détaillé et quelques photos sont en annexe C.1. Les acquisitions consistent en un total de 2000 projections sur une gamme angulaire de 180° pour chacune des quatre positions de l'échantillon, afin

obtenir les reconstructions 3D. Les différentes tailles de voxels (pixel "volumique") et les temps d'exposition ont été testés pendant les sessions du 21/09/2021 et 21/04/2022 pour trouver un compromis entre la stabilité structurale de l'échantillon sous le faisceau et la résolution de l'image. En effet, le temps d'exposition plus long améliore le rapport signal sur bruit des images mais implique une dose absorbée plus importante pour l'échantillon, tandis qu'un voxel plus gros perd de l'information microstructurale mais limite la dose reçue.

Date de la manip. Lot du PTMC	Échantillon Solution de SPE	Paramètres d'acquisitions		ROIs	
		Voxel [nm ³]	t_{exp} [ms]	Nb.	Volume [px ³]
27/09/2021 Lot No.1	2 vol% α -Al ₂ O ₃ (sol. 21/07/2021)	50	75	8	1100×1100×1024
			100	8	1100×1100×1024
21/04/2022 Lot No.1	2 vol% α -Al ₂ O ₃ disp. (sol. 27/01/2022)	50	75	2	100×1000×800
	10 vol% α -Al ₂ O ₃ (sol. 19/08/2021)	100	50	2	900×900×900
	2 vol% γ -AlOOH (sol. 25/02/2022)	50	50	8	1000×1000×1000
			75	8	1000×1000×1000
	2 vol% γ -AlOOH disp. (sol. 21/01/2022)	100	50	2	1000×1000×1000
			75	2	1000×1000×1000
	2 vol% γ -AlOOH disp. (sol. 21/01/2022)	50	50	8	900×900×800
			75	2	1200×1200×800
			100	50	2
	25/04/2023 Lot No.2	2 vol% γ -Al ₂ O ₃ (sol. 31/03/2023)	50	75	8
2 vol% γ -Al ₂ O ₃ disp. S(230331)		50	75	8	720×720×950

TABLEAU 4.1 – Récapitulatif des échantillons et des paramètres d'acquisitions pour les expériences réalisées sur ID16a. Un voxel est un pixel "volumique". Plusieurs régions d'intérêts (ROIs) sont définies par échantillons.

4.1.2.1 Segmentations et sous-volumes

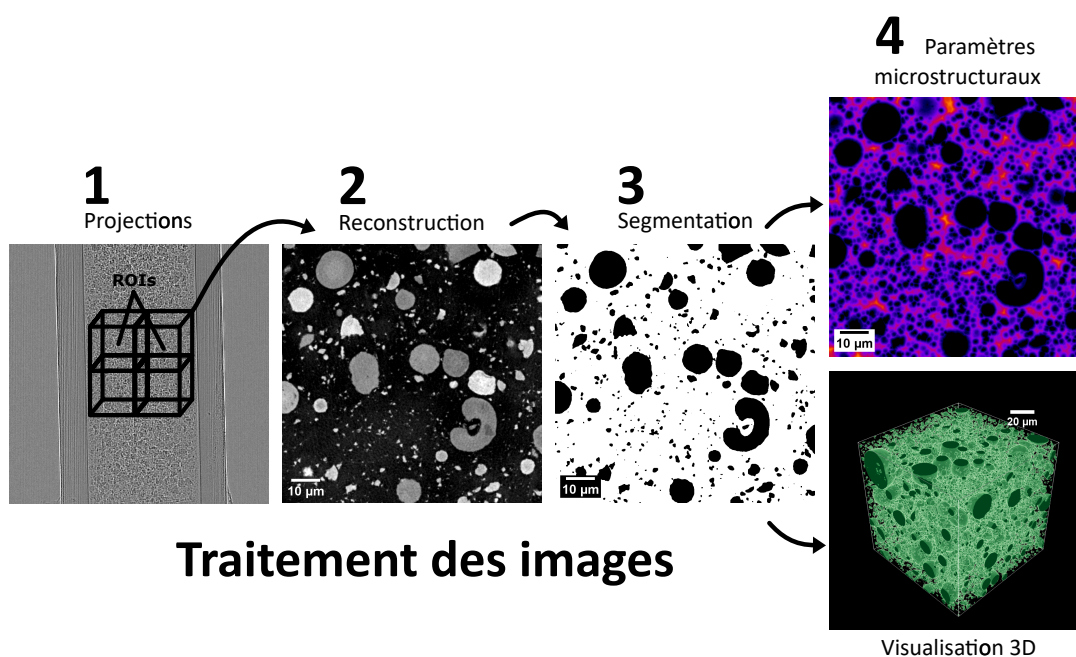


FIGURE 4.8 – Processus du traitement des images obtenues sur ID16a. Les 2000 projections pour chacune des quatre distances (1) sont combinées pour reconstruire des volumes en 3D (2). Les volumes sont ensuite segmentés (3) en affectant à chaque niveau de gris une phase du CPE (polymère ou particule). Le calcul des paramètres microstructuraux et la visualisation 3D (4) peuvent ensuite être réalisées à partir des volumes segmentés. Les étapes 1, 2 et 3 ont été réalisées par Federico MONACO qui nous a aussi fait profiter de son expertise pour l'étape 4.

Pour que les informations microstructurales issues des reconstructions 3D aient de la valeur, il faut pouvoir s'assurer que les volumes sur lesquels les traitements sont réalisés soient représentatifs de l'ensemble du matériau.

Si lors de l'acquisition la structure interne de l'échantillon a changé entre plusieurs clichés, la reconstruction va conduire à des images peu nettes ou déformées. Il est donc important d'éliminer ces zones non exploitables par la suite, cela a pour effet de réduire la taille finale des volumes qui seront étudiés. Ensuite, pour augmenter la statistique et réduire les temps de traitement des images, ces volumes exploitables ont été eux-même divisés en sous-volumes. Par simplicité, les sous-volumes seront parfois appelés ROIs (de l'anglais "Region Of Interest") dans la suite du manuscrit.

Une fois les ROIs définies, l'étape suivante est leur segmentation. C'est un traitement d'image qui consiste à attribuer à chaque voxel une phase de l'échantillon en fonction de son niveau de gris, proportionnel à la densité électronique locale. Dans notre cas, les voxels foncés correspondent au SPE, tandis que les charges agglomérées ou non correspondent aux voxels plus clairs. Pour faire ce traitement, l'image a été filtrée deux fois (par un filtre anisotropique puis un filtre médian) puis son contraste a été augmenté. Enfin, la segmentation a été réalisée à partir de

l'algorithme d'Ostu qui s'appuie sur une valeur seuil de niveau de gris pour attribuer la phase de chaque voxel [119]. Le processus de traitement des images est représenté sur la figure 4.8. La reconstruction des volumes, la définition des ROIs et leur segmentation ont été réalisées par Federico MONACO.

La figure 4.9 permet de comparer une image obtenue après reconstruction (à gauche) et celle après segmentation (à droite) pour l'échantillon de CPE 10 vol% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. La partie C.2 en annexe montre la même comparaison pour les autres composites.

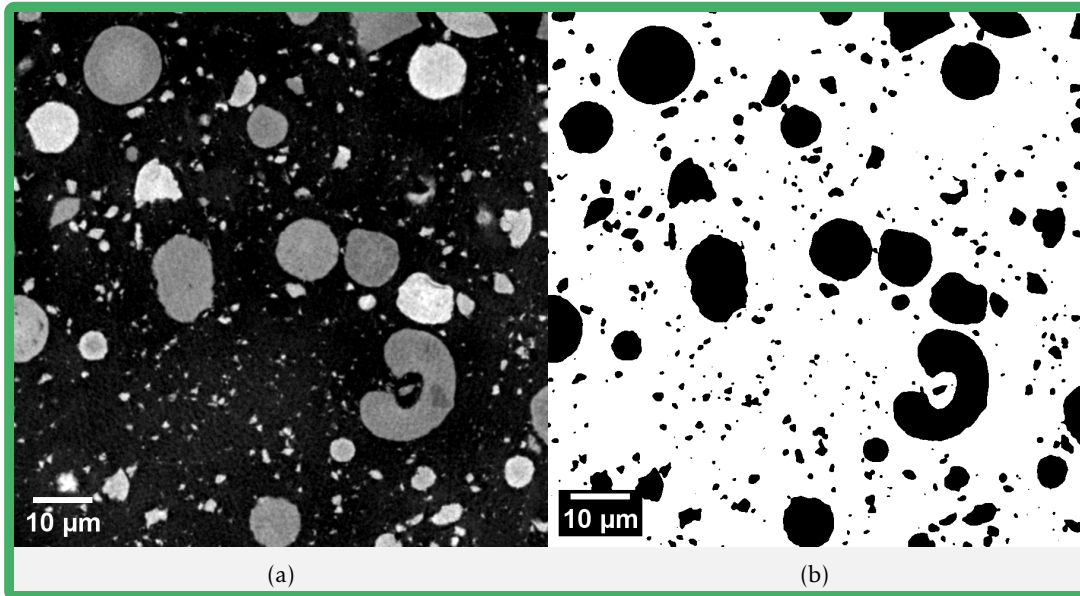


FIGURE 4.9 – Tranche d'un volume du CPE 10 vol% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Dans la reconstruction (a) les particules sont en gris clair et la phase polymère en noir. Dans la segmentation (b) les particules sont en noir et le polymère en blanc.

Sur l'image reconstruite, on remarque que tous les objets n'ont pas le même niveau de gris (nuances de gris plus ou moins foncé). Cela nous indique que leur densité électronique locale n'est pas identique, ce à quoi on ne s'attendait pas puisqu'il s'agit du même matériau. Pour expliquer ceci, nous faisons l'hypothèse qu'il y a une différence de densité entre un agglomérat de petites particules et des particules uniques plus grosses. Nous ne pensons pas qu'il puisse s'agir d'impuretés car les diffractogrammes aux rayons-X n'en ont pas montrés.

Les figures 4.10, 4.11 et 4.12 montrent pour chaque composite imagé une ROI en trois dimensions.

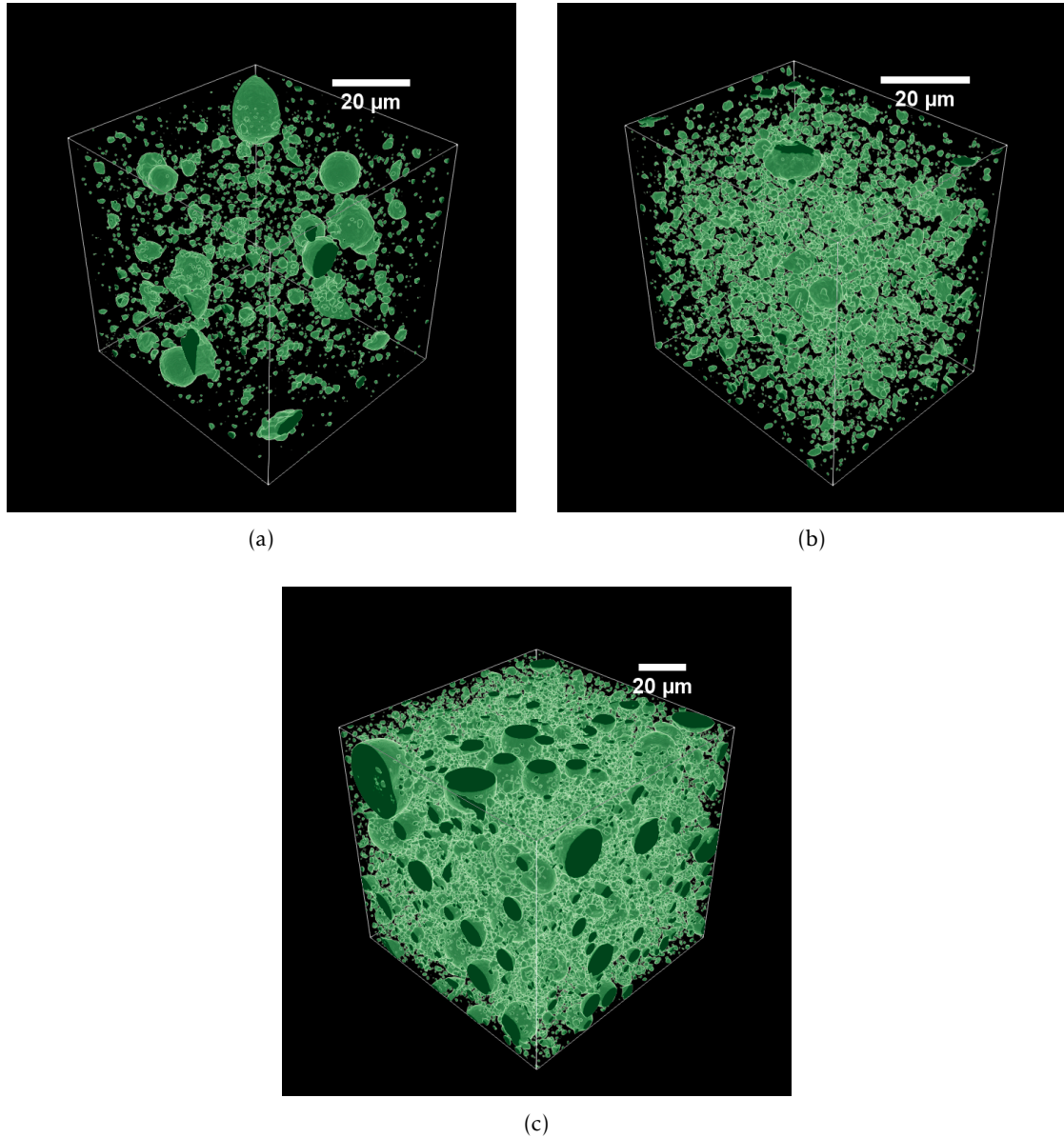


FIGURE 4.10 – Représentation en trois dimensions d’une ROI pour les composites contenant de l’ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ à 2 vol% (a), 2 vol% dispersée (b) et 10 vol% (c). Les particules sont en vert et la matrice PTMC n’est pas représentée.

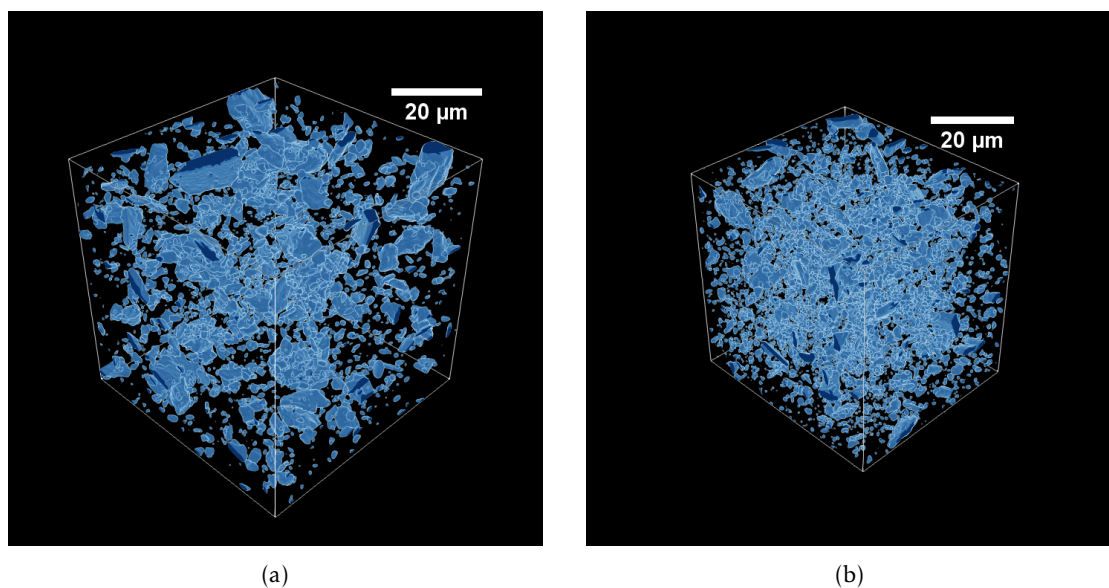


FIGURE 4.11 – Représentation en trois dimensions d’une ROI pour les composites contenant 2 vol% de γ -AlOOH (a) et la même formulation dispersée (b). Les particules sont en bleu et la matrice PTMC n’est pas représentée.

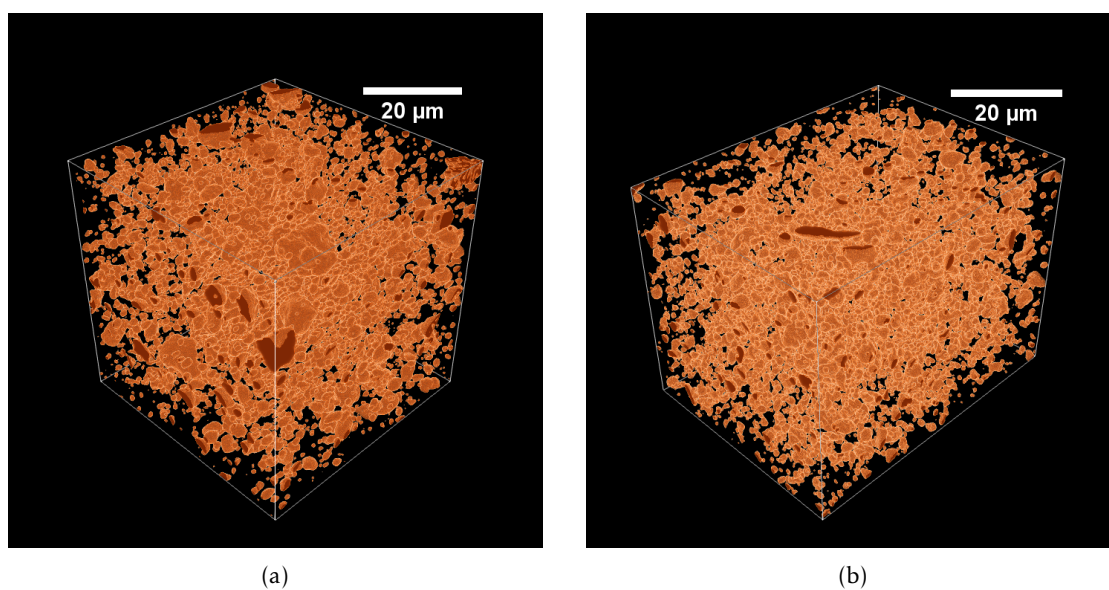


FIGURE 4.12 – Représentation en trois dimensions d’une ROI pour les composites contenant 2 vol% de γ -Al₂O₃ (a) et la même formulation dispersée (b). Les particules sont en orange et la matrice PTMC n’est pas représentée.

Ces représentations 3D donnent une vue d'ensemble de la microstructure des électrolytes. Nous pouvons voir la présence d'objets assez dispersés dans le CPE contenant de l' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ à 2 vol% (figure 4.10.a) et l'effet de la concentration (figure 4.10.c) avec une image très dense d'objets connectés. Les volumes des échantillons dont les particules ont été dispersées semblent aussi contenir plus d'objets en comparaison avec l'échantillon non dispersé. Cependant, ces informations visuelles ne donnent pas d'informations sur la représentativité des ROIs. Pour quantifier les différences entre les ROIs, nous comparons des grandeurs caractéristiques de la microstructure calculées (par une fonction intégrée à MATLAB) pour tous les sous-volumes d'une même acquisition :

- le nombre d'objets présents dans chaque ROI,
- le volume total occupé par ces objets dans chaque ROI,
- la surface totale développée par ces objets dans chaque ROI,
- le diamètre d'une sphère de volume équivalent à celui de chaque objet.

Ces paramètres microstructuraux sont représentés sur les figures 4.13, 4.14 et 4.15, pour toutes les ROIs de chaque échantillon. Les résultats obtenus pour les autres paramètres d'acquisition sont disponibles en annexe C.3.

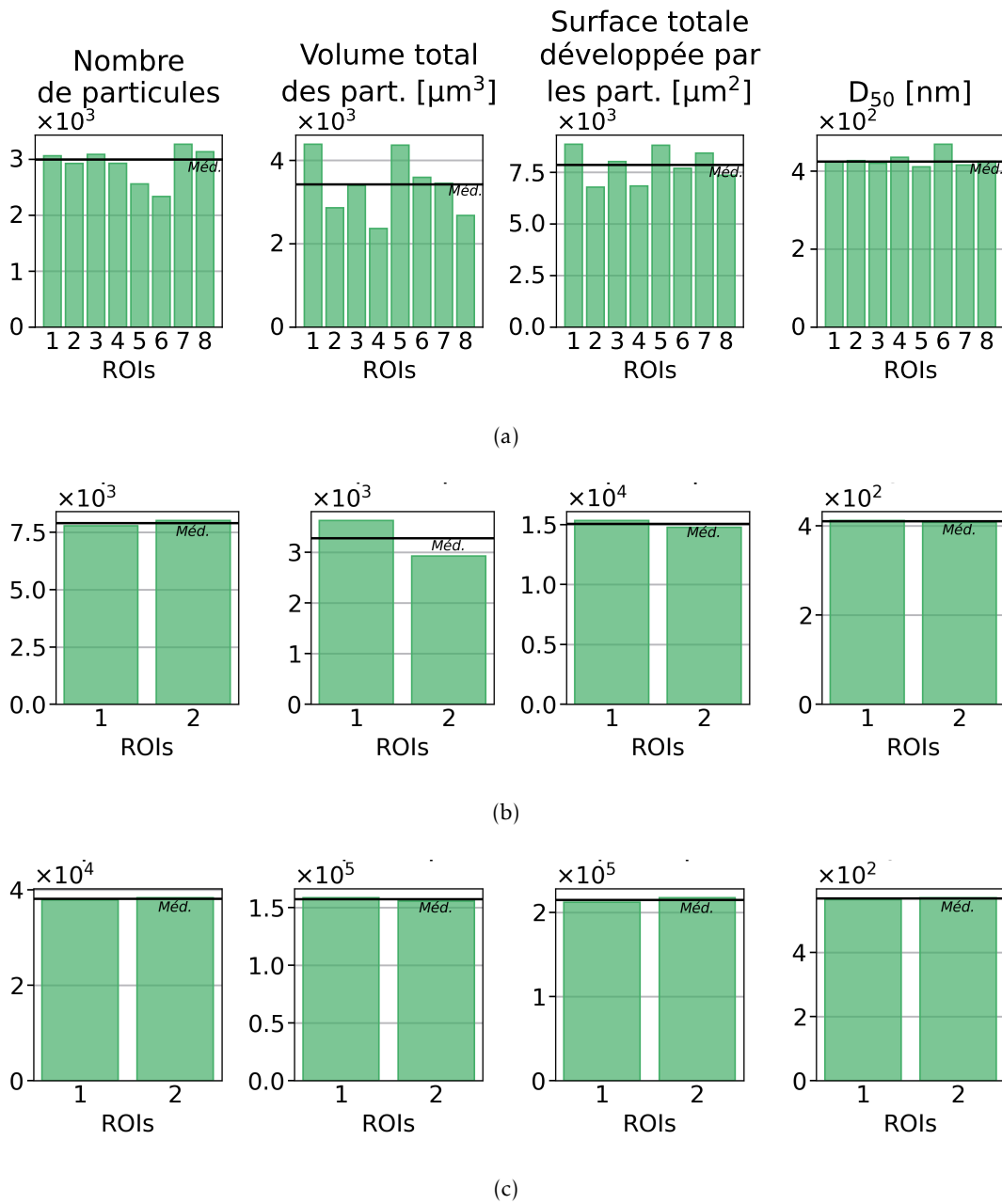


FIGURE 4.13 – Comparaison entre ROIs des principales grandeurs pour les CPE contenant 2 vol% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a), 2 vol% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dispersées (b), et 10 vol% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (c).

$V_{ox} = 0,05 \mu\text{m}^3$, $t_{acq} = 75$ ms pour (a) et (b).

$V_{ox} = 0,1 \mu\text{m}^3$, $t_{acq} = 50$ ms pour (c).

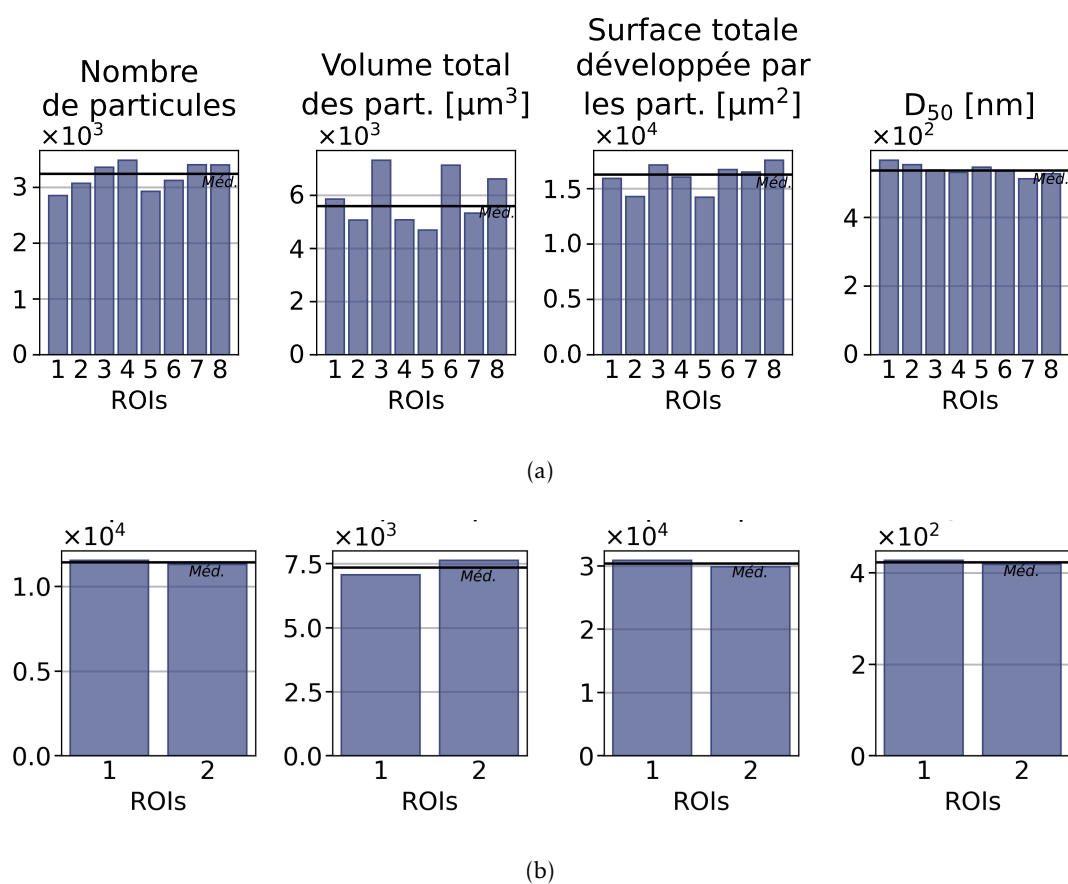


FIGURE 4.14 – Comparaison entre ROIs des principales grandeurs pour les CPE contenant 2 vol% $\gamma\text{-AlOOH}$ (a), et 2 vol% $\gamma\text{-AlOOH}$ dispersées (b).
 $V_{ox} = 0,05 \mu\text{m}^3$, $t_{acq} = 75 \text{ ms}$ pour (a) et (b).

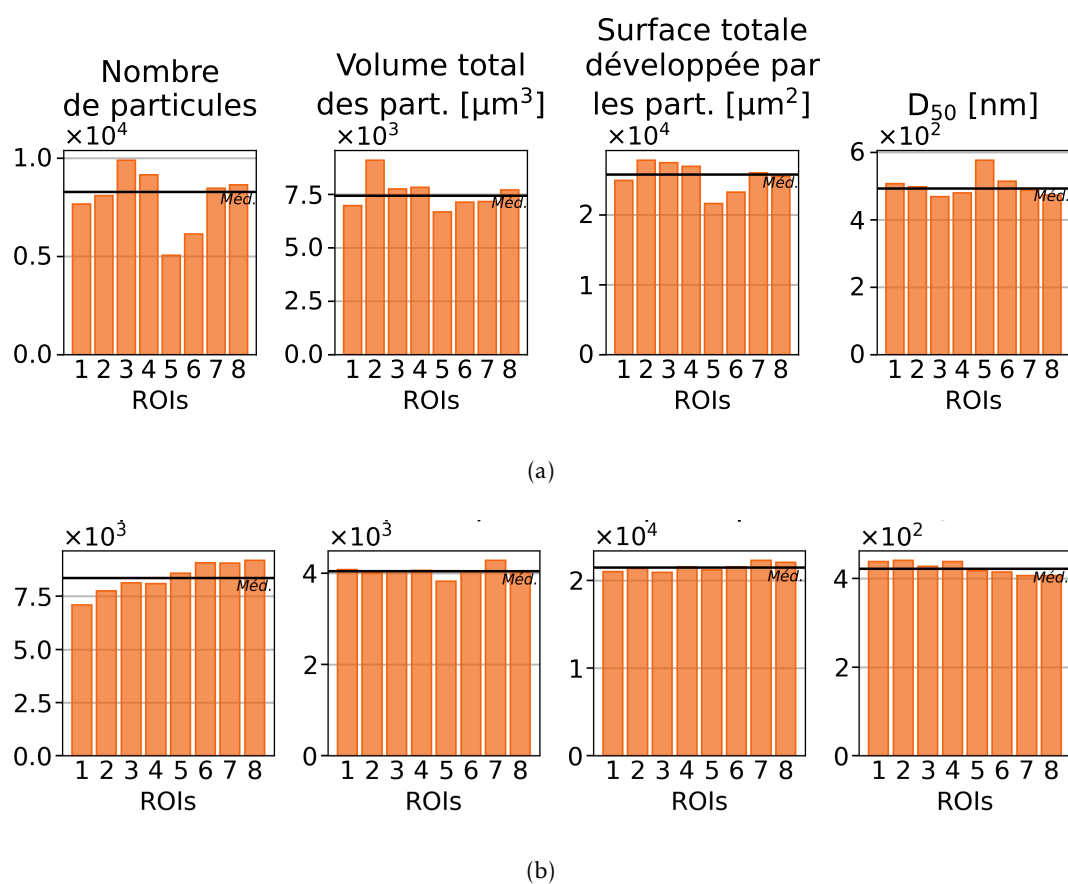


FIGURE 4.15 – Comparaison entre ROIs des principales grandeurs pour les CPE contenant 2 vol% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a), et 2 vol% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dispersées (b).
 $V_{ox} = 0,05 \mu\text{m}^3$, $t_{acq} = 75 \text{ ms}$ pour (a) et (b).

On note que les valeurs obtenues entre des ROIs avec des temps d'acquisition différents mais les mêmes volumes (cf. Tableau 4.1 et données en annexe C.3) sont comparables entre elles. Cette comparaison des sous-volumes nous indique qu'il y a peu de variation entre ceux-ci et qu'ils sont raisonnablement similaires pour être représentatifs de l'échantillon associé. Ces ROIs sont chacune représentative de l'échantillon global auquel elles appartiennent. Par la suite nous donnerons les grandeurs microstructurales calculées comme une moyenne sur les ROIs de même volume d'un échantillon, en précisant l'écart-type.

4.1.2.2 Les paramètres microstructuraux

Les principaux paramètres calculés à partir des segmentations sont les suivants :

- le nombre d'objets présents dans chaque ROI,
- le volume occupé par chaque objet et leur somme dans chaque ROI,
- la surface développée par chacun de ces objets et leur somme dans chaque ROI,

Les moyennes obtenues pour chaque échantillon sont regroupées dans la figure 4.16.

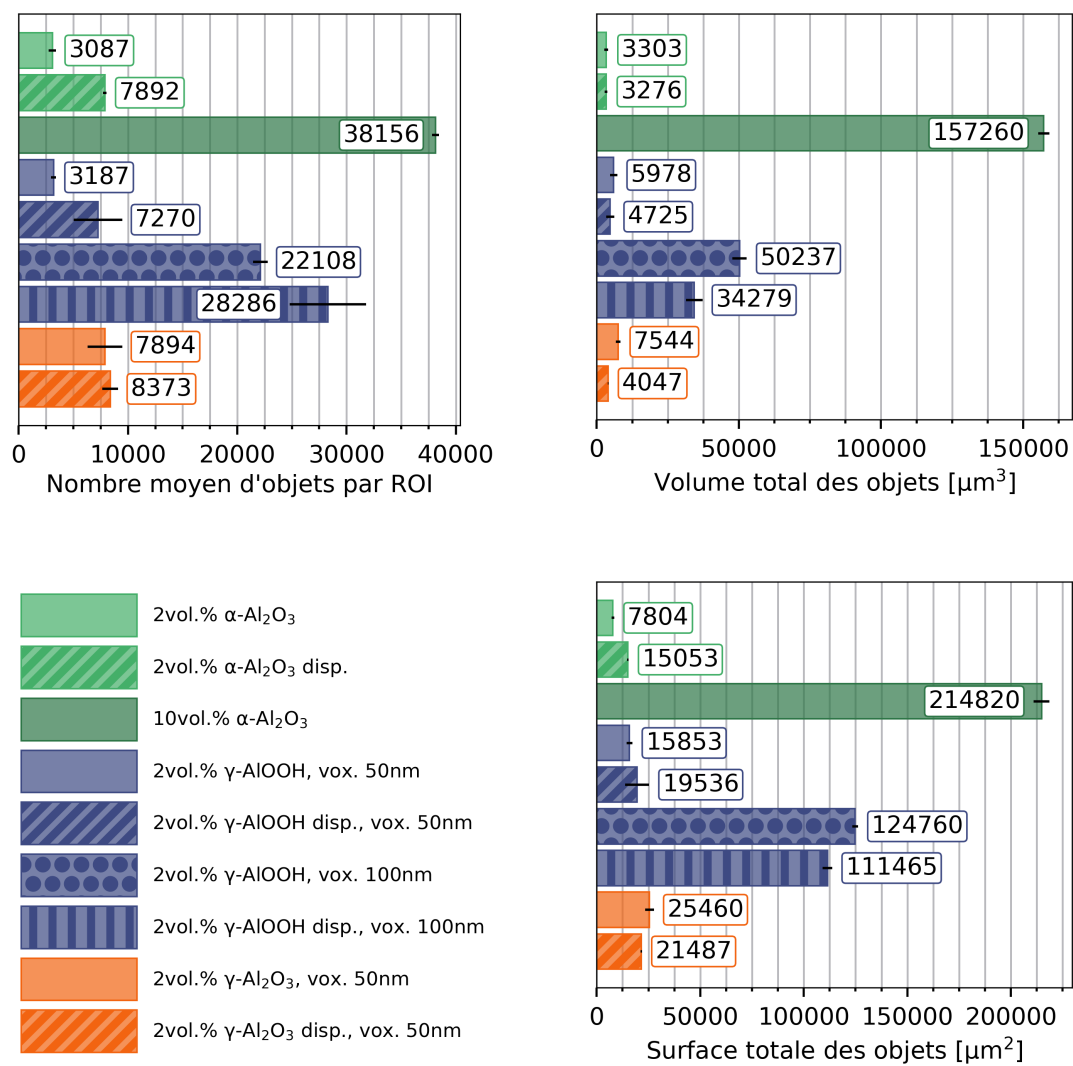


FIGURE 4.16 – Comparaison entre échantillons des moyennes obtenues sur des ROIs de même volume.

Ces valeurs ne permettent pas de faire une comparaison directe entre les échantillons car elles sont dépendantes du volume étudié et du nombre de particules présents dans celui-ci. Pour s'affranchir de ces effets de ROIs, nous avons donc normalisé la surface totale et le volume total des objets par le volume des ROIs pour obtenir les paramètres d'intérêt (équations 4.1 et 4.2) :

$$\varphi[\text{vol}\%] = \frac{V_{part}}{V_{ROI}} \cdot 100 \quad (4.1)$$

$$A_{int} = \frac{\text{Surface développée}}{V_{ROI}} \quad (4.2)$$

Nous avons de plus accès à un autre paramètre microstructural, la taille des objets et leur diamètre médian, D_{50} . Les résultats de variation de ces trois paramètres, φ , A_{int} et D_{50} en fonction de la formulation des CPE (type de particule, dispersion, [vol%]) sont discutés dans les sections suivantes.

Variation de φ [vol%] et composition des CPE. La figure 4.17 représente la fraction volumique des particules calculée pour chaque échantillon.

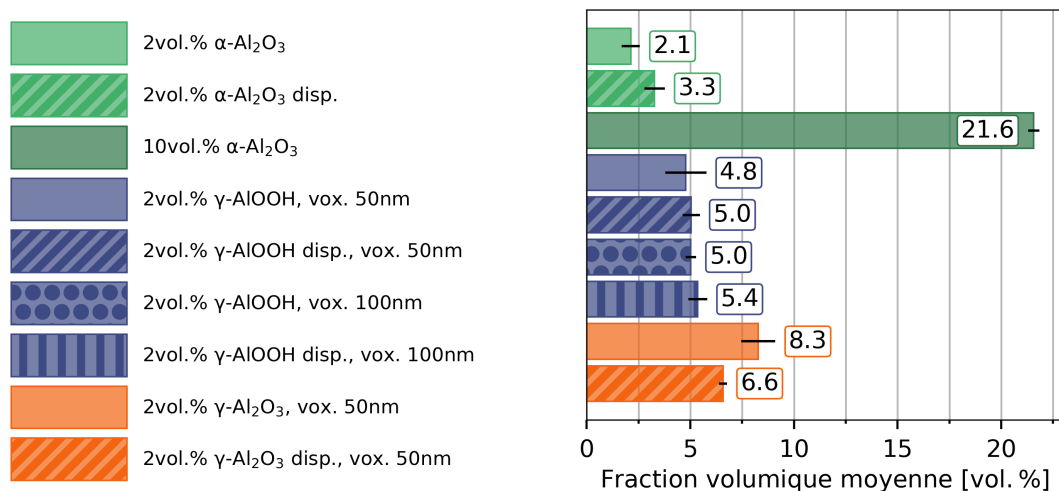


FIGURE 4.17 – Fraction volumique de particules dans les différents CPE, mesurée par nanotomographie.

La première chose à remarquer est que malgré les différents paramètres d'acquisitions pour les CPE contenant γ -AlOOH, les fractions volumiques restent comparables une fois normalisées par le volume des ROIs. On remarque aussi que les valeurs obtenues sont, pour chaque échantillon supérieures aux concentrations formulées.

Pour expliquer cette différence avec les valeurs attendues (2 ou 10 vol%), on peut faire deux hypothèses :

- Une première possibilité serait qu'il y a eu des erreurs de pesées lors de la préparation de l'électrolyte. Or, si l'on calcule la masse de particule correspondante aux fractions volumiques mesurées (équation 4.3), on obtient une différence avec les masses effectivement mesurées lors de la préparation comprise entre 50 et 500 mg.

$$m_{charges} = \frac{\rho_{charge} \varphi_{charge} m_{PTMC}}{100(1 - \frac{\varphi_{charge}}{100}) \rho_{PTMC}} \quad (4.3)$$

avec ρ_i la densité du matériau, m_i leur masse et φ_{charge} la fraction volumique de particules. La précision de nos balances étant supérieure, cette hypothèse est écartée, d'autant que si il y avait des erreurs dans la préparation il serait plus probable que les quantités réelles de particule dans le composite soit sous estimées à causes de pertes et non surestimées. Ces pertes peuvent avoir lieu lors du transfert des particules depuis le sabot de pesée, ou bien comme expliqué en partie 2.3.1.2, à cause d'une concentration massique effective du bol de broyage qui serait plus faible.

- En fait, il est plus probable que cette différence de concentration en particule vienne de la résolution de la technique. Dans notre cas, elle ne permet pas d'observer des objets plus petits que 50 nm, et donc elle ne permet pas non plus d'observer des porosités plus petites que 50 nm. Autrement dit, si l'on considère chaque objet comme étant uniquement composé de particules agglomérées, il est possible que son volume soit surestimé puisqu'on ne comptabilise pas le volume de cette porosité. En effet, les agglomérats ne sont par définition pas parfaitement denses, à cause de la porosité intrinsèque des particules et de leur rugosité de surface (cf. analyse par adsorption de gaz 2.2), mais aussi à cause de l'arrangement entre particules au sein d'agglomérats. Une fois segmentées, les images d'holotomographies sont aveugles à cette porosité, ce qui conduit à une surestimation du volume réellement occupé par les particules. Cette idée avait été suggérée à l'observation des volumes reconstruit pour expliquer les différents niveaux de gris observés entre les objets.

Si cette seconde hypothèse est valable nous pouvons quantifier la porosité dans ces agglomérats. Grâce aux mesures d'adsorption de gaz et aux résultats de la méthode BJH, nous connaissons la porosité intrinsèque à chaque type de particule. Nous pouvons donc corriger les fractions volumiques en additionnant le volume des pores et des particules suivant l'équation 4.4 :

$$\varphi_{corr} = \frac{\rho_{charge} m_{charge} + V_{pores} m_{charge}}{\rho_{charge} m_{charge} + V_{pores} m_{charge} + \rho_{PTMC} m_{PTMC}} \quad (4.4)$$

avec φ_{corr} la fraction volumique corrigée, V_{pores} le volume des pores par masse de poudre, ρ_i la densité d'un composé, et m_i sa masse. La part de volume restant pourra être associée à une porosité de taille inférieure à 50 nm, présente entre les particules constituant un même agglomérat.

Les fractions volumiques ainsi corrigées et les proportions de porosité inter-particules sont

reportées dans le tableau 4.2.

Particule	Fraction volumique [% vol. total]			
	formulée	corrigée	mesurée	reste
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	2	2,54	2,1 à 3,3	0,76
	10	12,44	21,6	9,2
$\gamma\text{-AlOOH}$	2	2,72	4,8 à 5,4	2,1 à 2,7
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	2	5,59	6,6 à 8,3	1 à 2,7

TABLEAU 4.2 – *formulée* : Proportion volumique des particules utilisée lors de la préparation.
corrigée : Proportion volumique des particules préparée additionnée au volume des pores internes d'après les mesures par adsorption de gaz.

mesurée : Proportion volumique des particules mesurée par nanotomographie, $\varphi[\text{vol}\%] = \frac{V_{\text{part}}}{V_{\text{ROI}}} \times 100$.

reste : Différence entre la proportion de particule mesurée et celle corrigée.

Nous voyons que selon les particules considérées une part relativement significative de la fraction volumique calculée depuis la segmentation est expliquée par le volume des pores présent dans les particules. La part restante semble dépendre du type de particule et de leur concentration dans l'électrolyte. Cette différence est probablement due au fait qu'elles n'ont pas les mêmes facteurs de forme ce qui pourrait modifier leur façon de s'agglomérer.

Diamètre médian des particules, D_{50} . Le diamètre de chaque particule et/ou agglomérat est obtenu en calculant le diamètre d'une sphère de volume équivalent à la particule considérée. Les valeurs médianes trouvées pour tous les échantillons sont reportées sur la figure 4.18.

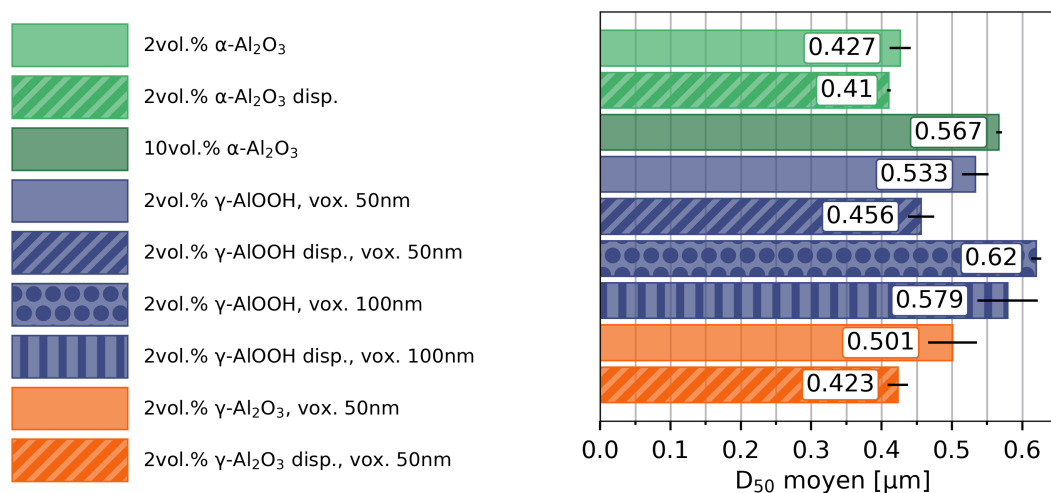


FIGURE 4.18 – Comparaison entre échantillons du diamètre médian des objets. La dispersion des particules dans le CPE permet de réduire leur diamètre médian.

Les valeurs de D_{50} varient entre 410 nm et 620 nm typiquement., ce qui confirme l'agglomération des particules dans les CPE. Pour rappel les tailles moyennes données par le fournisseur sont :

- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: 50 nm,
- $\gamma\text{-AlOOH}$: 1 μm à 2 μm ,
- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: 4 nm à 6 nm \times 200 nm à 400 nm.

On observe que la taille calculée pour les particules de $\gamma\text{-AlOOH}$ est deux fois moins grande que la valeur donnée par le fournisseur. Il est possible que la préparation des échantillons pour la nanotomographie ne soit pas représentative de l'électrolyte réel et modifie la composition du CPE. Comme expliqué en annexe C.1 les électrolytes ont d'abord été fondus puis aspirés dans les capillaires de 200 μm de diamètre. Pour les autres particules, la différence de taille avec les données du fournisseur nous indique qu'elles sont majoritairement sous la forme d'agglomérats dans le composite.

Il est intéressant de remarquer que la dispersion des charges pendant la préparation du composite a un effet significatif sur la taille médiane des agglomérats. En effet, les diamètres médians obtenus par nanotomographie pour les échantillons avec dispersion sont de l'ordre de 5 à 20 % plus petit que le diamètre des échantillons non dispersés.

Surface spécifique des particules, A_{int} . Comme nous en avons discuté en introduction de ce chapitre, la surface disponible à l'interface entre les particules et la matrice SPE est un paramètre d'intérêt puisqu'il quantifie l'ampleur des interactions entre les particules et la matrice SPE. Cette surface, ou aussi l'aire à l'interface, devrait être corrélée à l'effet des particules sur les propriétés de conduction.

Cependant, la résolution de nos volumes ne permet par d'avoir la valeur exacte de la surface développée. Pour une particule, la fonction MATLAB utilisée calcule cette surface en sommant la surface de tous les voxels cubique représentant la particule d'alumine. Cette valeur surestime donc la surface exacte des agglomérats qui en réalité ne sont pas un assemblage de petits cubes. Pour tenir compte de cette surestimation, nous avons corrigée la surface par un facteur $\frac{\pi}{6}$, ce qui revient à considérer que chaque voxel est une sphère (équation 4.5). Ainsi, ces deux valeurs ($A_{int,sph}$ et A_{int}) bornent l'aire réelle de l'interface entre les particules et la matrice SPE.

$$A_{int,sph} = A_{int} \frac{\pi}{6} < A < A_{int} \quad (4.5)$$

La figure 4.19 représente ces intervalles pour chaque échantillons.

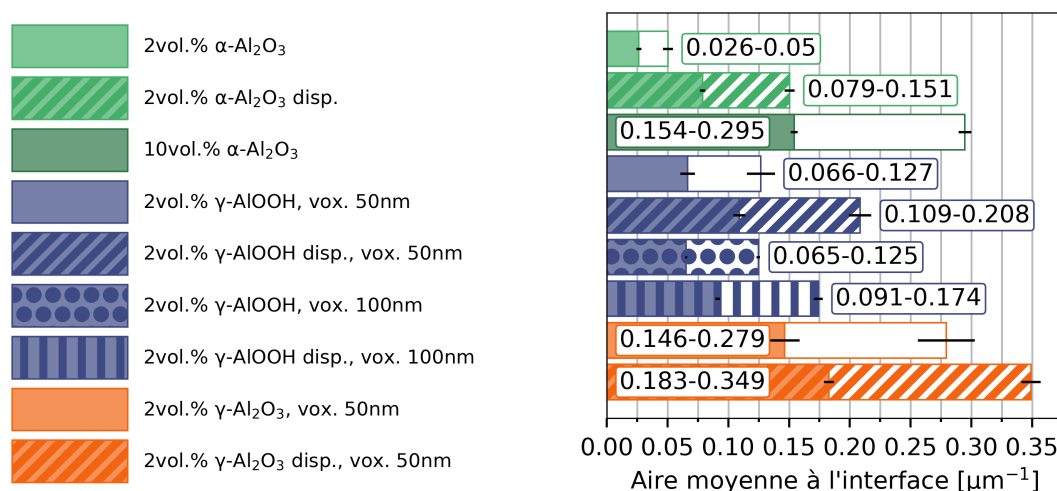


FIGURE 4.19 – Comparaison entre échantillons de l'aire à l'interface. La limite basse correspond à la surface dite "sphérique" et la limite haute à celle dite "cubique". Tous les échantillons dont les particules ont été dispersées présentent une plus grande aire à l'interface.

Dans tous les échantillons où l'alumine a été dispersée, cette surface développée par volume d'électrolyte est toujours significativement supérieure au cas où les particules n'ont pas été dispersées. Cette augmentation se fait d'un facteur 1,3 à 3. Cette mesure prouve l'efficacité de la méthode de dispersion pour augmenter la quantité d'interfaces entre les constituants du CPE.

En comparant ces aires à l'interface avec les surfaces mesurées par BET, on remarque que ces dernières ne sont pas représentative de l'étendue de cet interface. Pour rappel, les surfaces spécifiques mesurées par BET étaient :

- α-Al₂O₃ : 80,9 m² g⁻¹,
- γ-AlOOH : 173,0 m² g⁻¹,
- γ-Al₂O₃ : 143,0 m² g⁻¹.

En réalité, la quantité d'interface entre les particules et le complexe dans le CPE semble plutôt déterminée par le degré d'agglomération des particules. Cette surface est en moyenne plus grande pour les électrolytes contenant γ-Al₂O₃ comparés à γ-AlOOH malgré une tendance opposée pour les surfaces spécifiques des particules natives.

4.1.2.3 Qualité de la dispersion des particules

Comme nous l'avons vu (figure 4.18), la dispersion permet de réduire le diamètre médian des agglomérats de 5 à 20 % comparé aux particules non dispersées.

Pour comprendre de manière plus fine la qualité de la dispersion des particules, nous avons dans un premier temps évalué la tortuosité de la phase polymère. Plusieurs définition existent pour cette grandeur mais de manière simplifiée si l'on considère un chemin courbé dans la phase

polymère qui évite les particules. La tortuosité est le rapport entre la longueur de ce chemin et la distance en ligne droite entre les deux extrémités de ce chemin (4.6)

$$\tau = \frac{C}{L} \quad (4.6)$$

avec C la longueur du chemin courbé et L la distance entre ses deux extrémités. Ainsi une tortuosité proche de 1 signifie que le chemin parcouru est très peu courbé, autrement dit qu'il y a très peu d'obstacles (dans notre cas d'agglomérats).

Le calcul de la tortuosité géométrique a été réalisé à l'aide d'un plugin sur le logiciel Fiji. Dans un premier temps, ce calcul a seulement été réalisé sur les composites contenant 2 et 10 vol% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ selon les trois directions de l'espace.

Les résultats présentés dans le tableau 4.3 sont très proche de 1 cela signifie que la phase polymère est très peu tortueuse. Pour comparaison, la tortuosité calculée dans une électrode imagée par tomographie est autour de 2 [120], elle peut même être de 7 pour des pores dans une céramique de pile à combustible haute température [118]. De plus, les valeurs obtenues ne montrent que très peu de différence entre les deux échantillons et encore moins suivant les trois axes de propagation. Pour ces raisons, la tortuosité des autres volumes n'a pas été calculée.

Tortuosité selon l'axe de propagation	CPE 2 vol% disp.		CPE 10 vol%	
	ROI no.1	ROI no.2	ROI no.1	ROI no.2
X	1,010	1,008	1,051	1,053
Y	1,011	1,008	1,050	1,053
Z	1,011	1,009	1,052	1,049

TABLEAU 4.3 – Tortuosité géométrique obtenue pour deux échantillons contenant 2 et 10 vol% d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Pour mieux juger de la qualité de la dispersion dans le volume de l'électrolyte et de son homogénéité, nous avons cartographié, dans les trois dimensions, les distances à l'objet le plus proche dans toute la phase SPE. Ce type de représentation, appelé en anglais "distance map", a aussi été obtenu à l'aide de Fiji. Les distance maps et les histogrammes associés sont présentés sur les figures 4.20, 4.21, 4.22 et en annexe C.4. Dans cette représentation, les couleurs foncées indiquent que l'on se trouve proche d'une particule (dans les trois dimensions) et inversement pour les couleurs plus claires.

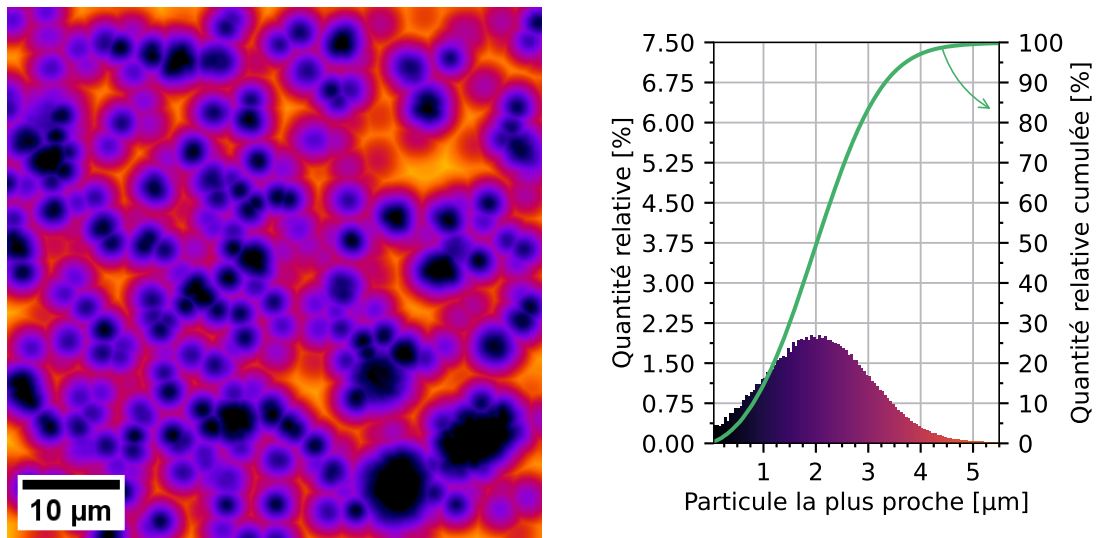


FIGURE 4.20 – Tranche en deux dimension, de la cartographie 3D des distances à la particule la plus proche pour le CPE 2 vol% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, voxel : 50 nm, t_{exp} : 75 ms. Les couleurs foncées indiquent que l'on se trouve proche d'une particule et inversement pour les couleurs plus claires.

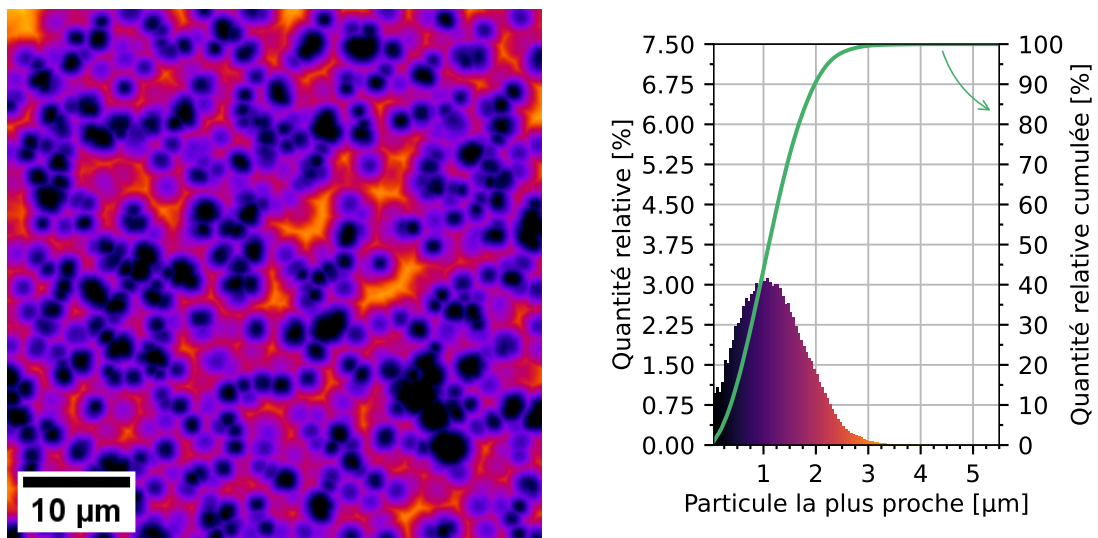


FIGURE 4.21 – Tranche en deux dimension, de la cartographie 3D des distances à la particule la plus proche pour le CPE 2 vol% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dispersé. Les couleurs foncées indiquent que l'on se trouve proche d'une particule et inversement pour les couleurs plus claires.

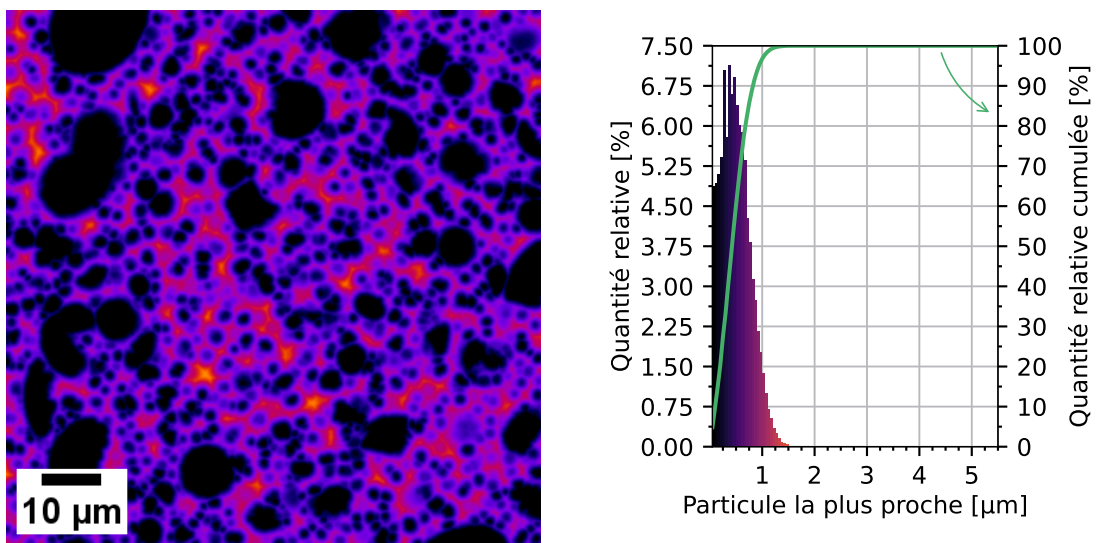


FIGURE 4.22 – Tranche en deux dimension, de la cartographie 3D des distances à la particule la plus proche pour le CPE 10 vol% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Les couleurs foncées indiquent que l'on se trouve proche d'une particule et inversement pour les couleurs plus claires

Les distances typiques à la particule la plus proche sont de l'ordre de 1 à 5 μm . En comparant la distance médiane à l'objet le plus proche, on remarque qu'elle est quasiment divisée par deux pour un électrolyte dont les particules ont été dispersées. De plus, la distribution de l'histogramme est aussi plus étroite, ce qui nous renseigne sur l'homogénéité de la dispersion, les particules sont plus proches entre elles. Avec cette représentation, il devient évident que la méthode de dispersion des particules est bénéfique à la fois pour l'homogénéité des composites mais aussi, comme vu plus avant, pour l'aire d'interaction entre ses constituants. Cela nous permet de savoir que dans les CPE avec dispersion, l'influence de l'alumine est mieux répartie dans le volume de l'électrolyte.

En résumé

En résumé grâce à la technique d'imagerie-X synchrotron, nous avons obtenus des informations précieuses sur morphologie des agglomérats et des interfaces au sein des CPE :

- Les tailles médianes des agglomérats sont de l'ordre de 450 nm,
- Les aires à l'interface entre particules et complexe sont comprises entre $0,1 \mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$ et $0,3 \mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$.

En revanche avec cette technique nous n'avons aucune informations sur la nature chimique des interface.

4.1.3 Quantité d'hydroxyles par volume d'électrolyte

Pour évaluer l'effet des hydroxyles de surface sur les propriétés de transport dans les CPE, nous pouvons maintenant relier la surface développée par les particules et la densité de $-\text{OH}$ par mesurée par MAS-RMN (section 2.2.4). Le produit de ces deux grandeurs donnera une densité de $-\text{OH}$ en surface par volume d'électrolyte. La figure 4.23 compare cette valeur pour les sept CPE. Pour rappel, les densités d'hydroxyles en surface des particules mesurées par MAS-RMN sont les suivantes :

- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: $17,5 \text{ OH nm}^{-2}$,
- $\gamma\text{-AlOOH}$: $12,0 \text{ OH nm}^{-2}$,
- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: $13,5 \text{ OH nm}^{-2}$.

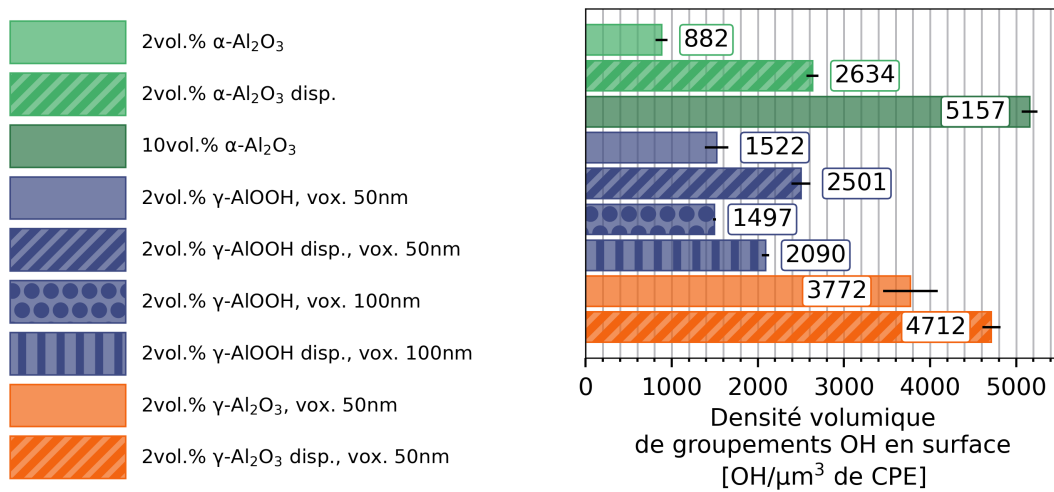


FIGURE 4.23 – Comparaison entre échantillons de la quantité d’-OH surfacique par volume de CPE.

Nous observons que la densité d’hydroxyles est proportionnelle à la surface développée. Les CPE dont les particules ont été dispersées contiennent plus de groupes -OH disponible pour des interactions avec la matrice polymère. Cette augmentation due à la dispersion est comprise entre un facteur 1,25 et 3.

En comparaison, les résultats de conductivité n’ont pas montré de tendance claire entre les CPE dispersés ou non. Cela nous indique que l’effet des particules sur les changements de conductivité n’a pas comme seule origine les interactions chimiques à l’interface entre les particules et le SPE.

Cependant, en comparant les trois particules entre elles on retrouve globalement la tendance observée avec les conductivités des CPE. Ces dernières montrent une amélioration significative du transport des ions seulement pour les composites contenant γ -AlOOH et γ -Al₂O₃. Or, les densités de groupes -OH dans les CPE contenant γ -Al₂O₃ sont en moyenne deux fois supérieures à celles des CPE contenant γ -AlOOH, elles même deux fois supérieures au CPE contenant 2 vol% α -Al₂O₃ non dispersée. Cette tendance suit celle les facteurs d’amélioration de la conductivité, $\sigma_{CPE}/\sigma_{SPE,ref}$, présentés dans le chapitre précédent.

Comme nous le supposions, la densité d’hydroxyles à l’interface entre les particules et le polymère est corrélée à l’effet des particules sur les propriétés de transports. Ce résultat confirme l’origine de l’effet bénéfique des particules d’alumine dans un électrolyte polymère proposé par SCROSATI, CROCE et PERSI [79] et CROCE et al. [84]. Cependant, les différences entre des électrolytes contenant le même type de particule dispersée ou non ne peuvent pas être expliquées seulement par la densité d’hydroxyles.

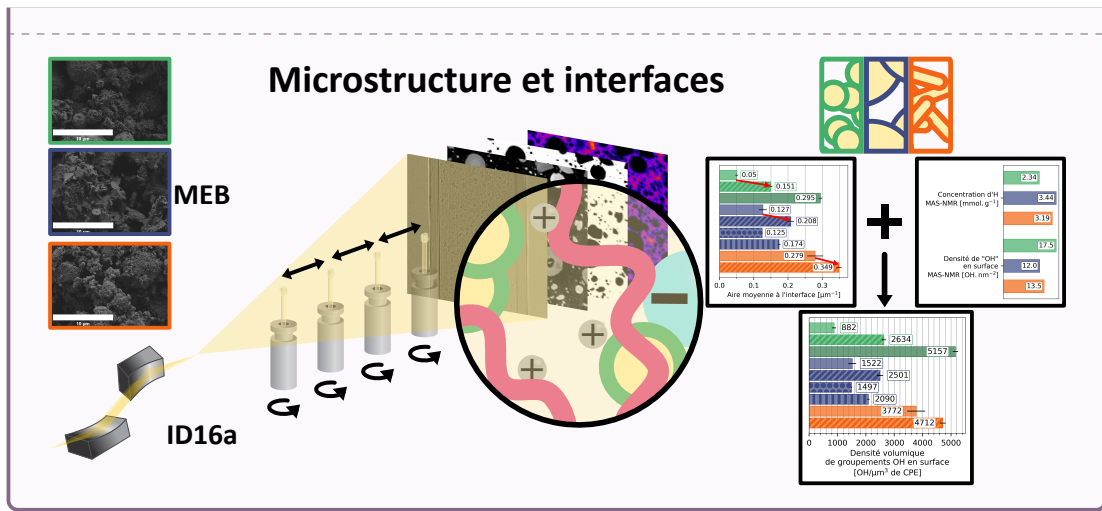
Conclusions du chapitre

Observations *ex-situ*. Les trois types de particules ont tendance à s'agglomérer, les images MEB révèlent des agglomérats de taille bien supérieure aux tailles données par le fournisseur. Les particules de $\gamma\text{-AlOOH}$ ont des arêtes saillantes, tandis que $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont plutôt tendance à s'agglomérer de manière sphérique.

Observation *in-situ*. La technique de nano-imagerie au rayon-X développée sur la ligne de lumière ID16a nous a permis d'observer les particules d'alumine à l'intérieur des électrolytes composites. Après segmentation des images plusieurs paramètres microstructuraux des CPE ont pu être quantifiés. L'agglomération des particules a été confirmé par l'observation de leurs volumes. Le procédé de dispersion des particules permet d'obtenir une meilleure répartition dans le CPE tout en réduisant la taille médiane des agglomérats et en augmentant leur surface développée. Comparées aux particules non dispersées, les diamètres sont réduits de l'ordre de 5 à 20 % et les surfaces multipliées par un facteur 1,3 à 3. Ce résultat n'est pas corrélé avec les mesures de conductivités présentées dans le chapitre précédent. Aucun effet de la dispersion n'avait clairement été identifié sur les propriétés de transport des CPE. Ceci nous indique que les interactions chimiques en surface des particules ne sont pas l'unique cause des changements de conductivité.

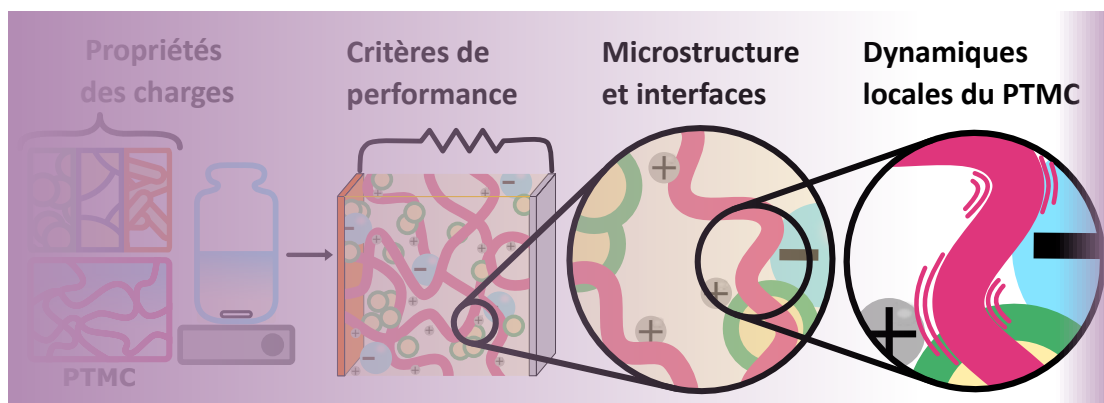
La densité de groupes hydroxyles en surface des particules par volume de CPE a pu être calculée. Ces résultats montrent que les CPE contenant $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ contiennent à peu près deux fois plus d'—OH que ceux contenant $\gamma\text{-AlOOH}$, eux même contenant deux fois plus que le CPE préparé avec 2 vol% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Cette tendance suit celle observée avec les conductivités, où les CPE ayant des améliorations de conductivité significativement supérieures à un facteur 2 contenaient $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\gamma\text{-AlOOH}$.

La densité de groupes hydroxyles en surface des particules par volume de CPE semble être un paramètre pertinent pour expliquer une partie des variations de performance entre les CPE comme cela a été suggéré dans la littérature [79, 84].



Chapitre 5

Étude de l'effet des particules sur la dynamique du PTMC



Nous avons vu dans la partie précédente qu'une corrélation existait entre les propriétés de transport du CPE et la densité d'hydroxyles à l'interface entre les particules, le polymère et le sel. L'explication la plus répandue dans la littérature pour comprendre cette corrélation est que les hydroxyles ($-OH$) ont des interactions de type acide-base de LEWIS avec les autres composés de l'électrolyte [84, 90]. Ces interactions peuvent être de deux types :

- la complexation avec les anions du sel. Les groupes $-OH$ entrent en compétition avec les ions Li^+ et favorisent ainsi la dissociation du sel et affaiblissent leur complexation par la chaîne polymère. Cette interaction a un effet direct et local sur le transport des ions en modifiant leur mobilité dans le CPE. Les cations libres sont plus nombreux et plus mobiles tandis que les anions sont immobilisés.
- la complexation avec les oxygènes du groupe fonctionnel du polymère. Les groupes $-OH$ jouent alors le rôle d'un point de réticulation physique entre les chaînes polymères. Cette interaction a un effet indirect sur le transport des ions qui s'étend par propagation sur plusieurs segments de polymère, en empêchant la réorganisation des chaînes et en modifiant leur mobilité. Les temps de relaxation de la chaîne polymère sont ralentis et un volume libre plus important est créé [88-90, 121]

Ces deux types d'interactions créent une région inter-phase dont les propriétés de transport modifiées affectent le transport global de l'électrolyte.

Dans ce chapitre nous étudions l'effet des particules sur la mobilité segmentaire du PTMC dans les CPE. Une première section discute les variations de température de transition vitreuse, T_g . Ces températures sont généralement un bon indicateur de la mobilité des chaînes polymères à l'échelle macroscopique. Dans une seconde partie nous présentons une étude de la dynamique locale du PTMC sondée par QENS. Une expérience de diffusion des neutrons réalisée à l'ILL, sur le spectromètre IN16b, nous a permis de comprendre l'effet des particules sur la mobilité segmentaire du PTMC à l'échelle de 0,5 à 1 nm et sur une gamme temporelle entre 4 et 4000 ps.

Objectifs

- Comment la T_g du PTMC évolue-t-elle en présence de particules d'alumine ?
- Quel est l'effet des particules d'alumines sur la dynamique locale du PTMC ?
- Y a-t-il un lien entre variation de mobilité segmentaire et transport des ions dans les CPE ?

5.1 A l'échelle macroscopique : étude par calorimétrie différentielle à balayage

La température de transition vitreuse T_g est un bon indicateur de la mobilité des chaînes polymères. Elle indique le passage d'un état vitreux à un état caoutchoutique. Plus cette T_g est basse plus les chaînes polymères sont mobiles. Pour rappel les températures mesurées sur les

deux lots de PTMC pur sont de l'ordre de -20°C . Celles obtenues pour les SPE et quelques CPE sont représentées sur les figures 5.1 et 5.2.

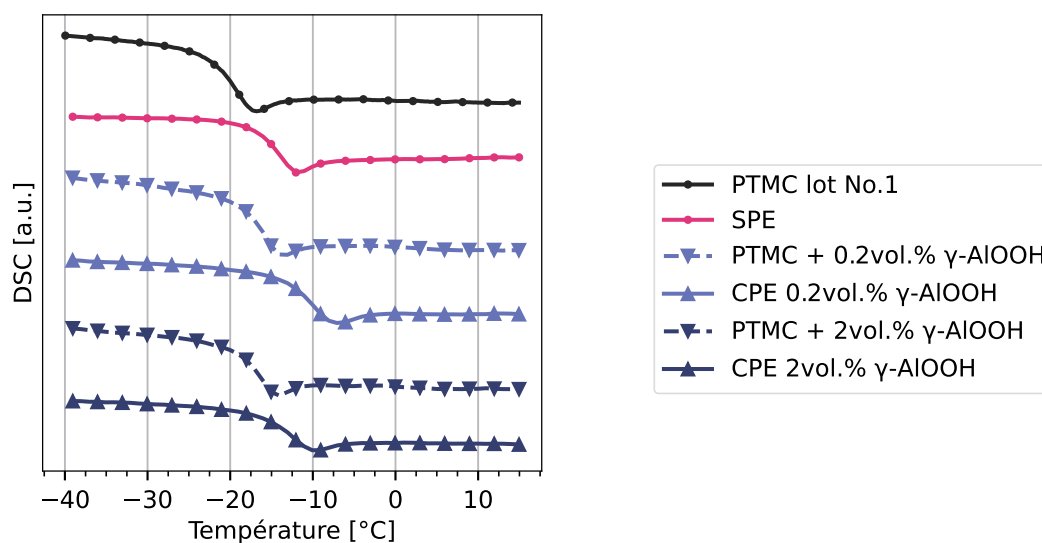


FIGURE 5.1 – Analyse calorimétrique différentielle à balayage autour de la température de transition vitreuse (typiquement entre -40 et 15°C) pour les électrolytes préparés à partir de PTMC du lot 1. L'ajout de sel augmente la T_g à $\sim -14^{\circ}\text{C}$, l'ajout de particules seules augmente aussi la T_g à $\sim -16^{\circ}\text{C}$. La T_g des CPE est supérieure à celle du SPE autour de $\sim -12^{\circ}\text{C}$.

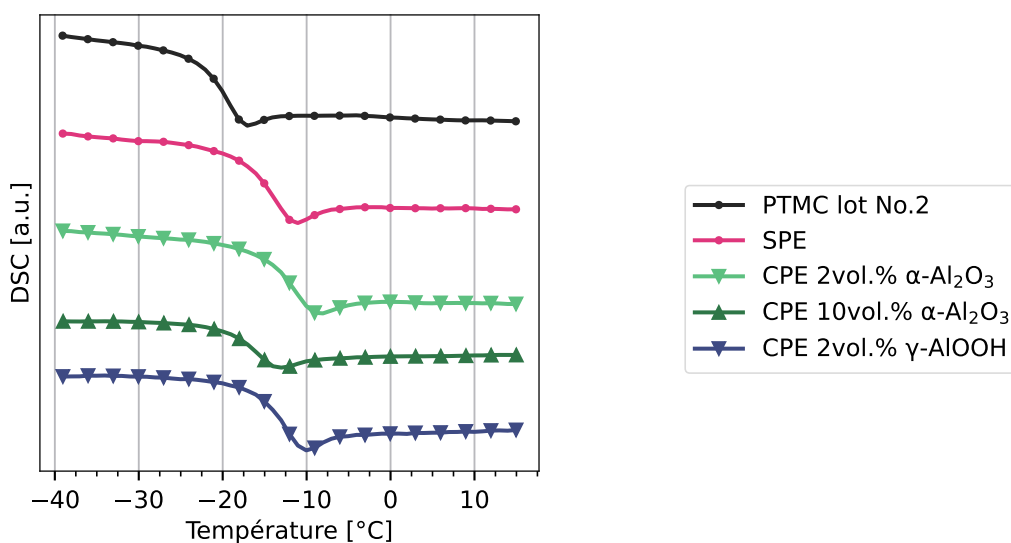


FIGURE 5.2 – Analyse calorimétrique différentielle à balayage autour de la température de transition vitreuse (typiquement entre -40 et 15°C) pour les électrolytes préparés à partir de PTMC du lot 2. L'ajout de sel augmente la T_g du SPE vers $\sim -14^\circ\text{C}$. La T_g des CPE est supérieure à celle du SPE, autour de $\sim -12^\circ\text{C}$ et similaire pour les électrolytes contenant 2 vol% de particule. La T_g diminue à $\sim -17^\circ\text{C}$ pour le composite contenant 10 vol%.

Ces analyses par DSC nous donnent plusieurs informations sur l'effet des particules et du LiTFSI. Tout d'abord, l'ajout de sel dans la matrice PTMC augmente sa T_g autour de $\sim -14^\circ\text{C}$. Ce résultat est identique à celui obtenu par SUN et al. [59] pour un complexe PTMC–LiTFSI. Il se justifie par une restriction de mobilité des chaînes due à la complexation des Li^+ .

Pour les échantillons contenant du PTMC sans sel et des particules de γ - AlOOH (courbes pointillées sur la figure 5.1), la T_g augmente aussi par rapport au polymère pur et se situe autour de $\sim -16^\circ\text{C}$. Nous interprétons ces résultats par le fait que les particules ont bien des interactions avec les chaînes de PTMC. Par complexation avec les oxygènes carbonyles elles jouent le rôle de point de réticulation physique, ce qui réduit la mobilité des chaînes et augmente la température de transition vitreuse.

Pour les CPE, leurs T_g sont comprises entre $\sim -17^\circ\text{C}$ et $\sim -12^\circ\text{C}$ selon la quantité de particules. Ces températures sont supérieures à celle du SPE correspondant, ce qui montre que l'effet des particules est combiné à celui du sel. Il y a cependant une exception, pour le composite contenant 10 vol% de α - Al_2O_3 (figure 5.2), l'effet est inverse, et sa T_g n'est que de $\sim -17^\circ\text{C}$. Pour expliquer cette observation nous pouvons nous appuyer sur plusieurs études qui mettent en évidence une région inter-phase au voisinage des particules dans laquelle le volume libre du polymère est plus important [88, 89]. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent grâce à l'imagerie-X, la distance médiane entre les particules d'alumine du composite contenant 10 vol% de particules est proche de 500 nm. On peut donc supposer que pour cette formulation la majeure partie du PTMC est dans la région inter-phase ayant un volume libre plus grand et

donc une T_g plus basse.

Conclusions

- La température de transition vitreuse, T_g du PTMC augmente avec l'ajout de sel et d'alumine,
- Les T_g des CPE sont comprises entre $\sim -17^\circ\text{C}$ et $\sim -12^\circ\text{C}$,
- Les variations entre CPE peuvent être expliquées par le modèle d'une région interphase au voisinage des particules où le volume libre serait plus large combiné aux observations *in-situ* faites par imagerie-X.

Les variations de la T_g suggèrent deux effets des particules sur la mobilité des chaînes de PTMC, une réduction pour les faibles proportions d'alumine et une augmentation pour les plus fortes proportions. Nous allons étudier cette hypothèse par QENS dans la section suivante.

5.2 A l'échelle moléculaire : étude par diffusion quasi-élastique de neutrons

En complément des mesures de température de transition vitreuse, nous avons étudié les dynamiques du PTMC à l'échelle moléculaire. Cette étude expérimentale a été réalisée grâce à la technique de diffusion quasi-élastique des neutrons (Quasi-Elastic Neutron Scattering) (QENS). Par cette technique il est possible d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes de transport des ions Li^+ dans nos électrolytes. En effet, elle donne accès aux temps de relaxation des chaînes polymères ce qui renseigne sur le transport des ions dans les électrolytes. Les spectres de diffusion de trois échantillons ont été mesurés :

- le polymère pur : PTMC du lot No.1,
- un SPE : complexe PTMC-LiTFSI avec une concentration $\text{CO}_3 : \text{Li} = 14 : 1$, préparé à partir de PTMC du premier lot.
- un électrolyte composite : contenant 2 vol% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et avec la même concentration en sel et le même PTMC.

La comparaison entre ces trois échantillons nous donnera des informations sur l'effet de la présence de sel de lithium et des particules d'alumine sur les dynamiques du PTMC.

Dans cette section, la première partie présente le principe du QENS et détaille l'expérience réalisée sur le spectromètre IN16b à l'Institut Laue-Langevin.

La partie suivante décrit le jeu de données brutes obtenues et les premières informations qu'elles révèlent par des traitements simples.

Ensuite, pour ajuster les données expérimentales par un modèle de dynamique moléculaire nous avons suivi deux méthodologies. Les méthodologies et les modèles utilisés sont présentés

puis les résultats obtenus sont comparés.

Dans la dernière partie nous décrivons les dynamiques mises en évidence et leurs principales caractéristiques pour discuter de leur effet sur le transport des ions.

5.2.1 Présentation de la technique de diffusion quasi-élastique des neutrons

L'énergie des neutrons (de 10 μeV à 10 meV) et leur longueur d'onde (quelques \AA) est du même ordre de grandeur que les phénomènes dynamiques en jeu dans la matière condensée. Cela fait de la diffusion quasi-élastique des neutrons (QENS) une technique spectroscopique particulièrement adaptée à l'étude de la dynamique des polymères et des systèmes complexes. Dans une expérience de QENS, on mesure l'angle de diffusion des neutrons, représenté par le transfert de moment $\vec{Q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ et leur transfert d'énergie après interaction avec l'échantillon, $\hbar\omega = E_f - E_i$. L'analyse de l'angle de diffusion et du transfert d'énergie permet d'obtenir des informations sur la structure locale de l'échantillon et sur la dynamique du système. Le croisement de ces deux informations donne accès à la géométrie des mouvements atomiques et/ou moléculaires dans l'échantillon (une distance de saut par exemple ou un temps caractéristique de vibration, de rotation, de diffusion, etc.). Le principe de la diffusion est schématisé sur la figure 5.3.

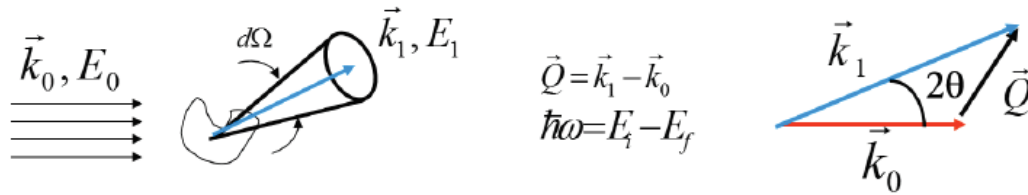


FIGURE 5.3 – Schéma de principe de la diffusion des neutrons. Les neutrons incidents (\vec{k}_i et ω_i) peuvent connaître un transfert de moments et d'énergie : respectivement $\vec{Q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ et $\hbar\omega = \hbar(\omega_f - \omega_i)$. Dans l'espace réciproque – où les détecteurs opèrent – les grandeurs de travail sont Q et ω . Dans l'espace réel, celui de l'échantillon, les grandeurs correspondantes sont respectivement la position dans l'espace \vec{r} et le temps t . On passe d'un espace à l'autre par une double transformée de FOURIER.

Expérimentalement, l'intensité mesurée par QENS est la section efficace différentielle (5.1) :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = N \frac{k_f}{k_i} \sigma S(Q, \omega) \quad (5.1)$$

avec σ la section efficace de diffusion, $d\Omega$ l'angle de diffusion, N le nombre d'atomes diffuseurs et $S(Q, \omega)$ le facteur de structure dynamique.

Diffusion cohérente et incohérente Physiquement, la diffusion des neutrons à lieu à la suite d'une interaction spin-spin entre les neutrons et les atomes de l'échantillon étudié. Ce phénomène permet d'écrire la section efficace différentielle comme étant la somme d'une contribution cohérente et incohérente pondérée par les sections efficace cohérente, σ_{coh} , et incohérente, σ_{inc} (5.2).

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}\right)_{coh} + \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}\right)_{inc} = N \frac{k_f}{k_i} [\sigma_{coh} S(Q, \omega) + \sigma_{inc} S_{inc}(Q, \omega)] \quad (5.2)$$

σ_{coh} et σ_{inc} sont des propriétés nucléaires intrinsèques à chaque isotope. Pour la plupart des atomes (et de leur isotopes) ces grandeurs sont inférieures à < 3 barn, sauf pour l'hydrogène ^1H dont la section efficace de diffusion incohérente est de 80,2 barn. Cette particularité rend le QENS particulièrement sensible aux protons et à leur signal incohérent. Concrètement, cela signifie que dans un échantillon contenant principalement des hydrogènes – comme nos électrolytes –, l'intensité mesurée par QENS est dominée le facteur de structure dynamique $S_{inc}(Q, \omega)$. Cette particularité devient plus explicite par l'utilisation du formalisme de van Hove.

Le formalisme de van Hove. Si on considère un ensemble de particules et $G(r, t)$ la fonction de corrélation de paires qui indique la probabilité d'observer une particule à la position r à l'instant t , sachant qu'une particule était à la position $r = 0$ à l'instant $t = 0$, on peut décomposer la fonction de corrélation de paires en une contribution pour le cas où on observe la même particule et une autre pour le cas où les deux particules sont distinctes. Ces deux contributions correspondent à la fonction d'auto-corrélation, $G_s(r, t)$, et la fonction de corrélation distincte $G_d(r, t)$ (5.3).

$$G(r, t) = G_s(r, t) + G_d(r, t) \quad (5.3)$$

Le formalisme de van Hove [122] établit un lien direct entre les fonctions de corrélations précédemment citées et l'intensité diffusée dans une expérience de QENS :

$$S(Q, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int G_d(r, t) e^{i(Qr - \omega t)} dr dt \quad (5.4)$$

$$S_{inc}(Q, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int G_s(r, t) e^{i(Qr - \omega t)} dr dt \quad (5.5)$$

Ainsi, l'intensité diffusée par un échantillon contenant majoritairement des hydrogènes ($S_{inc}(Q, \omega)$), contient les informations clés de leur dynamique individuelle.

En pratique, les spectres obtenus sont la convolution entre la résolution en énergie de l'appareil et le facteur de structure dynamique théorique (5.6).

$$S^{exp}(Q, \omega) = S^{th}(Q, \omega) \otimes R(Q, \omega) \quad (5.6)$$

Le but de l'analyse des données QENS est de déterminer le facteur de structure dynamique théorique, $S^{th}(Q, \omega)$, pour connaître la dynamique locale des chaînes PTMC dans nos électrolytes. Pour ce faire, nous avons choisi d'ajuster les données expérimentales avec des modèles physiques simples qui seront détaillés dans la partie 5.2.4.

5.2.2 Nos expériences sur IN16b

Le fonctionnement du spectromètre IN16b et le traitement des spectres obtenus sont schématisés sur la figure 5.4, plus de détails sont donnés en annexe D.1.

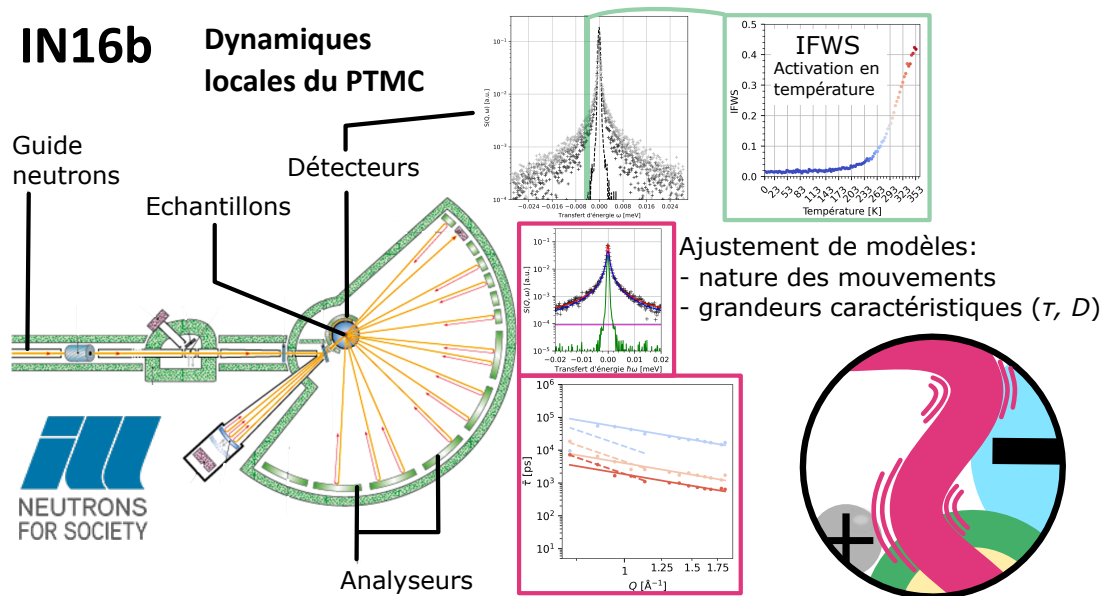


FIGURE 5.4 – Schéma de principe de la diffusion des neutrons sur IN16b. Le faisceau de neutron est diffusé par l'échantillon, réfléchi sur les analyseurs avant d'être détecté. Les scans en températures (Inelastic Fixed Window Scan, IFWS) permettent d'observer l'activation des dynamiques du PTMC. Les spectres obtenus pour chaque échantillons sont ajustés pour toutes les températures et tous les transferts de moments, Q à des modèles de dynamique simples. La dépendance en Q des composantes donne des informations sur la nature localisée ou diffusive du mouvement, avec éventuellement la possibilité de quantifier la rapidité d'un saut ou d'une rotation, par exemple, si l'on est capable de modéliser les variations de largeur.

La résolution de l'appareil est de $0,30 \mu\text{eV}$, la fenêtre d'énergie de $\pm 30 \mu\text{eV}$ et la gamme de transfert de moment comprise entre $0,1$ et $1,8 \text{ \AA}^{-1}$.

Les expériences réalisées sur IN16b en Août 2021 nous ont permis d'étudier la dynamique du PTMC dans trois échantillons :

- le polymère pur : PTMC du lot No.1,
- un SPE : complexe PTMC–LiTFSI avec une concentration $\text{CO}_3 : \text{Li} = 14 : 1$, préparé à partir de PTMC du premier lot.

- un électrolyte composite : contenant 2 vol% α -Al₂O₃ et avec la même concentration en sel et le même PTMC.

Au cours de cette expérience un suivi en température de la dynamique des échantillons a aussi été réalisé pour pouvoir étudier par la suite la dépendance thermique des mouvements d'intérêts, leur nature et les grandeurs physiques associées (déplacement moyen carré, temps de relaxation, coefficient de diffusion, etc.). Les spectres de diffusion ont donc été enregistrés à quatre températures d'intérêt :

- 233 K (−40 °C). Cette mesure a pour but de sonder les différences de mobilité y compris en-dessous de la température de transition vitreuse, T_g du polymère,
- 293 K (20 °C),
- 323 K (50 °C),
- 353 K (80 °C).

Le tableau 5.1 récapitule la composition des échantillons testés et les températures de mesures. Le spectre acquis à 2 K sert de résolution de l'instrument pour l'analyse des données. A cette

Echantillons		Température [K]			
PTMC	/	233 K	293 K	323 K	353 K
SPE	/	233 K	293 K	323 K	353 K
CPE	2 K	233 K	293 K	/	353 K

TABLEAU 5.1 – Échantillons mesurés lors de l'expérience de QENS avec pour chaque échantillon les températures correspondantes. Les spectres à 2 K servent de résolution pour le traitement des données. A cette température et dans les gammes de temps et d'espace auxquelles nous pouvons accéder les atomes de l'échantillon sont immobiles, le signal est principalement élastique.

température les atomes de l'échantillon sont immobiles, le signal est principalement élastique.

5.2.3 L'observation des données brutes

Dans un premier temps nous nous intéressons aux données brutes pour obtenir des informations qualitatives en comparant les spectres.

5.2.3.1 Scans en température

Les scans en températures (Inelastic Fixed Window Scan, IFWS) sont obtenus en mesurant l'intensité quasi-élastique à un transfert d'énergie donnée, en fonction de la température. Cette méthode est plus rapide que l'enregistrement d'un spectre complet et elle permet de sonder les changements de dynamiques de l'échantillon dans la fenêtre temporelle du spectromètre. Quand une dynamique du PTMC s'active en température l'intensité quasi-élastique augmente. Il faut noter que seuls les mouvements dans la gamme d'énergie (fenêtre temporelle) de l'appareil sont visibles. Il est possible que les dynamiques "entrent" (ou "sortent") de la fenêtre temporelle si elles deviennent suffisamment rapides ou trop lentes.

Les IFWS obtenus entre 2 K (en bleu) et 353 K (en rouge) à un transfert d'énergie de $3 \mu\text{eV}$ pour les trois échantillons sont représentés sur la figure 5.5.

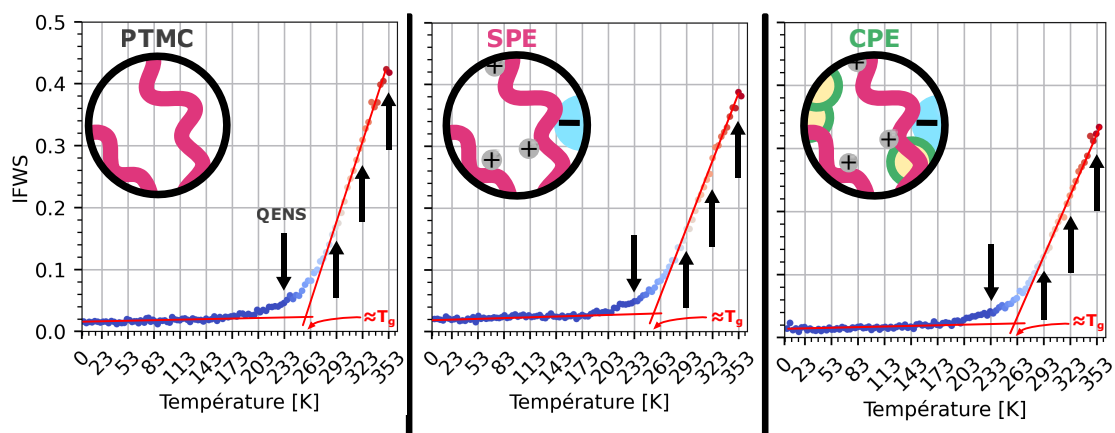


FIGURE 5.5 – Scans en température de l'intensité inélastique (IFWS) pour les trois échantillons obtenus à $\Delta E = 3 \mu\text{eV}$. Les changements de dynamiques en température s'observent lors d'un changement de pente, ici la mobilité du PTMC est activée autour de sa température de transition vitreuse (T_g) pour les trois échantillons. Les flèches noires indiquent les températures d'acquisition des spectres quasi-élastiques complets. Les droites rouges sont des guides pour la lecture.

Le changement de pente des IFWS indique une activation de la dynamique de l'échantillon. Dans notre cas, la mobilité du polymère s'active autour de 255 K (-18°C) ce qui correspond à peu près aux températures de transition vitreuse (T_g) mesurées par DSC. Le spectre mesuré à 233 K devrait contenir peu d'information sur la dynamique car son signal quasi-élastique est faible.

Sur la figure 5.6 les IFWS des trois échantillons sont superposées. On ne remarque pas de différences notables entre les températures d'activations de la dynamique du PTMC observable sur IN16b.

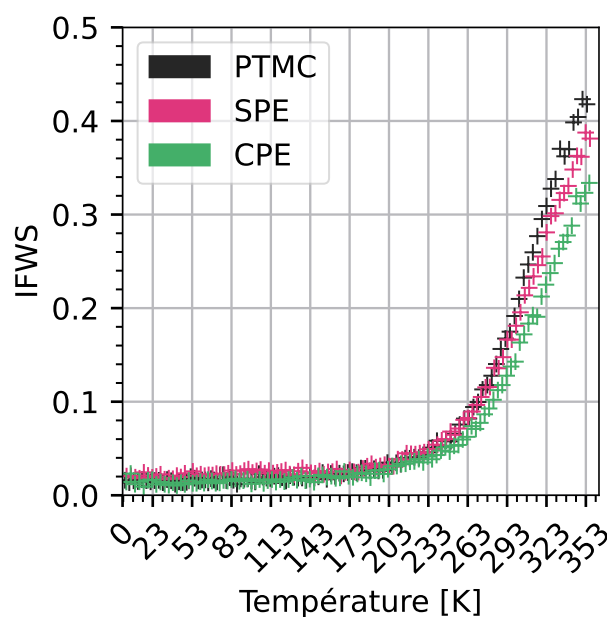


FIGURE 5.6 – Comparaison de l'IFWS entre les trois échantillons. Les températures d'activation de la mobilité du PTMC sont comparables.

5.2.3.2 Les spectres

Les $S(Q, \omega)$ typiquement obtenus sont représentés sur la figure 5.7 pour le PTMC pur (à gauche), le SPE (au milieu) et le CPE (à droite). Le signal quasi-élastique est observable de part et d'autre du pic élastique central.

Sur la figure 5.7(a) on peut observer l'élargissement du signal quasi-élastique avec la température pour les trois échantillons, à un Q donné ($Q = 1,13 \text{ \AA}^{-1}$). Cette activation de la dynamique en température correspond aux observations faites sur les IFWS.

La figure 5.7(b) représente la dépendance en transfert de moment, Q , du signal à $T = 353 \text{ K}$. Cette dépendance en Q nous donne une information sur le type de dynamique qui est présente dans l'échantillon. Typiquement pour les trois échantillons à 353 K nous observons un élargissement du signal quasi-élastique avec Q .

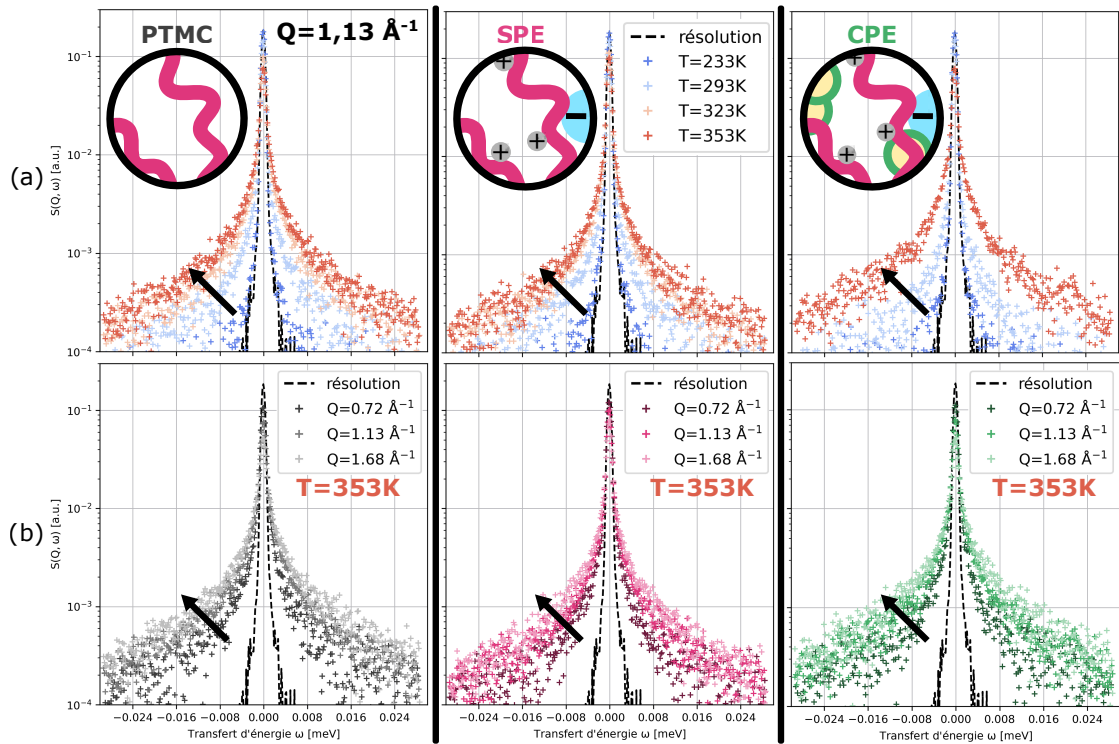


FIGURE 5.7 – Spectres QENS bruts pour les trois échantillons. (a) : Dépendance en température pour $Q = 1,13 \text{ \AA}^{-1}$. Le signal quasi-élastique s'élargit avec la température, ce qui indique une accélération des mouvements. (b) : Dépendance en Q du signal à 353 K. Le signal s'élargit en Q ce qui indique un mouvement de nature diffusive.

Ces premières observations qualitatives nous indiquent que la dynamique du PTMC est activée avant 255 K ce qui correspond à sa température de transition vitreuse. Les spectres pour 233 K n'ayant que très peu de signal quasi-élastique, ils ne seront pas traités par la suite.

Pour mieux comparer les échantillons entre eux, leurs spectres ont été superposés sur la figure 5.8. Sur la figure 5.8(a) on a représenté l'intensité $S(Q, \omega)$ en échelle logarithmique, tandis que sur 5.8(b) $S(Q, \omega)$ est en échelle linéaire et les intensités sont normalisées au maximum du pic élastique pour mieux apprécier les différences de ratio entre le pic élastique et le signal quasi-élastique. A température ambiante (293 K) la dynamique du PTMC semble identique entre les trois échantillons. A plus haute température le signal quasi-élastique du PTMC pur (en gris) et du CPE (en vert) est plus large que celui du SPE (en rose). Cet observation nous indique des dynamiques différentes entre les trois échantillons. La mobilité du PTMC pur ou dans le CPE semble supérieure à celle du SPE.

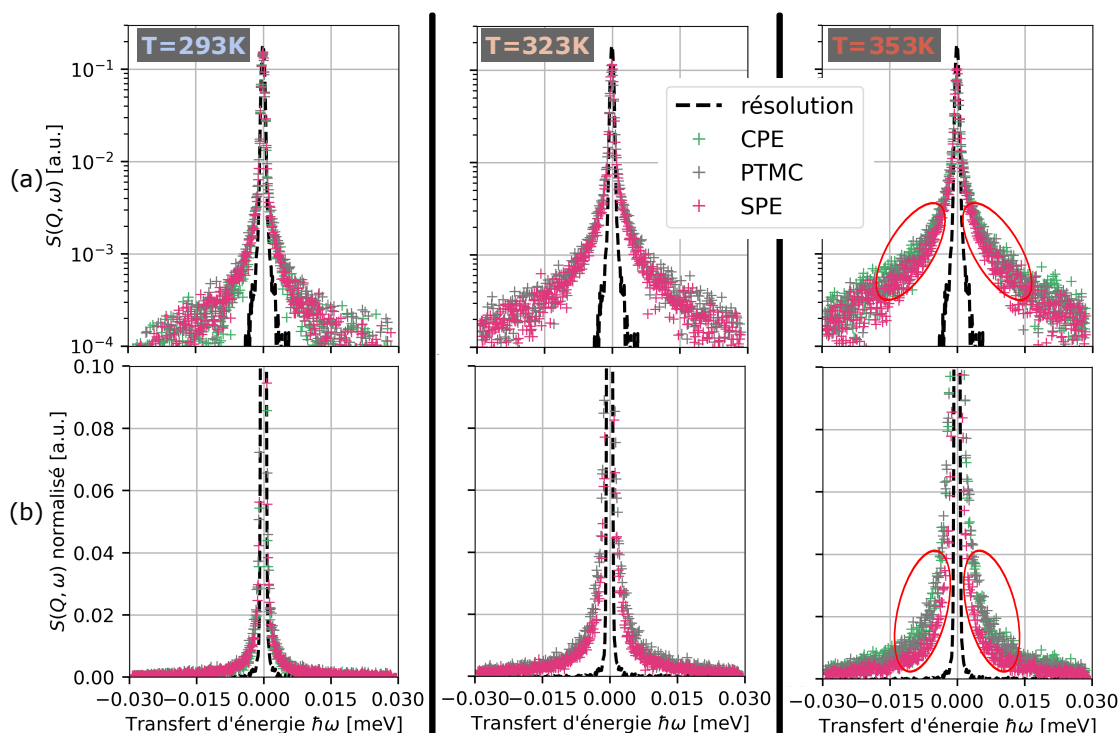


FIGURE 5.8 – $S(Q, \omega)$ des trois échantillons à 293 K (gauche), 323 K (milieu) et 353 K (droite). (a) : Données brutes en échelle logarithmique. (b) : Données normalisées à l'élastique ($S(Q, \omega = 0)_{max}$).

5.2.4 Ajustement des données avec des modèles physiques simples

Pour obtenir des informations qualitatives sur les dynamiques observées, nous devons ajuster les spectres à un $S(Q, \omega)^{th}$ en utilisant un modèle de dynamique. Pour cela, il existe plusieurs modèles de diffusion simple pour décrire le déplacement d'un atome dans l'espace :

- la diffusion à longue distance (diffusion fickienne),
- la diffusion par saut,
- et pour les polymères :
 - La dynamique de Rouse,
 - Le traitement avec une exponentielle étirée.

Dans un premier temps nous décrivons les caractéristiques importantes de ces modèles pour mieux appréhender les traitements qui vont suivre.

La diffusion à longue distance. Aux distances et aux temps longs la fonction de corrélation de paire $G_s(r, t)$ obéit à la relation (5.7).

$$\frac{\partial G_s(r, t)}{\partial t} = D_t \nabla^2 G_s(r, t) \quad (5.7)$$

où D_t est le coefficient de diffusion à longue distance. Avec les conditions limites $G_s(r, 0) = \delta(r)$ et $G_s(r, \infty) = 0$, la solution de l'équation différentielle (5.7) est :

$$G_s(r, t) = \frac{1}{(4\pi D_t t)^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{r^2}{4D_t t}} \quad (5.8)$$

Le passage dans l'espace réciproque est réalisé par une transformée de FOURIER inverse dans l'espace :

$$I_s(Q, t) = \frac{1}{2\pi} \int G_s(r, t) e^{i(Qr)} dr = e^{-D_t Q^2 t} \quad (5.9)$$

Le facteur de structure dynamique correspondant est obtenu par une transformée de FOURIER dans le temps :

$$S_{inc}(Q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{D_t Q^2}{(D_t Q^2)^2 + \omega^2} \quad (5.10)$$

$S_{inc}(Q, \omega)$ est une lorentzienne de largeur à mi-hauteur ("Half-Width Half Maximum, HWHM) $\Gamma = D_t Q^2$. Autrement dit, l'élargissement du signal quasi-élastique dépend linéairement de Q^2 avec une pente D_t .

Diffusion par saut. Dans ce modèle on suppose qu'entre deux sauts la particule reste sur un site donné pendant une durée τ_0 très longue devant la durée du saut. Le facteur de structure dynamique correspondant s'écrit :

$$S_{inc}(Q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{f(Q)}{f(Q)^2 + \omega^2} \quad (5.11)$$

$S_{inc}(Q, \omega)$ est donc une lorentzienne de HWHM $f(Q)$:

$$f(Q) = \frac{D_t Q^2}{1 + D_t Q^2 \tau_0} \quad (5.12)$$

Aux petits Q , $f(Q)$ se comporte de la même manière qu'une diffusion fickienne. Aux grands Q , $f(Q)$ s'écarte de la dépendance linéaire en Q^2 pour tendre vers une valeur asymptotique égale à l'inverse du temps de résidence τ_0 .

La dynamique de ROUSE. Comme nous l'avons vu dans le chapitre introductif, le modèle de ROUSE permet de décrire la dynamique de chaînes polymères courtes et fondues [39]. Le développement mathématique complet du modèle donne la fonction intermédiaire de diffusion, $I(Q, t)$ suivante :

$$I^{Rouse}(Q, t) = \exp(-Q^2 D_R t) \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_{self}}\right)^{\frac{1}{2}}\right) \quad (5.13)$$

avec τ_{self} le temps caractéristique de la dynamique de ROUSE qui suit une loi de puissance Q^{-4} et D_R le coefficient de diffusion translationnel. Cette expression s'écrit plus simplement sous la

forme d'une exponentielle étirée :

$$I^{Rouse}(Q, t) = \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right) \quad (5.14)$$

L'expression (5.13) correspondant au cas où β est égal à 1/2 précisément. Ce modèle décrit très bien la dynamique d'un polymère pour les petites valeurs de Q . A plus grands Q , la dynamique et la structure locale de la chaîne ne permettent plus au modèle d'ajuster les données expérimentales et β diffère de sa valeur idéale 0,5. Le paramètre β peut s'interpréter comme une représentation de la distribution de temps caractéristiques présents dans le polymère.

Notre stratégie. Dans un premier temps, nous avons tenté d'ajuster nos données expérimentales par une somme de lorentziennes, chaque lorentzienne décrivant un mouvement dont la dépendance en Q de la lorentzienne donne des informations sur la nature localisée ou diffusive du mouvement, avec éventuellement la possibilité de quantifier la rapidité d'un saut ou d'une rotation, par exemple, si l'on est capable de modéliser les variations de largeur. Dans un second temps, nous avons suivi une approche par exponentielle étirée pour se rapprocher du cadre théorique de la dynamique de ROUSE et de la physique des polymères. L'ensemble de ces ajustements ont été réalisés pour tous les échantillons, sur toute la gamme de Q et sur les trois températures d'intérêt à l'aide du logiciel QENSH [123].

5.2.4.1 Approche bi-lorentziennes

En utilisant une seule lorentzienne il n'est pas possible de correctement reproduire le signal quasi-élastique, deux composantes – au moins – sont nécessaires. La fonction utilisée pour l'ajustement est la suivante :

$$S(Q, \omega) = (A(Q)\delta(\omega) + B(Q)L_1(\omega) + C(Q)L_2(\omega)) \otimes Re(\omega) + D(Q) \quad (5.15)$$

$\delta(\omega)$ est la fonction de DIRAC. L_1 et L_2 sont les deux composantes lorentziennes, avec $L_i(\omega) = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_i^2 + \omega^2}$, Γ_i la largeur à mi-hauteur (HWHM). $A(Q)$, $B(Q)$, $C(Q)$ sont des facteurs permettant de moduler les lorentziennes. $D(Q)$ est un bruit de fond plat qui représente un signal très large, plus rapide que la fenêtre dynamique du spectromètre. $Re(\omega)$ est la résolution de l'appareil qui correspond au spectre enregistré à 2 K.

Trois exemples d'ajustement sont présentés sur la figure 5.9.

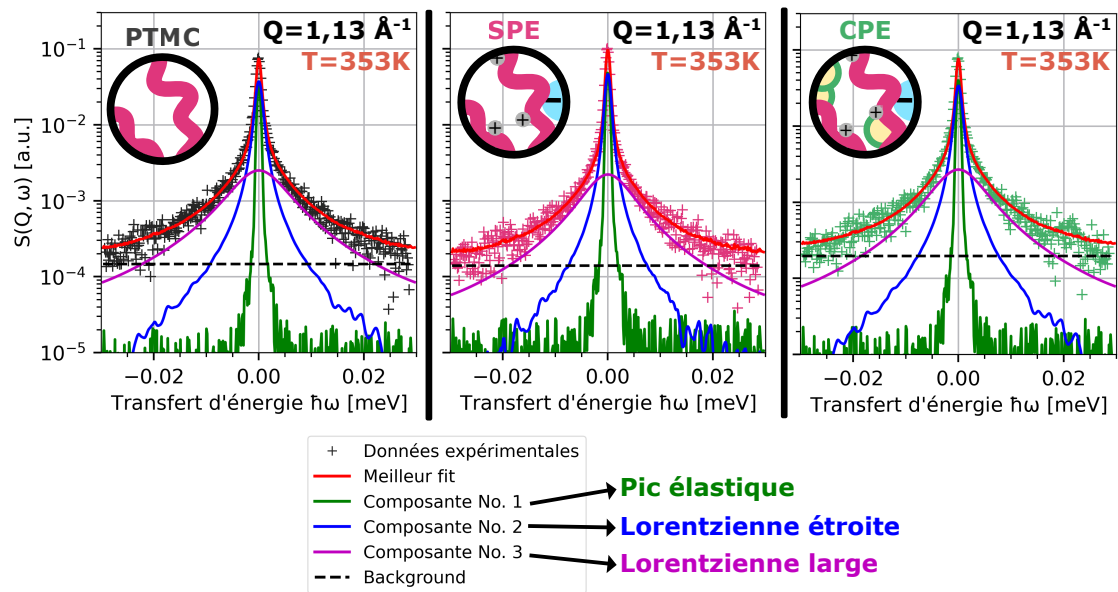


FIGURE 5.9 – Exemple de fit pour les trois échantillons à $T = 353\text{ K}$ et $Q = 1,13\text{ \AA}^{-1}$. Les données expérimentales sont représentées par des croix, le meilleur fit par la courbe rouge, la résolution du spectromètre est le signal quasi-élastique enregistré à 2 K.

Sur la figure 5.10 l'ajustement du modèle pour les données du PTMC aux trois températures est représenté.

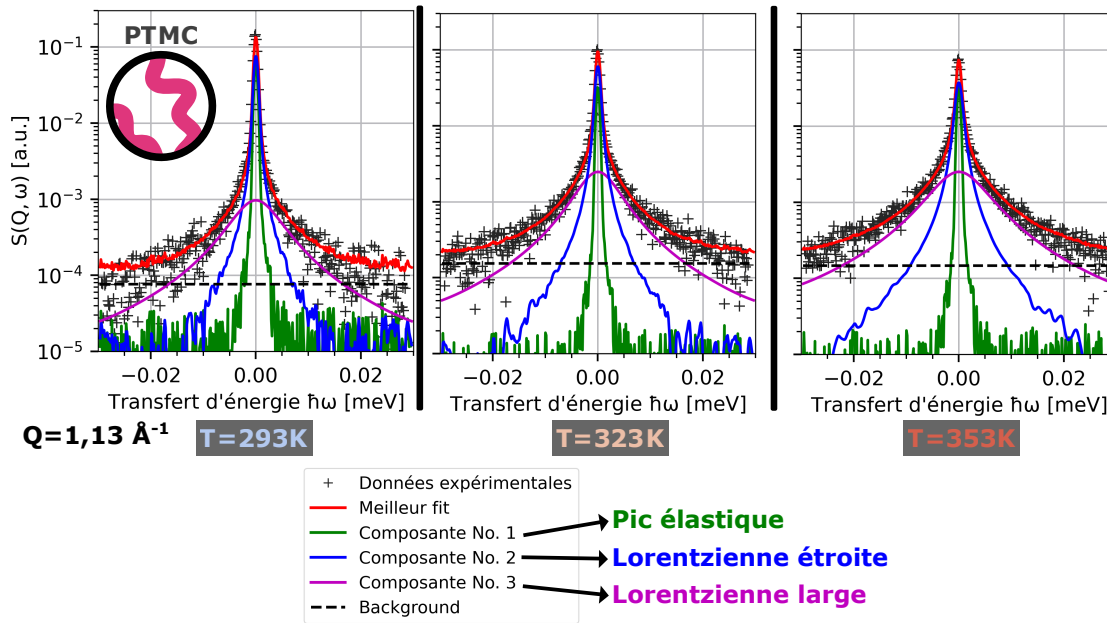


FIGURE 5.10 – Exemple de fit pour le PTMC aux trois températures et à $Q = 1,13 \text{ \AA}^{-1}$. Les données expérimentales sont représentées par des croix, le meilleur fit par la courbe rouge, la résolution du spectromètre est le signal quasi-élastique enregistré à 2 K.

On observe que le signal des trois échantillons est correctement décrit par la relation (5.15), pour tous les transferts de moment Q et toutes les températures. Cela signifie que le PTMC a les mêmes types de dynamiques dans les trois échantillons et que ce sont leurs caractéristiques qui permettra de les distinguer.

5.2.4.2 Approche exponentielle étirée

Pour cette approche, nous avons utilisé une exponentielle étirée dont le paramètre β est fixé à 0,5 et une lorentzienne large dont la largeur est fixée ($\Gamma = 3,4 \text{ meV}$) pour tenir compte des dynamiques rapides. La fonction utilisée pour l'ajustement est la suivante :

$$S(Q, \omega) = (A(Q)\delta(\omega) + B(Q)\mathcal{F}(I^{Rouse}(Q, t)) + C(Q)L(\Gamma = 3,4 \text{ meV})) \otimes Re(\omega) \quad (5.16)$$

$\delta(\omega)$ est la fonction de DIRAC. $\mathcal{F}(I^{Rouse}(Q, t))$ représente la transformée de FOURRIER temporelle de l'exponentielle étirée : $I^{Rouse}(Q, t) = \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{0.5}\right)$. L est la composante lorentzienne de largeur fixée $\Gamma = 3,4 \text{ meV}$. $A(Q)$, $B(Q)$ et $C(Q)$ sont des facteurs permettant de moduler les composantes. $Re(\omega)$ est la résolution de l'appareil qui correspond au spectre enregistré à 2 K.

Trois exemples d'ajustement sont présentés sur la figure 5.11.

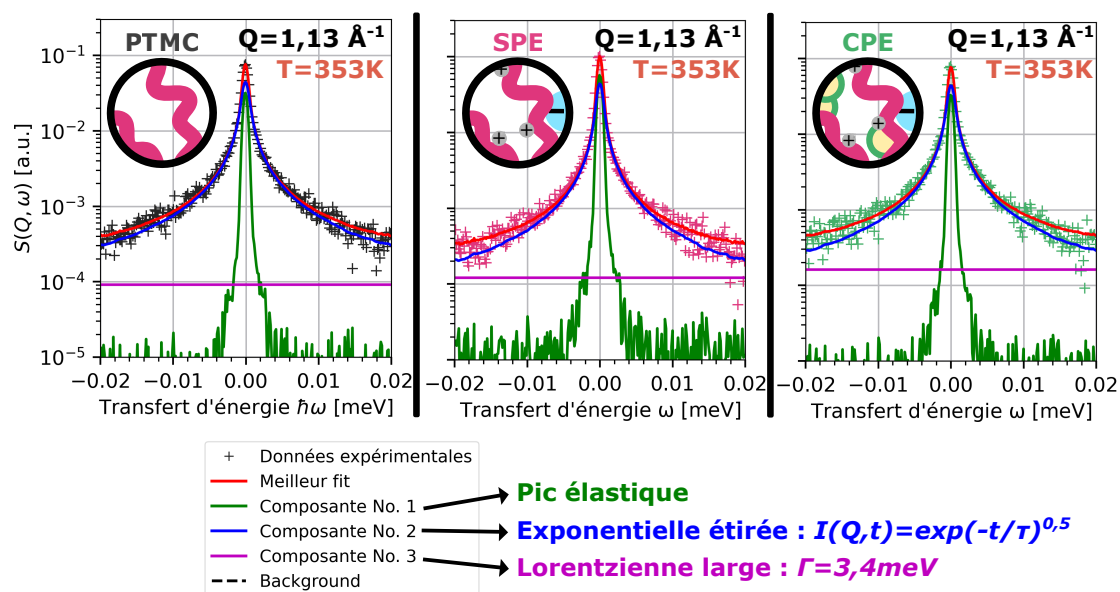


FIGURE 5.11 – Exemple de fit pour les trois échantillons à $T = 353\text{K}$ et $Q = 1,13 \text{ \AA}^{-1}$ avec un modèle de Rouse. Les données expérimentales sont représentées par des croix, le meilleur fit par la courbe rouge, la résolution du spectromètre est le signal quasi-élastique enregistré à 2 K.

Sur la figure 5.12 l'ajustement du modèle pour les données du PTMC aux trois températures est représenté.

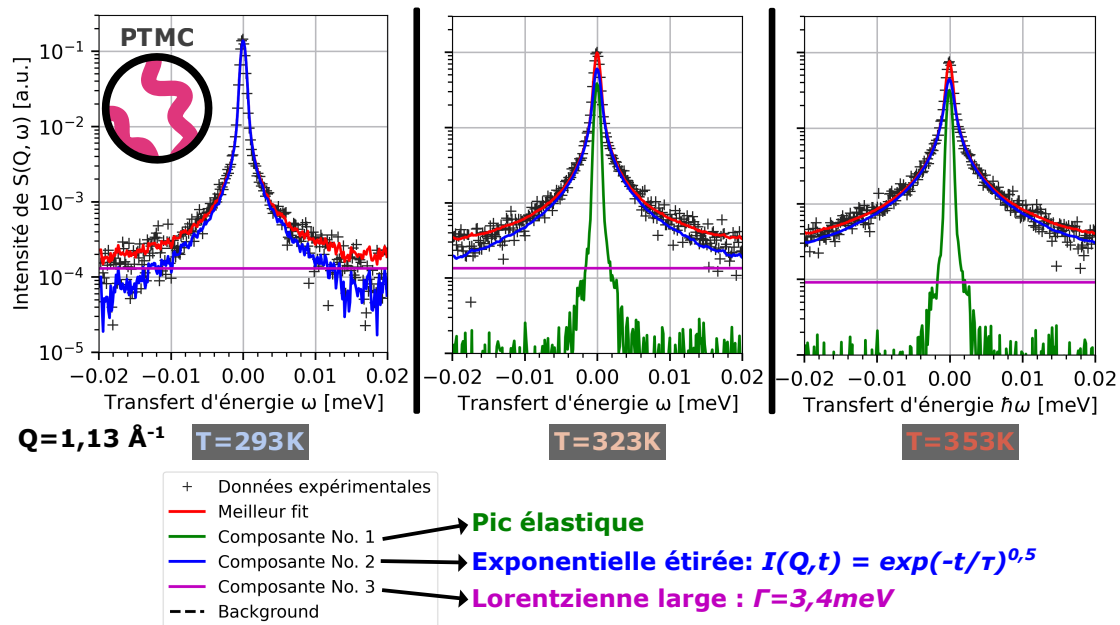


FIGURE 5.12 – Exemple de fit pour le PTMC aux trois températures et à $Q = 1,13 \text{ \AA}^{-1}$. Les données expérimentales sont représentées par des croix, le meilleur fit par la courbe rouge, la résolution du spectromètre est le signal quasi-élastique enregistré à 2 K.

On observe que le signal des trois échantillons est correctement décrit par la relation (5.16), pour tous les transferts de moment Q et toutes les températures. L'analyse de la largeur de l'exponentielle étirée permettra de quantifier les différences entre échantillons.

5.2.5 Les caractéristiques des dynamiques observées

5.2.5.1 Approche bi-lorentzienne.

Les largeurs à mi-hauteur (HWHM) de la lorentzienne la plus étroite sont représentées sur la figure 5.13.

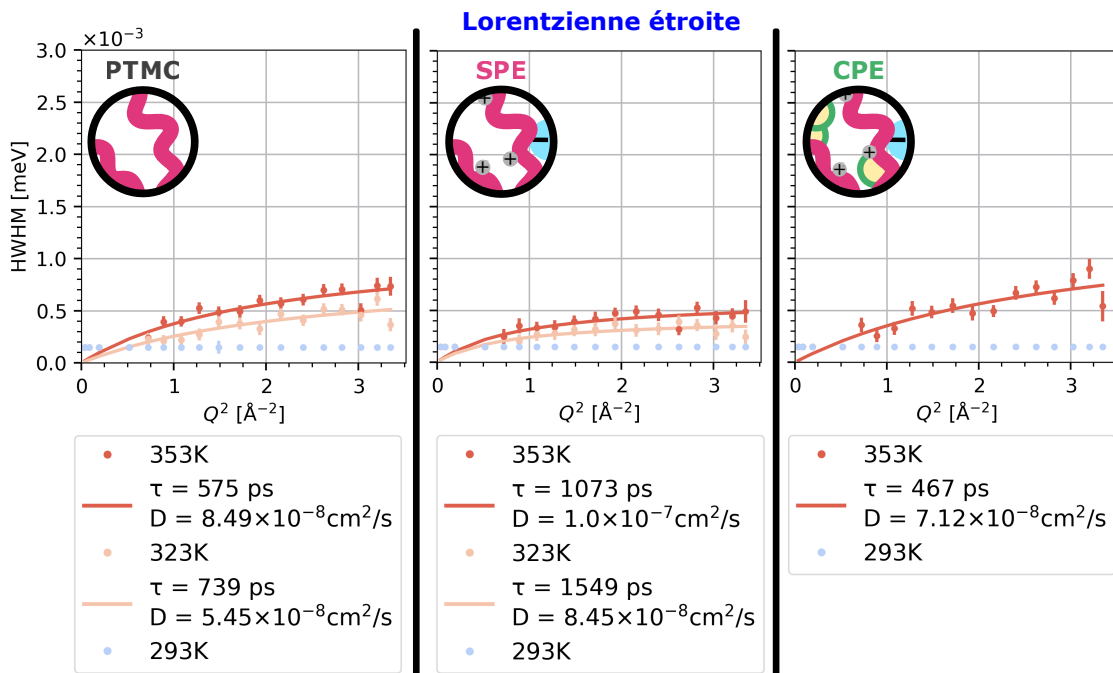


FIGURE 5.13 – Dépendance en Q de la largeur à mi-hauteur (HWHM) de la lorentzienne étroite pour le PTMC pur (gauche), le SPE (milieu) et le CPE (droite), aux trois températures mesurées (293K en bleu, 323K en orange et 353K en rouge). Les lignes continues représentent l'ajustement d'une diffusion par saut sur les HWHM. Les temps caractéristiques de résidence sont compris entre 450 et 1500 ps et toujours plus long pour le SPE.

On observe clairement l'élargissement de la lorentzienne en fonction de la température, qui indique l'accélération des mouvements. Les HWHM obtenues pour les trois échantillons varient en fonction de Q et sont comprises entre 0,2 et 0,8 μeV pour 353 K alors qu'elles sont dans la résolution de l'appareil ($< 0,3 \mu\text{eV}$) à température ambiante. Une variation de ce type pour les HWHM indique en général un processus de nature diffusive. Nous avons utilisé un modèle de diffusion par saut pour reproduire les variations des HWHM (lignes pleines sur la figure 5.13).

On observe que les largeurs sont convenablement reproduites par ce modèle, ce qui nous permet d'en extraire deux paramètres : le temps caractéristique de résidence τ et un coefficient de diffusion D .

Les temps caractéristiques mesurés sont typiquement compris entre 450 et 1500 ps. A 353 K (80 °C) τ est égal à :

- 575 ps pour le PTMC pur,
- 1073 ps pour le SPE,
- 467 ps pour le CPE contenant 2 vol% d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,

Cette gamme temporelle correspond aux valeurs obtenus par GANAPATIBHOTLA et MARANAS [90] sur des complexes PEO–LiTFSI qui varient entre ~ 10 ps à 75 °C et ~ 1000 ps à 25 °C. Néanmoins, la relaxation segmentaire du PEO est plus rapide que celle du PTMC, notamment à

haute température (75 °C) avec des temps caractéristiques un ordre de grandeur plus rapides.

La comparaison entre le PTMC pur et le SPE nous indique que le sel de LiTFSI restreint la dynamique du PTMC en multipliant par deux le temps caractéristique de sa dynamique :

- 575 ps (353 K) et 739 ps (323 K) pour le PTMC,
- 1073 ps (353 K) et 1549 ps (323 K) pour le SPE,

Ce résultat a aussi été mis en évidence pour les complexes à base de PEO avec une augmentation du temps caractéristique de la dynamique du même ordre de grandeur [32]. Cette augmentation confirme que la complexation des Li^+ par le polymère bloque sa mobilité segmentaire, ceci quelle que soit la fonction coordinante utilisée.

De manière intéressante, le temps caractéristique de la relaxation du PTMC dans le CPE retrouve le même niveau que dans le PTMC pur malgré la présence de sel et de particules. La présence de particules d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ augmente significativement le temps de relaxation du PTMC, même en présence de sel. Dans l'étude de GANAPATIBHOTLA et MARANAS [90], les auteurs n'ont pas observé de différence entre les temps caractéristiques du SPE et des CPE contenant de l'alumine.

Les coefficients de diffusion obtenus par cet ajustement sont du même ordre de grandeur pour les trois échantillons. Ils augmentent avec la température et sont de l'ordre de $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ à 353 K. Cependant, il est difficile de discuter les variations entre échantillons du fait de la précision de la mesure. Le coefficient de diffusion dépend de la pente à l'origine, or les HWHM des petits Q sont de l'ordre de la résolution de l'appareil et donc mal définis.

Les largeurs de la seconde lorentzienne plus large sont présentées en annexe D.2.1. Ces largeurs sont de l'ordre de 50 μeV , constantes en Q , et en température. Le type de dynamique représenté par cette composante est difficilement attribuable, il pourrait s'agir de dynamiques plus rapides tel que les réorientations des monomères autour de la liaison C–O–C de la chaîne dont les temps caractéristiques sont en-dehors de la fenêtre dynamique du spectromètre. Les intensités intégrées sont constantes en Q pour la composante étroite et croissantes pour la composante large. Ces résultats ainsi que les EISF correspondantes sont présentées en annexes D.2.2.

5.2.5.2 Approche exponentielle étirée.

Les largeurs à mi-hauteur (HWHM) de l'exponentielle étirée sont représentées sur la figure 5.14(a). Sur la figure 5.14(b) un temps de relaxation moyen, $\bar{\tau}$, est représenté en échelle logarithmique. Cette grandeur correspond à une distribution de temps de relaxation. $\bar{\tau}$ est obtenu par la relation [124, 125] :

$$\bar{\tau} = \int \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right) = \frac{\tau}{\beta} \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right) \quad (5.17)$$

avec Γ la fonction gamma.

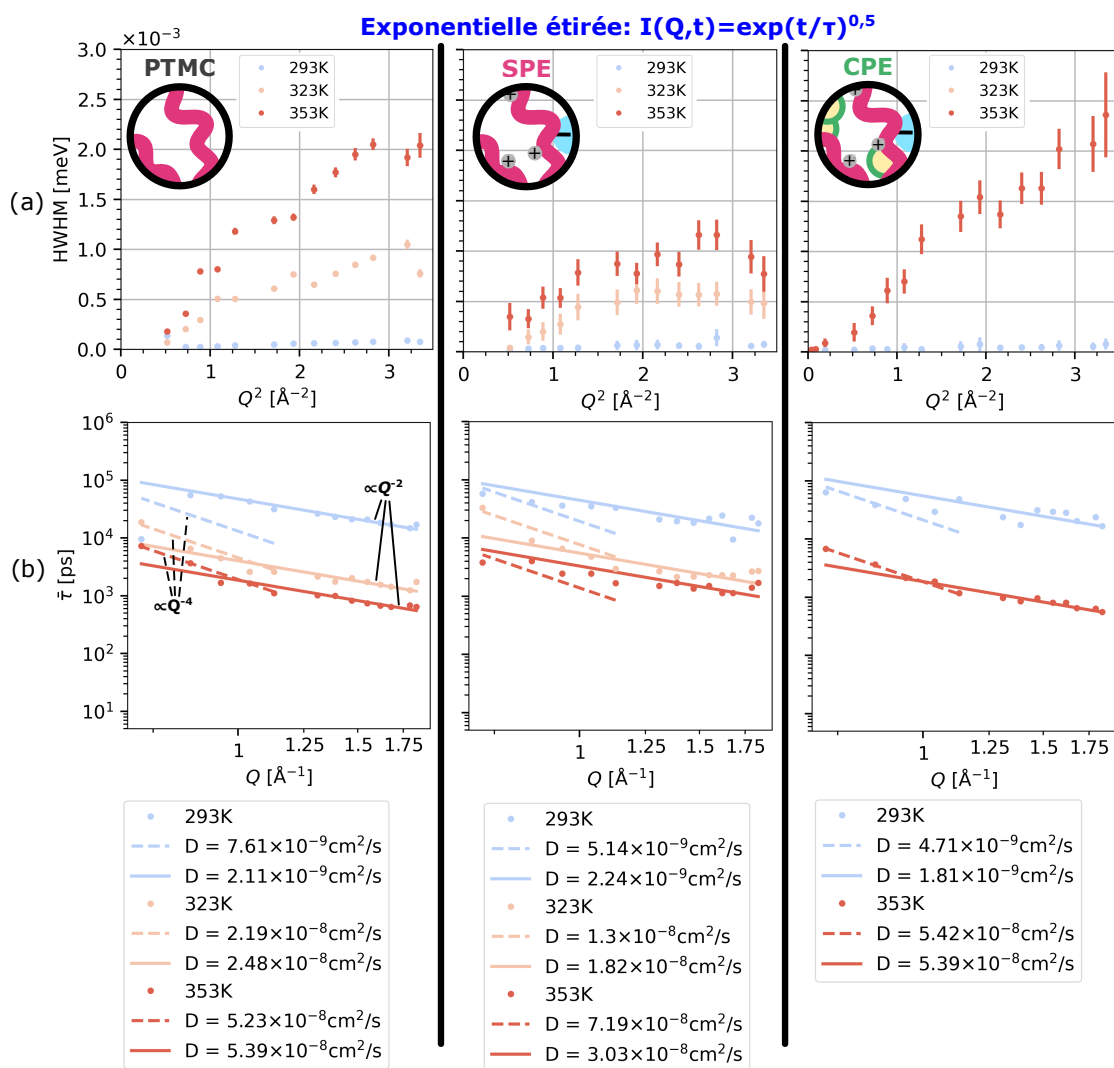


FIGURE 5.14 – (a) : Dépendance en Q de la largeur à mi-hauteur (HWHM) de l'exponentielle étirée. (b) : Dépendance en Q du temps de relaxation moyen, τ . La droite pointillée est un ajustement de τ au modèle de Rouse ($\propto Q^{-4}$). La droite pleine est un ajustement de τ à un processus diffusif ($\propto Q^{-2}$).

Dans le modèle de Rouse, le temps caractéristique de la dynamique suit une loi de puissance Q^{-4} tandis que pour un processus diffusif le temps caractéristique est proportionnel à Q^{-2} . Nous avons ajusté les temps de relaxations moyens obtenus à ces lois de puissance, respectivement représentées par la droite pointillée ou en traits pleins, ce qui permet d'obtenir le coefficient de diffusion moyen correspondant, D .

A température ambiante, on observe que le modèle diffusif ($\bar{\tau} \propto Q^{-2}$) permet d'ajuster correctement les variations du temps de relaxation sur toute la gamme de Q et pour les trois échantillons. Aux plus hautes températures, les temps de relaxation s'écartent de la loi de puissance $\propto Q^{-2}$ pour les plus petits Q ($< 1,25 \text{ \AA}^{-1}$), où ils sont mieux décrits par le modèle de Rouse ($\bar{\tau} \propto Q^{-4}$). Cette observation est commune aux trois échantillons mais semble moins prononcée pour le SPE où la loi en Q^{-2} décrit convenablement les temps de relaxation à petits Q .

Les temps moyens de relaxation sont dans une gamme de 1000 ps à 10 000 ps, ce qui est 1 à 2 ordre de grandeur plus grand que ce que nous avons mesuré par l'approche bi-lorentzienne. Cependant, on retrouve la tendance entre les échantillons, avec $\bar{\tau}$ compris entre :

- ~ 800 ps et ~ 8000 ps pour le PTMC à 353 K,
- ~ 2000 ps et $\sim 10\,000$ ps pour le SPE à 353 K,
- ~ 800 ps et ~ 8000 ps pour le CPE à 353 K.

Ce résultat corrobore celui obtenu pour l'approche bi-lorentzienne et le complète. La dynamique du PTMC dans le SPE est bloquée par la présence de sel, les temps de relaxation sont plus longs, et la dynamique de Rouse s'efface. Dans le CPE les temps de relaxation moyens sont du même ordre de grandeur que ceux du PTMC pur, et la dynamique de Rouse est à nouveau observable.

Les intensités intégrées de l'exponentielle étirée sont constantes en Q , elles sont représentées en annexe D.2.3 avec les EISF correspondantes.

En résumé

Les deux approches suivies pour traiter les données de diffusion des neutrons nous ont permis de décrire le signal quasi-élastique :

- pour tous les échantillons,
- aux trois températures,
- et pour tous les transferts de moment Q .

Les variations de largeur à mi-hauteur ont pu être ajustées à des modèles simples de dynamique et nous ont permis de les qualifier et quantifier. Aux grands Q , l'approche bi-lorentzienne, montre que la dynamique locale de la chaîne de PTMC peut être décrite par un modèle de diffusion par saut, dont les temps de relaxations à 353 K pour chaque échantillon sont :

- 575 ps pour le PTMC pur,

- 1073 ps pour le SPE,
- 467 ps pour le CPE contenant 2 vol% d' α -Al₂O₃,

Ce processus diffusif est aussi observé par l'approche exponentielle étirée. Cette deuxième approche met en évidence une dynamique de Rouse à petits Q qui est moins présente pour le SPE.

De manière générale la mobilité du PTMC est bloquée par la présence de sel dans le SPE et induite par les particules dans le CPE.

5.2.6 Discussion sur les possibles mécanismes en jeu lors de l'ajout de particule et de sel dans le PTMC

A partir des résultats présentés, nous pouvons donner une description plus précise de l'effet du sel et des particules sur les propriétés de transport des électrolytes.

Comme cela est observé pour le PEO la présence de sel de lithium réduit la mobilité du polymère. La complexation du Li⁺ par plusieurs groupes fonctionnels d'une même chaîne (ou de plusieurs) joue le rôle d'un point de réticulation physique. Cela se manifeste par une multiplication par deux du temps caractéristique de la dynamique intrinsèque du polymère.

Lorsque des particules sont ajoutées dans un complexe polymère-sel de lithium, des interactions ont lieu entre la surface des particules et les autres composants. Il a été montré que les surfaces comportant des hydroxyles (-OH), acides de LEWIS, sont les plus efficaces pour améliorer le transport des ions [84, 90]. Les hydroxyles peuvent avoir deux types d'interactions avec les autres composants du système :

- soit ils complexent les anions (base de LEWIS). Cela affecte leur mobilité et augmente la dissociation du sel.
- soit ils complexent les fonctions coordinantes du polymère (oxygène du carbonyle du PTMC ou de l'éther pour le PEO, par exemple). Cela joue le rôle d'un point de réticulation, modifie la mobilité des chaînes et diminue la coordination des Li⁺ par compétition.

Pour le PEO en présence d'alumine seule, le temps de relaxation de la mobilité segmentaire est réduit [90]. Cela confirme que la complexation des oxygènes éther par les particules immobilise les chaînes. Cependant, en présence de sel, c'est l'effet de la complexation avec le Li⁺ sur la mobilité du polymère qui est dominant. Si bien que la présence de particule ne modifie par le temps de relaxation de la chaîne PEO entre un SPE et un CPE [90].

Dans le cas du PTMC, nos mesures ne nous permettent pas de savoir si l'interaction entre les particules seules et le polymère pur réduit sa mobilité. Cependant, en présence de sel, les particules d'alumine induisent une mobilité du PTMC absente dans l'échantillon ne contenant que du LiTFSI.

Nous suggérons que cette mobilité du PTMC dans le CPE est due à une interaction préférentielle des particules avec le sel de lithium. Cette interaction, comme montré dans la littérature,

immobilise l'anion et modifie l'environnement de coordination du Li^+ [82, 86]. Nous proposons que la concentration locale en sel au voisinage des particules est supérieure à celle dans des régions plus éloignée de la particule (5.15). Cette hypothèse permet d'expliquer l'augmentation de mobilité retrouvée en présence de particules d'alumine.

- En effet, dans les régions éloignées des particules où la concentration en sel est plus faible, le polymère a une dynamique proche de celle du PTMC pur, plus rapide, avec un comportement proche du modèle de Rouse adapté pour décrire le comportement d'un fondu de polymère pur.
- Dans les régions au voisinage des particules la concentration en sel est plus élevée. Or, il a été montré que la température de transition vitreuse du PTMC diminue lorsque la concentration en sel augmente [56-58]. De plus, plusieurs études sur des complexes à base de PEO ont mis en évidence la présence d'une région inter-phase où le volume libre du PEO est plus grand [88, 89]. Il est donc possible que dans les régions proches des particules le volume libre du PTMC soit augmenté du fait de la concentration locale en sel supérieure à la moyenne.

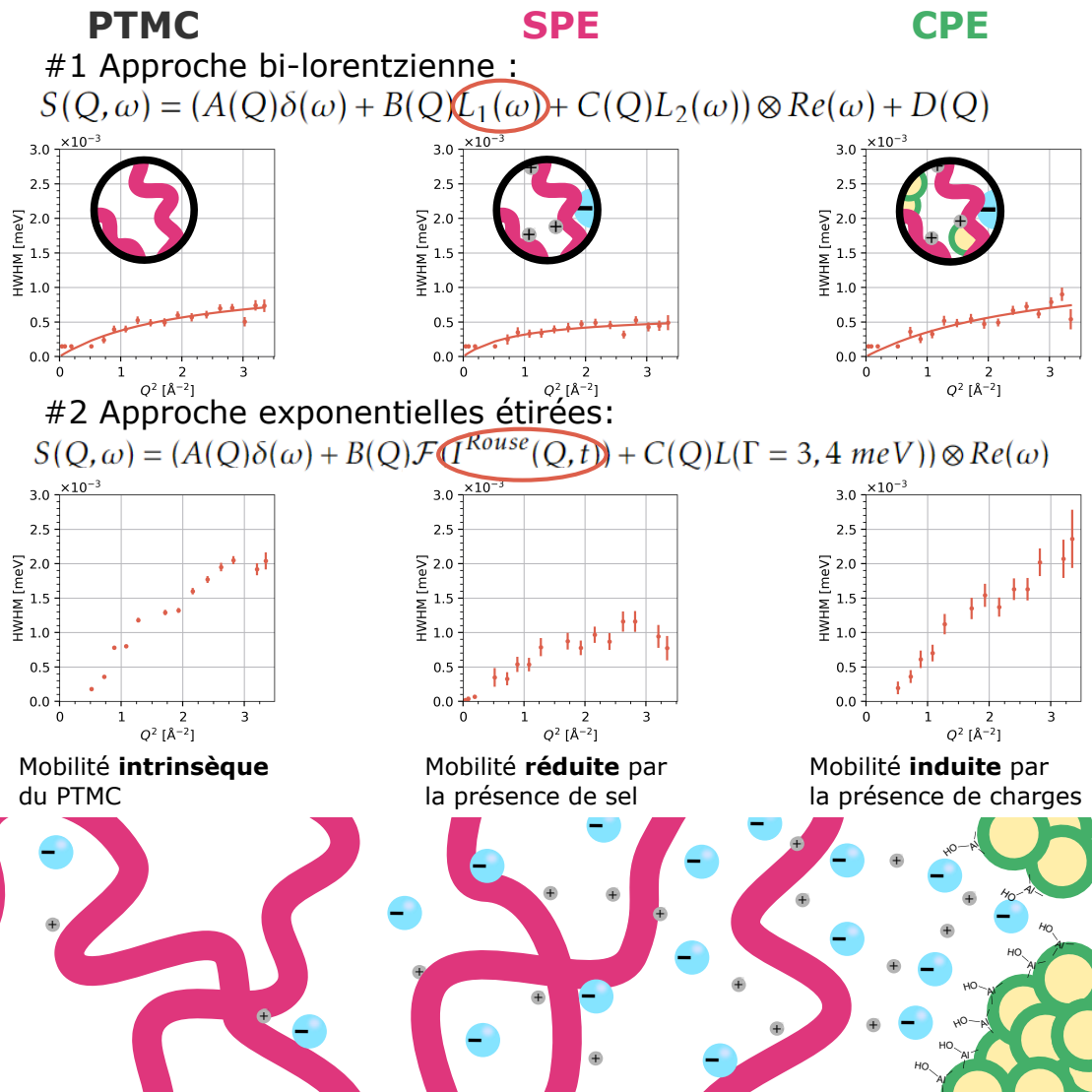


FIGURE 5.15 – Les deux approches suivies pour le traitement des spectres QENS montrent que le PTMC a un mouvement de nature diffusif. En présence de sel (LiTFSI) dans le SPE on observe une diminution de la mobilité du polymère. Dans les CPE les particules induisent une mobilité du PTMC. Nous proposons que des interactions préférentielles avec le sel ont lieu à la surface des particules, créant une concentration locale en sel plus élevée. Ces interactions entraînent une diminution de la concentration dans les régions éloignées où le PTMC retrouve une mobilité proche de celle du polymère pur. Au voisinage des particules la mobilité du PTMC est augmentée par le volume libre plus important dû à la plus grande concentration en sel de lithium.

Conclusions

- Les temps caractéristiques de la dynamique du PTMC sont au moins un ordre de grandeur inférieur à ceux du PEO à haute température.
- La présence de sel bloque la dynamique intrinsèque au PTMC. Cela se manifeste par une division par deux du temps caractéristique de la relaxation.
- La présence de particules augmente à nouveau la dynamique du PTMC dans les CPE.

Hypothèses sur l'effet des particules d'alumine dans le complexe PTMC₁₄-LiTFSI.

Les particules d'alumine interagissent principalement avec les ions augmentant localement leur concentration dans la région inter-phase. Cette variation locale de la concentration entraîne deux effets sur la dynamique du PTMC :

- Dans les régions éloignées des particules, le polymère retrouve la mobilité segmentaire du PTMC pur,
- Dans la région inter-phase, les chaînes de PTMC sont plastifiées par la plus forte concentration en sel et le volume libre plus important, augmentant la mobilité segmentaire.

Conclusions générales et perspectives

Conclusions générales

Les interactions en surface des particules sont à l'origine de l'amélioration des propriétés d'un électrolyte composite polymère : changement des propriétés de transport, variation de la température de transition vitreuse, modification de la mobilité locale du polymère, et des ions, amélioration des propriétés mécaniques, etc. Les effets de ces interactions sont complexes, se manifestent à plusieurs échelles, et sont intimement liés à la morphologie de l'interface et à la chimie de surface des particules. Notre approche a combinée l'étude à plusieurs échelles de l'effet de particules non conductrices dans un électrolyte polymère, en combinant des caractérisations en laboratoire et aux grands instruments.

D'un point de vue fondamental, grâce à l'imagerie-X nous avons établi une corrélation entre la densité de groupes hydroxyles en surface des particules par volume d'électrolyte et sa conductivité ionique. Plus la surface développée par les particules dans les électrolytes est importante, plus il y a de groupes hydroxyles en interactions avec le complexe polymère-sel de lithium, et meilleures sont les conductivités ioniques. Nous avons aussi montré que les particules ont un effet sur la mobilité locale du poly(triméthylène carbonate), en employant une technique de diffusion des neutrons sensible à la dynamique à l'échelle moléculaire. Le sel de lithium bloque la dynamique intrinsèque du polymère tandis que la présence de particules induit une mobilité segmentaire absente dans les électrolytes ne contenant que du sel de lithium.

Ensemble, ces résultats suggèrent que les interactions entre les groupes hydroxyles en surface des particules et le complexe polymère-sel de lithium augmentent localement la concentration en sel au voisinage des particules. Ces variations locales de concentration induisent la formation d'une région autour des particules aux propriétés différentes, ce qui peut améliorer le transport des ions.

D'un point de vue technologique, nos résultats montrent la possibilité d'améliorer les propriétés de transport du complexe PTMC₁₄-LiTFSI en y ajoutant des particules d'alumine. L'optimisation de ces propriétés de transport demande de contrôler les interactions entre les particules, le polymère et le sel par :

- une bonne dispersion des particules pour homogénéiser leurs effets dans tout le volume de l'électrolyte,

- un ajustement de la chimie de surface des particules, comme par exemple la densité de groupes acides de Lewis, pour maximiser les interactions bénéfiques au transport des ions.

La concentration optimale en particules semble être comprise entre 2 vol% et 10 vol%, mais si l'interaction avec le sel de lithium est dominante, la proportion de particule optimale doit être affectée par la concentration en sel, ces deux paramètres étant alors couplés.

Perspectives

Le transport des ions et les autres propriétés. La conductivité et le nombre de transport sont des propriétés indispensables pour qualifier l'efficacité d'un électrolyte et comparer plusieurs électrolytes entre eux. Cependant, les méthodes de mesure utilisées donnent parfois des résultats avec une grande variabilité ce qui peut compliquer leur interprétation, notamment si les différences entre échantillons sont faibles. Pour évaluer l'efficacité du transport dans un électrolyte, d'autres propriétés sont pertinentes :

- Les coefficients de diffusion des ions qui peuvent être mesurés par RMN.
- La mesure du courant limitant plutôt que du nombre de transport [36]. Cette grandeur a plus d'intérêt pour l'intégration d'un électrolyte dans une batterie puisqu'elle quantifie le régime de fonctionnement maximal qui peut être soutenu par l'électrolyte.

Au-delà des propriétés de transport des ions, dans le but d'une application comme électrolyte pour un accumulateur lithium-métal, d'autres aspects doivent être évalués, il est d'ailleurs possible qu'ils soient aussi affectés par la présence de particules :

1. La stabilité chimique et électrochimique de l'électrolyte. Pour confirmer qu'il est compatible avec une électrode de lithium métallique mais aussi avec des matériaux d'électrode positive sur toute la gamme de potentiel de fonctionnement de ces matériaux. Dans ce but, HERNÁNDEZ et al. [48] ont proposés d'aller plus loin que les caractérisations classiquement réalisées par voltamétrie cyclique. Les auteurs suggèrent d'utiliser d'autres méthodes plus représentatives d'une utilisation de l'électrolyte en conditions réelles comme la voltamétrie par profil de charge synthétique ou par cyclage progressif en cellule complète.
2. La résistance à la croissance dendritique du lithium. Cette propriété est une condition indispensable à l'intégration de l'électrolyte dans un accumulateur avec une électrode de lithium métallique. Elle peut être évaluée par cyclage galvanostatique en cellule symétrique (Li-Li) à différents régimes de courant.
3. Les propriétés mécaniques de l'électrolyte sont aussi un paramètre important et notamment leur évolution en température car l'intégrité mécanique de la cellule doit être garantie sur toute la gamme de température d'utilisation.
4. La meilleure sécurité apportée par un électrolyte solide est souvent mise en avant, mais très peu d'études s'y intéressent, notamment à cause des difficultés pour préparer une

batterie complète et représentative des futurs accumulateurs. Néanmoins, une étude récente sur l'emballage thermique d'une batterie contenant un électrolyte solide à base de PEO-LLZO tend plutôt à remettre en question la sécurité des électrolytes solides [126].

Microstructure et environnement local. Les résultats issus de l'analyse microstructurale pourraient être valorisés en étant intégrés à des modèles de transport ionique ou bien dans des simulations sur les propriétés mécaniques des électrolytes et sur leur influence sur la croissance dendritique [23].

Ensuite, l'étude de la microstructure que nous avons menée par imagerie-X pourrait être complétée par d'autres techniques, et avec une résolution complémentaire comme les techniques de diffusion aux petits angles.

La diffusion aux petits angles permet de sonder des échelles spatiales caractéristiques inférieures à la centaine de nanomètres, qui sont difficilement accessibles en imagerie, ce qui permettrait dans notre cas d'explorer la structure des agglomérats de particules et de comparer plus précisément les méthodes de dispersion. Le facteur de structure des particules pourrait être obtenu *ex-situ* et il serait alors envisageable de modéliser l'agglomération des particules dans les composites.

La diffusion aux petits angles est aussi intéressante pour étudier l'organisation du polymère. Les conformations de celui-ci déterminent l'environnement de solvation des ions et peuvent être affectées par la présence de particules. Plusieurs techniques de spectroscopie seraient envisageables pour étudier les changements de solvation des ions :

- L'analyse infrarouge ou la spectroscopie Raman : ces techniques sont régulièrement utilisées dans les électrolytes polymères pour étudier la solvation des ions. La position des bandes de vibration des liaisons C=O pour les carbonyles ou C-O-C pour les éthers sont affectées par la complexation d'un lithium.
- La RMN du solide : le signal d'un noyau atomique étant dépendant de son environnement, en utilisant des sondes pour le lithium, le fluor et l'oxygène, les différences dans l'environnement de chacun de ces composants selon la présence de particule ou non seraient mesurables.

Dynamique locale du PTMC. La technique de diffusion quasi-élastique des neutrons est parfaitement adaptée pour étudier les dynamiques locales du PTMC. Cependant, il peut être difficile d'ajuster les données à un modèle simple pour des systèmes complexes tels que les électrolytes composites. Il est donc important d'utiliser plusieurs échantillons de référence pour pouvoir comparer les résultats. En ce sens, une étude de la dynamique du polymère sans sel et uniquement en présence de particule apporterait de plus amples informations sur l'interaction polymère-particules. Il ne faut pas négliger non plus l'apport des simulations de dynamique moléculaire qui peuvent conforter les résultats expérimentaux, et valider certaines de nos hypothèses comme les variations locales de concentration en sel.

L'étude que nous avons menée sur IN16b mériterait d'être complétée par des études de la dynamique à d'autres échelles temporelles :

- A une échelle plus lente en utilisant des appareils de spectroscopie neutronique à écho de spin ou plus rapide avec des spectromètres à temps de vol. L'intérêt serait d'avoir une compréhension globale de l'effet des particules sur les dynamiques du polymère. Il est aussi possible d'utiliser ces techniques neutroniques en jouant avec les contrastes isotopiques pour faire des études de dynamiques plus spécifiques, sur un segment de chaîne, un bout de chaîne ou pour des électrolytes à base de copolymères.
- Par RMN à gradient de champ pulsé pour mesurer les coefficients de diffusion des ions dans l'électrolyte. Il serait alors intéressant de comparer ces coefficients de diffusion en présence de particule ou non. Combinée à nos résultats de QENS, cela permettrait d'évaluer le degré de couplage existant entre la mobilité des ions et celle des chaînes polymères, et de mesurer si la présence de particules permet un découplage partiel.

Groupes surfaciques et concentration en sel. La présence de groupements hydroxyles, acides de Lewis, en surface des particules est responsable des interactions bénéfiques avec les autres composés de l'électrolyte. Pour mieux comprendre leur effet, il serait intéressant de modifier leur densité en surface des particules, par déshydratation totale puis réhydratation contrôlée. Dans ces conditions la quantité de groupes hydroxyles est contrôlée mais aussi leur acidité [101, 102]. Il serait alors possible d'établir un lien entre le niveau d'acidité, la concentration en sel dans le complexe et les propriétés de transport.

L'effet de la concentration en sel n'a pas été étudié dans ces travaux mais des résultats précieux pourraient être obtenus. Si les particules interagissent principalement avec le sel, un meilleur contrôle de sa concentration permettrait d'ajuster la mobilité des chaînes polymères et donc le transport des ions.

Bibliographie

- [1] Thomas CLEMENT. « Copolymères en peigne à greffons éthers et carbonates : du design macromoléculaire à leur utilisation comme électrolytes de batterie au lithium ». Thèse de doct. Grenoble : Université Grenoble Alpes, 26 mars 2021. 228 p.
- [2] COMMISSARIAT GÉNÉRAL AU DÉVELOPPEMENT DURABLE. *Chiffres clés des transports - Édition 2023*. Service des données et études statistiques (SDES), mars 2023. URL : <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/edition-numerique/chiffres-cles-transport-2023/pdf/chiffres-cles-des-transport-edition-2023.pdf> (visité le 27/09/2023).
- [3] INSEE. *Insee - Tableau de bord de l'économie française - TABLEAU DE BORD DE L'ÉCONOMIE FRANÇAISE*. 2021. URL : https://www.insee.fr/fr/outil- interactif/5367857/tableau/70_SAC/76_TRA (visité le 27/09/2023).
- [4] COMMISSARIAT GÉNÉRAL AU DÉVELOPPEMENT DURABLE. *Bilan énergétique de la France pour 2021*. Service des données et études statistiques (SDES), mars 2023, p. 104. URL : <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/edition-numerique/bilan-energetique-2021/pdf/bilan-energetique-de-la-france-pour-2021.pdf> (visité le 27/09/2023).
- [5] IPCC. *Global Warming of 1.5°C : IPCC Special Report on Impacts of Global Warming of 1.5°C above Pre-industrial Levels in Context of Strengthening Response to Climate Change, Sustainable Development, and Efforts to Eradicate Poverty*. 1^{re} éd. Cambridge University Press, 9 juin 2022. DOI : 10.1017/9781009157940. URL : <https://www.cambridge.org/core/product/identifier/9781009157940/type/book> (visité le 27/09/2023).
- [6] Mathilde PASCAL et al. « Impacts de l'exposition chronique aux particules fines sur la mortalité en France continentale et analyse des gains en santé de plusieurs scénarios de réduction de la pollution atmosphérique ». In : (1^{er} jan. 2016).
- [7] Jos LELIEVELD et al. « Cardiovascular disease burden from ambient air pollution in Europe reassessed using novel hazard ratio functions ». In : *European Heart Journal* 40.20 (21 mai 2019), p. 1590-1596. ISSN : 0195-668X. DOI : 10.1093/eurheartj/ehz135.
- [8] Aurélien BIGO. « Les transports face au défi de la transition énergétique. Explorations entre passé et avenir, technologie et sobriété, accélération et ralentissement. » Thèse de doct. 2020.
- [9] MINISTÈRE DE LA TRANSITION ÉCOLOGIQUE DE LA COHÉSION DES TERRITOIRES. *Stratégie Nationale Bas-Carbone (SNBC)*. 21 juill. 2022. URL : <https://www.ecologie.gouv.fr/strategie-nationale-bas-carbone-snbc> (visité le 10/09/2023).

- [10] Chuanliang WEI et al. « Design of safe, long-cycling and high-energy lithium metal anodes in all working conditions : Progress, challenges and perspectives ». In : *Energy Storage Materials* 38 (1^{er} juin 2021), p. 157-189. ISSN : 2405-8297. DOI : 10.1016/j.ensm.2021.03.006.
- [11] M. B. ARMAND, M. S. WHITTINGHAM et R. A. HUGGINS. « The iron cyanide bronzes ». In : *Materials Research Bulletin* 7.2 (1^{er} fév. 1972), p. 101-107. ISSN : 0025-5408. DOI : 10.1016/0025-5408(72)90266-8. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0025540872902668>.
- [12] Christian JULIEN et al. *Lithium Batteries*. Sous la dir. de Christian JULIEN et al. Springer International Publishing, 2016. ISBN : 978-3-319-19108-9. DOI : 10.1007/978-3-319-19108-9_2.
- [13] M. Stanley WHITTINGHAM. « Chemistry of intercalation compounds : Metal guests in chalcogenide hosts ». In : *Progress in Solid State Chemistry* 12.1 (1^{er} jan. 1978), p. 41-99. ISSN : 0079-6786. DOI : 10.1016/0079-6786(78)90003-1.
- [14] M. B. ARMAND. « Intercalation Electrodes ». In : *Materials for Advanced Batteries*. Sous la dir. de D. W. MURPHY, J. BROADHEAD et B. C. H. STEELE. Boston, MA : Springer US, 1980, p. 145-161. DOI : 10.1007/978-1-4684-3851-2_7. URL : http://link.springer.com/10.1007/978-1-4684-3851-2_7 (visité le 28/09/2023).
- [15] EUCAR. *Batery requirements for future automotive applications*. EUCAR. 20 mai 2020. URL : <https://www.eucar.be/battery-requirements-for-future-automotive-applications/>.
- [16] James T. FRITH, Matthew J. LACEY et Ulderico ULISSI. « A non-academic perspective on the future of lithium-based batteries ». In : *Nature Communications* 14.1 (26 jan. 2023). Number : 1, p. 420. ISSN : 2041-1723. DOI : 10.1038/s41467-023-35933-2.
- [17] Alvaro MASIAS, James MARCICKI et William A. PAXTON. « Opportunities and Challenges of Lithium Ion Batteries in Automotive Applications ». In : *ACS Energy Letters* 6.2 (12 fév. 2021). Publisher : American Chemical Society, p. 621-630. DOI : 10.1021/acsenergylett.0c02584.
- [18] Jürgen JANEK et Wolfgang G. ZEIER. « A solid future for battery development ». In : *Nature Energy* 1.9 (8 sept. 2016). Number : 9 Publisher : Nature Publishing Group, p. 1-4. ISSN : 2058-7546. DOI : 10.1038/nenergy.2016.141.
- [19] Oleg SAPUNKOV et al. « Quantifying the promise of 'beyond' Li-ion batteries ». In : *Translational Materials Research* 2.4 (nov. 2015). Publisher : IOP Publishing, p. 045002. ISSN : 2053-1613. DOI : 10.1088/2053-1613/2/4/045002.
- [20] John NEWMAN et Karen E. THOMAS-ALYEA. *Electrochemical Systems*. Electrochemical Society Series. New York, NY : John Wiley & Sons, 2004. 647 p. ISBN : 978-0-471-47756-3.
- [21] J.-N. CHAZALVIEL. « Electrochemical aspects of the generation of ramified metallic electrodeposits ». In : *Physical Review A* 42.12 (1^{er} déc. 1990). Publisher : American Physical Society, p. 7355-7367. DOI : 10.1103/PhysRevA.42.7355.
- [22] C. BRISSOT et al. « Dendritic growth mechanisms in lithium/polymer cells ». In : *Journal of Power Sources* 81-82 (1^{er} sept. 1999), p. 925-929. ISSN : 0378-7753. DOI : 10.1016/S0378-7753(98)00242-0.
- [23] Charles MONROE et John NEWMAN. « The Impact of Elastic Deformation on Deposition Kinetics at Lithium/Polymer Interfaces ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 152.2 (11 jan. 2005). Publisher : IOP Publishing, A396. ISSN : 1945-7111. DOI : 10.1149/1.1850854.

- [24] Saneyuki OHNO et al. « Materials design of ionic conductors for solid state batteries ». In : *Progress in Energy* 2.2 (mars 2020). Publisher : IOP Publishing, p. 022001. ISSN : 2516-1083. DOI : 10.1088/2516-1083/ab73dd.
- [25] D.E. FENTON, J.M. PARKER et P.V. WRIGHT. « Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide) ». In : *Polymer* 14.11 (nov. 1973), p. 589. ISSN : 00323861. DOI : 10.1016/0032-3861(73)90146-8.
- [26] Michel ARMAND. « The history of polymer electrolytes ». In : *Solid State Ionics* 69.3 (1^{er} août 1994), p. 309-319. ISSN : 0167-2738. DOI : 10.1016/0167-2738(94)90419-7.
- [27] Youngwoo CHOO et al. « Diffusion and migration in polymer electrolytes ». In : *Progress in Polymer Science* 103 (1^{er} avr. 2020), p. 101220. ISSN : 0079-6700. DOI : 10.1016/j.progpolymsci.2020.101220.
- [28] N BJERRUM. « Ionic association. I. Influence of ionic association on the activity of ions ». In : *Mat. Fys. Medd. K. Dan. Vidensk. Selsk* 7 (1926), p. 1-48.
- [29] Sankar BHATTACHARJA, S. W. SMOOT et D. H. WHITMORE. « Cation and anion diffusion in the amorphous phase of the polymer electrolyte (PEO) 8LiCF₃SO₃ ». In : *Solid State Ionics* 18-19 (1^{er} jan. 1986), p. 306-314. ISSN : 0167-2738. DOI : 10.1016/0167-2738(86)90132-3.
- [30] W. GORECKI et al. « Physical properties of solid polymer electrolyte PEO(LiTFSI) complexes ». In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 7.34 (août 1995), p. 6823. ISSN : 0953-8984. DOI : 10.1088/0953-8984/7/34/007.
- [31] Qi ZHENG et al. « Optimizing Ion Transport in Polyether-Based Electrolytes for Lithium Batteries ». In : *Macromolecules* 51.8 (24 avr. 2018). Publisher : American Chemical Society, p. 2847-2858. ISSN : 0024-9297. DOI : 10.1021/acs.macromol.7b02706.
- [32] Guomin MAO et al. « Structure of Liquid PEO-LiTFSI Electrolyte ». In : *Physical Review Letters* 84.24 (12 juin 2000). Publisher : American Physical Society, p. 5536-5539. DOI : 10.1103/PhysRevLett.84.5536.
- [33] Zlatka GADJOUROVA et al. « Structures of the Polymer Electrolyte Complexes PEO₆:LiXF₆ (X = P, Sb), Determined from Neutron Powder Diffraction Data ». In : *Chemistry of Materials* 13.4 (1^{er} avr. 2001). Publisher : American Chemical Society, p. 1282-1285. ISSN : 0897-4756. DOI : 10.1021/cm000949k.
- [34] Diddo DIDDENS, Andreas HEUER et Oleg BORODIN. « Understanding the Lithium Transport within a Rouse-Based Model for a PEO/LiTFSI Polymer Electrolyte ». In : *Macromolecules* 43.4 (23 fév. 2010). Publisher : American Chemical Society, p. 2028-2036. ISSN : 0024-9297. DOI : 10.1021/ma901893h.
- [35] Oleg BORODIN et Grant D. SMITH. « Mechanism of Ion Transport in Amorphous Poly(ethylene oxide)/LiTFSI from Molecular Dynamics Simulations ». In : *Macromolecules* 39.4 (1^{er} fév. 2006). Publisher : American Chemical Society, p. 1620-1629. ISSN : 0024-9297. DOI : 10.1021/ma052277v.
- [36] Daniel A. GRIBBLE et al. « Comparing Experimental Measurements of Limiting Current in Polymer Electrolytes with Theoretical Predictions ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 166.14 (24 sept. 2019). Publisher : IOP Publishing, A3228. ISSN : 1945-7111. DOI : 10.1149/2.0391914jes.
- [37] Charles MONROE et John NEWMAN. « Dendrite Growth in Lithium/Polymer Systems : A Propagation Model for Liquid Electrolytes under Galvanostatic Conditions ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 150.10 (2 sept. 2003). Publisher : IOP Publishing, A1377. ISSN : 1945-7111. DOI : 10.1149/1.1606686.

- [38] Ksenia TIMACHOVA, Hiroshi WATANABE et Nitash P. BALSARA. « Effect of Molecular Weight and Salt Concentration on Ion Transport and the Transference Number in Polymer Electrolytes ». In : *Macromolecules* 48.21 (10 nov. 2015). Publisher : American Chemical Society, p. 7882-7888. ISSN : 0024-9297. DOI : 10.1021/acs.macromol.5b01724.
- [39] Jr. ROUSE Prince E. « A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers ». In : *The Journal of Chemical Physics* 21.7 (juill. 1953), p. 1272-1280. ISSN : 0021-9606. DOI : 10.1063/1.1699180.
- [40] P. G. de GENNES. « Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles ». In : *The Journal of Chemical Physics* 55.2 (15 juill. 1971), p. 572-579. ISSN : 0021-9606. DOI : 10.1063/1.1675789.
- [41] Masao DOI et S. F. EDWARDS. « Dynamics of concentrated polymer systems. Part 1.—Brownian motion in the equilibrium state ». In : *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 74.0 (1978), p. 1789-1801. ISSN : 0300-9238. DOI : 10.1039/F29787401789.
- [42] Masao DOI et S. F. EDWARDS. « Dynamics of concentrated polymer systems. Part 2.—Molecular motion under flow ». In : *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 74.0 (1978), p. 1802-1817. ISSN : 0300-9238. DOI : 10.1039/F29787401802.
- [43] Masao DOI et S. F. EDWARDS. « Dynamics of concentrated polymer systems. Part 3.—The constitutive equation ». In : *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 74.0 (1978), p. 1818-1832. ISSN : 0300-9238. DOI : 10.1039/F29787401818.
- [44] Rainer KIMMICH et Nail FATKULLIN. « Polymer Chain Dynamics and NMR ». In : *NMR • 3D Analysis • Photopolymerization*. Sous la dir. de N. FATKULLIN et al. Advances in Polymer Science. Berlin, Heidelberg : Springer, 2004, p. 1-113. ISBN : 978-3-540-40000-4. DOI : 10.1007/978-3-540-40000-4_1.
- [45] C. Austen ANGELL. « Polymer electrolytes—Some principles, cautions, and new practices ». In : *Electrochimica Acta* 250 (1^{er} oct. 2017), p. 368-375. ISSN : 0013-4686. DOI : 10.1016/j.electacta.2017.07.118.
- [46] Dominic BRESSER et al. « Decoupling segmental relaxation and ionic conductivity for lithium-ion polymer electrolytes ». In : *Molecular Systems Design & Engineering* 4.4 (5 août 2019). Number : 4 Publisher : The Royal Society of Chemistry, p. 779-792. ISSN : 2058-9689. DOI : 10.1039/C9ME00038K.
- [47] D. DEVAUX et al. « Mechanism of ion transport in PEO/LiTFSI complexes : Effect of temperature, molecular weight and end groups ». In : *Solid State Ionics* 227 (29 oct. 2012), p. 119-127. ISSN : 0167-2738. DOI : 10.1016/j.ssi.2012.09.020.
- [48] Guiomar HERNÁNDEZ et al. « Going Beyond Sweep Voltammetry : Alternative Approaches in Search of the Elusive Electrochemical Stability of Polymer Electrolytes ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 168.10 (oct. 2021). Number : 10 Publisher : The Electrochemical Society, p. 100523. ISSN : 1945-7111. DOI : 10.1149/1945-7111/ac2d8b.
- [49] Gerrit HOMANN et al. « Poly(Ethylene Oxide)-based Electrolyte for Solid-State-Lithium-Batteries with High Voltage Positive Electrodes : Evaluating the Role of Electrolyte Oxidation in Rapid Cell Failure ». In : *Scientific Reports* 10.1 (9 mars 2020). Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group, p. 4390. ISSN : 2045-2322. DOI : 10.1038/s41598-020-61373-9.
- [50] Xiaofei YANG et al. « Determining the limiting factor of the electrochemical stability window for PEO-based solid polymer electrolytes : main chain or terminal -OH group ? » In : *Energy & Environmental Science* 13.5 (2020). Publisher : Royal Society of Chemistry, p. 1318-1325. DOI : 10.1039/D0EE00342E.

- [51] Jingchao CHAI et al. « In Situ Generation of Poly (Vinylene Carbonate) Based Solid Electrolyte with Interfacial Stability for LiCoO₂ Lithium Batteries ». In : *Advanced Science* 4.2 (2017), p. 1600377. ISSN : 2198-3844. DOI : 10. 1002/advs. 201600377.
- [52] Yoichi TOMINAGA, Vannasa NANTHANA et Daichi TOHYAMA. « Ionic conduction in poly(ethylene carbonate)-based rubbery electrolytes including lithium salts ». In : *Polymer Journal* 44.12 (déc. 2012). Number : 12 Publisher : Nature Publishing Group, p. 1155-1158. ISSN : 1349-0540. DOI : 10. 1038/pj. 2012. 97.
- [53] Yoichi TOMINAGA et Kenta YAMAZAKI. « Fast Li-ion conduction in poly(ethylene carbonate)-based electrolytes and composites filled with TiO₂ nanoparticles ». In : *Chem. Commun.* 50.34 (2014). Number : 34, p. 4448-4450. ISSN : 1359-7345, 1364-548X. DOI : 10. 1039/C3CC49588D.
- [54] Michael J SMITH et al. « Preparation and characterization of a lithium ion conducting electrolyte based on poly(trimethylene carbonate) ». In : *Solid State Ionics* 140.3 (1^{er} avr. 2001), p. 345-351. ISSN : 0167-2738. DOI : 10. 1016/S0167-2738(01)00815-3.
- [55] Maria Manuela SILVA et al. « Study of novel lithium salt-based, plasticized polymer electrolytes ». In : *Journal of Power Sources* 111.1 (18 sept. 2002), p. 52-57. ISSN : 0378-7753. DOI : 10. 1016/S0378-7753(02)00229-X. (Visité le 11/09/2023).
- [56] Maria Manuela SILVA et al. « Characterization of solid polymer electrolytes based on poly(trimethylenecarbonate) and lithium tetrafluoroborate ». In : *Electrochimica Acta* 49.12 (15 mai 2004), p. 1887-1891. ISSN : 0013-4686. DOI : 10. 1016/j. electacta. 2003. 12. 017.
- [57] Maria MANUELA SILVA et al. « Novel solid polymer electrolytes based on poly(trimethylene carbonate) and lithium hexafluoroantimonate ». In : *Solid State Sciences* 8.11 (1^{er} nov. 2006), p. 1318-1321. ISSN : 1293-2558. DOI : 10. 1016/j. solidstatesciences. 2006. 05. 015.
- [58] P. C. BARBOSA et al. « Characterization of pTMC_nLiPF₆ solid polymer electrolytes ». In : *Solid State Ionics* 193.1 (30 juin 2011), p. 39-42. ISSN : 0167-2738. DOI : 10. 1016/j. ssi. 2011. 03. 005.
- [59] Bing SUN et al. « Polycarbonate-based solid polymer electrolytes for Li-ion batteries ». In : *Solid State Ionics*. Solid State Ionics 19 Proceedings of the 19th International Conference on Solid State Ionics 262 (1^{er} sept. 2014), p. 738-742. ISSN : 0167-2738. DOI : 10. 1016/j. ssi. 2013. 08. 014.
- [60] Bing SUN et al. « Realization of high performance polycarbonate-based Li polymer batteries ». In : *Electrochemistry Communications* 52 (1^{er} mars 2015), p. 71-74. ISSN : 1388-2481. DOI : 10. 1016/j. elecom. 2015. 01. 020.
- [61] Bing SUN et al. « Ion transport in polycarbonate based solid polymer electrolytes : experimental and computational investigations ». In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 18.14 (2016). Publisher : Royal Society of Chemistry, p. 9504-9513. DOI : 10. 1039/C6CP00757K.
- [62] Takefumi OKUMURA et Shin NISHIMURA. « Lithium ion conductive properties of aliphatic polycarbonate ». In : *Solid State Ionics* 267 (1^{er} déc. 2014), p. 68-73. ISSN : 0167-2738. DOI : 10. 1016/j. ssi. 2014. 09. 011.
- [63] Basile COMMARIEU et al. « Solid-to-liquid transition of polycarbonate solid electrolytes in Li-metal batteries ». In : *Journal of Power Sources* 436 (1^{er} oct. 2019), p. 226852. ISSN : 0378-7753. DOI : 10. 1016/j. jpowsour. 2019. 226852.

- [64] I-Der WU et Feng-Chih CHANG. « Determination of the interaction within polyester-based solid polymer electrolyte using FTIR spectroscopy ». In : *Polymer* 48.4 (9 fév. 2007), p. 989-996. ISSN : 0032-3861. DOI : 10.1016/j.polymer.2006.12.045.
- [65] Michael A. WEBB et al. « Systematic Computational and Experimental Investigation of Lithium-Ion Transport Mechanisms in Polyester-Based Polymer Electrolytes ». In : *ACS Central Science* 1.4 (22 juill. 2015). Publisher : American Chemical Society, p. 198-205. ISSN : 2374-7943. DOI : 10.1021/acscentsci.5b00195.
- [66] Danielle M. PESKO et al. « Effect of monomer structure on ionic conductivity in a systematic set of polyester electrolytes ». In : *Solid State Ionics* 289 (1^{er} juin 2016), p. 118-124. ISSN : 0167-2738. DOI : 10.1016/j.ssi.2016.02.020.
- [67] Takakazu YAMAMOTO, Minoru INAMI et Takaki KANBARA. « Preparation and properties of polymer solid electrolytes using poly(vinyl alcohol) and thermally resistive poly[arylene(1,3-imidazolidine-2,4,5-trione-1,3-diyl)] as matrix polymers ». In : *Chemistry of Materials* 6.1 (1^{er} jan. 1994), p. 44-50. ISSN : 0897-4756, 1520-5002. DOI : 10.1021/cm00037a011.
- [68] D. R MACFARLANE, F ZHOU et M FORSYTH. « Ion conductivity in amorphous polymer/salt mixtures ». In : *Solid State Ionics* 113-115 (1^{er} déc. 1998), p. 193-197. ISSN : 0167-2738. DOI : 10.1016/S0167-2738(98)00373-7.
- [69] C. K. CHIANG et al. « Polymeric electrolyte based on poly(ethylene imine) and lithium salts ». In : *Solid State Ionics* 18-19 (1^{er} jan. 1986), p. 300-305. ISSN : 0167-2738. DOI : 10.1016/0167-2738(86)90131-1.
- [70] S. YORK et al. « A comparative vibrational spectroscopic study of lithium triflate and sodium triflate in linear poly(ethylenimine) ». In : *Electrochimica Acta* 46.10 (15 mars 2001), p. 1533-1537. ISSN : 0013-4686. DOI : 10.1016/S0013-4686(00)00749-0.
- [71] Bing SUN et al. « At the polymer electrolyte interfaces : the role of the polymer host in interphase layer formation in Li-batteries ». In : *Journal of Materials Chemistry A* 3.26 (24 juin 2015). Publisher : The Royal Society of Chemistry, p. 13994-14000. ISSN : 2050-7496. DOI : 10.1039/C5TA02485D.
- [72] Mark P. ROSENWINKEL et al. « Coordination Effects in Polymer Electrolytes : Fast Li⁺ Transport by Weak Ion Binding ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 124.43 (29 oct. 2020). Publisher : American Chemical Society, p. 23588-23596. ISSN : 1932-7447. DOI : 10.1021/acs.jpcc.0c08369.
- [73] Ana Paula PÊGO, Dirk W. GRIJPMMA et Jan FEIJEN. « Enhanced mechanical properties of 1,3-trimethylene carbonate polymers and networks ». In : *Polymer* 44.21 (1^{er} oct. 2003), p. 6495-6504. ISSN : 0032-3861. DOI : 10.1016/S0032-3861(03)00668-2.
- [74] J SHI et C VINCENT. « The effect of molecular weight on cation mobility in polymer electrolytes ». In : *Solid State Ionics* 60.1 (mars 1993), p. 11-17. ISSN : 01672738. DOI : 10.1016/0167-2738(93)90268-8.
- [75] Michael A. WEBB et al. « Chemically Specific Dynamic Bond Percolation Model for Ion Transport in Polymer Electrolytes ». In : *Macromolecules* 48.19 (13 oct. 2015). Publisher : American Chemical Society, p. 7346-7358. ISSN : 0024-9297. DOI : 10.1021/acs.macromol.5b01437.
- [76] Wen-Shiue YOUNG et Thomas H. III EPPS. « Ionic Conductivities of Block Copolymer Electrolytes with Various Conducting Pathways : Sample Preparation and Processing Considerations ». In : *Macromolecules* 45.11 (12 juin 2012). Publisher : American Chemical Society, p. 4689-4697. ISSN : 0024-9297. DOI : 10.1021/ma300362f.

- [77] Yu KAMBE et al. « Role of Defects in Ion Transport in Block Copolymer Electrolytes ». In : *Nano Letters* 19.7 (10 juill. 2019). Publisher : American Chemical Society, p. 4684-4691. ISSN : 1530-6984. DOI : 10.1021/acs.nanolett.9b01758.
- [78] J. E. WESTON et B. C. H. STEELE. « Effects of inert fillers on the mechanical and electrochemical properties of lithium salt-poly(ethylene oxide) polymer electrolytes ». In : *Solid State Ionics* 7.1 (1^{er} août 1982). Number : 1, p. 75-79. ISSN : 0167-2738. DOI : 10.1016/0167-2738(82)90072-8.
- [79] B. SCROSATI, F. CROCE et L. PERSI. « Impedance Spectroscopy Study of PEO-Based Nanocomposite Polymer Electrolytes ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 147.5 (1^{er} mai 2000). Number : 5 Publisher : IOP Publishing, p. 1718. ISSN : 1945-7111. DOI : 10.1149/1.1393423.
- [80] F. CROCE et al. « Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries ». In : *Nature* 394.6692 (juill. 1998). Number : 6692 Publisher : Nature Publishing Group, p. 456-458. ISSN : 1476-4687. DOI : 10.1038/28818. URL : <https://www.nature.com/articles/28818>.
- [81] F. CAPUANO, F. CROCE et B. SCROSATI. « Composite Polymer Electrolytes ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 138.7 (1^{er} juill. 1991), p. 1918-1922. ISSN : 0013-4651, 1945-7111. DOI : 10.1149/1.2085900.
- [82] W. WIECZOREK et al. « Ionic Interactions in Polymeric Electrolytes Based on Low Molecular Weight Poly(ethylene glycol)s ». In : *The Journal of Physical Chemistry B* 102.36 (1^{er} sept. 1998). Publisher : American Chemical Society, p. 6968-6974. ISSN : 1520-6106. DOI : 10.1021/jp981397k.
- [83] F. CROCE et al. « Physical and Chemical Properties of Nanocomposite Polymer Electrolytes ». In : *The Journal of Physical Chemistry B* 103.48 (1^{er} déc. 1999). Publisher : American Chemical Society, p. 10632-10638. ISSN : 1520-6106. DOI : 10.1021/jp992307u.
- [84] F. CROCE et al. « Role of the ceramic fillers in enhancing the transport properties of composite polymer electrolytes ». In : *Electrochimica Acta* 46.16 (1^{er} mai 2001), p. 2457-2461. ISSN : 0013-4686. DOI : 10.1016/S0013-4686(01)00458-3.
- [85] A. S. BEST et al. « Conductivity in amorphous polyether nanocomposite materials ». In : *Solid State Ionics* 126.3 (2 nov. 1999), p. 269-276. ISSN : 0167-2738. DOI : 10.1016/S0167-2738(99)00239-8.
- [86] A. S. BEST et al. « Microscopic Interactions in Nanocomposite Electrolytes ». In : *Macromolecules* 34.13 (1^{er} juin 2001). Publisher : American Chemical Society, p. 4549-4555. ISSN : 0024-9297. DOI : 10.1021/ma001837h.
- [87] Therese ERIKSSON et al. « Effects of nanoparticle addition to poly(caprolactone) electrolytes : Crystallinity, conductivity and ambient temperature battery cycling ». In : *Electrochimica Acta* 300 (20 mars 2019), p. 489-496. ISSN : 0013-4686. DOI : 10.1016/j.electacta.2019.01.117.
- [88] M. FORSYTH et al. « The effect of nano-particle TiO₂ fillers on structure and transport in polymer electrolytes ». In : *Solid State Ionics*. Proceedings of the Polymer Electrolytes Symposium 2001 (PES2001) 147.3 (1^{er} avr. 2002), p. 203-211. ISSN : 0167-2738. DOI : 10.1016/S0167-2738(02)00017-6.
- [89] P. UTPALLA et al. « Free volume structure at interphase region of poly(ethylene oxide)-Al₂O₃ nanorods composites based solid polymer electrolyte and its direct correlation with Li ion conductivity ». In : *Solid State Ionics* 375 (1^{er} fév. 2022), p. 115840. ISSN : 0167-2738. DOI : 10.1016/j.ssi.2021.115840.

- [90] Lalitha V. N. R. GANAPATIBHOTLA et Janna K. MARANAS. « Interplay of Surface Chemistry and Ion Content in Nanoparticle-Filled Solid Polymer Electrolytes ». In : *Macromolecules* 47.11 (10 juin 2014). Number : 11 Publisher : American Chemical Society, p. 3625-3634. ISSN : 0024-9297. DOI : 10. 1021/ma500072j.
- [91] Graham S. MACGLASHAN, Yuri G. ANDREEV et Peter G. BRUCE. « Structure of the polymer electrolyte poly(ethylene oxide)₆:LiAsF₆ ». In : *Nature* 398.6730 (avr. 1999). Number : 6730 Publisher : Nature Publishing Group, p. 792-794. ISSN : 1476-4687. DOI : 10. 1038/19730.
- [92] Zlatka GADJOUROVA et al. « Ionic conductivity in crystalline polymer electrolytes ». In : *Nature* 412.6846 (août 2001). Number : 6846 Publisher : Nature Publishing Group, p. 520-523. ISSN : 1476-4687. DOI : 10. 1038/35087538.
- [93] Zlatka STOEVA et al. « Ionic Conductivity in the Crystalline Polymer Electrolytes PEO₆:LiXF₆, X = P, As, Sb ». In : *Journal of the American Chemical Society* 125.15 (1^{er} avr. 2003). Publisher : American Chemical Society, p. 4619-4626. ISSN : 0002-7863. DOI : 10. 1021/ja029326t.
- [94] Kazuki FUKUSHIMA. « ROP of Cyclic Carbonates ». In : *Organic Catalysis for Polymerisation* 31 (2018), p. 274.
- [95] Damien DELCROIX et al. « Phosphoric and phosphoramidic acids as bifunctional catalysts for the ring-opening polymerization of caprolactone : a combined experimental and theoretical study ». In : *Polymer Chemistry* 2.10 (2011). Publisher : Royal Society of Chemistry, p. 2249-2256. DOI : 10. 1039/C1PY00210D.
- [96] Kosuke MAKIGUCHI, Toshifumi SATOH et Toyoji KAKUCHI. « Diphenyl Phosphate as an Efficient Cationic Organocatalyst for Controlled/Living Ring-Opening Polymerization of Valerolactone and Caprolactone ». In : *Macromolecules* 44.7 (12 avr. 2011). Publisher : American Chemical Society, p. 1999-2005. ISSN : 0024-9297. DOI : 10. 1021/ma200043x.
- [97] Kosuke MAKIGUCHI et al. « Diphenyl Phosphate as an Efficient Acidic Organocatalyst for Controlled/Living Ring-Opening Polymerization of Trimethylene Carbonates Leading to Block, End-Functionalized, and Macrocyclic Polycarbonates ». In : *Macromolecules* 46.5 (12 mars 2013). Publisher : American Chemical Society, p. 1772-1782. ISSN : 0024-9297. DOI : 10. 1021/ma4000495.
- [98] Roel PRINS. « On the structure of gamma-Al₂O₃ ». In : *Journal of Catalysis* 392 (1^{er} déc. 2020), p. 336-346. ISSN : 0021-9517. DOI : 10. 1016/j. jcat. 2020. 10. 010.
- [99] M DIGNE et al. « Use of DFT to achieve a rational understanding of acid–basic properties of gamma-alumina surfaces ». In : *Journal of Catalysis* 226.1 (15 août 2004), p. 54-68. ISSN : 0021-9517. DOI : 10. 1016/j. jcat. 2004. 04. 020.
- [100] Qiang WANG et al. « Mapping the oxygen structure of gamma-Al₂O₃ by high-field solid-state NMR spectroscopy ». In : *Nature Communications* 11.1 (17 juill. 2020). Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group, p. 3620. ISSN : 2041-1723. DOI : 10. 1038/s41467-020-17470-4.
- [101] Nicolas MERLE et al. « High-Field NMR, Reactivity, and DFT Modeling Reveal the gamma-Al₂O₃ Surface Hydroxyl Network** ». In : *Angewandte Chemie International Edition* 61.37 (2022). Number : 37_eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/anie.202207316>, e202207316. ISSN : 1521-3773. DOI : 10. 1002/anie. 202207316.

- [102] Tae Yong YUN et Bert D. CHANDLER. « Surface Hydroxyl Chemistry of Titania- and Alumina-Based Supports : Quantitative Titration and Temperature Dependence of Surface Brønsted Acid–Base Parameters ». In : *ACS Applied Materials & Interfaces* 15.5 (8 fév. 2023). Number : 5 Publisher : American Chemical Society, p. 6868-6876. ISSN : 1944-8244. DOI : 10.1021/acssami.2c20370.
- [103] Stephen BRUNAUER, P. H. EMMETT et Edward TELLER. « Adsorption of Gases in Multimolecular Layers ». In : *Journal of the American Chemical Society* 60.2 (fév. 1938), p. 309-319. ISSN : 0002-7863, 1520-5126. DOI : 10.1021/ja01269a023. URL : <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01269a023>.
- [104] Elliott P. BARRETT, L. G. JOYNER et P. P. HALENDA. « Granular Adsorbents for Sugar Refining. Some Factors Affecting Porosity and Activity in Service. » In : *Industrial & Engineering Chemistry* 44.8 (août 1952), p. 1827-1833. ISSN : 0019-7866, 1541-5724. DOI : 10.1021/ie50512a034. URL : <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie50512a034>.
- [105] Marco DELGADO et al. « Evolution of Structure and of Grafting Properties of gamma-Alumina with Pretreatment Temperature ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 116.1 (12 jan. 2012). Publisher : American Chemical Society, p. 834-843. ISSN : 1932-7447. DOI : 10.1021/jp208709x.
- [106] Satu EK et al. « Determination of the hydroxyl group content in silica by thermogravimetry and a comparison with ¹H MAS NMR results ». In : *Thermochimica Acta. Calorimetry and Thermal Effects in catalysis. A Collection of Papers from the Second International Symposium on Calorimetry and Thermal Effects in Catalysis Lyon, France, 5-7 July 2000* 379.1 (22 nov. 2001). Number : 1, p. 201-212. ISSN : 0040-6031. DOI : 10.1016/S0040-6031(01)00618-9.
- [107] Nicolas MERLE et al. « High-Field NMR, Reactivity, and DFT Modeling Reveal the gamma-Al₂O₃ Surface Hydroxyl Network ». In : *Angewandte Chemie International Edition* 61.37 (2022). Number : 37_eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/anie.202207316>, e202207316. ISSN : 1521-3773. DOI : 10.1002/anie.202207316.
- [108] Peter G. BRUCE et Colin A. VINCENT. « Steady state current flow in solid binary electrolyte cells ». In : *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 225.1 (25 juin 1987), p. 1-17. ISSN : 0022-0728. DOI : 10.1016/0022-0728(87)80001-3.
- [109] James EVANS, Colin A. VINCENT et Peter G. BRUCE. « Electrochemical measurement of transference numbers in polymer electrolytes ». In : *Polymer* 28.13 (déc. 1987), p. 2324-2328. ISSN : 00323861. DOI : 10.1016/0032-3861(87)90394-6.
- [110] Therese ERIKSSON et al. « The role of coordination strength in solid polymer electrolytes : compositional dependence of transference numbers in the poly(epsilon-caprolactone)–poly(trimethylene carbonate) system ». In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 23.45 (24 nov. 2021). Number : 45 Publisher : The Royal Society of Chemistry, p. 25550-25557. ISSN : 1463-9084. DOI : 10.1039/D1CP03929F.
- [111] KENZA ELBOUZZAOUI et al. « Ionic transport in solid-state composite poly(trimethylene carbonate)–Li_{6.7}Al_{0.3}La₃Zr₂O₁₂ electrolytes : The interplay between surface chemistry and ceramic particle loading ». In : *Electrochimica Acta* 462 (10 sept. 2023), p. 142785. ISSN : 0013-4686. DOI : 10.1016/j.electacta.2023.142785.
- [112] Peter G. BRUCE, Martin T. HARDGRAVE et Colin A. VINCENT. « The determination of transference numbers in solid polymer electrolytes using the Hittorf method ». In : *Solid State Ionics* 53-56 (1^{er} juill. 1992), p. 1087-1094. ISSN : 0167-2738. DOI : 10.1016/0167-2738(92)90295-Z.

- [113] Nitash P. BALSARA et John NEWMAN. « Relationship between Steady-State Current in Symmetric Cells and Transference Number of Electrolytes Comprising Univalent and Multivalent Ions ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 162.14 (16 oct. 2015). Publisher : IOP Publishing, A2720. ISSN : 1945-7111. DOI : 10.1149/2.0651514jes.
- [114] Wallace H. CAROTHERS et F. J. Van NATTA. « STUDIES ON POLYMERIZATION AND RING FORMATION. III. GLYCOL ESTERS OF CARBONIC ACID ». In : *Journal of the American Chemical Society* 52.1 (jan. 1930), p. 314-326. ISSN : 0002-7863, 1520-5126. DOI : 10.1021/ja01364a045.
- [115] Peter CLOETENS et al. « Phase objects in synchrotron radiation hard x-ray imaging ». In : *Journal of Physics D : Applied Physics* 29.1 (jan. 1996), p. 133. ISSN : 0022-3727. DOI : 10.1088/0022-3727/29/1/023.
- [116] P. CLOETENS et al. « Holotomography : Quantitative phase tomography with micrometer resolution using hard synchrotron radiation x rays ». In : *Applied Physics Letters* 75.19 (8 nov. 1999), p. 2912-2914. ISSN : 0003-6951. DOI : 10.1063/1.125225.
- [117] F. VILLAR et al. « Nanopositioning for the ESRF ID16A Nano-Imaging Beamline ». In : *Synchrotron Radiation News* 31.5 (3 sept. 2018). Publisher : Taylor & Francis, p. 9-14. ISSN : 0894-0886. DOI : 10.1080/08940886.2018.1506234.
- [118] F. MONACO et al. « A comparison between holographic and near-field ptychographic X-ray tomography for solid oxide cell materials ». In : *Materials Characterization* 187 (1^{er} mai 2022), p. 111834. ISSN : 1044-5803. DOI : 10.1016/j.matchar.2022.111834.
- [119] Nobuyuki OTSU. « A Threshold Selection Method from Gray-Level Histograms ». In : *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics* 9.1 (jan. 1979), p. 62-66. ISSN : 0018-9472, 2168-2909. DOI : 10.1109/TSMC.1979.4310076.
- [120] Marm B. DIXIT et al. « Nanoscale Mapping of Extrinsic Interfaces in Hybrid Solid Electrolytes ». In : *Joule* 4.1 (jan. 2020), p. 207-221. ISSN : 25424351. DOI : 10.1016/j.joule.2019.11.015.
- [121] Susan K. FULLERTON-SHIREY et Janna K. MARANAS. « Structure and Mobility of PEO/LiClO₄ Solid Polymer Electrolytes Filled with Al₂O₃ Nanoparticles ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 114.20 (27 mai 2010). Number : 20 Publisher : American Chemical Society, p. 9196-9206. ISSN : 1932-7447. DOI : 10.1021/jp906608p.
- [122] Léon VAN HOVE. « Correlations in Space and Time and Born Approximation Scattering in Systems of Interacting Particles ». In : *Physical Review* 95.1 (1^{er} juill. 1954). Publisher : American Physical Society, p. 249-262. DOI : 10.1103/PhysRev.95.249.
- [123] Jean-Marc ZANOTTI. QENSH. URL : <https://www-11b.cea.fr/en/Phoce/Phoce/Page/index.php?id=21>.
- [124] S. H. CHEN et J. S. HUANG. « Dynamic Slowing-Down and Nonexponential Decay of the Density Correlation Function in Dense Microemulsions ». In : *Physical Review Letters* 55.18 (28 oct. 1985), p. 1888-1891. ISSN : 0031-9007. DOI : 10.1103/PhysRevLett.55.1888.
- [125] J.-M. ZANOTTI, M.-C. BELLISSENT-FUNEL et S.-H. CHEN. « Relaxational dynamics of supercooled water in porous glass ». In : *Physical Review E* 59.3 (1^{er} mars 1999). Number : 3, p. 3084-3093. ISSN : 1063-651X, 1095-3787. DOI : 10.1103/PhysRevE.59.3084.
- [126] Juliette CHARBONNEL et al. « Safety Evaluation of All-Solid-State Batteries : An Innovative Methodology Using In Situ Synchrotron X-ray Radiography ». In : *ACS Applied Energy Materials* 5.9 (26 sept. 2022). Publisher : American Chemical Society, p. 10862-10871. DOI : 10.1021/acsaem.2c01514.

Partie expérimentale et protocoles

A.1 Pycnométrie à Hélium

Les mesures de densités des charges par pycnométrie à Hélium ont été réalisées avec un appareil installé en salle anhydre. Les particules sont préalablement séchées dans un four BÜCHI à 120 °C, sous-vide, pendant plus de 72 h, puis conservées en BAG sous atmosphère argon. Une quantité de poudre est prélevée dans une cellule de mesure dont le volume est calibré. La masse de poudre prélevée est mesurée par une balance puis reportée dans le logiciel de l'appareil. La cellule de mesure est introduite dans le pycnomètre, elle est d'abord purgée 10 fois par un balayage en Hélium, puis le volume de poudre qu'elle contient est mesuré 50 fois à température constante (~ 21 °C). Au cours des 50 mesures, les déviations sur le volume mesuré ne sont jamais supérieures à 0,4 mm³. Les valeurs utilisées dans le manuscrit sont une moyenne sur deux jeux de données obtenus avec deux lots différents de particules séchées. L'ensemble de ces données sont reportées dans le tableau A.1

Particule	masse de poudre [g]	Volume de poudre [cm ³]	ρ [g/cm ³]
α -Al ₂ O ₃	0,6540	0,1881±0,0002	3,4776±0,0029
	0,5893	0,1715±0,0001	3,4366±0,0024
γ -AlOOH	0,4050	0,1270±0,0001	3,1897±0,0033
	0,4411	0,1399±0,0002	3,1538±0,0038
γ -Al ₂ O ₃	0,2300	0,0677±0,0001	3,3968±0,0066
	0,1953	0,0573±0,0001	3,4101±0,0076

TABLEAU A.1 – Données pour les mesures de densité des charges par pycnométrie à Hélium.

A.2 Spectres MAS-RMN et calibration

Les spectres ¹H-MAS-RMN obtenus pour chaque type de particules sont présentés sur les figures suivantes.

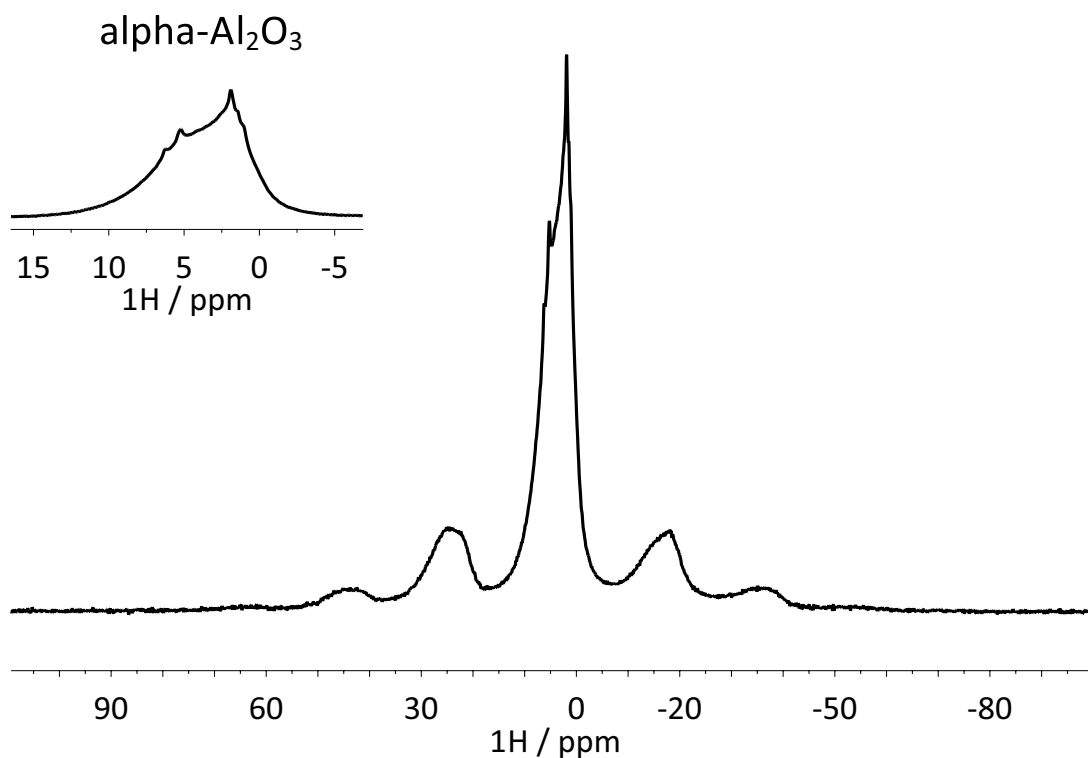


FIGURE A.1 – Spectres du proton obtenus par MAS-RMN pour l'échantillon de α -Al₂O₃.

Pour calibrer l'aire de résonance des spectres, trois rotors de concentration en Adamantane connue ont été préparés en mélangeant cette espèce avec une poudre de KBr préalablement séchée. Les quantités correspondantes d'Adamantane sont données dans le Tableau A.2.

Adamantane :KBr	Masse d'Adamantane [mg]	Intégrale [u.a.]	Quantité de protons [mol]
1 :61	2.68	$1,29 \times 10^{13}$	$3,15 \times 10^{-4}$
1 :98	1.78	$6,00 \times 10^{12}$	$2,09 \times 10^{-4}$
1 :121	1.59	$4,87 \times 10^{12}$	$1,87 \times 10^{-4}$

TABEAU A.2 – Données pour la calibration.

Comme cette molécule contient 16 protons, et connaissant la masse précise d'Adamantane dans chaque rotor, on peut calculer la quantité exacte de protons correspondant à l'intégrale du pic ¹H. Les intégrales ont été calculées entre -120 ppm et 100 ppm. En ajustant une droite affine sur ces trois points, on obtient la relation empirique (A.1) reliant l'aire du pic de ¹H et la quantité de proton dans un échantillon. Le coefficient de corrélation obtenu par régression linéaire est de 0,9989.

$$qté_H = 2 \times 10^{-17} \cdot \text{Intégrale} + 0,0001 \quad (\text{A.1})$$

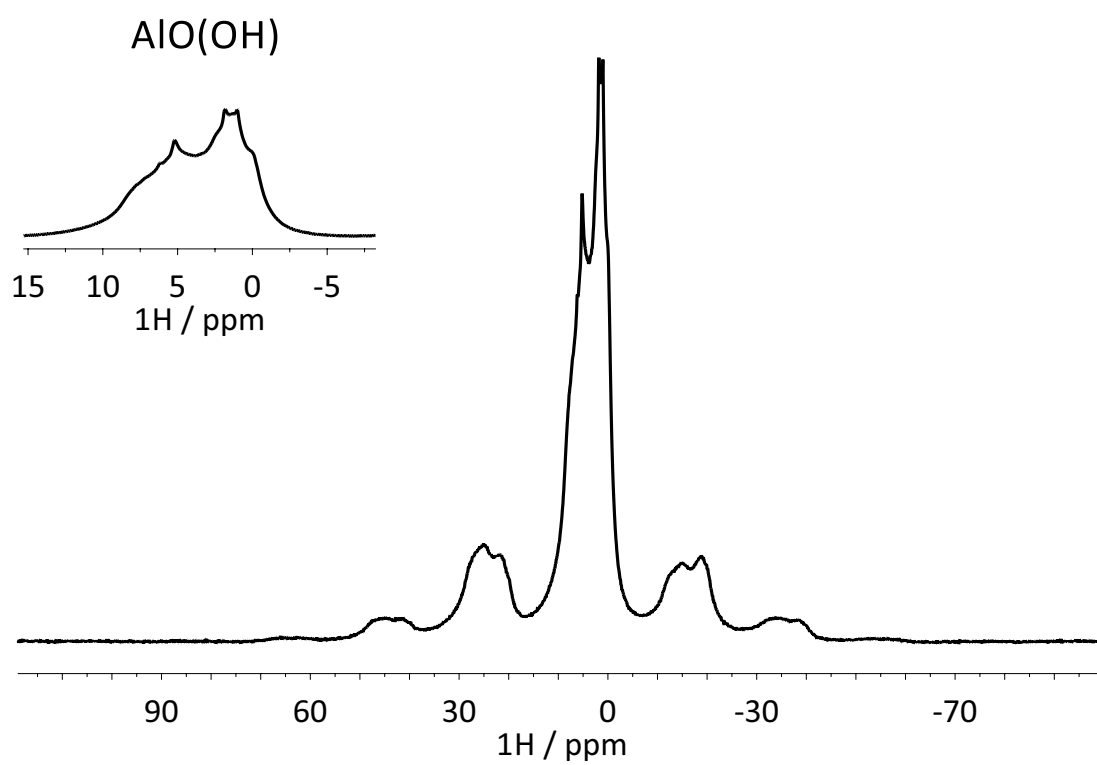


FIGURE A.2 – Spectres du proton obtenus par MAS-RMN pour l'échantillon de γ -AlOOH.

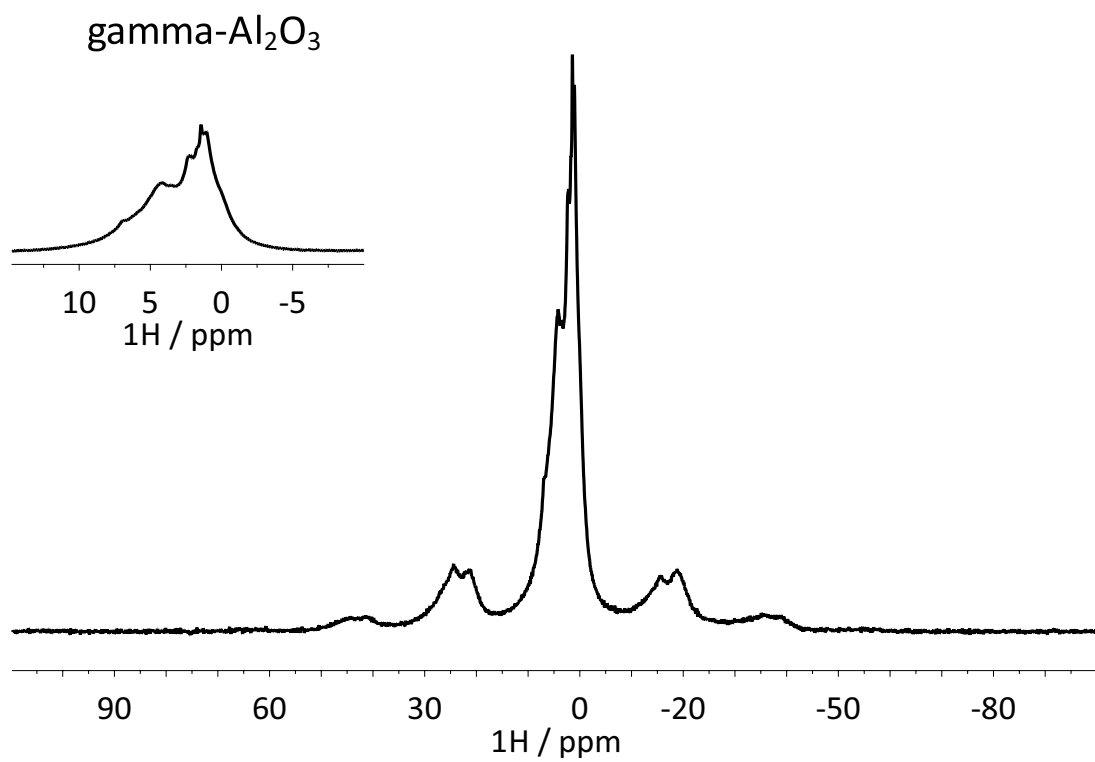


FIGURE A.3 – Spectres du proton obtenus par MAS-RMN pour l'échantillon de γ -Al₂O₃.

A.3 Protocole de dispersion des particules en voie liquide à l'aide d'un broyeur à bille

Pour obtenir des composites dont les particules ont été dispersées, un second procédé de préparation a été imaginé, son protocole détaillé est donné dans cette partie. Ce procédé consiste en une dispersion des particules en phase liquide pour dans un second temps les ajouter à la solution de LiTFSI et PTMC dissout. La dispersion est réalisée à l'aide d'un broyeur à bille planétaire RETSCH PM 100.

Préparation du bol de broyage en BAG

1. ~0,306 g de poudre d'alumine est prélevée dans un bol de broyage en agate de 50 mL,
2. 100 billes d'agate de 6 mm de diamètre y sont ajoutées pour un volume apparent de 37 %,
3. le tout est recouvert avec 15 g l'acétone anhydre, prélevée à la seringue, pour une concentration finale en particules de 2% en masse.

Le bol est refermé par un collier de serrage en BAG puis apporté dans la salle de broyage à l'air libre. La vitesse de broyage est de 300 rpm, pendant 15 min. Cette durée a été ajustée en comparant la distribution des tailles obtenue par DLS de deux solutions de particules ayant été dispersées pendant 5 et 15 min.

Formulation des électrolyte polymère composite (CPE) Une fois la dispersion terminée, le bol de broyage est rapporté en BAG pour être rouvert sous atmosphère inerte. Des fioles de 10 mL contenant un agitateur magnétique, et la solution de PTMC et LiTFSI dilué dans de l'acétone sont préparées en avance. La dispersion de particule est prélevée depuis le bol de broyage avec une pipette puis pesée dans les fioles contenant la solution de SPE pour y ajouter la quantité de charge souhaité.

Séchage des électrolytes Une fois remplies, les fioles sont installées, en BAG, sur des plaques chauffantes munie d'agitation magnétique. Le thermostat est réglé vers 80 °C et les électrolytes sont laissé sous agitation, sans opercules, le temps que l'excès de solvant s'évapore. Lorsqu'une agitation convenable n'est plus possible, généralement entre 20 et 60 min plus tard, l'agitateur est retiré des les électrolytes et ceux-ci sont placés en-dehors des plaques chauffantes. Les fioles sont ensuite introduites dans un four BÜCHI pour une étape de séchage sous vide à 100 °C pendant plus de 72 h. Un fois séché les fioles sont refermées par leur bouchon avec la membrane TEFLON et stockés en BAG.

A.4 Mesures SAXS

Les facteurs correctifs C_s utilisés pour mettre à l'échelle l'intensité de la cellule vide sont : 0,3, 0,3, 0,2, 0,1, 0,2 et 0,1. Ils correspondent respectivement aux échantillons :

- PTMC,
- 220310_P14,
- 220204_C14-2-1_BM,
- 211006_C15-10-1_woBM,
- 220407_C14-2-7_woBM,
- 20223_C14-2-7_BM

Mesures de conductivité des électrolytes

B.1 Variabilité des mesures d'EIS

B.1.0.1 La tailles des entretoises

A priori, le diamètre interne de l'entretoise ne doit pas avoir d'effet sur la conductivité finale mesurée. Cependant, lors de la préparation des piles la quantité d'électrolyte utilisée n'est pas précise. Ce détail peut influencer sur l'épaisseur réelle de l'électrolyte dans la pile et sur sa surface de contact avec les électrodes. Effet si la quantité utilisée est trop importante, l'électrolyte va déborder en-dehors de l'entretoise et fausser son épaisseur. De la même manière, si cette quantité est trop faible, et l'électrolyte ne remplis pas l'espace laissé par l'entretoise, c'est la surface de contact qui sera surestimée.

Les courbes VTF en figure B.1 comparent les conductivités obtenues pour un même électrolytes avec des entretoises de 8 et 12 mm, et un autre avec des entretoises de 8 et 14 mm. Comme attendu on n'observe pas de différence entre ces quatre mesures, la taille du diamètre interne de l'entretoise utilisé n'a pas d'influence sur la conductivité mesurée.

B.1.0.2 Les épaisseurs de cales

La comparaison des conductivités obtenues entre des piles préparés avec plusieurs jeu d'épaisseur de cale suggère qu'il est préférable d'appliquer suffisamment de pression sur l'électrolyte. Ainsi la combinaison d'épaisseurs choisie est 0,5 mm et 1 mm plutôt que deux cales de 0,5 mm.

Dans le cas ou les piles contiennent des électrodes en Lithium, notamment pour les mesures de nombre de transport ou de stabilité électrochimique et/ou en cyclage, seulement des cales de 0,5 mm sont utilisées car la sur-épaisseur de Lithium permet d'appliquer suffisamment de pression sur l'électrolyte.

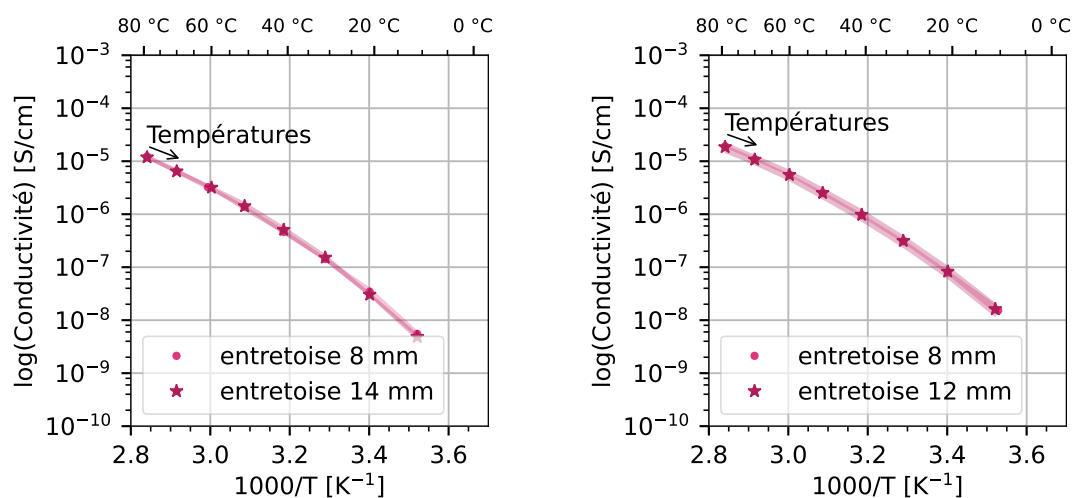


FIGURE B.1 – Comparaison des courbes VTF obtenues pour un même électrolyte préparé dans des piles boutons avec des entretoises de taille différentes.

B.2 Conductivité en fonction de la température pour les CPE

Cette partie expose l'ensemble des conductivités mesurées pour tous les CPE préparés pendant cette thèse. Dans chaque figure, la conductivité du SPE préparé avec la même solution de PTMC solubilisé est donné comme référence (en rose).

B.2.1 Les CPE préparés avec des particules d' α - Al_2O_3

0,2 vol% dispersé Électrolyte préparé à partir de la solution de PTMC du 27/01/2022. Récapitulatif des performances : tableau 3.2.

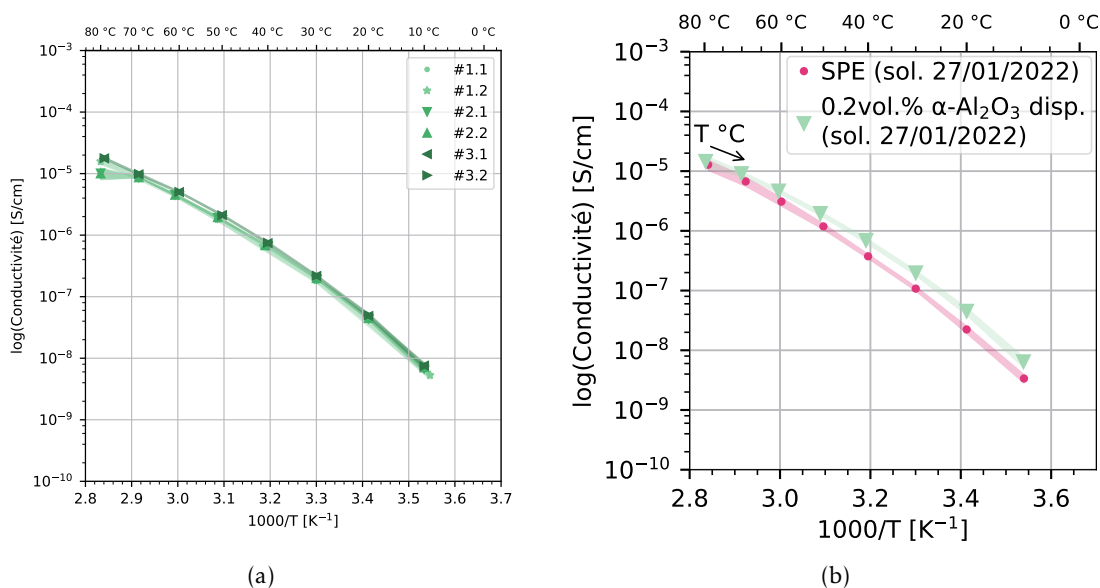


FIGURE B.2 – Conductivités mesurées pour l'ensemble des piles boutons préparées à partir du CPE 0,2 vol% α -Al $_2$ O $_3$ dispersé (a), et comparaison de leur moyenne avec le SPE de référence (b).

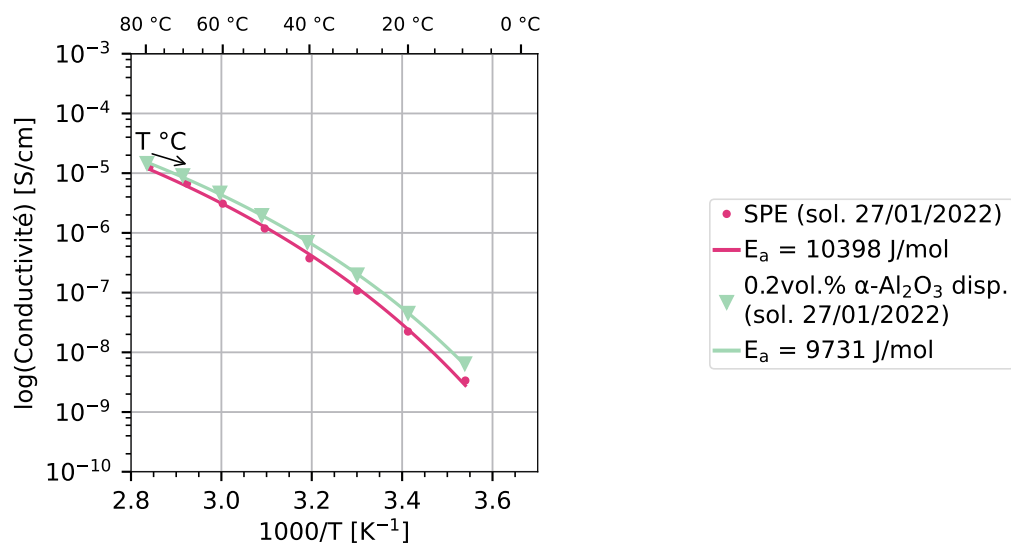


FIGURE B.3 – Ajustement d'une loi VTF au CPE 0,2 vol% α -Al $_2$ O $_3$ dispersé.

0,5 vol% dispersé Électrolyte préparé à partir de la solution de PTMC du 27/01/2022. Récapitulatif des performances : tableau 3.2.

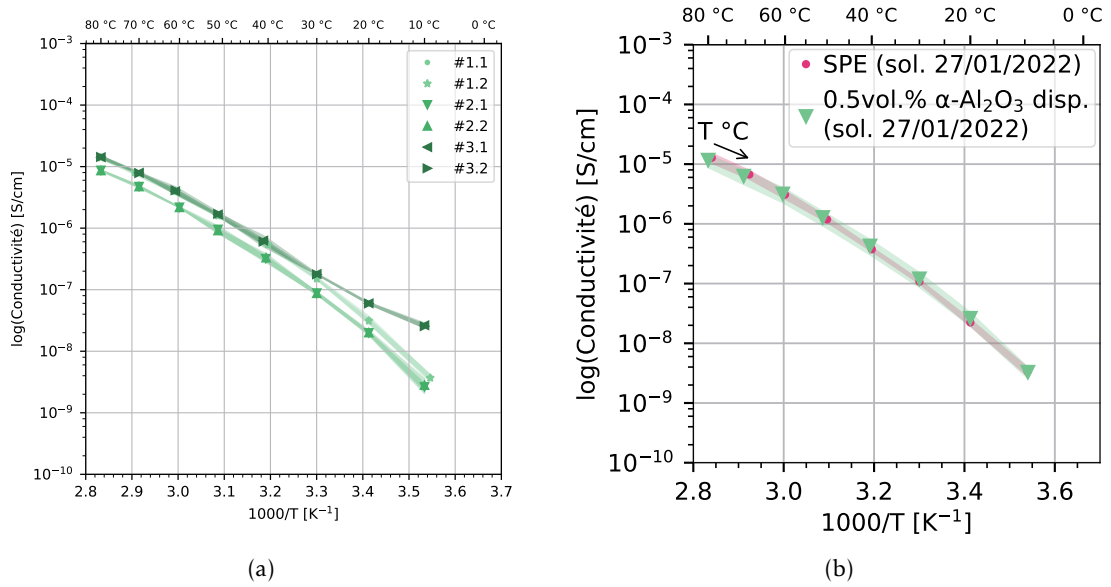


FIGURE B.4 – Conductivités mesuré pour l'ensemble des piles boutons préparées à partir du CPE 0,5 vol% α - Al_2O_3 dispersé (a), et comparaison de leur moyenne avec le SPE de référence (b).

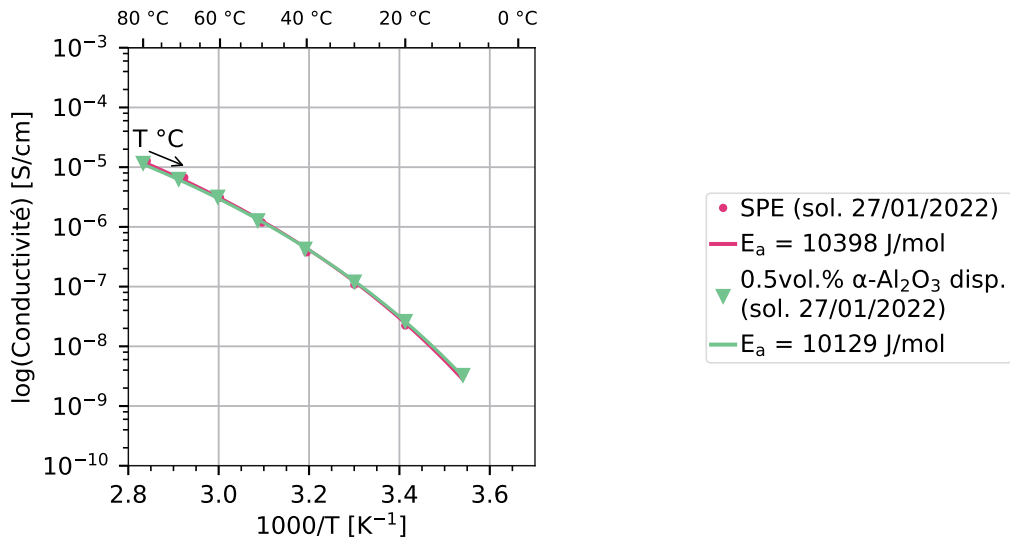


FIGURE B.5 – Ajustement d'une loi VTF au CPE 0,5 vol% α - Al_2O_3 dispersé.

1 vol% dispersé Électrolyte préparé à partir de la solution de PTMC du 27/01/2022. Récapitulatif des performances : tableau 3.2.

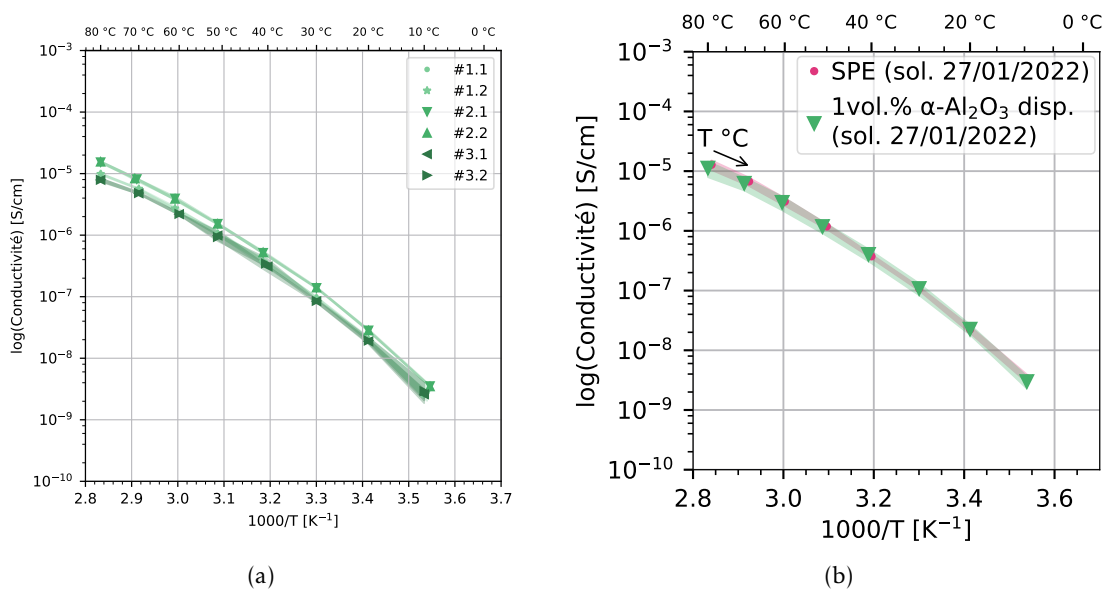


FIGURE B.6 – Conductivités mesurées pour l'ensemble des piles boutons préparées à partir du CPE 1 vol% α -Al $_2$ O $_3$ dispersé (a), et comparaison de leur moyenne avec le SPE de référence (b).

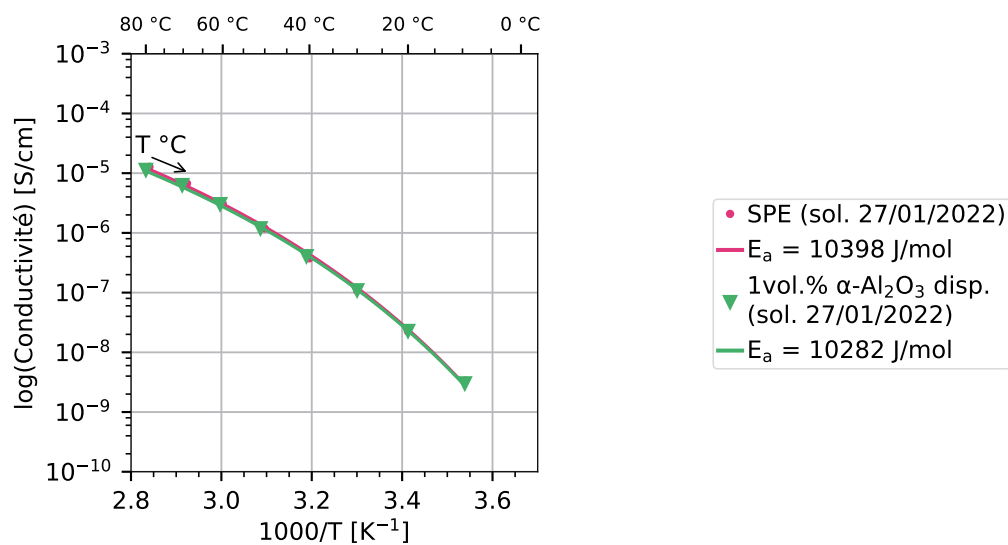


FIGURE B.7 – Ajustement d'une loi VTF au CPE 1 vol% α -Al $_2$ O $_3$ dispersé.

2 vol% Électrolyte préparé à partir de la solution de PTMC du 27/01/2022. Récapitulatif des performances : tableau 3.2.

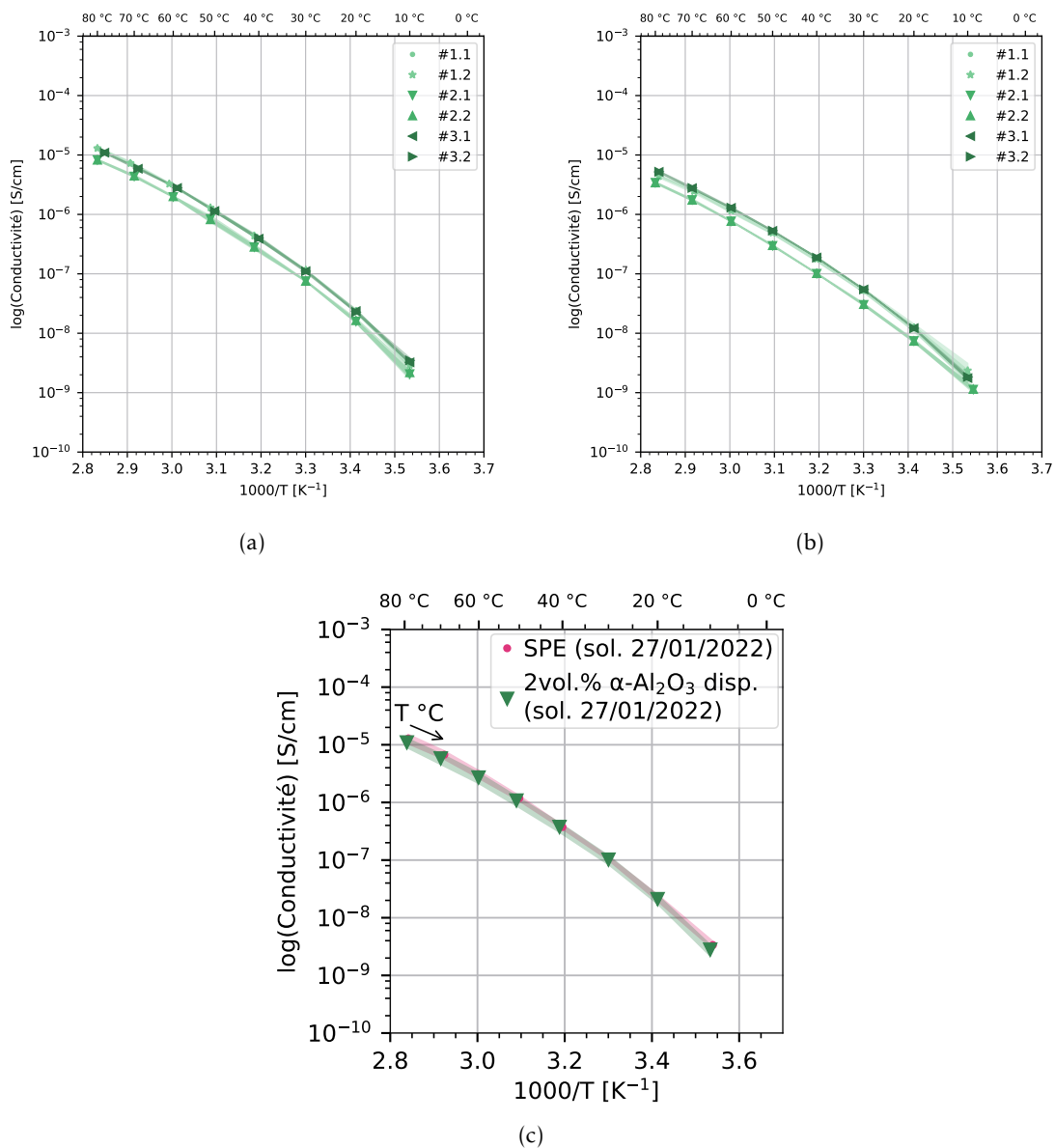
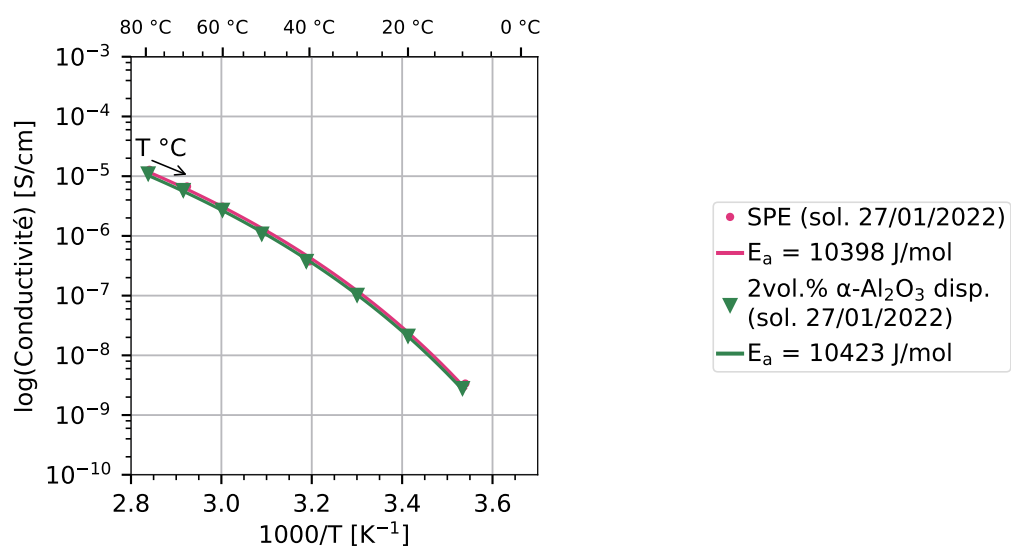


FIGURE B.8 – Conductivités mesuré pour l'ensemble des piles boutons préparées à partir du CPE 2 vol% α -Al₂O₃ dispersé (a), pour les lipes boutons vieilles (b) et comparaison de leur moyenne avec le SPE de référence (c).

FIGURE B.9 – Ajustement d'une loi VTF au CPE 2 vol% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dispersé.

Électrolyte préparé à partir de la solution de PTMC du 27/04/2021. Récapitulatif des performances : tableau 3.2.

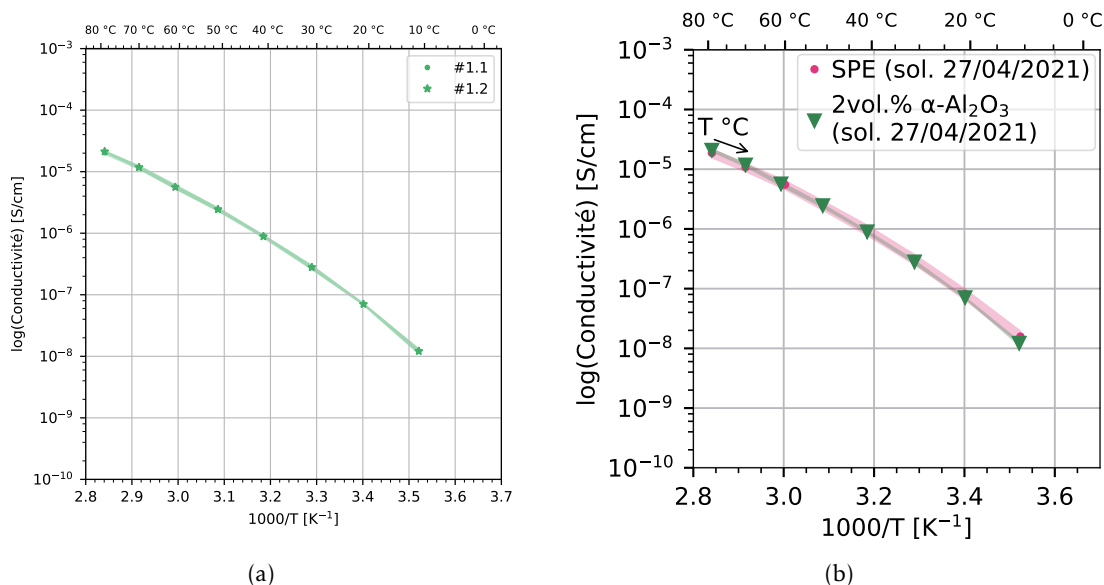


FIGURE B.10 – Conductivités mesuré pour l'ensemble des piles boutons préparées à partir du CPE 2 vol% α -Al₂O₃ et de la solution de PTMC du 27/04/2021 (a), et comparaison de leur moyenne avec le SPE de référence (b).

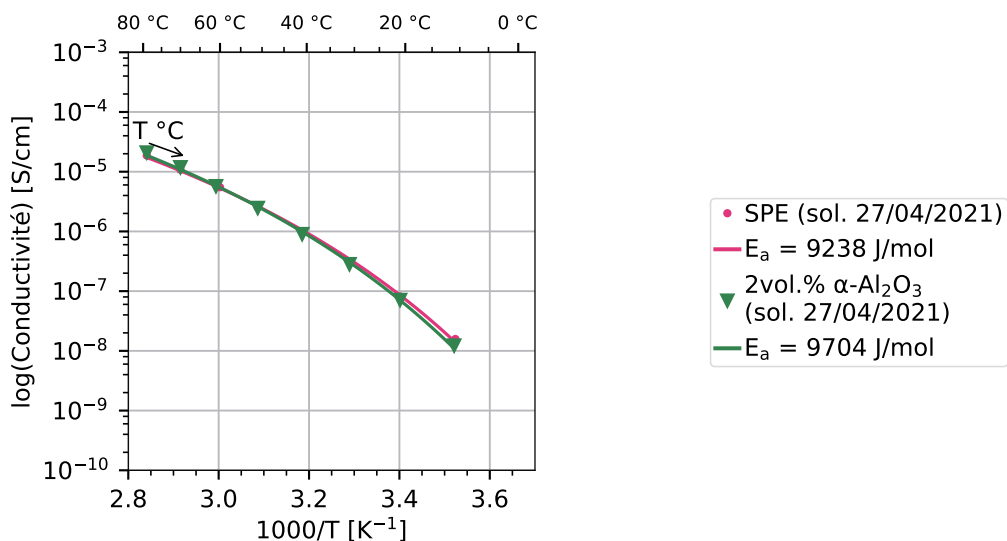


FIGURE B.11 – Ajustement d'une loi VTF au CPE 2 vol% α -Al₂O₃ préparé à partir de la solution de PTMC du 27/04/2021.

Électrolyte préparé à partir de la solution de PTMC du 21/07/2021. Récapitulatif des performances : tableau 3.2.

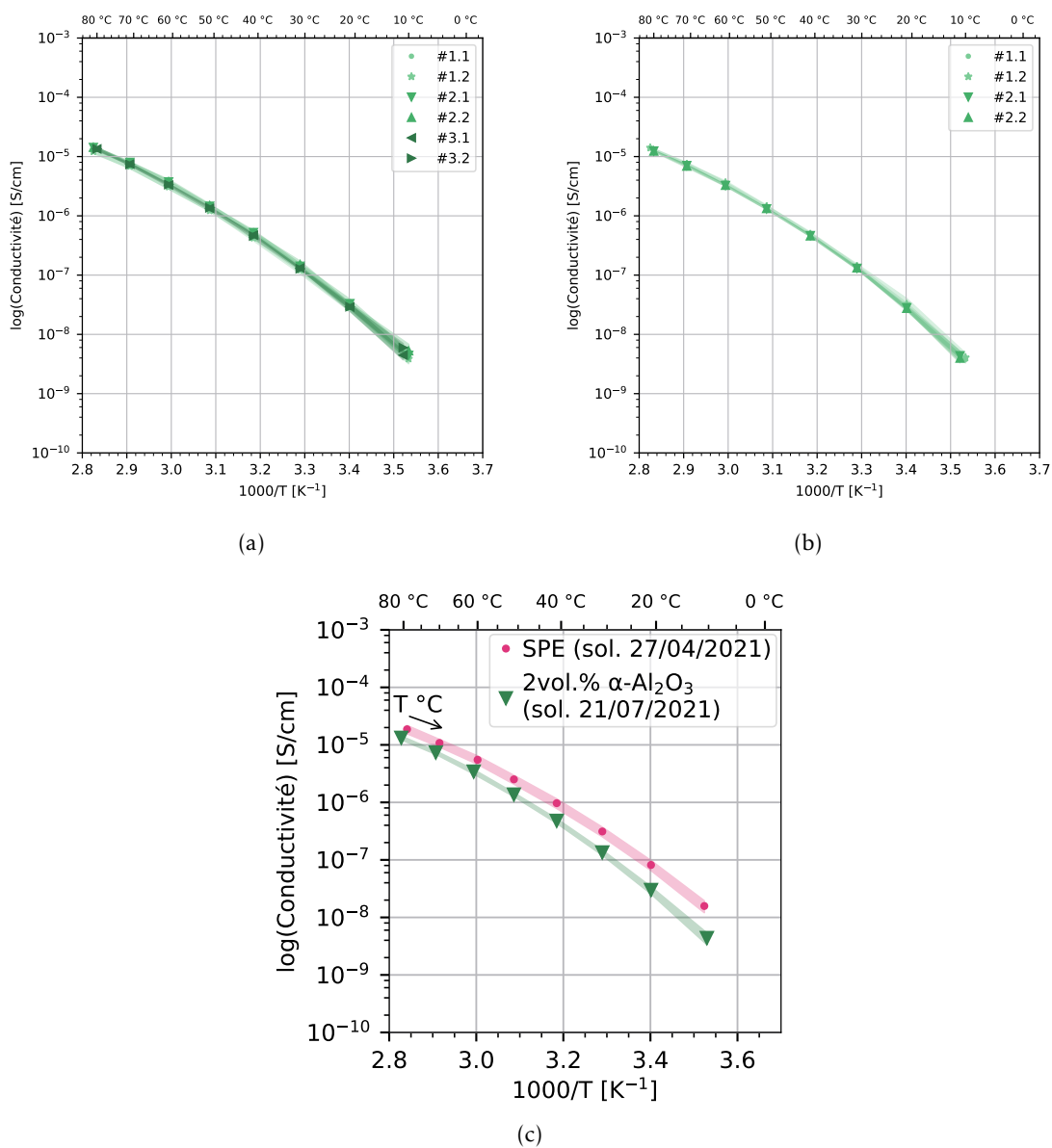


FIGURE B.12 – Conductivités mesuré pour l'ensemble des piles boutons préparées à partir du CPE 2 vol% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et de la solution de PTMC du 21/07/2021 avec une entretoise de diamètre 8 mm (a), avec une entretoise de diamètre 12 mm (b). Comparaison de leur moyenne avec le SPE de référence (c).

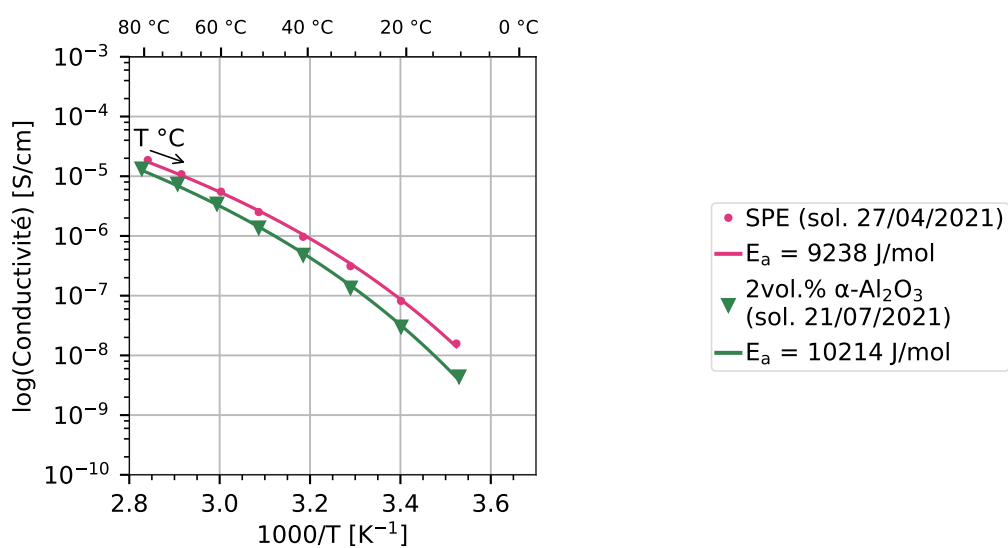


FIGURE B.13 – Ajustement d'une loi VTF au CPE 2 vol% α -Al₂O₃ préparé à partir de la solution de PTMC du 21/07/2021.

5 vol% Électrolyte préparé à partir de la solution de PTMC du 21/07/2021. Récapitulatif des performances : tableau 3.2.

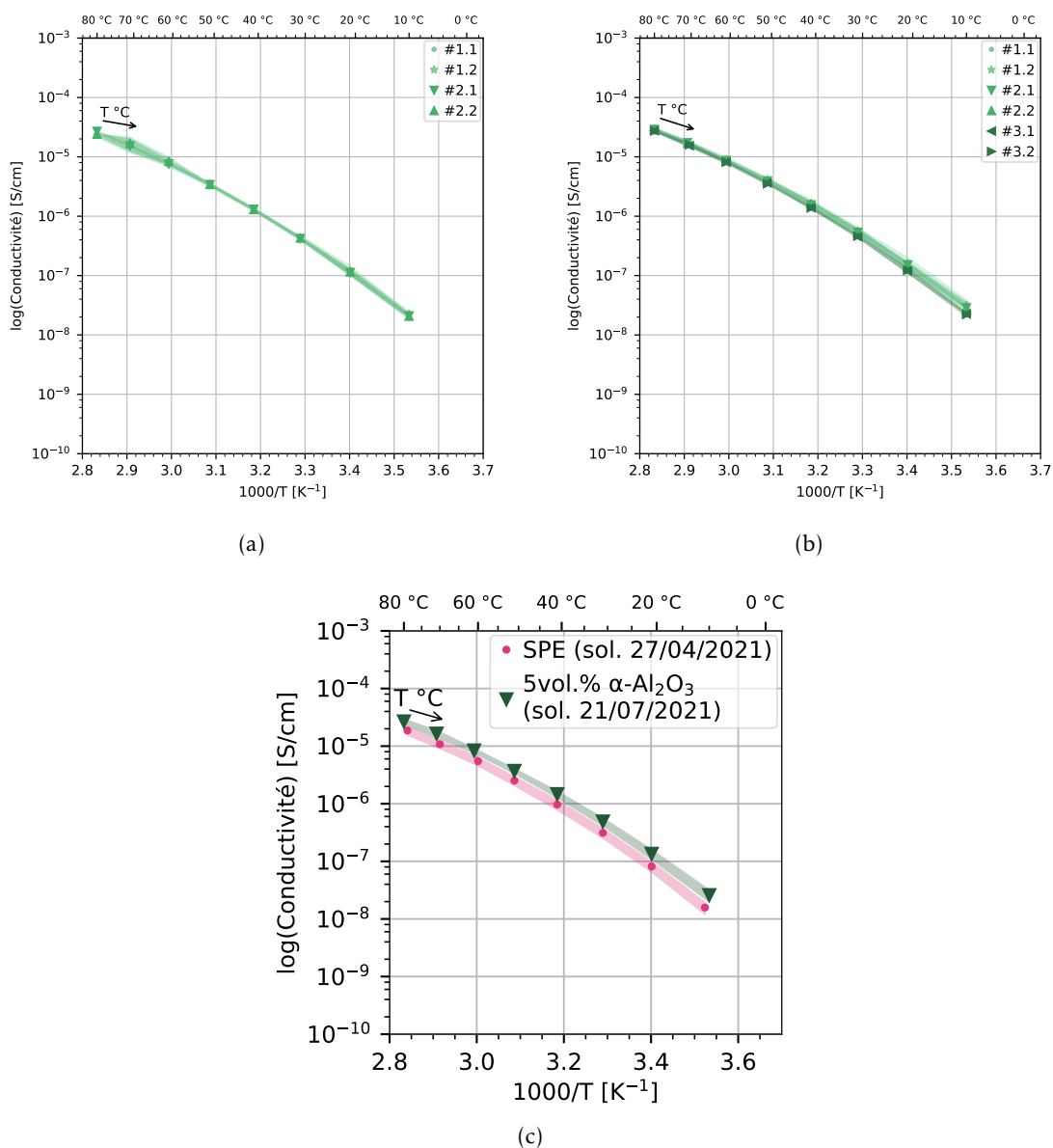


FIGURE B.14 – Conductivités mesuré pour l'ensemble des piles boutons préparées à partir du CPE 5 vol% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et de la solution de PTMC du 21/07/2021 avec une entretoise de diamètre 8 mm (a), avec une entretoise de diamètre 12 mm (b). Comparaison de leur moyenne avec le SPE de référence (c).

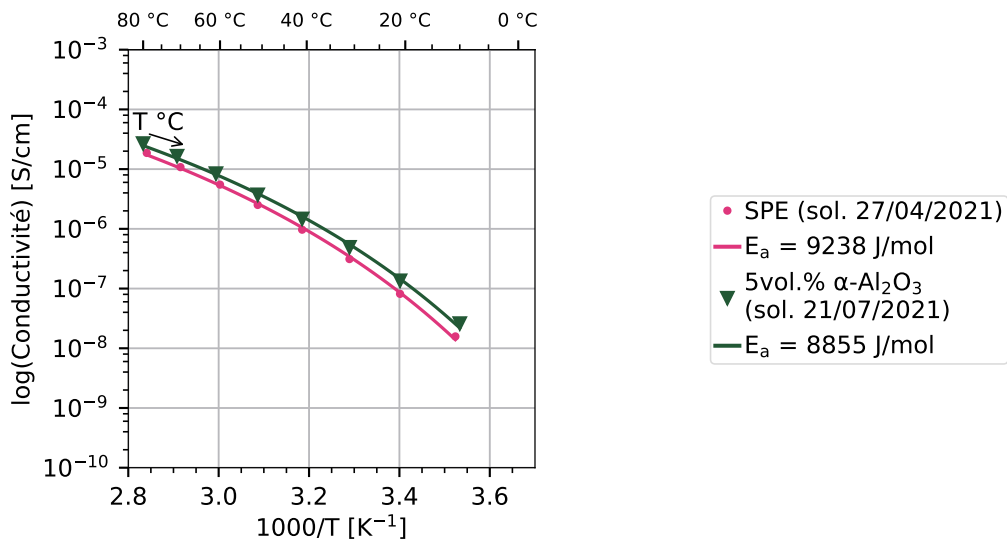


FIGURE B.15 – Ajustement d’une loi VTF au CPE 5 vol% α -Al₂O₃ préparé à partir de la solution de PTMC du 21/07/2021.

10 vol% Électrolyte préparé à partir de la solution de PTMC du 19/08/2021. Récapitulatif des performances : tableau 3.2.

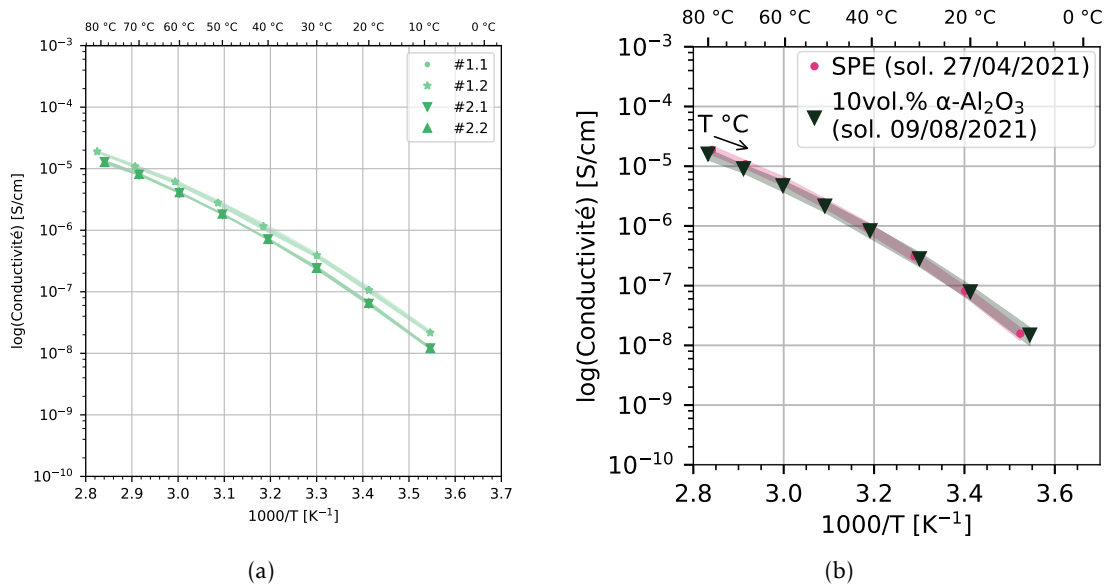


FIGURE B.16 – Conductivités mesurées pour l’ensemble des piles boutons préparées à partir du CPE 10 vol% α -Al₂O₃ et de la solution de PTMC du 19/08/2021 (a), et comparaison de leur moyenne avec le SPE de référence (b).

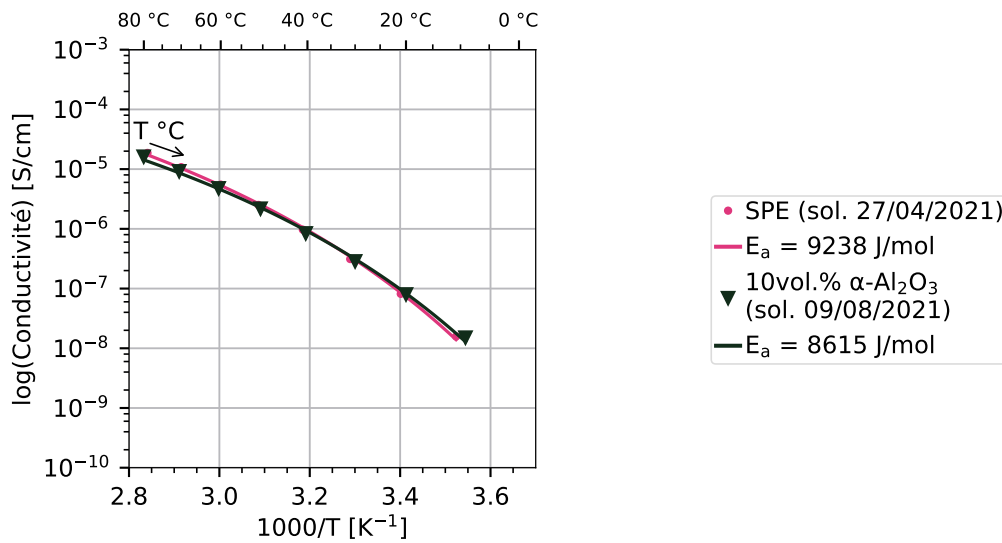


FIGURE B.17 – Ajustement d’une loi VTF au CPE 10 vol% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ préparé à partir de la solution de PTMC du 19/08/2021.

B.2.2 Les CPE préparés avec des particules de $\gamma\text{-AlOOH}$

0,2 vol% dispersé Électrolyte préparé à partir de la solution de PTMC du 27/01/2022. Récapitulatif des performances : tableau 3.2.

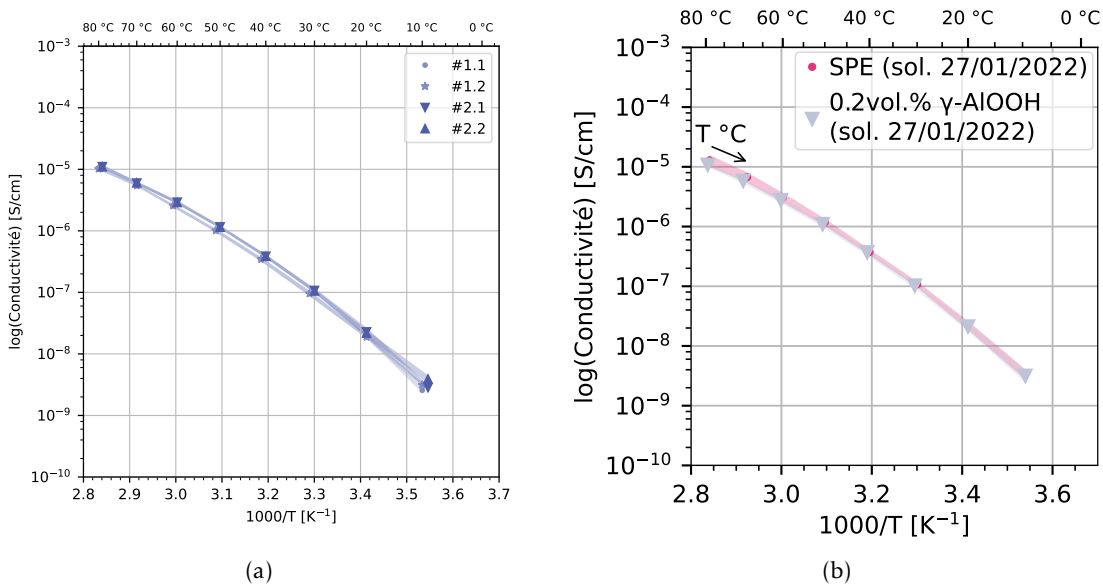


FIGURE B.18 – Conductivités mesuré pour l’ensemble des piles boutons préparées à partir du CPE 0,2 vol% $\gamma\text{-AlOOH}$ dispersée et de la solution de PTMC du 27/01/2022. (a), et comparaison de leur moyenne avec le SPE de référence (b).

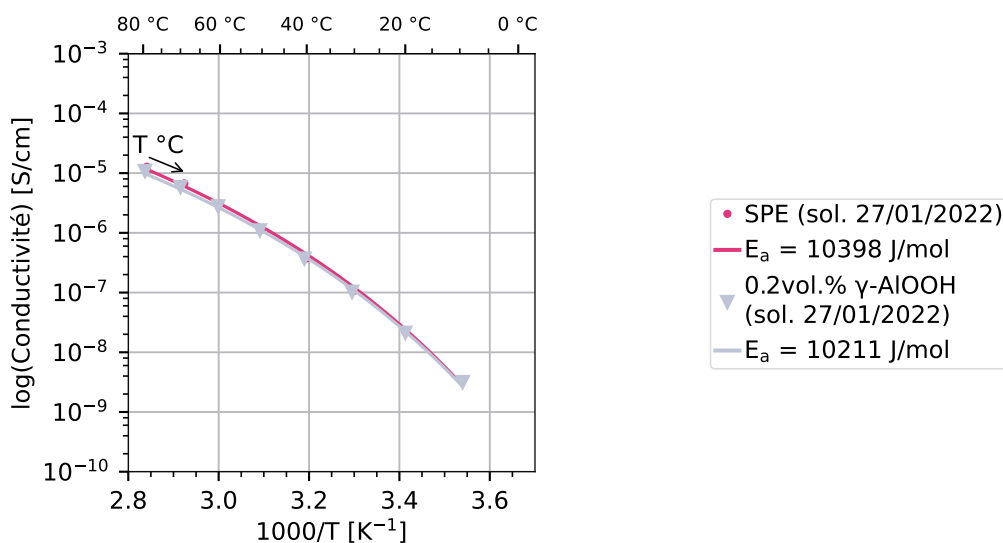


FIGURE B.19 – Ajustement d’une loi VTF au CPE 0,2 vol% γ -AlOOH dispersée préparé à partir de la solution de PTMC du 27/01/2022.

0,5 vol% dispersé Électrolyte préparé à partir de la solution de PTMC du 27/01/2022. Récapitulatif des performances : tableau 3.2.

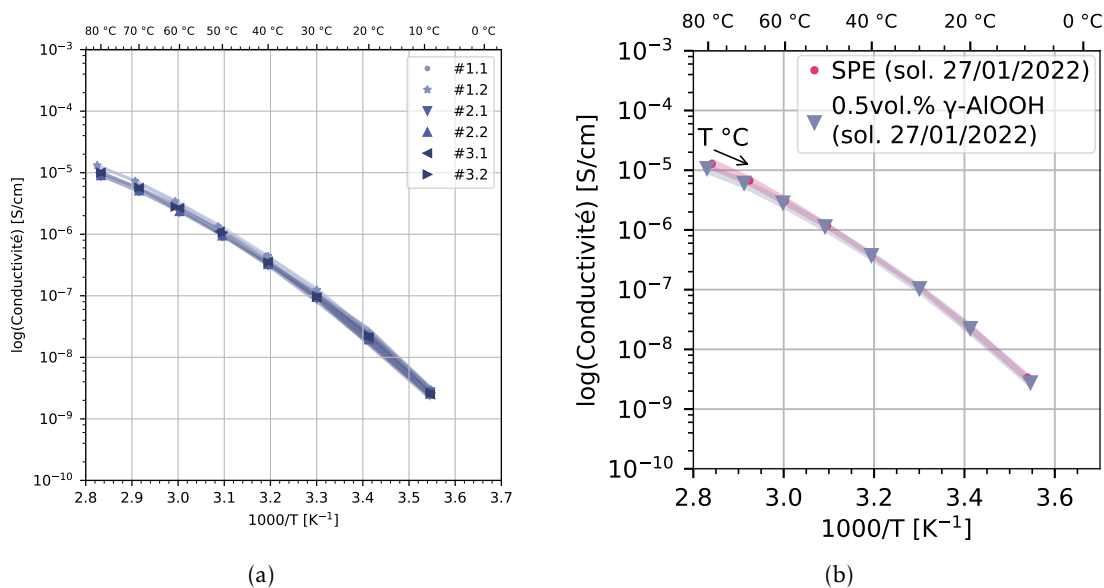


FIGURE B.20 – Conductivités mesuré pour l’ensemble des piles boutons préparées à partir du CPE 0,5 vol% γ -AlOOH dispersée et de la solution de PTMC du 27/01/2022. (a), et comparaison de leur moyenne avec le SPE de référence (b).

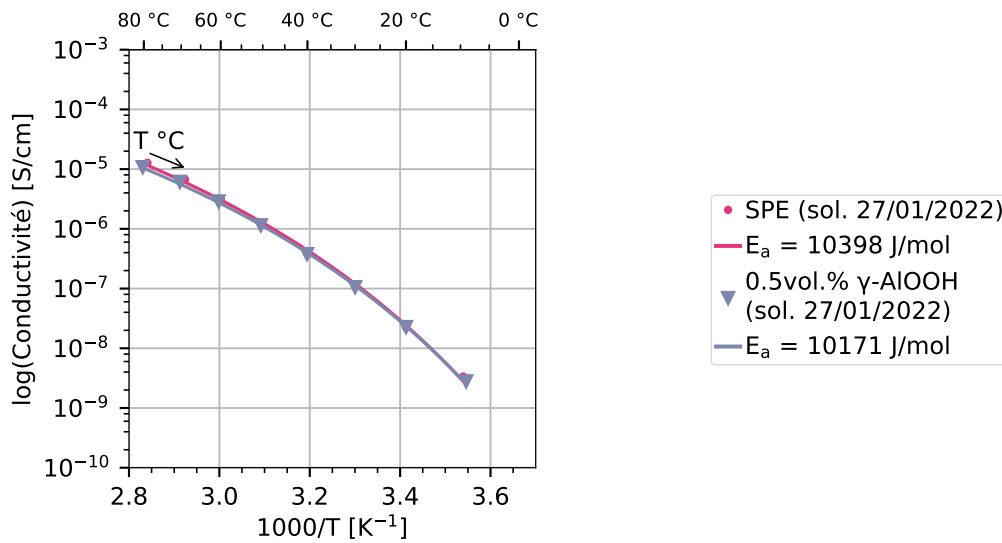


FIGURE B.21 – Ajustement d’une loi VTF au CPE 0,5 vol% γ -AlOOH dispersée préparé à partir de la solution de PTMC du 27/01/2022.

1 vol% Électrolyte préparé à partir de la solution de PTMC du 27/01/2022. Récapitulatif des performances : tableau 3.2.

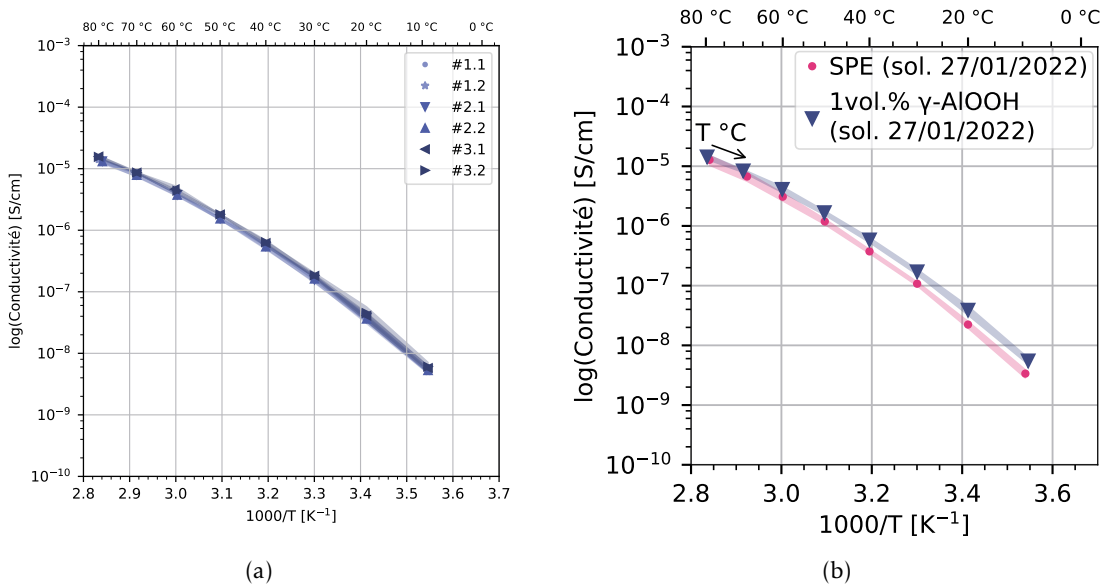


FIGURE B.22 – Conductivités mesuré pour l’ensemble des piles boutons préparées à partir du CPE 1 vol% γ -AlOOH dispersée et de la solution de PTMC du 27/01/2022. (a), et comparaison de leur moyenne avec le SPE de référence (b).

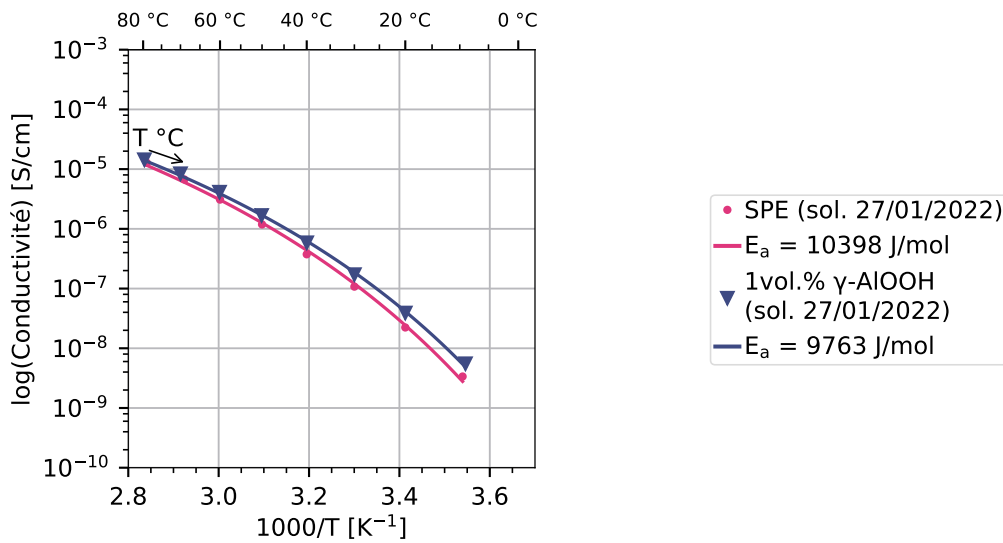


FIGURE B.23 – Ajustement d’une loi VTF au CPE 1 vol% γ -AlOOH dispersée préparé à partir de la solution de PTMC du 27/01/2022.

Électrolyte préparé à partir de la solution de PTMC du 31/01/2023. Récapitulatif des performances : tableau 3.2.

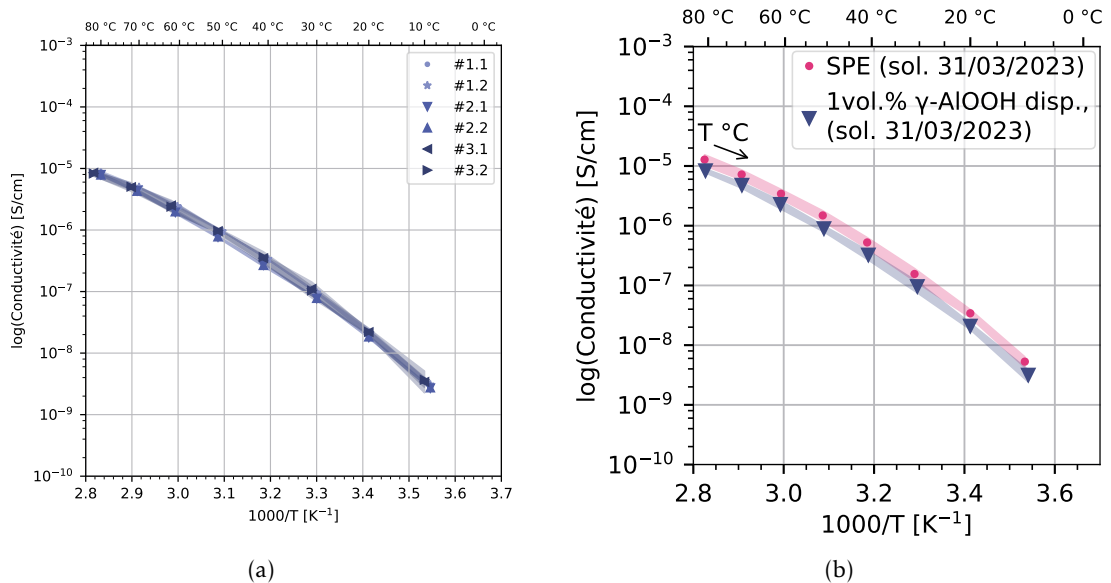


FIGURE B.24 – Conductivités mesurées pour l’ensemble des piles boutons préparées à partir du CPE 1 vol% γ -AlOOH dispersée et de la solution de PTMC du 31/01/2023 (a), et comparaison de leur moyenne avec le SPE de référence (b).

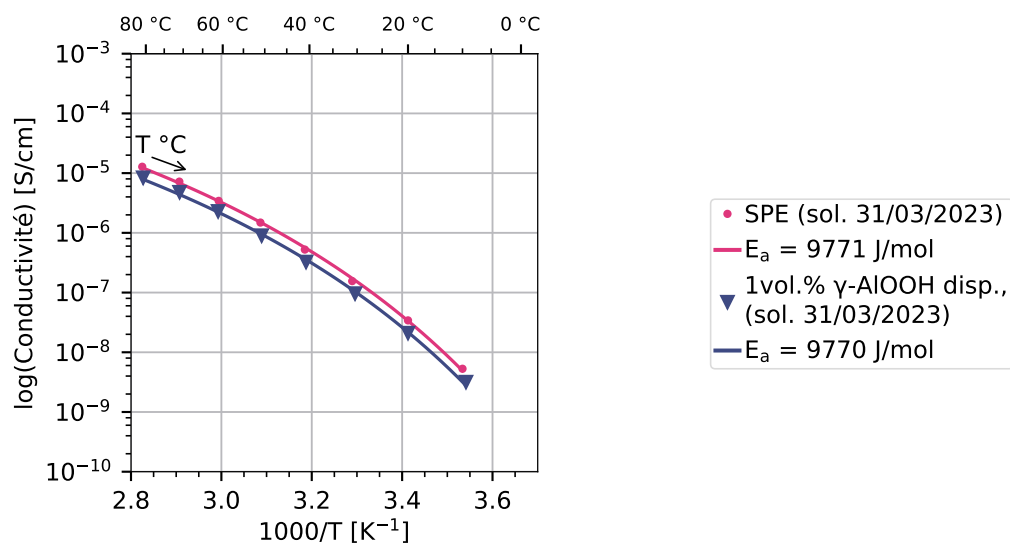


FIGURE B.25 – Ajustement d’une loi VTF au CPE 1 vol% γ -AlOOH dispersée préparé à partir de la solution de PTMC du 31/01/2023.

Électrolyte préparé à partir de la solution de PTMC du 31/01/2023. Récapitulatif des performances : tableau 3.2.

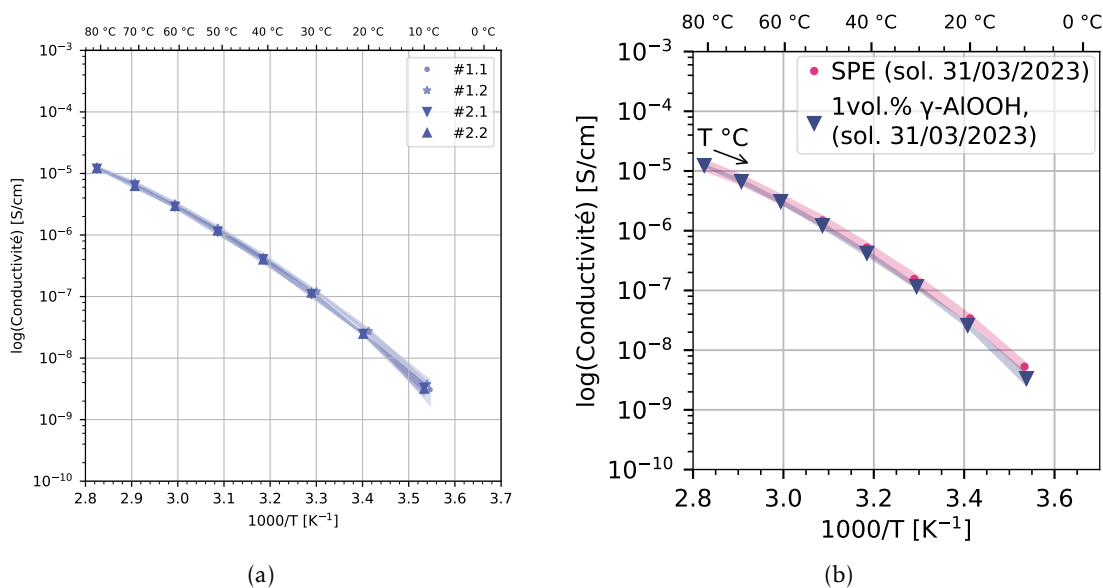


FIGURE B.26 – Conductivités mesurées pour l’ensemble des piles boutons préparées à partir du CPE 1 vol% γ -AlOOH et de la solution de PTMC du 31/01/2023 (a), et comparaison de leur moyenne avec le SPE de référence (b).

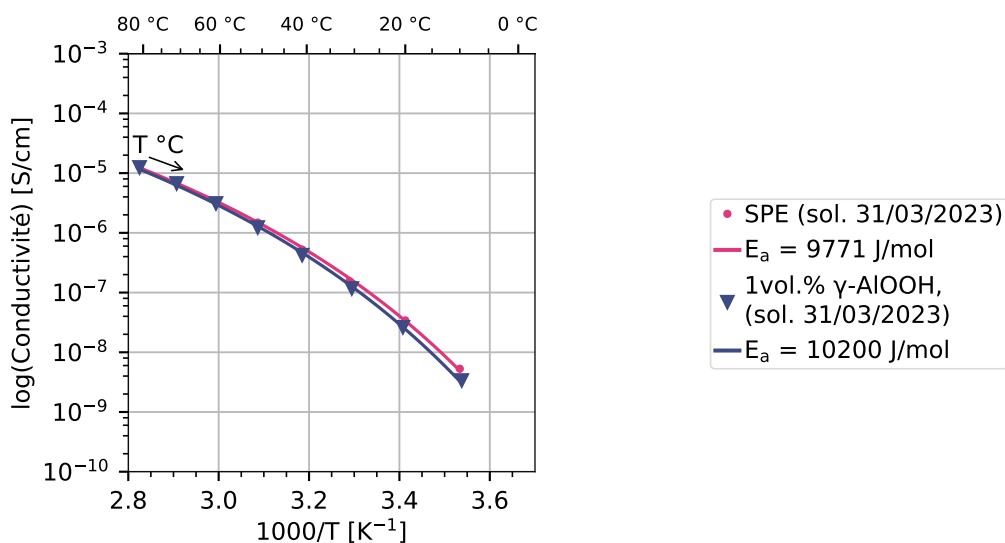


FIGURE B.27 – Ajustement d’une loi VTF au CPE 1 vol% γ -AlOOH préparé à partir de la solution de PTMC du 31/01/2023.

2 vol% Électrolyte préparé à partir de la solutions de PTMC du 27/01/2022. Récapitulatif des performances : tableau 3.2.

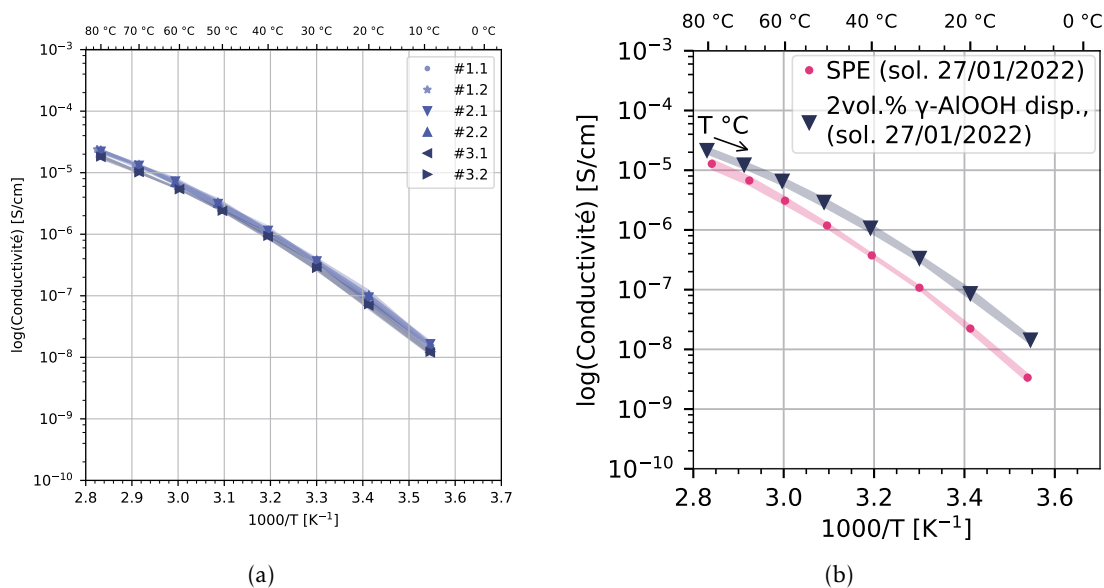


FIGURE B.28 – Conductivités mesurées pour l’ensemble des piles boutons préparées à partir du CPE 2 vol% γ -AlOOH dispersée et de la solution de PTMC du 27/01/2022 (a), et comparaison de leur moyenne avec le SPE de référence (b).

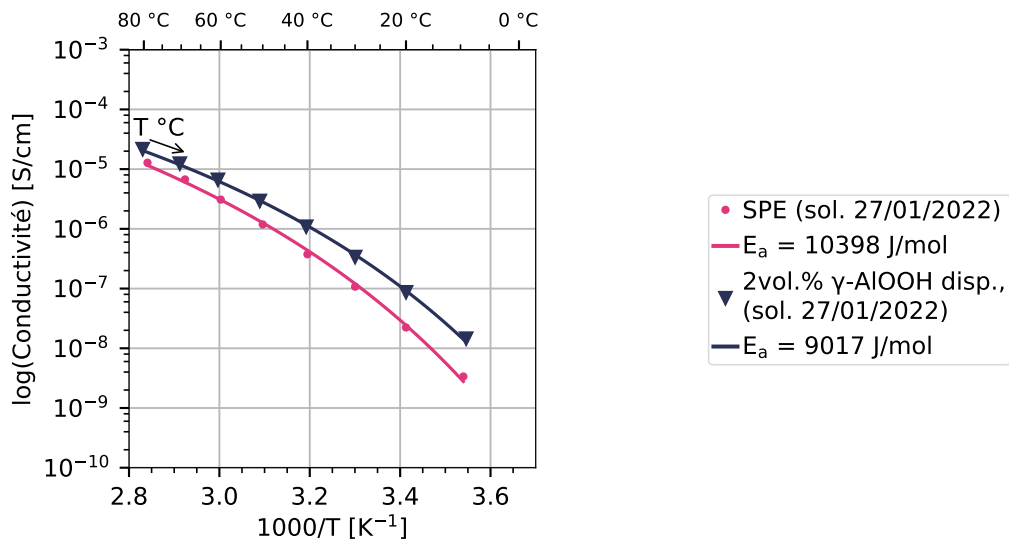


FIGURE B.29 – Ajustement d’une loi VTF au CPE 2 vol% γ -AlOOH dispersée préparé à partir de la solution de PTMC du 27/01/2022.

Électrolyte vieilli préparé à partir de la solutions de PTMC du 27/01/2022. Récapitulatif des performances : tableau 3.2.

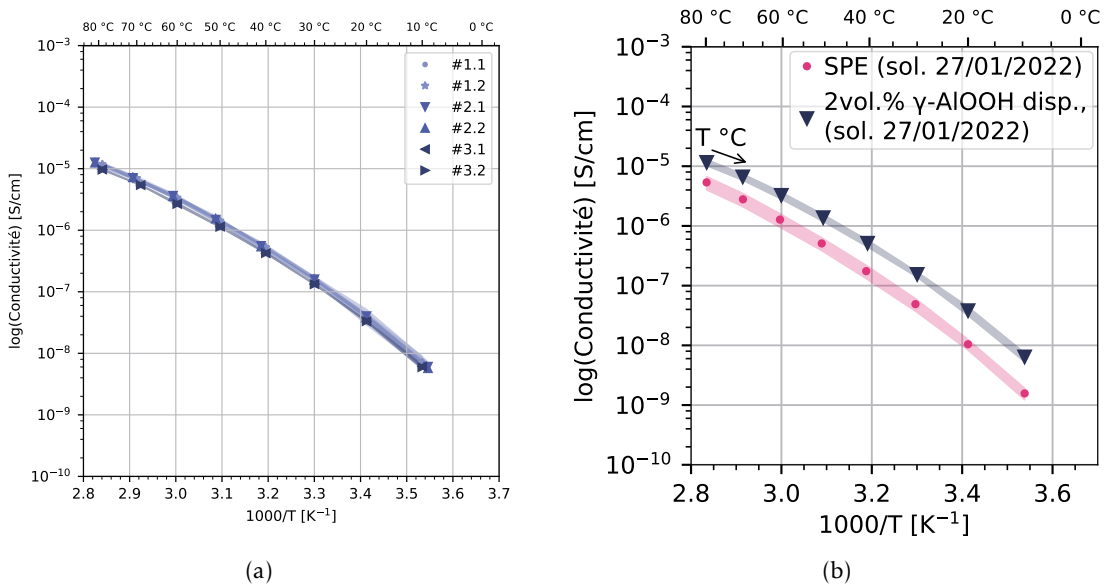


FIGURE B.30 – Conductivités mesurées pour l’ensemble des piles boutons préparées à partir du CPE vieilli contenant 2 vol% γ -AlOOH dispersée et la solution de PTMC du 27/01/2022 (a), et comparaison de leur moyenne avec le SPE de référence (b).

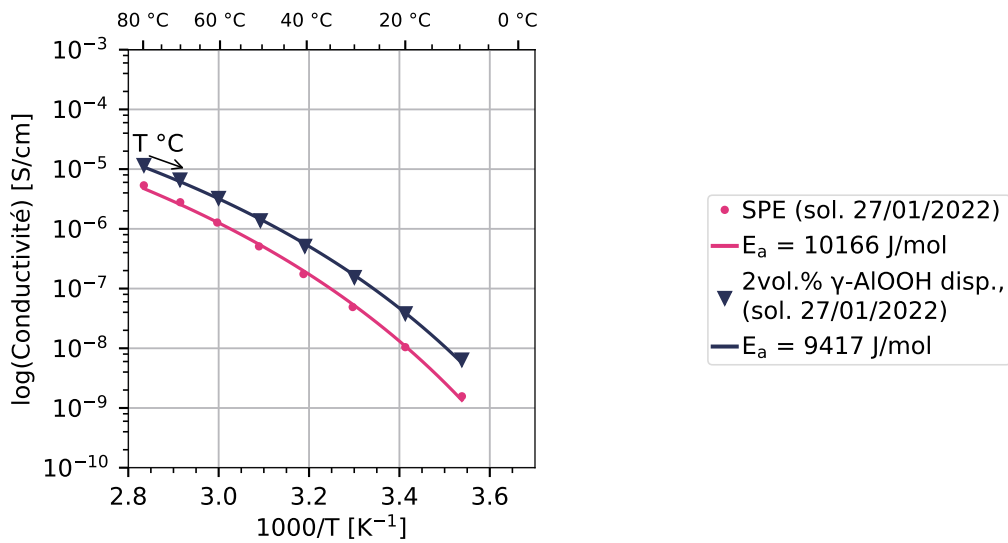


FIGURE B.31 – Ajustement d'une loi VTF au CPE vieilli contenant 2 vol% γ -AlOOH dispersée et préparé à partir de la solution de PTMC du 27/01/2022.

Électrolyte préparé à partir de la solutions de PTMC du 25/02/2022. Récapitulatif des performances : tableau 3.2.

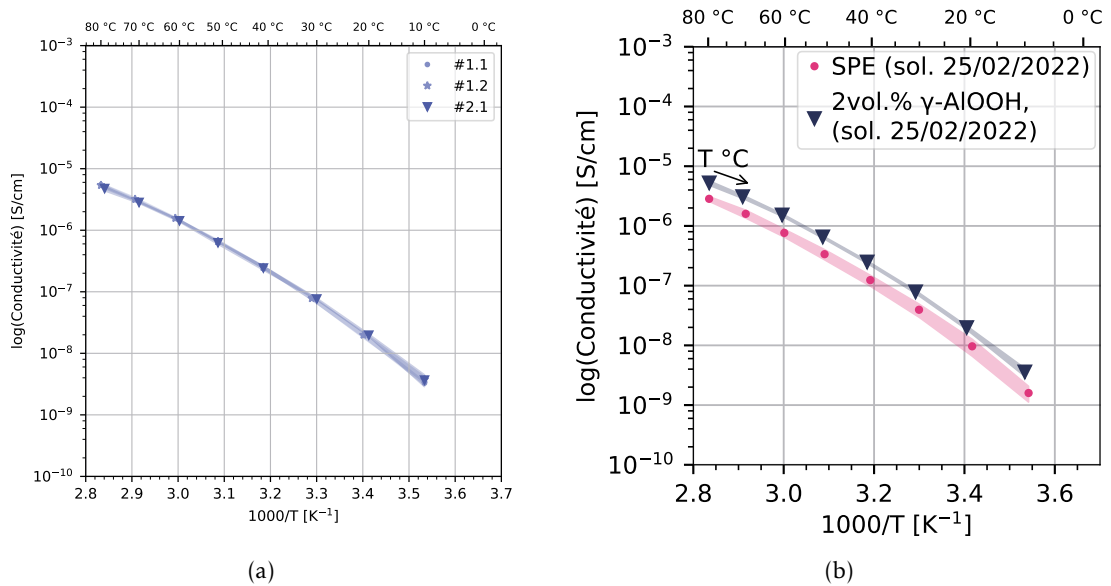


FIGURE B.32 – Conductivités mesurées pour l'ensemble des piles boutons préparées à partir du CPE 2 vol% γ -AlOOH et de la solution de PTMC du 25/02/2022 (a), et comparaison de leur moyenne avec le SPE de référence (b).

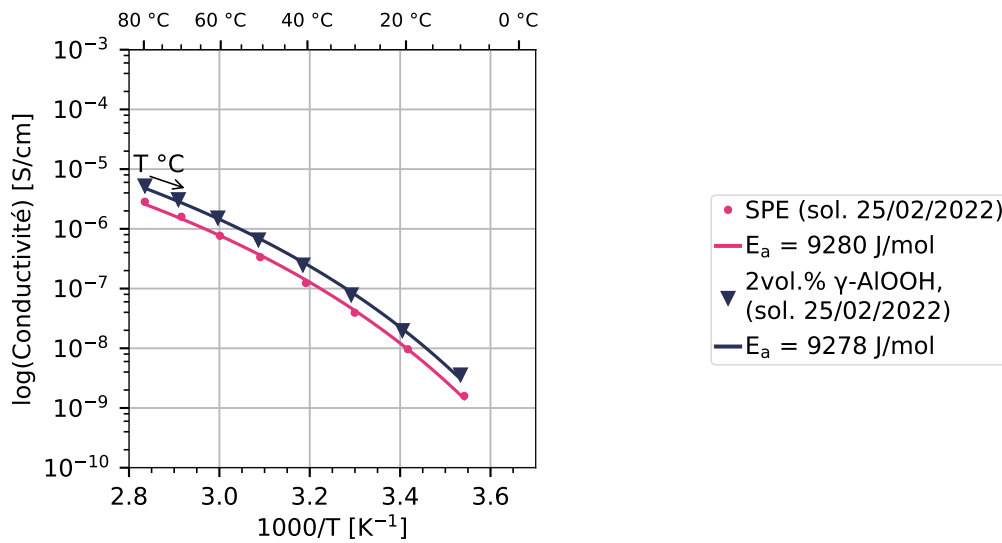


FIGURE B.33 – Ajustement d’une loi VTF au CPE 2 vol% γ -AlOOH préparé à partir de la solution de PTMC du 25/02/2022.

Électrolyte vieilli préparé à partir de la solutions de PTMC du 25/02/2022. Récapitulatif des performances : tableau 3.2.

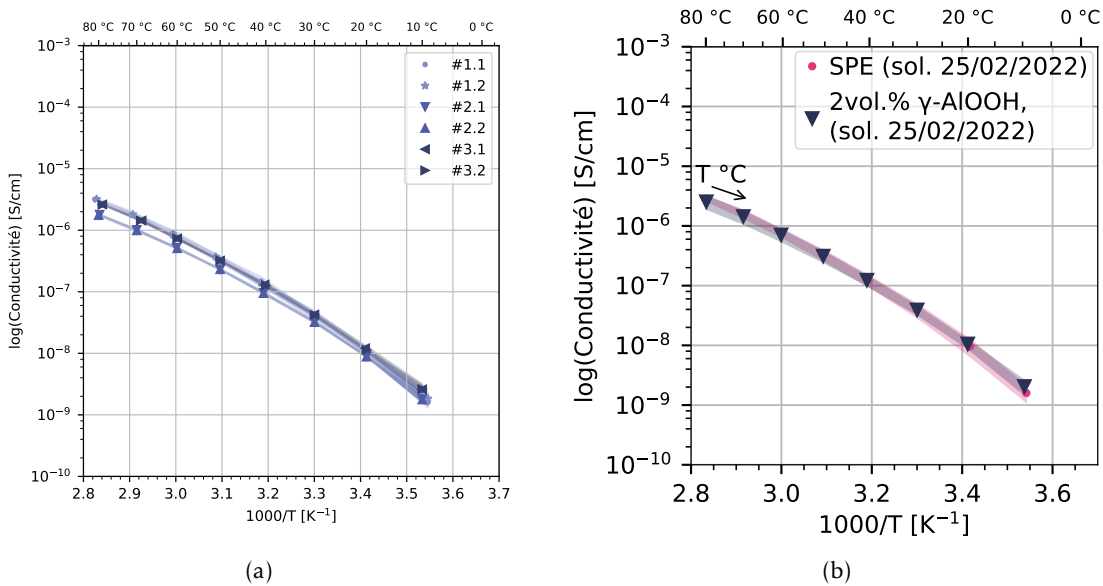


FIGURE B.34 – Conductivités mesurées pour l’ensemble des piles boutons préparées à partir du CPE vieilli contenant 2 vol% γ -AlOOH et la solution de PTMC du 25/02/2022 (a), et comparaison de leur moyenne avec le SPE de référence (b).

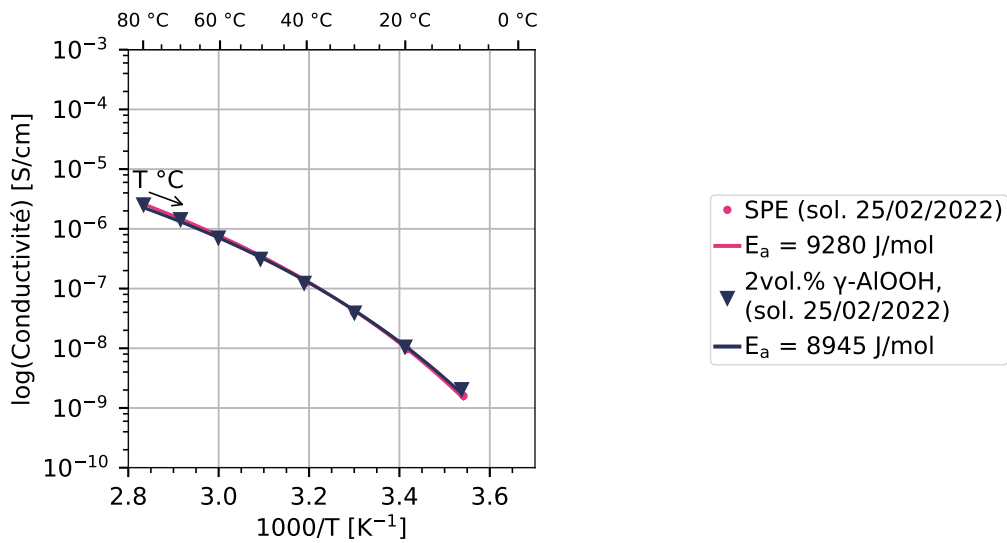


FIGURE B.35 – Ajustement d'une loi VTF au CPE vieilli contenant 2 vol% γ -AlOOH préparé à partir de la solution de PTMC du 25/02/2022.

Électrolyte préparé à partir de la solutions de PTMC du 31/01/2023. Récapitulatif des performances : tableau 3.2.

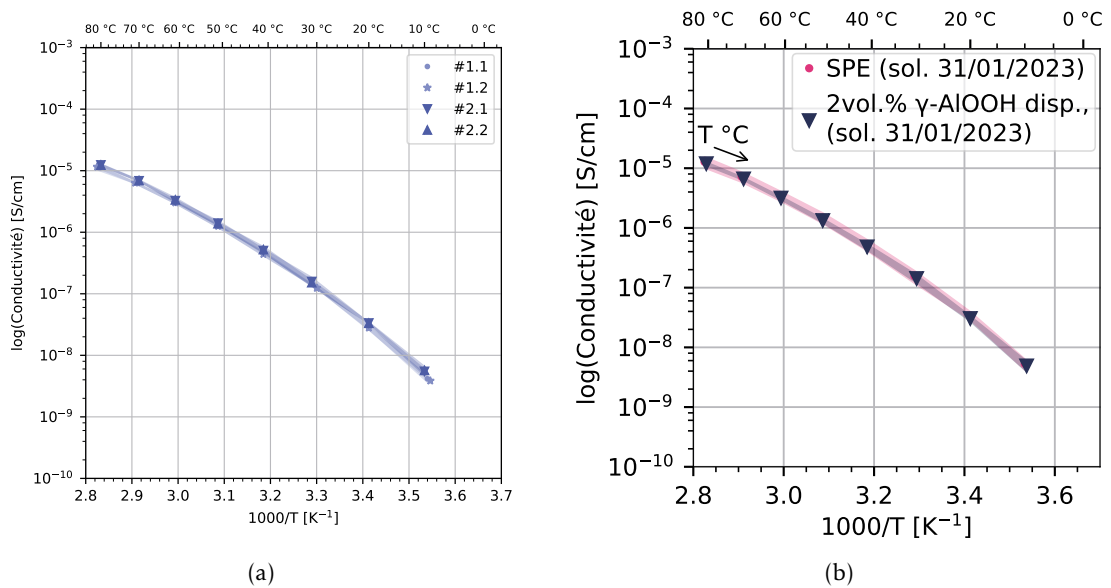


FIGURE B.36 – Conductivités mesurées pour l'ensemble des piles boutons préparées à partir du CPE contenant 2 vol% γ -AlOOH dispersée et la solution de PTMC du 31/01/2023 (a), et comparaison de leur moyenne avec le SPE de référence (b).

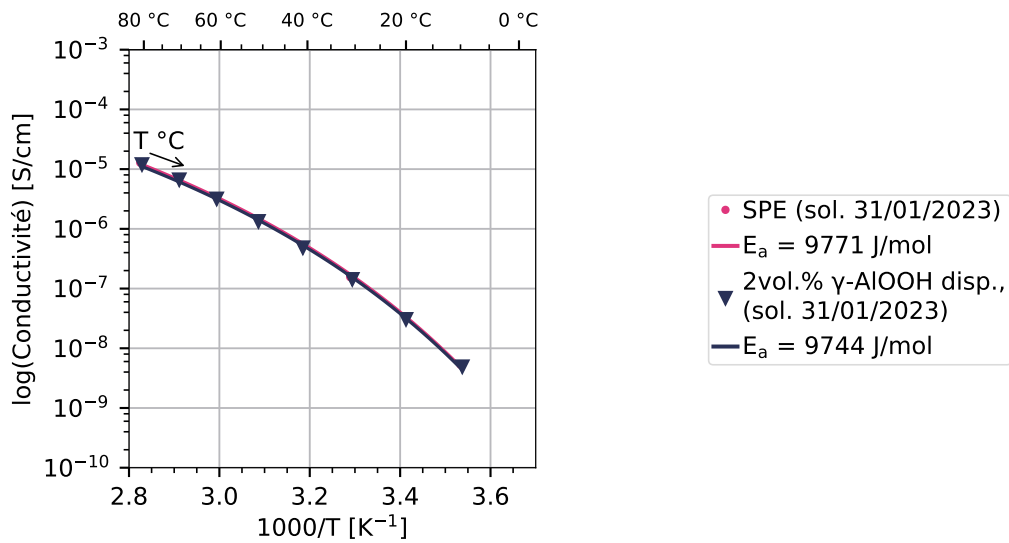


FIGURE B.37 – Ajustement d’une loi VTF au CPE contenant 2 vol% γ -AlOOH dispersée préparé à partir de la solution de PTMC du 31/01/2023.

Électrolyte préparé à partir de la solutions de PTMC du 31/01/2023. Récapitulatif des performances : tableau 3.2.

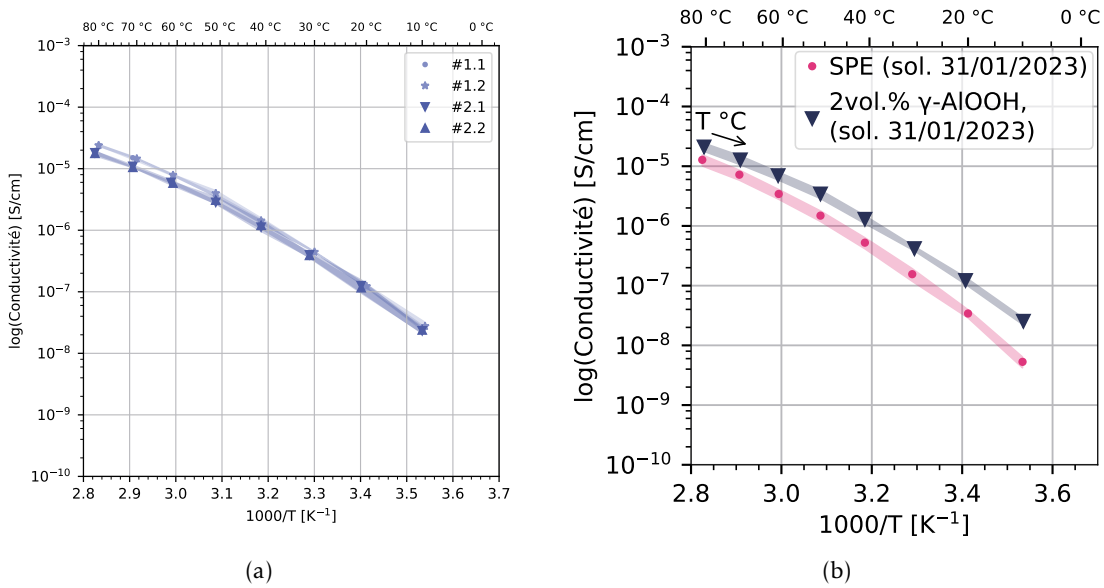


FIGURE B.38 – Conductivités mesurées pour l’ensemble des piles boutons préparées à partir du CPE contenant 2 vol% γ -AlOOH et la solution de PTMC du 31/01/2023 (a), et comparaison de leur moyenne avec le SPE de référence (b).

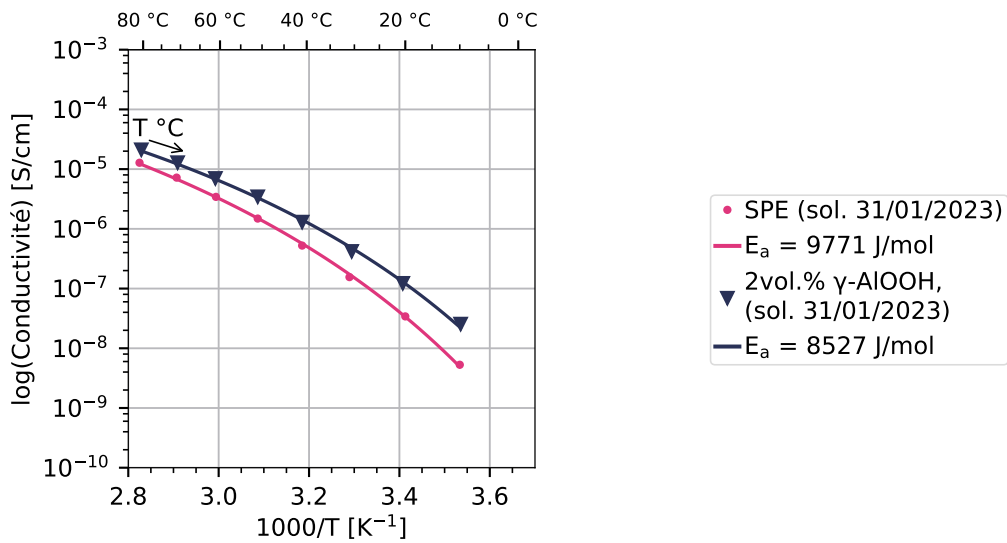


FIGURE B.39 – Ajustement d’une loi VTF au CPE contenant 2 vol% γ -AlOOH préparé à partir de la solution de PTMC du 31/01/2023.

5 vol% Électrolyte préparé à partir de la solution de PTMC du 25/02/2022. Récapitulatif des performances : tableau 3.2.

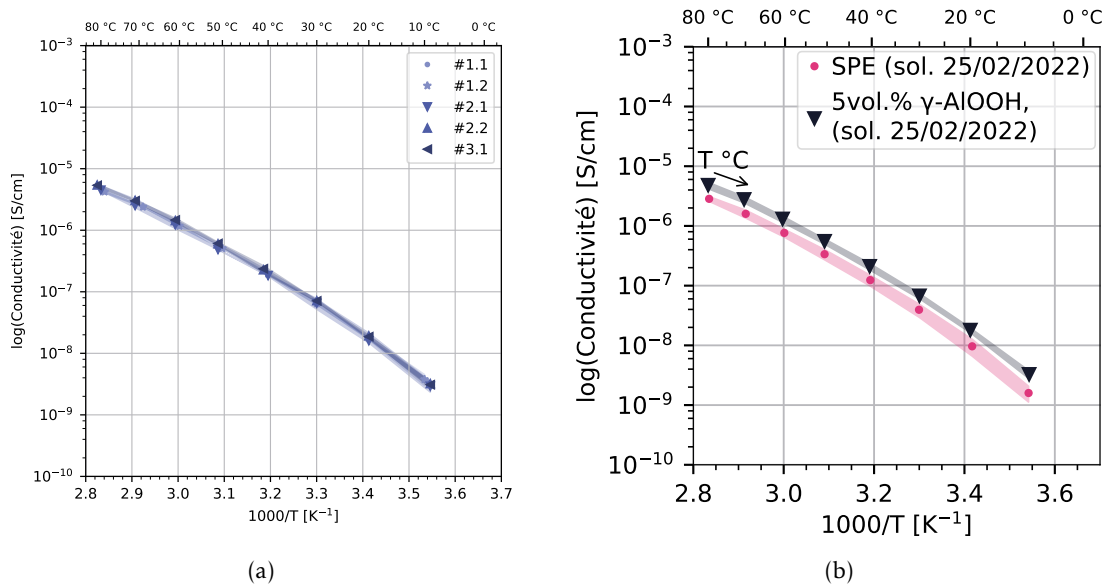


FIGURE B.40 – Conductivités mesurées pour l’ensemble des piles boutons préparées à partir du CPE contenant 5 vol% γ -AlOOH et la solution de PTMC du 25/02/2022 (a), et comparaison de leur moyenne avec le SPE de référence (b).

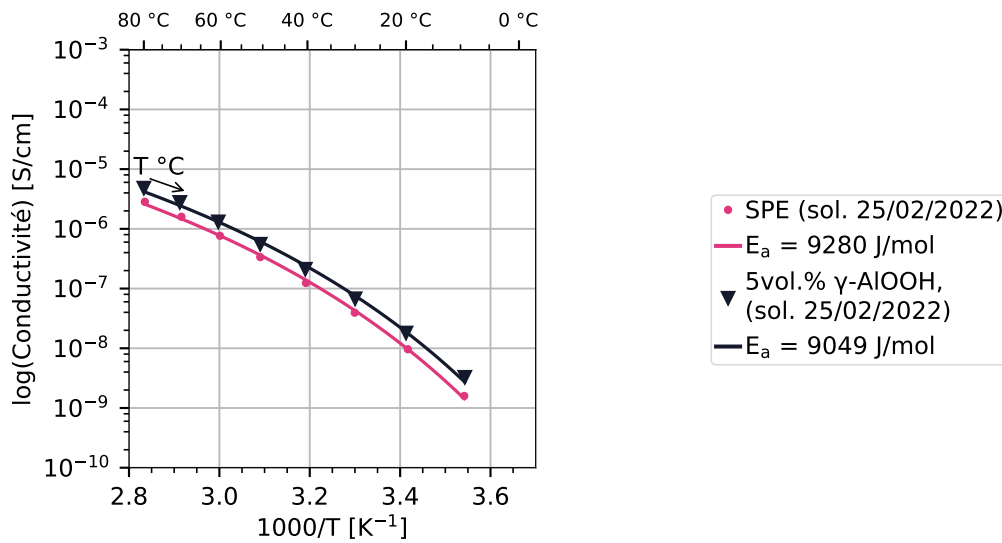


FIGURE B.41 – Ajustement d’une loi VTF au CPE contenant 5 vol% γ -AlOOH préparé à partir de la solution de PTMC du 25/02/2022.

Électrolyte préparé à partir de la solution de PTMC du 31/01/2023. Récapitulatif des performances : tableau 3.2.

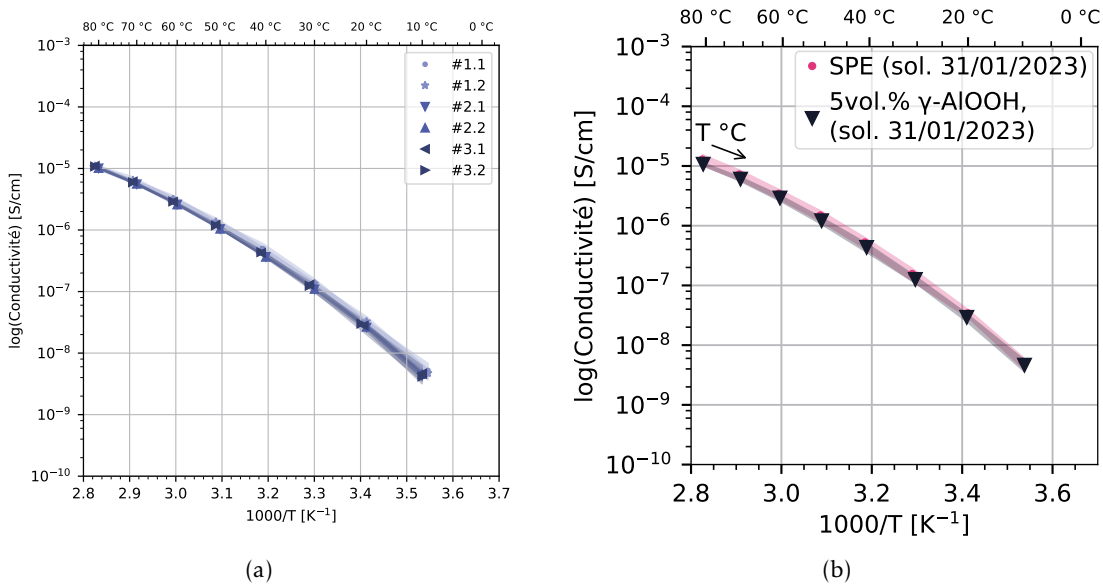


FIGURE B.42 – Conductivités mesurées pour l’ensemble des piles boutons préparées à partir du CPE contenant 5 vol% γ -AlOOH et la solution de PTMC du 31/01/2023 (a), et comparaison de leur moyenne avec le SPE de référence (b).

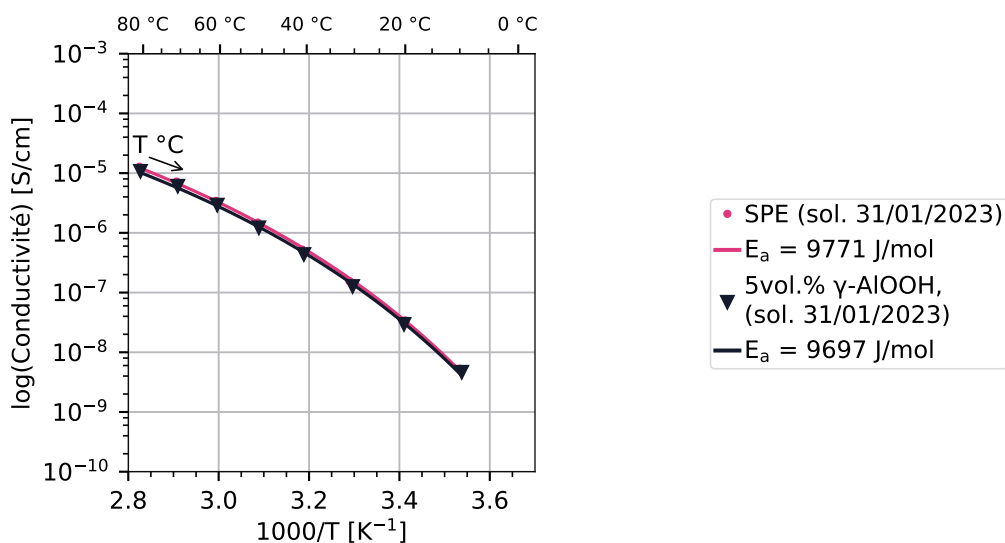


FIGURE B.43 – Ajustement d’une loi VTF au CPE contenant 5 vol% γ -AlOOH préparé à partir de la solution de PTMC du 31/01/2023.

B.2.3 Les CPE préparés avec des particules de γ -Al₂O₃

0,2 vol% dispersée Électrolyte préparé à partir de la solution de PTMC du 25/02/2022. Récapitulatif des performances : tableau 3.2.

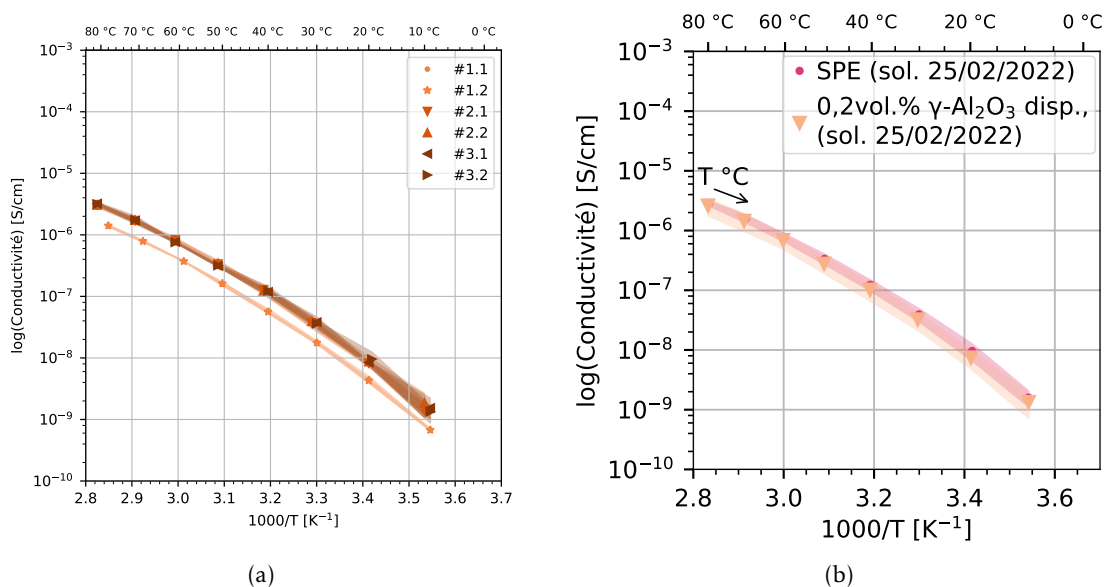


FIGURE B.44 – Conductivités mesurées pour l’ensemble des piles boutons préparées à partir du CPE contenant 0,2 vol% γ -Al₂O₃ dispersée et la solution de PTMC du 25/02/2022 (a), et comparaison de leur moyenne avec le SPE de référence (b).

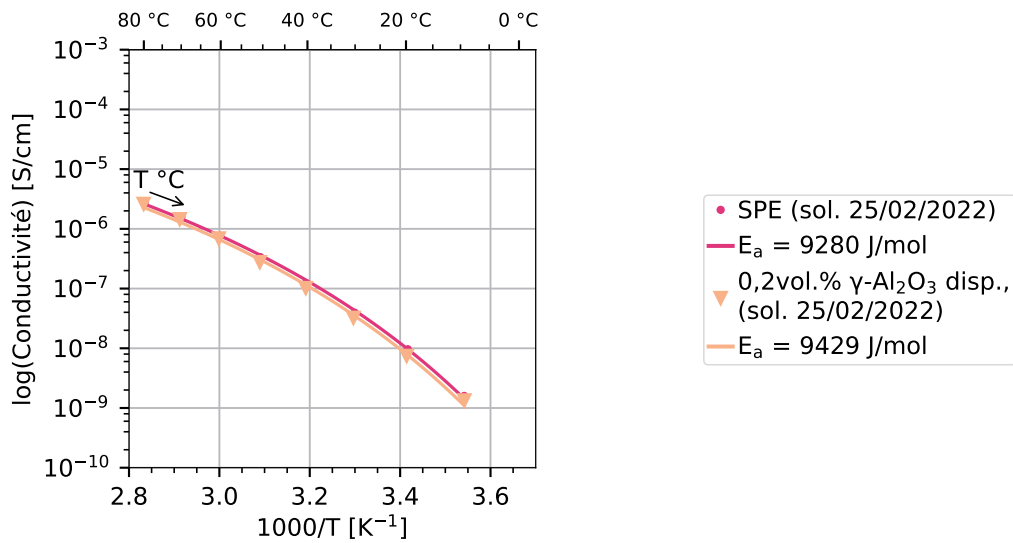


FIGURE B.45 – Ajustement d’une loi VTF au CPE contenant 0,2 vol% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dispersée préparé à partir de la solution de PTMC du 25/02/2022.

0,5 vol% dispersé Électrolyte préparé à partir de la solution de PTMC du 25/02/2022. Récapitulatif des performances : tableau 3.2.

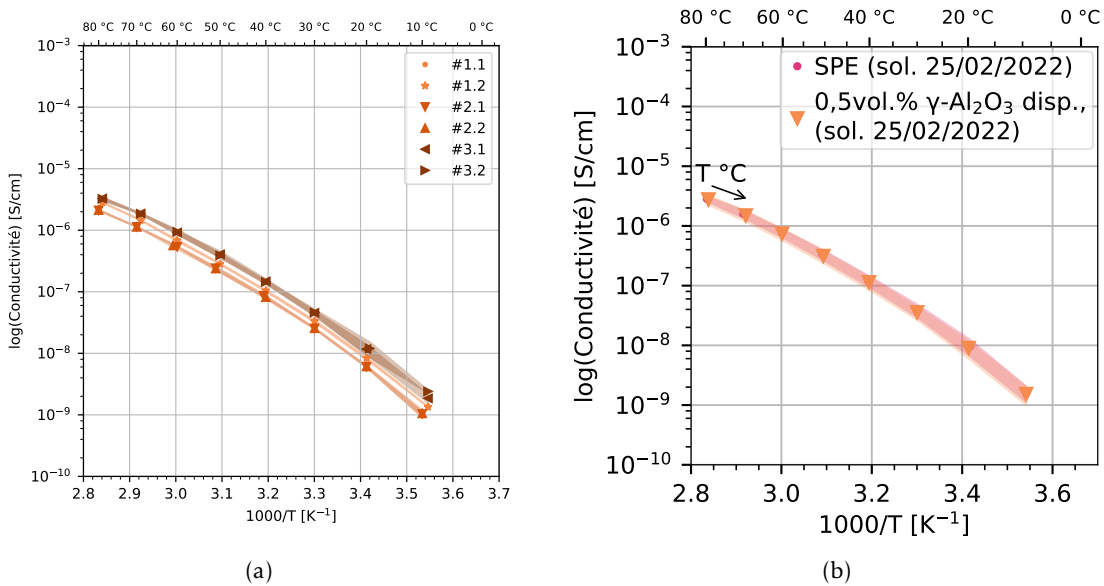


FIGURE B.46 – Conductivités mesurées pour l’ensemble des piles boutons préparées à partir du CPE contenant 0,5 vol% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dispersée et la solution de PTMC du 25/02/2022 (a), et comparaison de leur moyenne avec le SPE de référence (b).

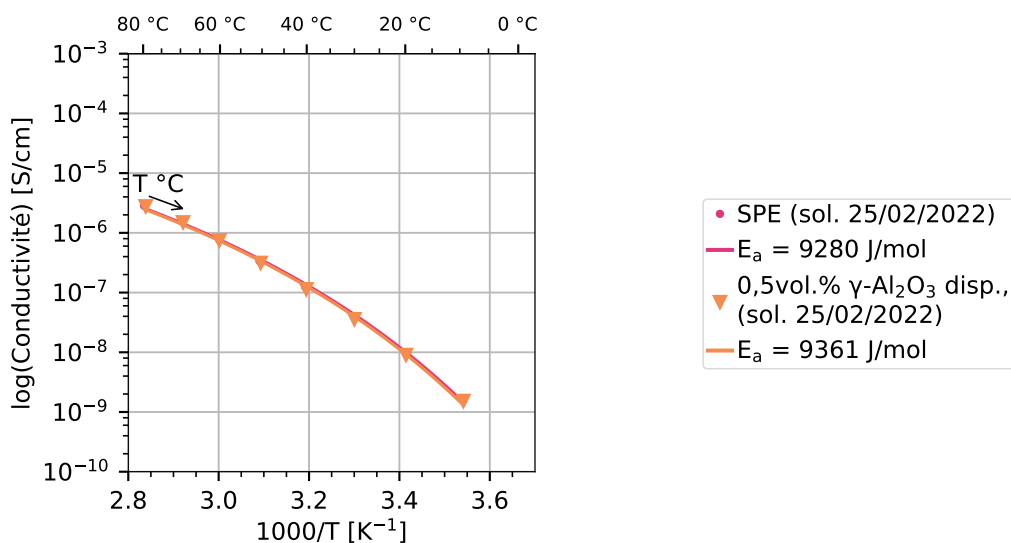


FIGURE B.47 – Ajustement d’une loi VTF au CPE contenant 0,5 vol% γ -Al₂O₃ dispersée préparé à partir de la solution de PTMC du 25/02/2022.

1 vol% dispersé Électrolyte préparé à partir de la solution de PTMC du 25/02/2022. Récapitulatif des performances : tableau 3.2.

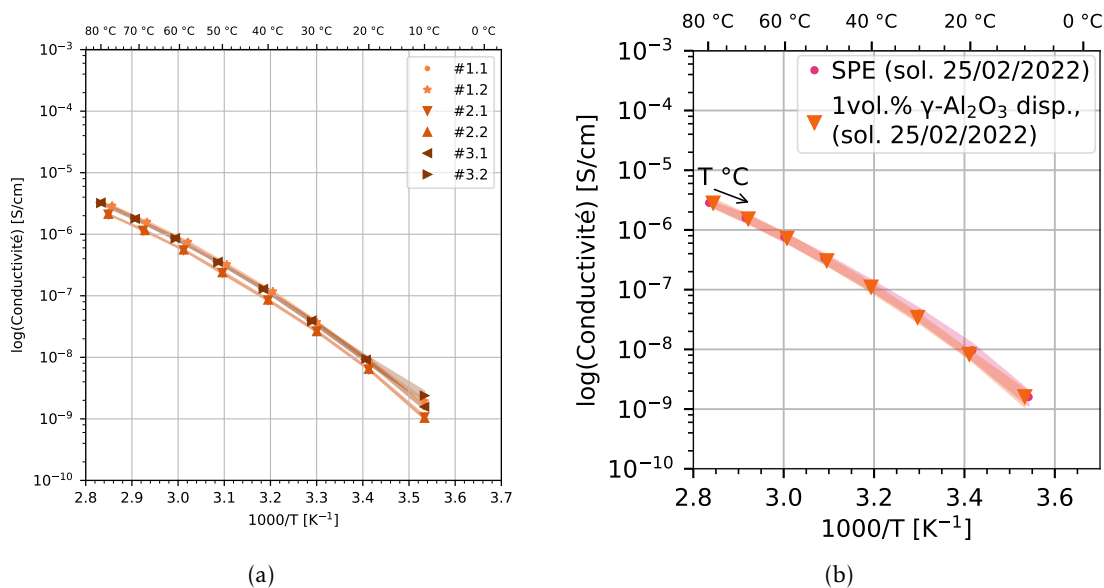


FIGURE B.48 – Conductivités mesurées pour l’ensemble des piles boutons préparées à partir du CPE contenant 1 vol% γ -Al₂O₃ dispersée et la solution de PTMC du 25/02/2022 (a), et comparaison de leur moyenne avec le SPE de référence (b).

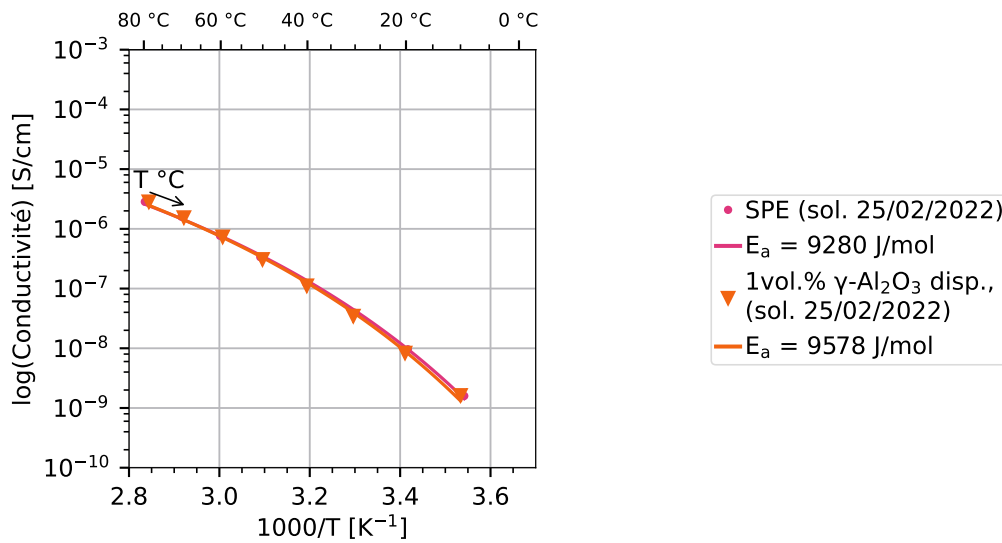


FIGURE B.49 – Ajustement d’une loi VTF au CPE contenant 1 vol% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dispersée préparé à partir de la solution de PTMC du 25/02/2022.

Électrolyte préparé à partir de la solution de PTMC du 31/03/2023. Récapitulatif des performances : tableau 3.2.

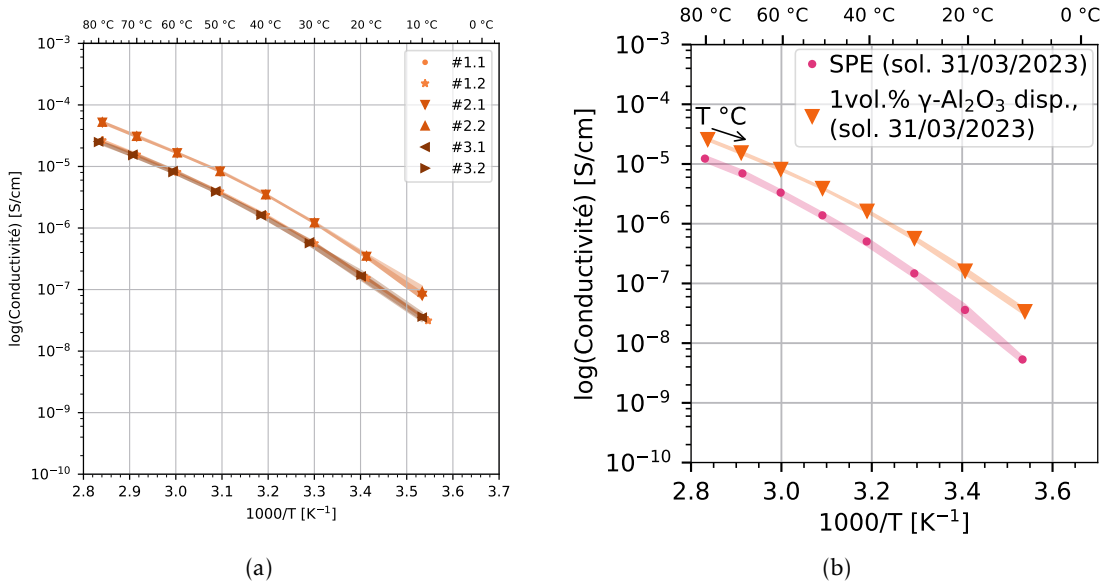


FIGURE B.50 – Conductivités mesurées pour l’ensemble des piles boutons préparées à partir du CPE contenant 1 vol% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dispersée et la solution de PTMC du 31/03/2023. (a), et comparaison de leur moyenne avec le SPE de référence (b).

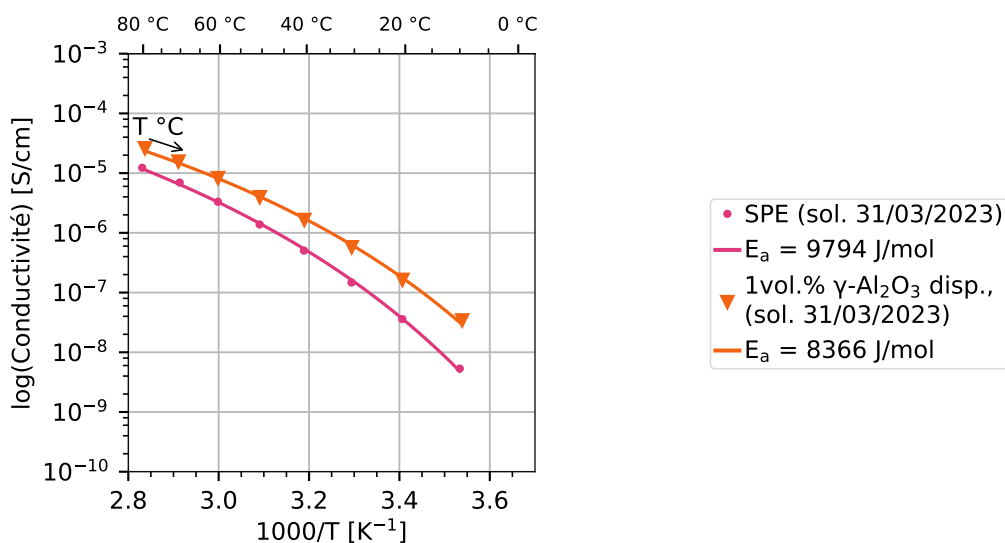


FIGURE B.51 – Ajustement d’une loi VTF au CPE contenant 1 vol% γ -Al₂O₃ dispersée préparé à partir de la solution de PTMC du 31/03/2023.

Électrolyte préparé à partir de la solution de PTMC du 31/03/2023. Récapitulatif des performances : tableau 3.2.

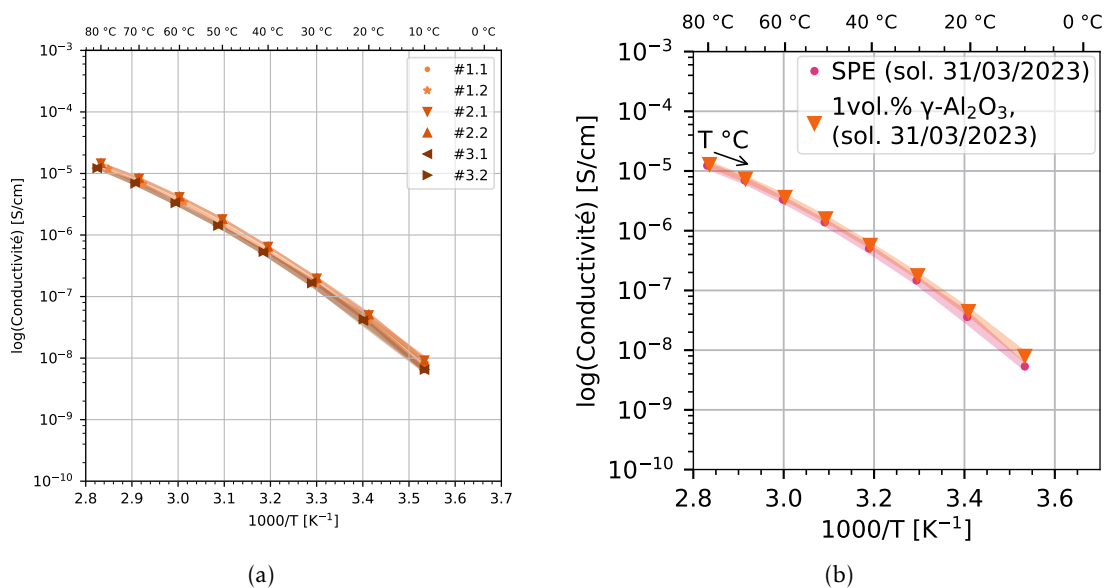


FIGURE B.52 – Conductivités mesurées pour l’ensemble des piles boutons préparées à partir du CPE contenant 1 vol% γ -Al₂O₃ et la solution de PTMC du 31/03/2023. (a), et comparaison de leur moyenne avec le SPE de référence (b).

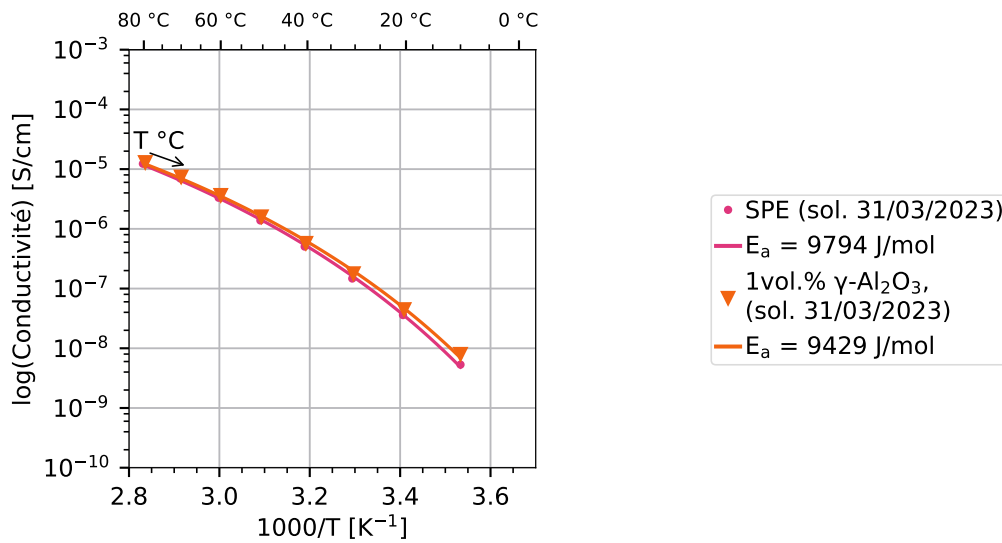


FIGURE B.53 – Ajustement d’une loi VTF au CPE contenant 1 vol% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ préparé à partir de la solution de PTMC du 31/03/2023.

2 vol% Électrolyte préparé à partir de la solution de PTMC du 25/02/2022. Récapitulatif des performances : tableau 3.2.

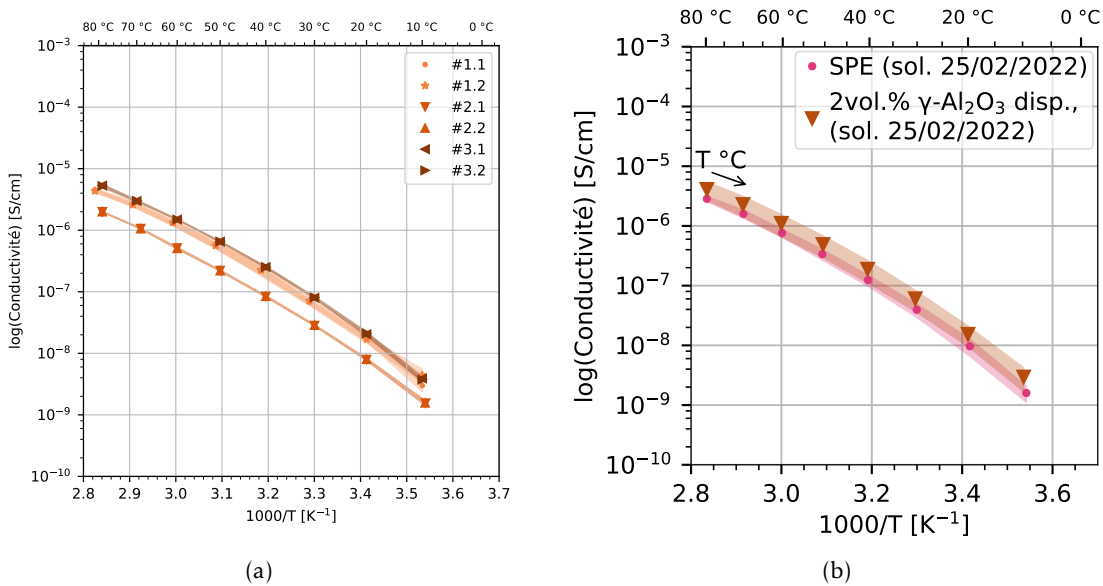


FIGURE B.54 – Conductivités mesurées pour l’ensemble des piles boutons préparées à partir du CPE contenant 2 vol% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dispersée et la solution de PTMC du 25/02/2022 (a), et comparaison de leur moyenne avec le SPE de référence (b).

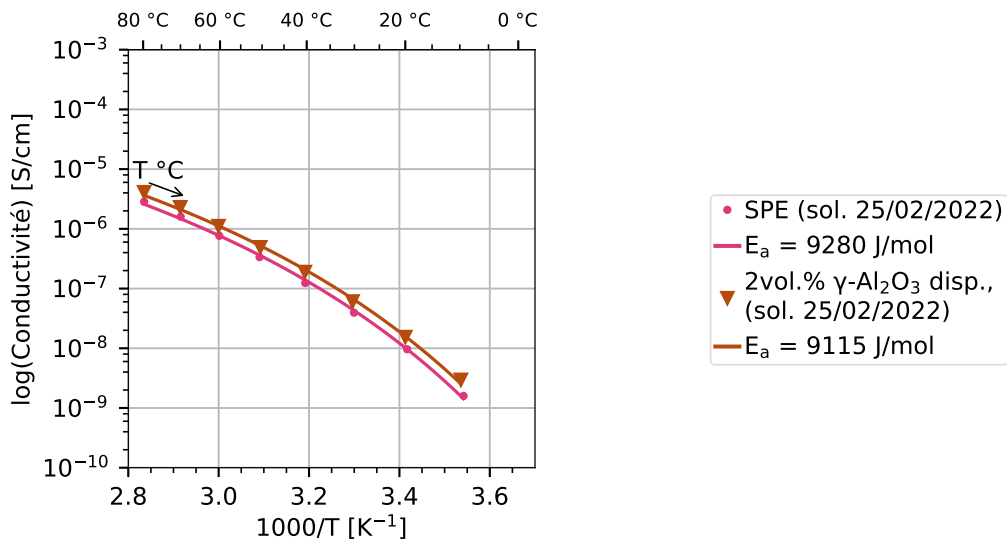


FIGURE B.55 – Ajustement d'une loi VTF au CPE contenant 2 vol% γ -Al₂O₃ dispersée préparé à partir de la solution de PTMC du 25/02/2022.

Électrolyte préparé à partir des solutions de PTMC du 31/03/2023. Récapitulatif des performances : tableau 3.2.

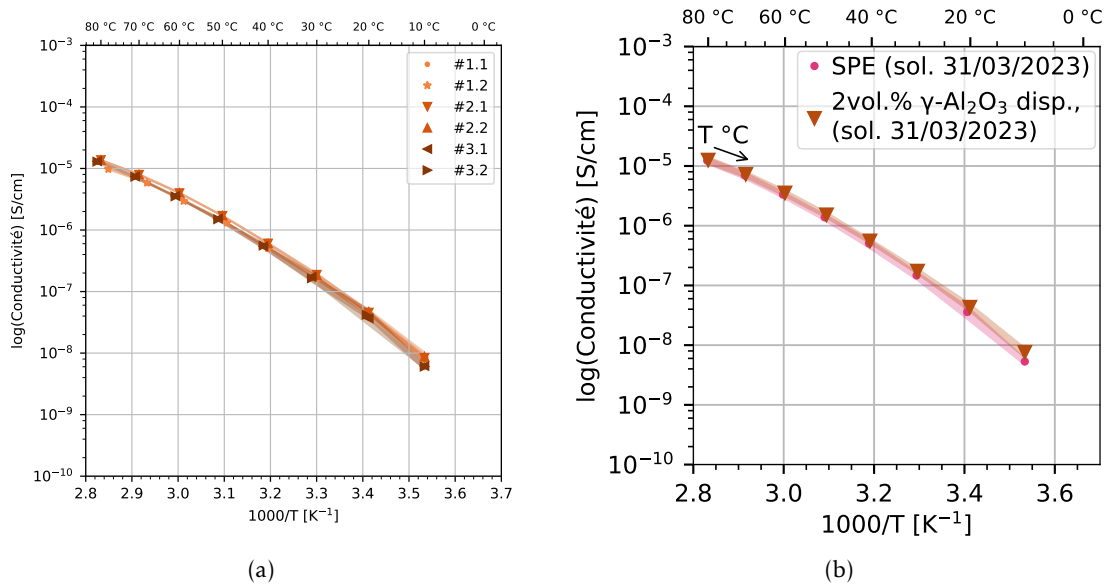


FIGURE B.56 – Conductivités mesurées pour l'ensemble des piles boutons préparées à partir du CPE contenant 2 vol% γ -Al₂O₃ dispersée et la solution de PTMC du 31/03/2023 (a), et comparaison de leur moyenne avec le SPE de référence (b).

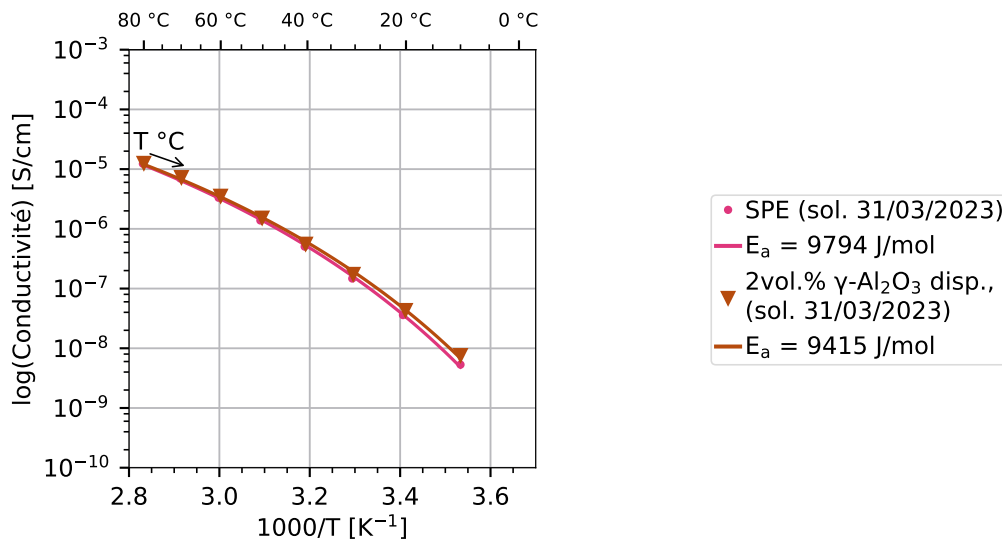


FIGURE B.57 – Ajustement d’une loi VTF au CPE contenant 2 vol% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dispersée préparé à partir de la solution de PTMC du 31/03/2023.

Électrolyte préparé à partir des solutions de PTMC du 31/03/2023. Récapitulatif des performances : tableau 3.2.

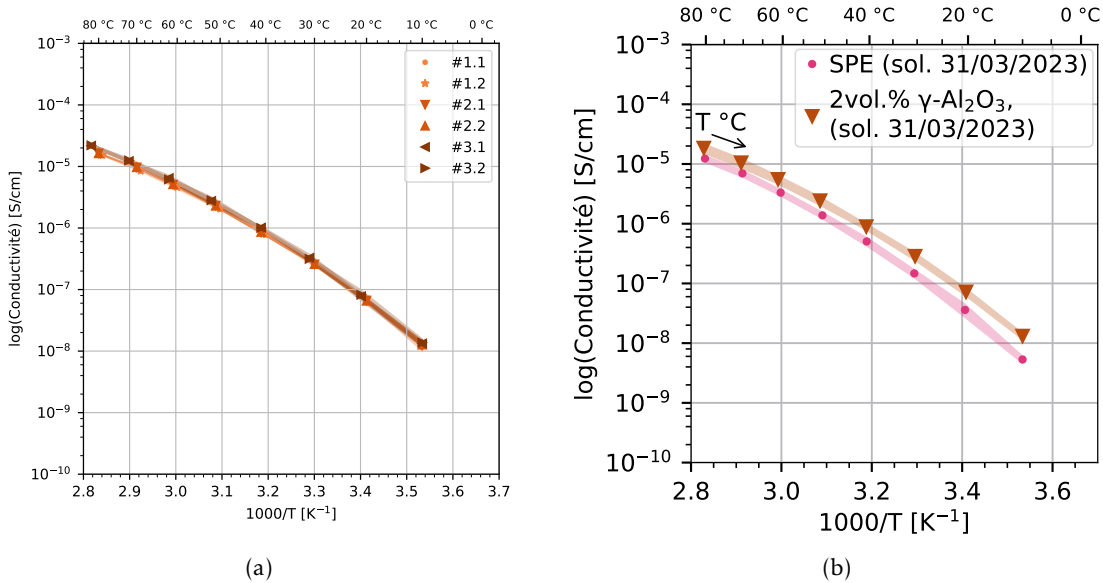


FIGURE B.58 – Conductivités mesurées pour l’ensemble des piles boutons préparées à partir du CPE contenant 2 vol% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et la solution de PTMC du 31/03/2023 (a), et comparaison de leur moyenne avec le SPE de référence (b).

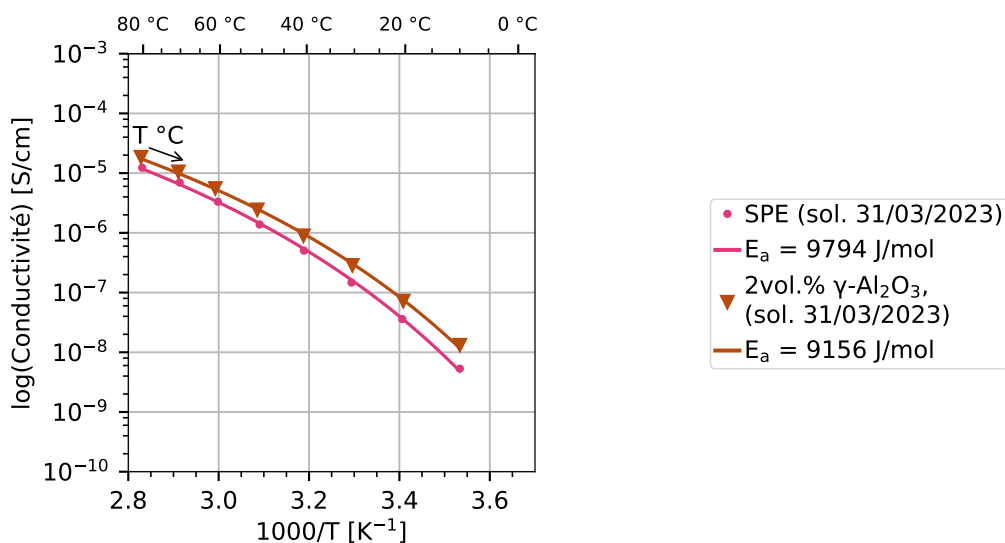


FIGURE B.59 – Ajustement d’une loi VTF au CPE contenant 2 vol% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ préparé à partir de la solution de PTMC du 31/03/2023.

5 vol% Électrolyte préparé à partir de la solution de PTMC du 31/03/2023. Récapitulatif des performances : tableau 3.2.

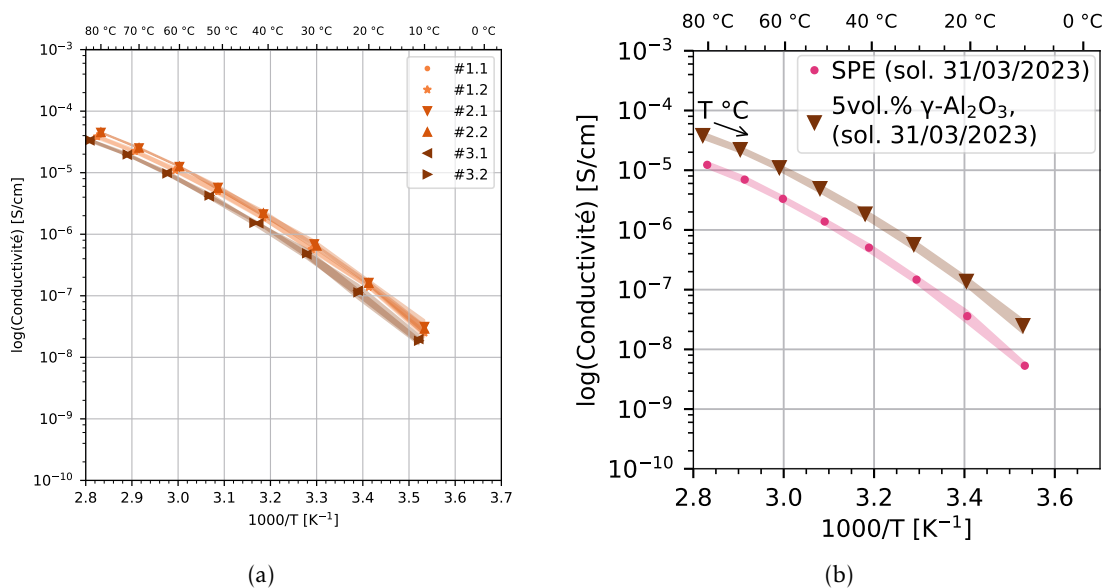


FIGURE B.60 – Conductivités mesurées pour l’ensemble des piles boutons préparées à partir du CPE contenant 5 vol% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et la solution de PTMC du 31/03/2023 (a), et comparaison de leur moyenne avec le SPE de référence (b).

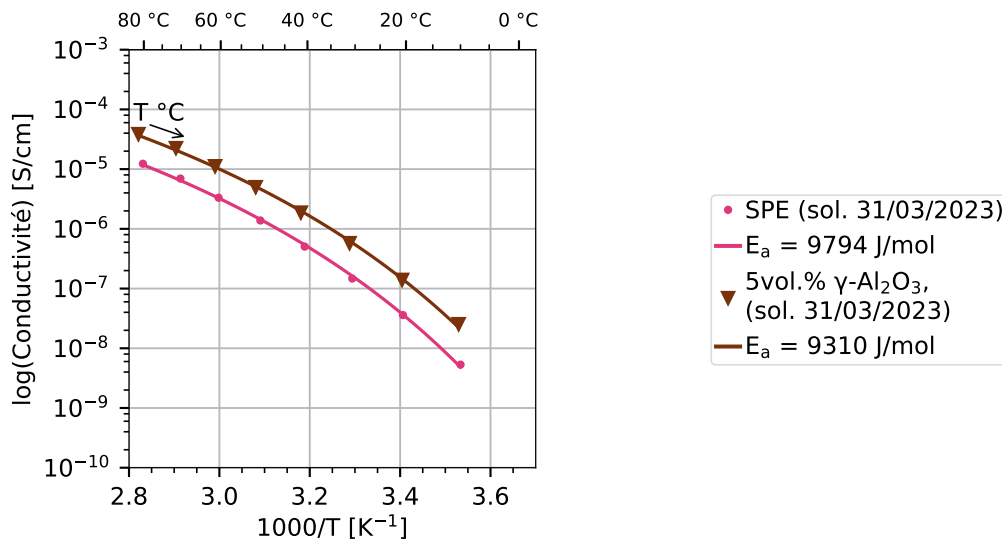


FIGURE B.61 – Ajustement d’une loi VTF au CPE contenant 5 vol% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ préparé à partir de la solution de PTMC du 31/03/2023.

10 vol% Électrolyte préparé à partir de la solution de PTMC du 31/03/2023. Récapitulatif des performances : tableau 3.2.

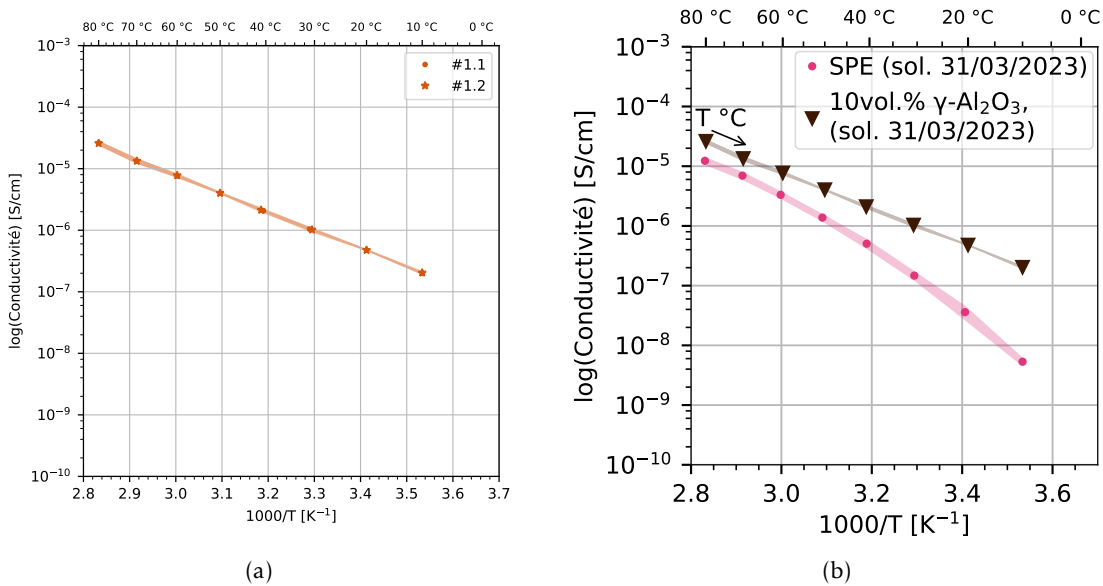


FIGURE B.62 – Conductivités mesurées pour l’ensemble des piles boutons préparées à partir du CPE contenant 10 vol% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et la solution de PTMC du 31/03/2023 (a), et comparaison de leur moyenne avec le SPE de référence (b).

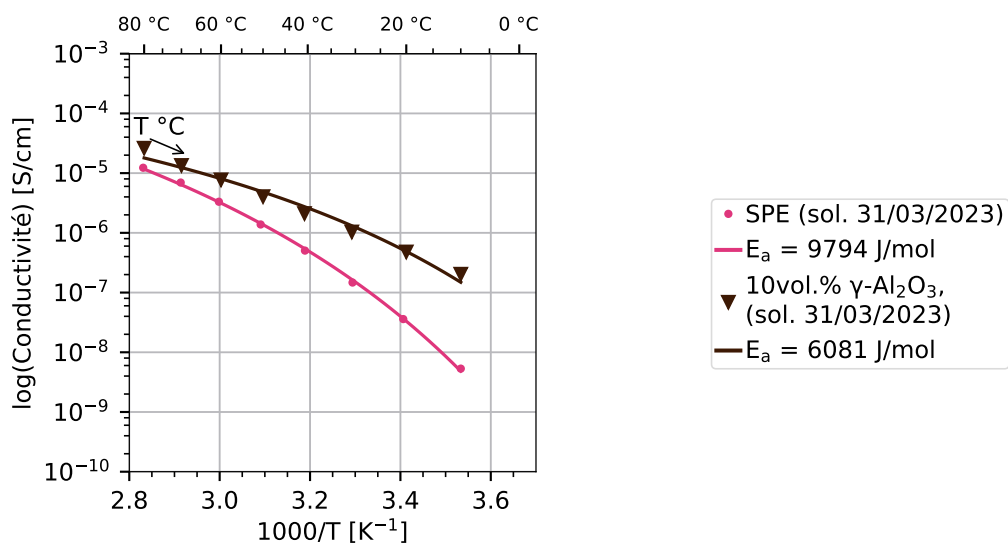


FIGURE B.63 – Ajustement d'une loi VTF au CPE contenant 10 vol% γ -Al₂O₃ préparé à partir de la solution de PTMC du 31/03/2023.

B.3 Évolution de la conductivité au cours du temps

Les résultats de l'ajustement d'une loi VTF sont présentés sur les figures suivante :
 Mesures additionnelles pour un autre CPE contenant 2 vol% de γ -AlOOH sont présentés dans la figure suivante :

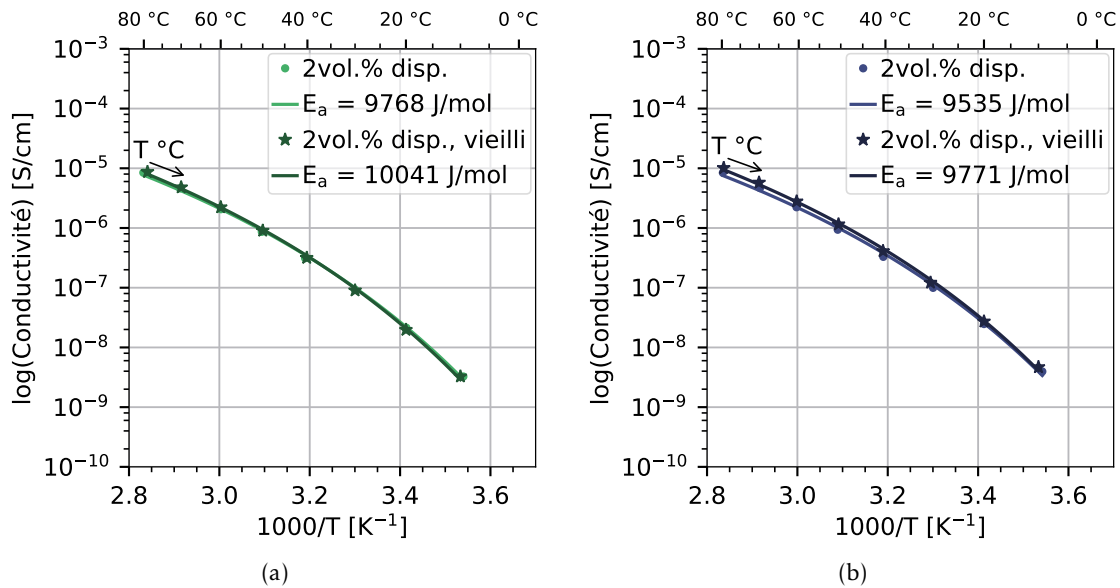


FIGURE B.64 – Ajustement d’une loi VTF sur et effet du vieillissement pour le CPE du 05/07/2022 contenant 2 vol% d’ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a) et celui contenant 2 vol% de $\gamma\text{-AlOOH}$ (b).

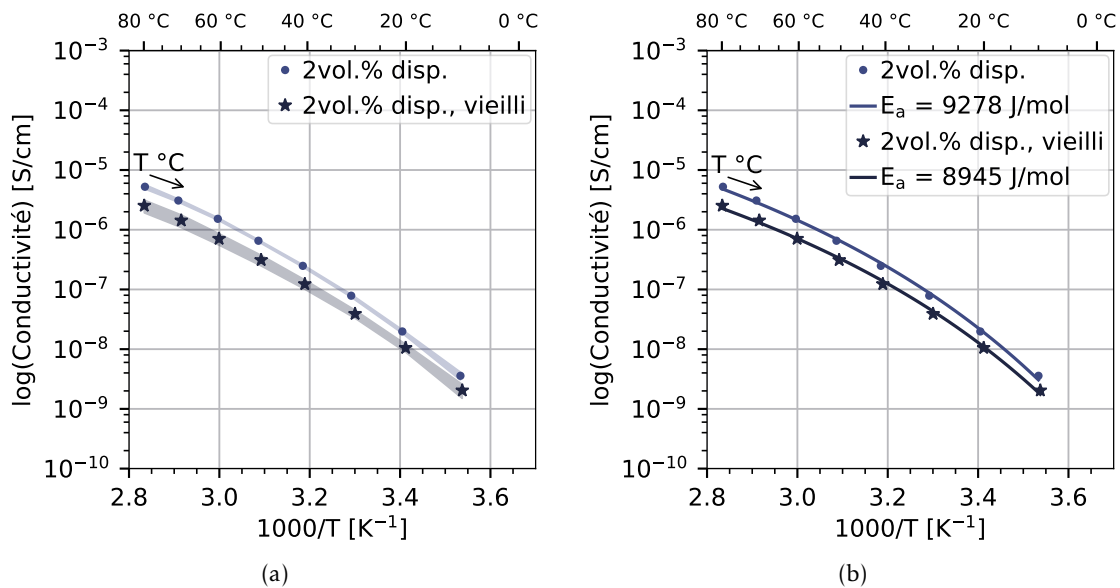


FIGURE B.65 – Effet du vieillissement pour le CPE du 07/04/2022 contenant 2 vol% de $\gamma\text{-AlOOH}$. Dispersion des mesures (a) et ajustement d’une loi VTF sur ces données (b).

Expérience de nanotomographie

C.1 Préparations des échantillons

Pour l'acquisition des images d'holotomographie, les échantillons d'électrolytes composites ont été "aspirés" dans des capillaires de quartz de 200 μm de diamètres et 10 nm d'épaisseur (fournisseur : HILGENBERG, référence : 4 017 502). Pour cela le capillaire était cassé à son extrémité basse, puis relié à une pompe à vide de paillasse par un montage étanche d'une aiguille de seringue, de Paraflim et d'un tube. Le capillaire ainsi relié au vide était fixé sur un montant de la paillasse. Un échantillon d'électrolyte était prélevé en BAG dans un verre de montre. Puis pour pouvoir être aspiré dans le capillaire cet échantillon devait être fluidifié en le portant proche de 60 °C sur une plaque chauffante. Une fois suffisamment fluide (≈ 1 min) l'électrolyte était mis en contact avec le capillaire et aspiré par le vide. Cette méthode permettait de faire pénétrer l'électrolyte dans le capillaire sur quelques mm. Ensuite la pointe du capillaire contenant l'électrolyte était coupé et ses deux extrémités encollé avec de la résine époxyde (marque : ARALDITE) pour éviter une fuite lors de la mise sous vide dans la chambre d'acquisition d'ID16a.

C.2 Comparaison images reconstruite et segmentations correspondantes

Les figures suivantes comparent pour chaque électrolytes et pour une région d'intérêt par électrolyte l'image obtenue après reconstruction et celle obtenue après segmentation.

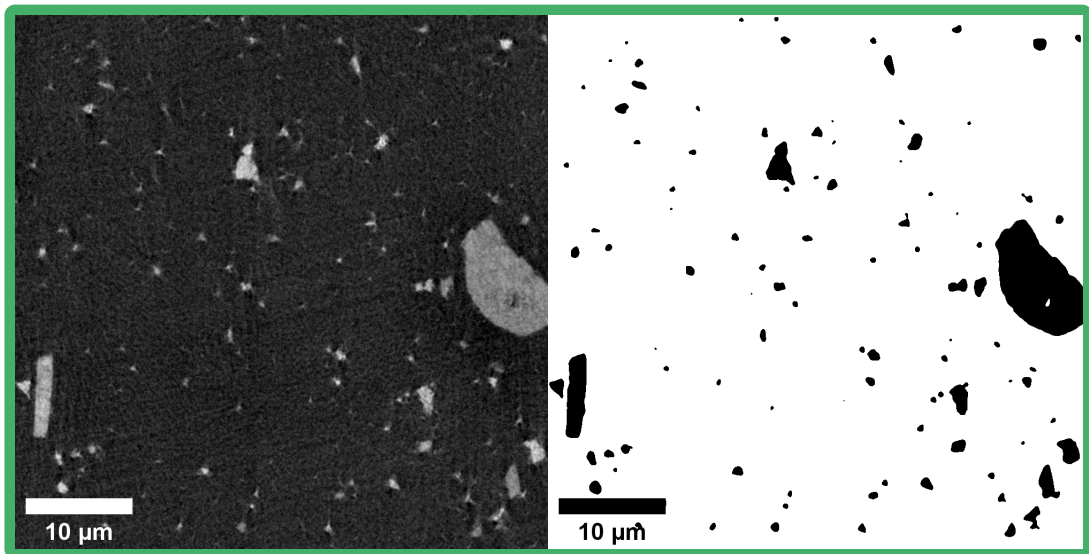


FIGURE C.1 – Exemple de segmentation d'un tomogramme du CPE 2 vol% α -Al₂O₃ dispersée. Résolution réduite à 100 nm.

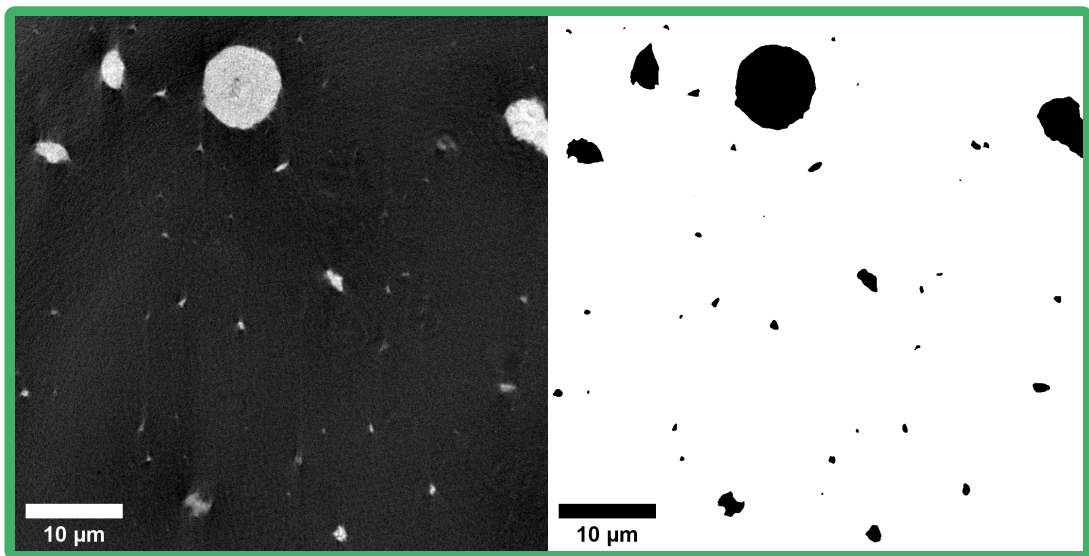


FIGURE C.2 – Exemple de segmentation d'un tomogramme du CPE 2 vol% α -Al₂O₃.

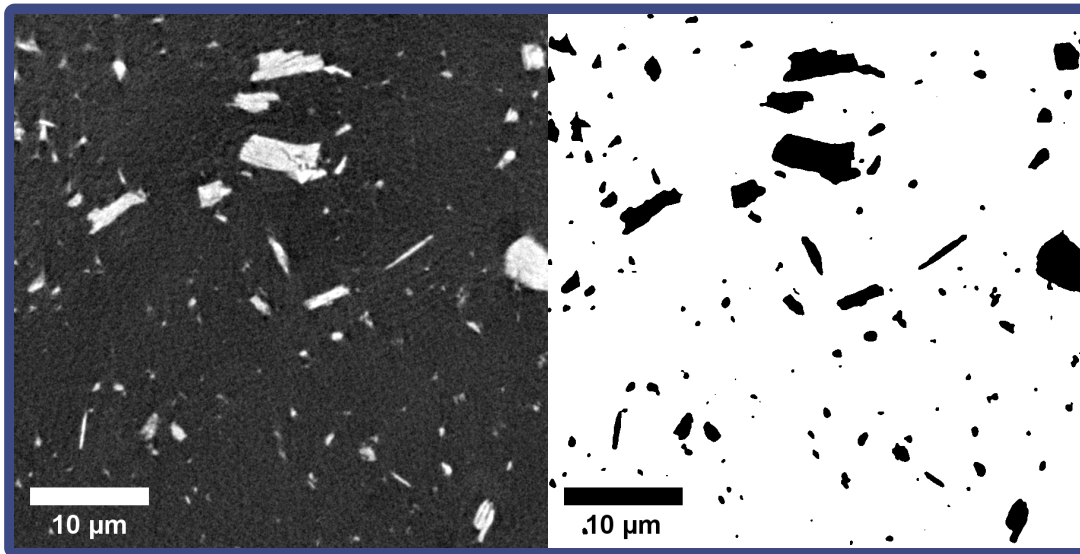


FIGURE C.3 – Exemple de segmentation d'un tomogramme du CPE 2 vol% γ -AlOOH dispersée.

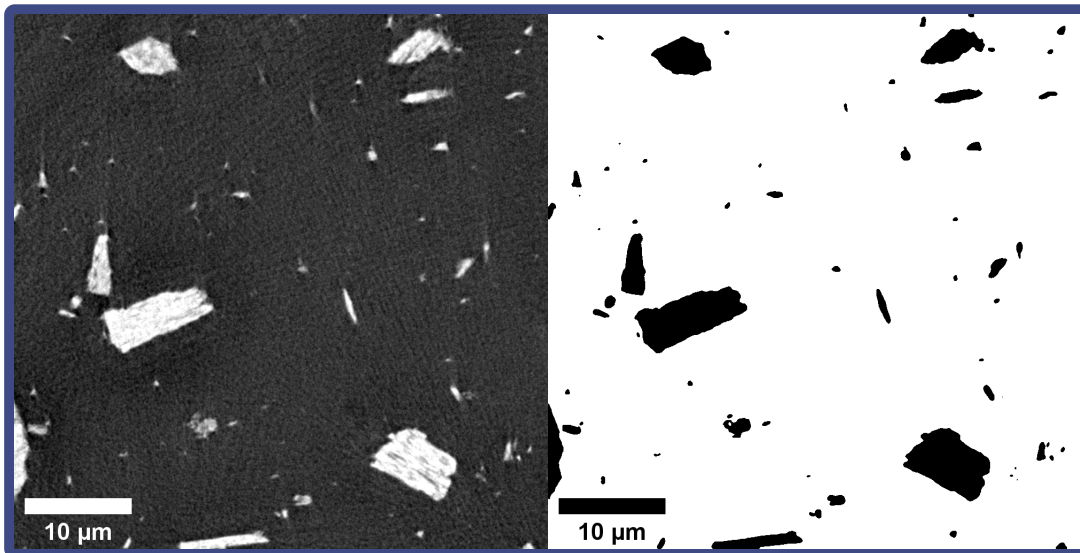


FIGURE C.4 – Exemple de segmentation d'un tomogramme du CPE 2 vol% γ -AlOOH.

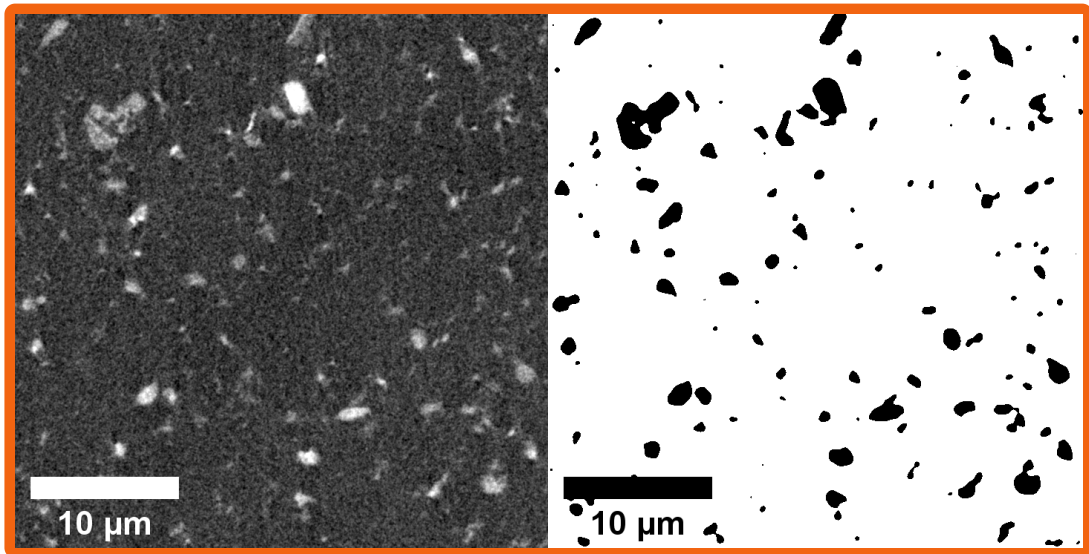


FIGURE C.5 – Exemple de segmentation d'un tomogramme du CPE 2 vol% γ -Al₂O₃ dispersée.

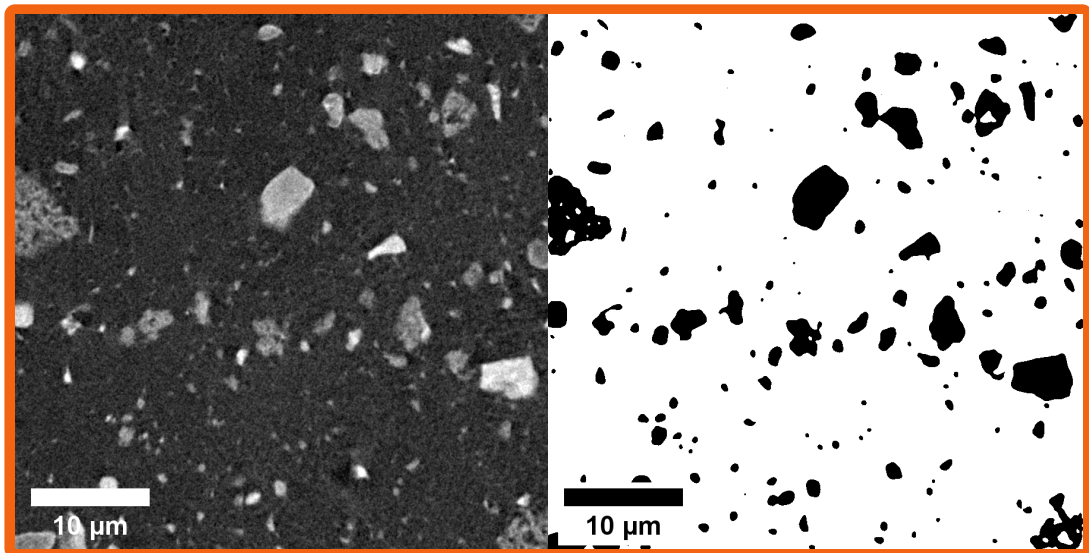


FIGURE C.6 – Exemple de segmentation d'un tomogramme du CPE 2 vol% γ -Al₂O₃.

C.3 Comparaison statistique des ROI

Cette partie présente la comparaison entre ROIs des grandeurs calculées à partir de leur segmentation dans le but d'évaluer leur représentativité.

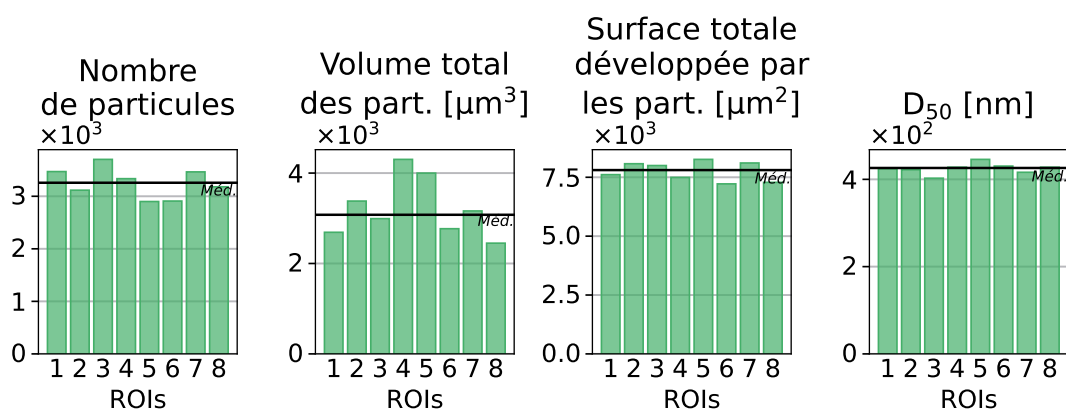


FIGURE C.7 – Comparaison entre ROIs des principales grandeurs pour le CPE contenant 2 vol% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. $V_{ox} = 0,05 \mu\text{m}^3$, $t_{acq} = 100$ ms.

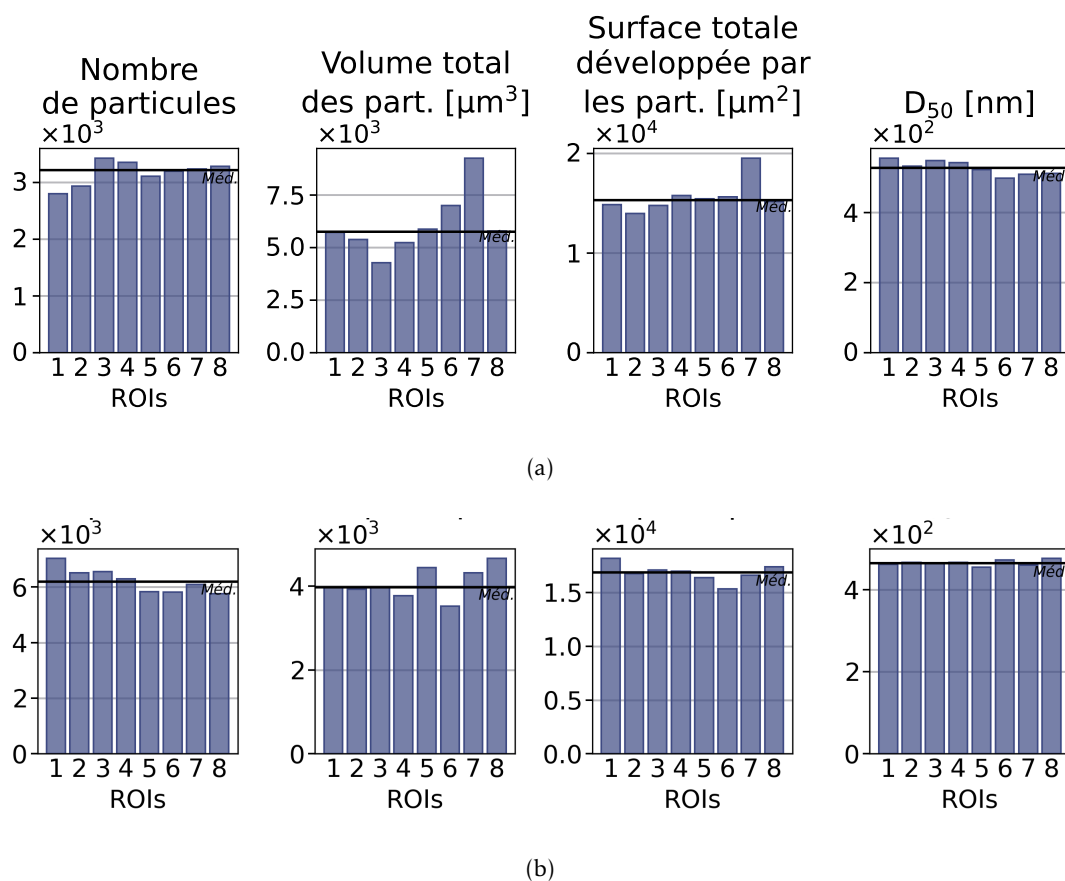


FIGURE C.8 – Comparaison entre ROIs des principales grandeurs pour les CPE contenant 2 vol% γ -AlOOH (a), et 2 vol% γ -AlOOH dispersées (b). $V_{ox} = 0,05 \mu\text{m}^3$, $t_{acq} = 50 \text{ ms}$ pour (a) et (b).

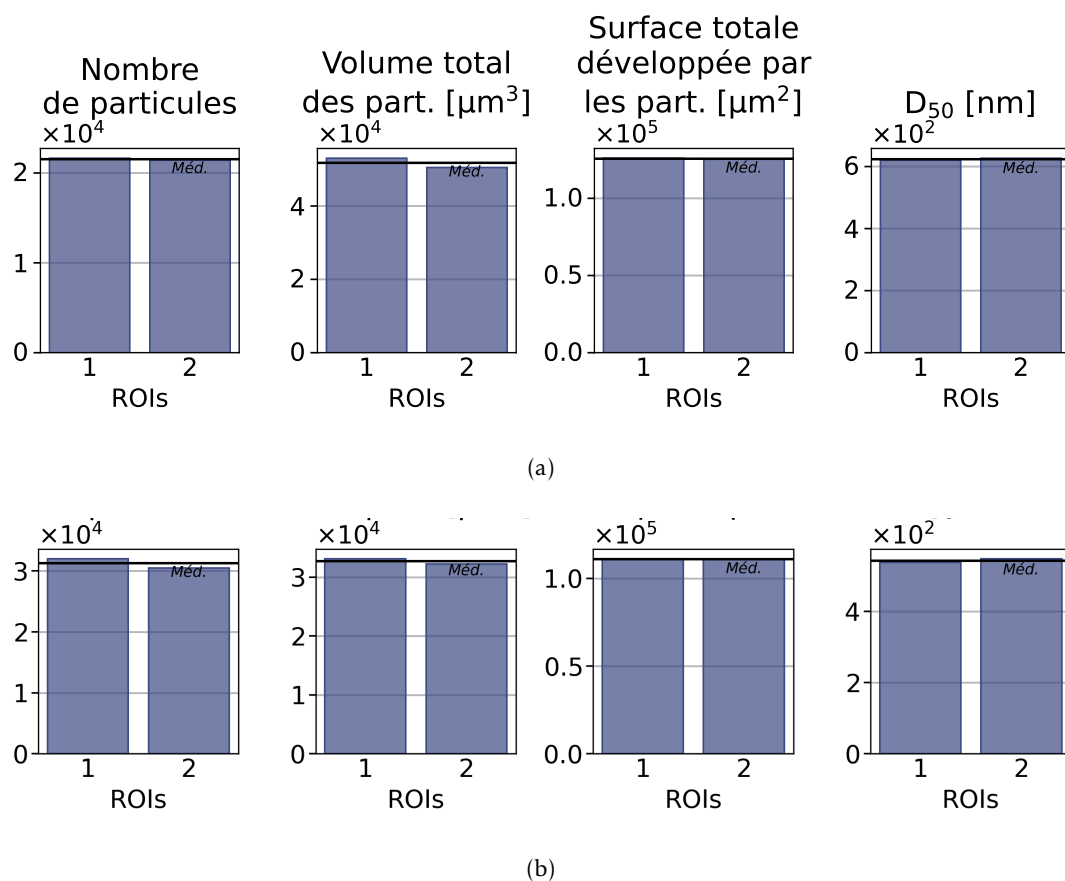


FIGURE C.9 – Comparaison entre ROIs des principales grandeurs pour les CPE contenant 2 vol% γ -AlOOH (a), et 2 vol% γ -AlOOH dispersées (b). $V_{ox} = 0,1 \mu\text{m}^3$, $t_{acq} = 50 \text{ ms}$ pour (a) et (b).

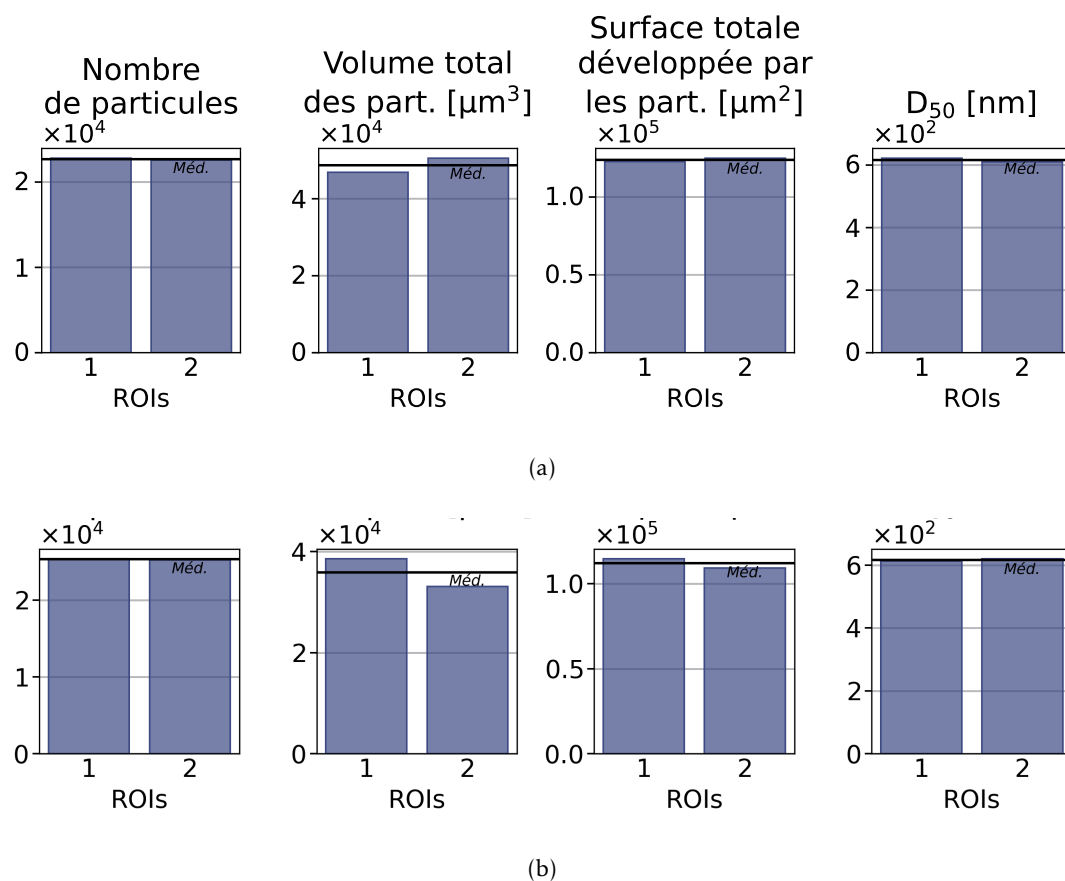


FIGURE C.10 – Comparaison entre ROIs des principales grandeurs pour les CPE contenant 2 vol% γ -AlOOH (a), et 2 vol% γ -AlOOH dispersées (b). $V_{ox} = 0,1 \mu\text{m}^3$, $t_{acq} = 75 \text{ ms}$ pour (a) et (b).

C.4 Distance map

Cette partie expose les cartographie des distances à la particule la plus proche (“Distance Map”).

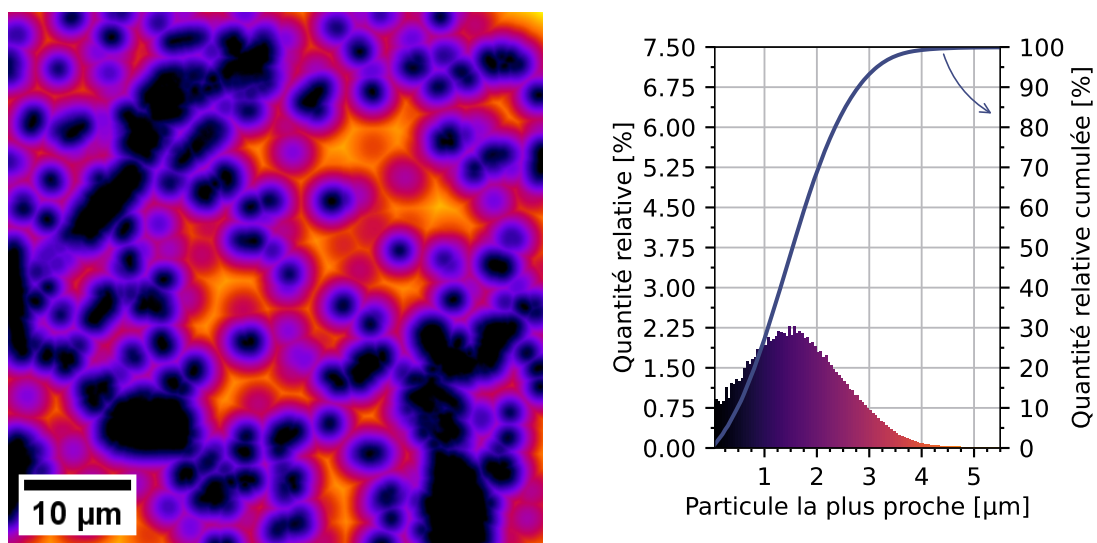


FIGURE C.11 – Cartographie des distances pour le CPE 2 vol% γ -AlOOH, voxel : 50 nm, t_{exp} : 75 ms.

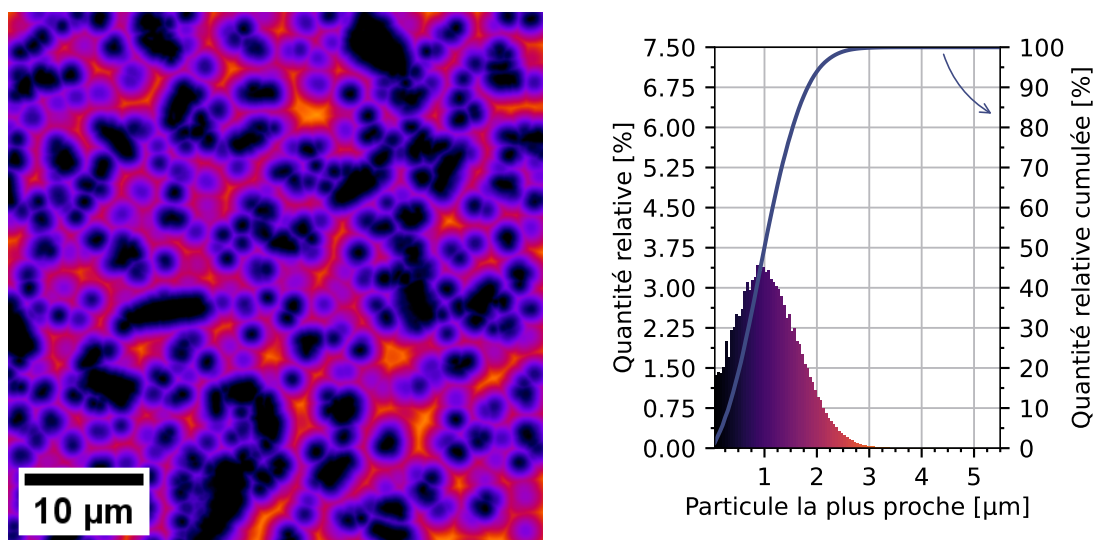
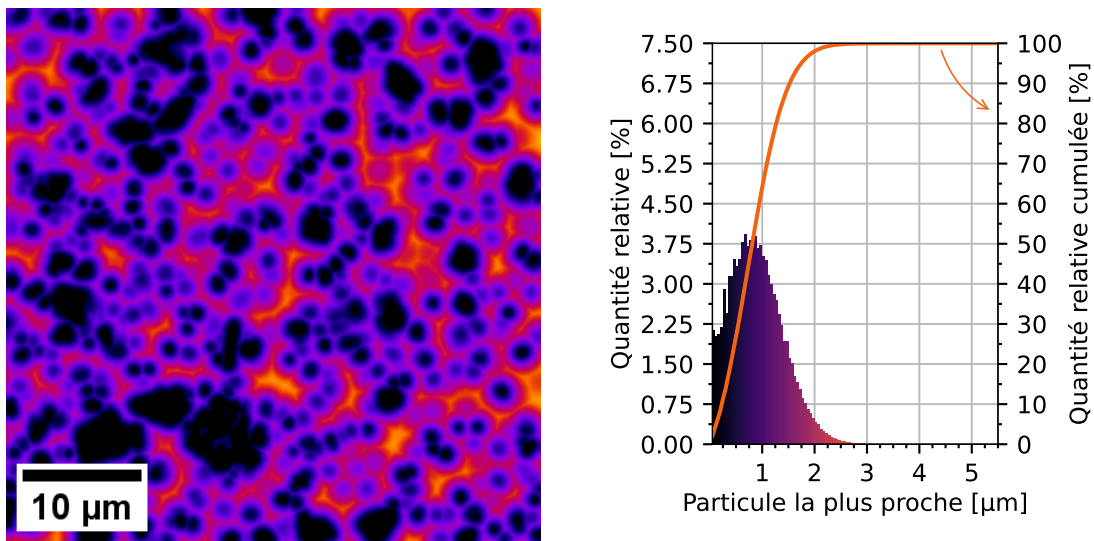
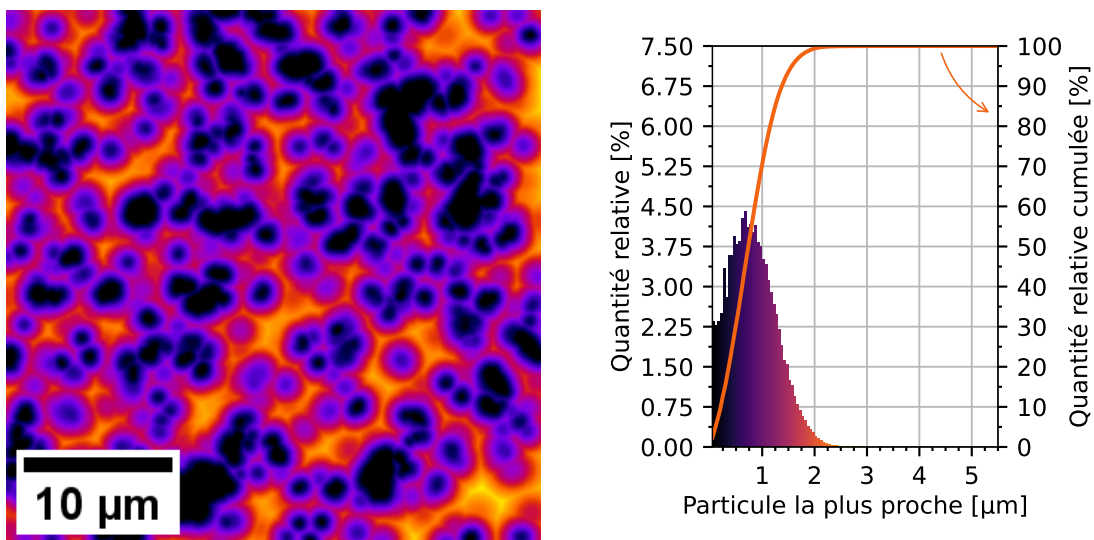


FIGURE C.12 – Cartographie des distances pour le CPE 2 vol% γ -AlOOH dispersé, voxel : 50 nm, t_{exp} : 50 ms.

FIGURE C.13 – Cartographie des distances pour le CPE 2 vol% γ -Al₂O₃.FIGURE C.14 – Cartographie des distances pour le CPE 2 vol% γ -Al₂O₃ dispersé.

Expérience de diffusion quasi-élastique de neutron

D.1 Spectromètre IN16b

Dans le cadre de la dualité onde-particule, une onde peut être associée à un neutron. Les faisceaux de neutrons thermiques mis à disposition de la communauté scientifique offrent une gamme de longueurs d'onde de l'ordre de grandeur des distances interatomiques. L'interaction d'un faisceau de neutrons avec la matière conduit à un phénomène de diffusion (échange de moment), dont l'analyse donne accès à la structure locale de l'échantillon.

Une deuxième caractéristique particulièrement intéressante des neutrons thermiques est que leur énergie est de l'ordre de grandeur de nombreuses excitations en jeu dans la matière condensée. L'analyse de l'énergie échangée entre un faisceau de neutrons et l'échantillon permet ainsi également d'accéder à la dynamique du système de l'échelle atomique à moléculaire.

Le mécanisme physique sous-jacent conduisant à la diffusion est un processus nucléaire piloté par une interaction spin-spin entre le spin des neutrons incidents et le spin nucléaire des noyaux cibles. C'est la dynamique du système étudié qui contrôle et quantifie l'échange d'énergie avec le faisceau incident. Nous nous concentrons ici sur des échanges d'énergie de quelque meV qui définissent le domaine « quasi-élastique » et permettent de sonder les phénomènes relationnels et de diffusion (rotationnelle ou translationnelle) au sein de l'échantillon. Si elle n'apporte pas d'information temporelle, la dépendance en vecteur de diffusion des processus sans échange d'énergie, dite « diffusion élastique », permet d'accéder directement à la structure et à la géométrie (par exemple extension spatiale de phénomène de vibration ou de diffusion, distances de sauts atomiques) des modes dynamiques de l'échantillon.

Au cours de cette étude nous avons recueilli la majorité de nos données de diffusion quasi-élastique de neutron sur le spectromètre IN16b (Institut Laue Langevin, Grenoble, France). Il s'agit d'un spectromètre dit « à rétrodiffusion ». L'échantillon est éclairé par un faisceau constitué d'une bande étroite de longueurs d'ondes. Un système d'analyseur ne sélectionne par diffusion de Bragg sur des cristaux de silicium qu'une bande très étroite du faisceau diffusé. Ce dernier est alors détecté sur un arrangement de détecteurs. La résolution en énergie du spectromètre de 0,3 μeV permet d'accéder à des phénomènes dynamiques de l'ordre de grandeur d'une nanoseconde et l'arrangement angulaire des détecteurs permet d'accéder à une échelle spatiale de l'ordre d'un nanomètre.

D.2 Résultats complémentaire de l'ajustement des données de QENS à des modèles simples

D.2.1 HWHM de la Lorentzienne large

Largeurs à mi-hauteur (HWHM) de la lorentzienne la plus large :

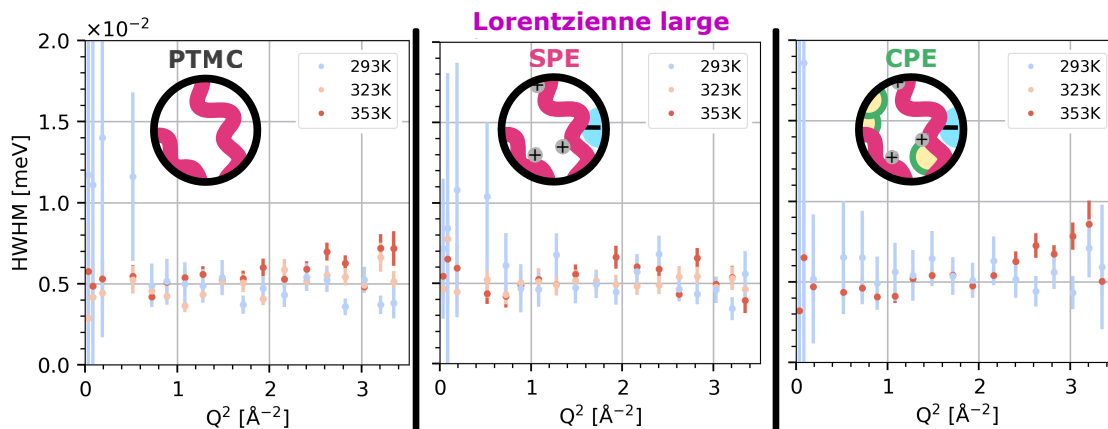


FIGURE D.1 – Dépendance en Q de la largeur à mi-hauteur (HWHM) de la lorentzienne large.

D.2.2 intensité intégrée et EISF des composantes de l'approche bi-lorentzienne.

Les intensités intégrées et EISF présentées sur la figure suivante correspondent à la Lorentzienne étroite :

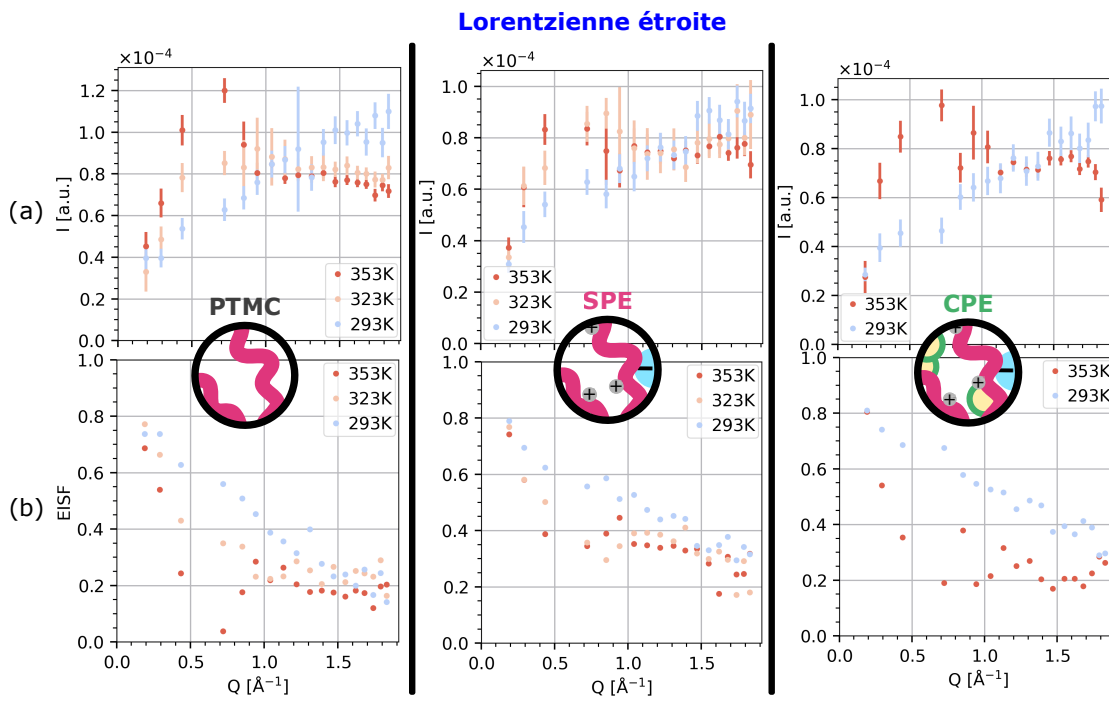


FIGURE D.2 – (a) : Dépendance en Q de l'intensité intégrée de la lorentzienne étroite. (b) EISF de cette composante.

Les intensités intégrées et EISF présentées sur la figure suivante correspondent à la Lorentzienne large :

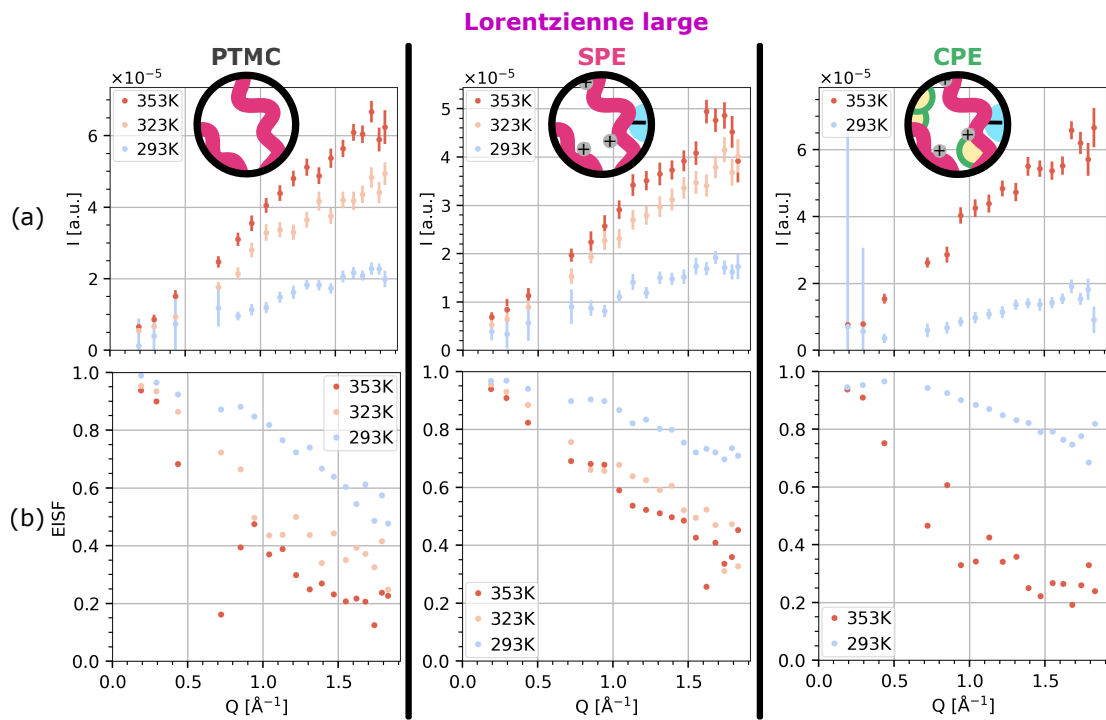


FIGURE D.3 – (a) : Dépendance en Q de l'intensité intégrée de la lorentzienne large. (b) EISF de cette composante.

D.2.3 intensité intégrée et EISF des composantes de l'approche exponentielle étirée.

Les intensités intégrées et EISF présentées sur la figure suivante correspondent à la Lorentzienne étroite :

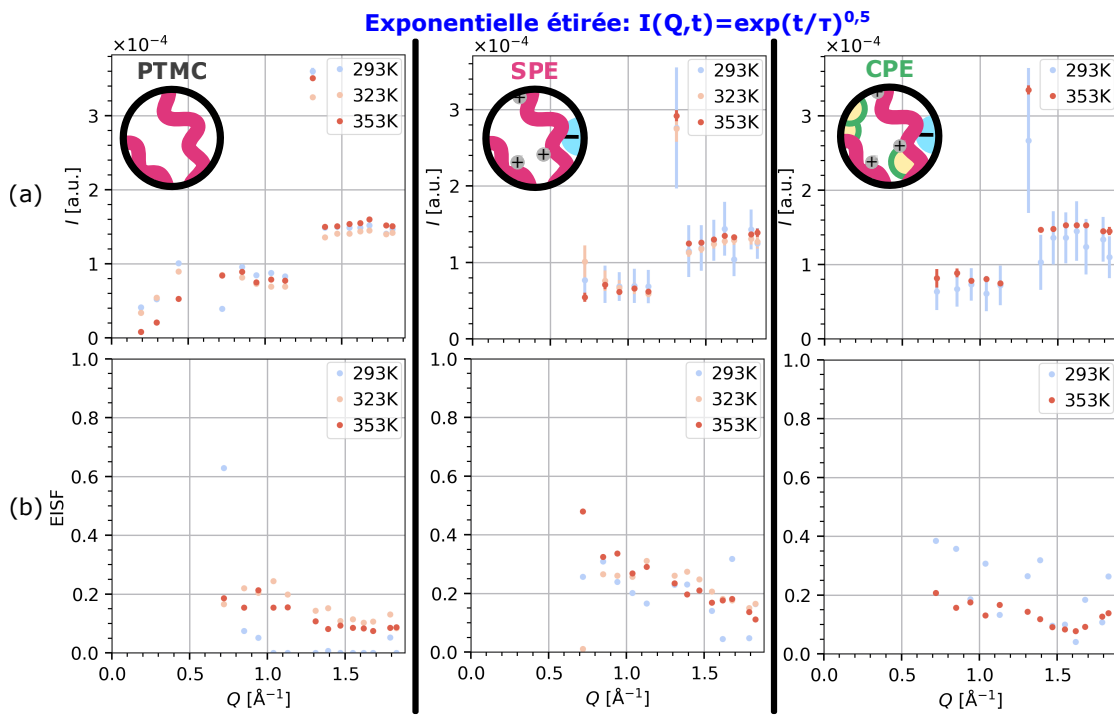


FIGURE D.4 – (a) : Dépendance en Q de l'intensité intégrée de l'exponentielle étirée. (b) EISF de cette composante.

Résumé

La technologie lithium-ion atteint ses limites pour les applications de stockage d'énergie dans la mobilité électrique. En effet, les hautes densités d'énergie ainsi que les standards de sécurité requis par le marché sont difficilement atteignables avec les matériaux utilisés actuellement. En théorie, ces limitations peuvent être dépassées en utilisant du lithium métallique comme électrode négative, ce qui augmenterait la densité d'énergie de la cellule électrochimique mais exigerait un moyen de prévenir la pousse dendritique. Dans ce contexte, les électrolytes polymères sont des matériaux prometteurs puisque leur nature solide pourrait faire obstacle à cette pousse dendritique. Cependant, leur conductivité ionique reste insuffisante en pratique. Dans certaines conditions, préparer un composite en ajoutant une petite quantité de charges dans l'électrolyte polymère permet d'améliorer sa conductivité. Des études attribuent cet effet aux interactions bénéfiques à l'interface entre les charges et le système polymère-sel de lithium. D'autres études, à une échelle plus large, mettent en évidence une modification de la mobilité des chaînes de polymère en présence de charges. Ensemble, ces résultats suggèrent que les charges créent autour d'elles des régions de conduction rapide, ce qui à l'échelle macroscopique peut améliorer la conductivité de l'électrolyte.

Dans cette thèse, nous cherchons à comprendre la contribution relative de ces effets à la conductivité globale, afin de clarifier le rôle des charges ajoutées dans un électrolyte polymère. Notre système d'étude se compose de poly(triméthylène carbonate) (PTMC) et de LiTFSI, dans lequel des particules d'alumine sont incorporées en quantité variable. Nous avons choisi trois types de particules dont la morphologie et les phases cristallines sont différentes. Pour étudier les effets des charges à plusieurs échelles, nous avons combiné des caractérisations en laboratoire et aux grands instruments. Les propriétés de transport ioniques des électrolytes ont classiquement été évaluées par des techniques électrochimiques. La microstructure des composites a été sondée par imagerie-X à contraste de phase. Plusieurs paramètres microstructuraux pertinents ont été identifiés, et quantifiés, puis mis en corrélation avec les propriétés de transport de l'électrolyte. Nous avons montré que la densité d'hydroxyles en surface des particules par volume d'électrolyte, est multipliée par deux selon le type de charge utilisé, et que ce paramètre est lié à l'état d'agglomération des particules et à l'homogénéité de leur dispersion. Cette étude structurale est accompagnée d'une étude de la dynamique du PTMC à l'échelle moléculaire par diffusion quasi-élastique de neutrons (QENS). Nous avons montré que la mobilité intrinsèque du PTMC est entravée par la présence de sel de lithium, tandis qu'en présence d'alumine les chaînes polymères retrouvent une mobilité locale. A l'échelle temporelle caractéristique de plusieurs centaines de picosecondes, le temps de relaxation de la dynamique est divisé par deux en présence de charges.

L'ensemble des caractérisations menées nous permet de discuter l'effet de charges inertes sur les propriétés de transport ionique d'un électrolyte à base de PTMC. Dans un électrolyte composite, la présence de charges induit plusieurs effets qui se combinent et dont la résultante complexe dépend de plusieurs facteurs. Nous avons démontré que l'ampleur des interactions à l'interface entre particules et polymère tout comme les variations de mobilité locale du polymère sont en corrélation avec les changements des propriétés de transport de l'électrolyte. La compréhension de ces mécanismes constitue une étape importante dans le but d'optimiser la formulation de composite pour produire des électrolytes plus performants.

Mots clés : batterie, électrolyte solide polymère, électrolyte composite, diffusion des neutrons, grands instruments

Abstract

State-of-the-art lithium-ion technology is reaching its limits regarding applications as energy storage devices for electric mobility. In fact, both high energy density and safety standards requested by the market are hardly attainable with the actual materials and components. In theory, the current limitations could be overcome by the use of metallic lithium as the negative electrode, which would increase the energy density of the cell but would also require a mean to prevent lithium dendritic growth. In this context, polymer electrolytes are promising materials as their solid state could hinder the dendritic growth. Nevertheless, in practice, they still lack sufficient ionic conductivity. It has been reported that, in some conditions, the fabrication of composite material by adding fillers inside a polymer electrolyte can enhance the ionic conductivity. Some studies attributed this effect to beneficial interactions occurring at the interface between fillers and the polymer-lithium salt system. Other studies, on a larger scale, highlighted modifications of the polymer mobility in presence of filler. Together, these results suggest that fillers create faster conduction pathways surrounding them, which on a macroscopic scale could enhance the electrolyte conductivity.

This thesis work aims at understanding the contribution of these effects on the transport properties, in order to clarify the role of fillers added inside a polymer electrolyte. The system under investigation is an electrolyte based on poly(trimethylene carbonate) (PTMC) and LiTFSI, inside which we mixed different proportion of alumina particles. We selected three kind of particles with different morphologies and crystalline phases. In order to study the impact of fillers at multiple scales, we combined characterizations in lab and at large-scale facilities. The ionic transport properties were studied by electrochemical techniques. The composite microstructure was probed by phase contrast X-ray imaging. Several relevant microstructural parameters were identified, quantified, and then correlated with the properties of ion transport of the electrolyte. We showed that the density of hydroxyls on the surface of particles for a given volume of electrolyte could be increased two-fold depending on the filler type, and that this parameter is linked to the state of agglomeration of fillers and the homogeneity of their dispersion. This structural study is supplemented by a study on the dynamics of PTMC at the molecular scale by quasi-elastic neutron scattering (QENS). Our results show that the presence of lithium salt hinders the intrinsic mobility of PTMC, while in presence of alumina, the PTMC polymer backbone recovers a local mobility. At typical timescales of hundreds of picoseconds, relaxation times are divided by a factor two in presence of fillers.

All the characterization conducted shed light on the impact of inert filler on the transport properties of polymer electrolyte. Inside a composite electrolyte, the presence of filler induce multiple effects that combine and the complex outcome depend on multiple factors. We showed that the extent of interactions at the interface between particles and polymer as well as variations in the local mobility of polymer correlate with changes in the ionic transport properties of the electrolyte. The understanding of these mechanisms establish an important step toward the optimization of composite formulation for the production of better performing composite electrolytes.

Keywords: battery, solid polymer electrolyte, composite electrolyte, neutron scattering, large scale facilities
