

Faculté des bioingénieurs

Synthèses et caractérisations d'électrolytes solides polymériques pour batteries « tout solide »

Auteur : Gauthier Croix
Promoteur : Pr. Jean-François Gohy
Copromotrice : Pr. Christine Dupont
Lecteurs : Pr. Alexandru Vlad
Pr. Charles-André Fustin

Année académique : 2019-2020

Mémoire de fin d'études présenté en vue de l'obtention du diplôme de
Bioingénieur : Chimie et bio-industries.

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier le Professeur Jean-François Gohy qui a accepté de m'intégrer parmi son équipe de recherche pour mener à bien la réalisation de ce projet. Ce fut un réel plaisir de découvrir le domaine des batteries solides, qui plus est au sein de l'aile B2 du Lavoisier où l'ambiance qui y règne est toujours agréable.

Je voudrais également remercier Benoît Notredame qui m'aura guidé pour la réalisation de cette étude. J'espère que celle-ci pourra l'aider dans la suite de sa thèse de doctorat et pour laquelle je lui souhaite une franche réussite. Grâce à ses enseignements et sa bonne humeur quotidienne, j'ai eu l'occasion de découvrir et d'apprendre à apprécier certains aspects du secteur de la recherche que je n'aurais pu imaginer.

Merci également aux Pr. Alexandru Vlad et Pr. Charles-André Fustin qui ont accepté d'être lecteurs de ce mémoire de fin d'étude, ainsi qu'au Pr. Christine Dupont, copromotrice de celui-ci.

Je souhaite aussi remercier mes parents qui ont relu ce travail avec attention et intérêt, malgré un sujet très éloigné de leur domaine professionnel respectif.

Finalement, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à ce projet, qui m'ont soutenu, aidé et ont permis de le mener à bien.

Liste des abréviations couramment employées

Ah & mAh	: Ampère heure & milli ampère heure
AIBN	: Azobisisobutyronitrile (initiateur de polymérisation)
BEV	: Véhicule électrique à batterie
BPEGMA	: Bore-(polyéthylèneglycol)méthacrylate
CTA	: Agent de transfert
Đ	: Dispersité d'un polymère
D- α -HMP	: Diméthyl- α -Hydroxyméthylphosphonate
DCCI	: Dicyclohexylcarbodiimine
DCM	: Dichlorométhane
DMAP	: N,N-diméthyl-4,4-aminopyridine
DMC	: Carbonate de diméthyle
DME	: Diméthoxyéthane
DMF	: Diméthylformamide
DOL	: Dioxalane
DOMA	: (2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)méthyl méthacrylate
DSC	: Calorimétrie différentielle à balayage
EC	: Carbonate d'éthylène
EIS	: Spectroscopie d'impédance électrochimique
GPC	: Chromatographie par perméation de gel
IPN	: Réseaux de polymères interpénétrés
Li-ion	: Lithium-ion
LCO	: LiCoO_2 (composition de certaines cathodes)
LLZO	: Composé céramique : $\text{Li}_w\text{La}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$
LSV	: Voltamétrie linéaire à balayage
MAPC1	: Diméthyl(méthacryloyloxy)méthyl phosphonate
M_n	: Masse molaire moyenne en nombre
NCA	: $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (composition de certaines cathodes)
NMC	: $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ (composition de certaines cathodes)
PAN	: Polyacrylonitrile
PEO	: Poly(oxyde d'éthylène)
PHEMA	: Poly(hydroxyéthylméthacrylate)
PHEV	: Véhicule plug-in hybride
PMMA	: Poly(méthacrylate de méthyle)
PVDF	: poly(fluorure de vinylidène)
PVOH	: Poly(alcool vinylique)
PVP	: Poly(vinylpyrrolidone)
RAFT	: Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation
RMN	: Résonnance magnétique nucléaire

SEI	:	Interface solide de passivation
SPE	:	Électrolyte solide polymérique
TFSI ⁻	:	Bis(trifluorométhanesulfonyl)imide
T _g	:	Température de transition vitreuse
TGA	:	Analyse thermogravimétrique
t _n	:	Nombre de transfert de l'ion <i>n</i>
USABC	:	United States Advanced Battery Consortium
VTF	:	Équation de Vogel-Flucher-Tammann
σ	:	Conductivité ionique [S/cm]

Résumé

Au cours de ces dernières décennies, la société a été contrainte de trouver des alternatives aux énergies fossiles et de basculer vers la production d'énergie verte. Ainsi, la solution la plus viable et adaptée pour le stockage de celle-ci semble être la batterie lithium-ion. Cependant, les technologies actuelles des batteries nécessitent encore des améliorations pour rencontrer les exigences qui permettraient leur implémentation de masse et ainsi de se passer des énergies fossiles. Poussées en grande partie par le secteur automobile, les recherches visant à optimiser les batteries lithium-ion passent notamment par l'implémentation d'électrolytes solides en lieu et place des électrolytes liquides traditionnels. Le défi majeur à relever pour y parvenir est d'obtenir une bonne conductivité, tandis que les bénéfices liés à l'utilisation de tels électrolytes sont potentiellement nombreux : résistance mécanique, résistance à l'inflammabilité, haute densité énergétique, ...

C'est donc dans le domaine des électrolytes polymériques solides que se concentre notre recherche. L'étude se concentre plus particulièrement sur trois polymères : le MAPC1, le DOMA, et le B-PEGMA.

Ce travail aura donc pour but de caractériser les propriétés mécaniques, électrochimiques et thermiques de ces polymères et de leurs combinaisons (copolymérisations, mélanges). Pour cela, des spectroscopies d'impédance électrochimiques, des analyses thermogravimétriques et de calorimétrie différentielle à balayage, ... seront effectuées. Le but est d'identifier les points forts et d'éventuelles interactions entre les différents polymères qui pourraient leur conférer des propriétés intéressantes en vue de leur application dans le domaine des électrolytes solides.

Au cours de cette étude, nous avons pu démontrer les avantages de la polymérisation radicalaire libre et de son effet sur la conductivité. Nous avons obtenu une conductivité de 9×10^{-4} S/cm pour un copolymère P(BPEGMA-DOMA), et celle-ci semble pouvoir être améliorée grâce à un traitement thermique préalable plus adapté. L'homopolymère de BPEGMA présente lui aussi des valeurs de conductivité similaires et de plus ce polymère présente l'avantage de posséder une très bonne résistance électrochimique et thermique.

Des optimisations concernant la concentration en sel de lithium dans les polymères, la concentration des trois monomères au sein des copolymères et mélanges et l'insertion de matériaux inorganiques devraient permettre d'obtenir dans le futur des valeurs de conductivité supérieures.

Table des matières

TABLE DES MATIERES	VI
I. INTRODUCTION	1
1. INTRODUCTION GENERALE	1
2. GENERALITES SUR LES BATTERIES	2
3. LES ELECTROLYTES.....	5
3.1. ÉLECTROLYTES LIQUIDES.....	5
3.2. ÉLECTROLYTES SOLIDES	8
3.2.1. Caractéristiques	8
3.2.2. Mécanisme de conduction ionique au sein des SPE	12
3.2.3. Historique.....	13
a. Polyéthers	14
b. Polycarbonates	15
c. Polynitriles.....	17
d. Autres polymères.....	17
e. Impact des sels de lithium.....	18
3.2.4. Perspectives	19
3.2.5. Objectifs de ce mémoire	22
II. RESULTATS ET ANALYSES.....	24
1. SYNTHESE DES UNITES MONOMERES	24
1.1. MAPC1.....	25
1.2. DOMA.....	26
1.3. B-PEGMA	26
2. HOMOPOLYMERISATIONS, COPOLYMERISATIONS ET MELANGES	27
3. CHROMATOGRAPHIE PAR PERMEATION DE GEL (GPC).....	29
4. SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE (EIS).....	30
5. CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (DSC)	36
6. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (TGA)	36
7. ANALYSE VOLTAMETRIQUE A BALAYAGE LINEAIRE (LSV)	38
8. CONCLUSIONS.....	39
9. PERSPECTIVES	39
III. MATERIEL ET METHODES.....	41
1. MATERIEL	41
2. METHODES	41
2.1. RMN	41
2.2. GPC.....	41

2.3.	EIS	41
2.4.	LSV	42
2.5.	TGA	42
2.6.	DSC	42
3.	SYNTHESES	43
3.1.	UNITES MONOMERES	43
3.1.1.	MAPC1.....	43
3.1.2.	DOMA.....	43
3.1.3.	B-PEGMA.....	43
3.2.	POLYMERISATIONS ET COPOLYMERISATIONS	44
<u>IV.</u>	<u>REFERENCES</u>	<u>45</u>
<u>V.</u>	<u>ANNEXES.....</u>	<u>I</u>
ANNEXE 1 :	GPC.....	I
ANNEXE 2 :	EIS	I
ANNEXE 3 :	LSV	II
ANNEXE 4 :	TGA	III
ANNEXE 5 :	DSC.....	III

I. Introduction

1. Introduction générale

De nos jours, l'extraction des énergies fossiles devient de plus en plus coûteuse, ceci étant dû à l'épuisement progressif des sources les plus accessibles et contenant les matières de qualité supérieure. Il devient également de plus en plus compliqué pour l'écosystème d'assimiler les rejets émanant de l'utilisation de ces ressources fossiles, comme en témoignent les changements climatiques¹. Malgré l'épuisement des ressources et les changements climatiques, les besoins énergétiques de la société ne décroissent pas, c'est pourquoi il est indispensable d'imaginer de nouvelles alternatives. Parmi les alternatives ayant connu les progrès les plus notables figurent les productions d'électricité « verte » par différents moyens tels que les panneaux photovoltaïques², les éoliennes³, les centrales hydroélectriques, ...

Bien que ces technologies soient largement utilisées à l'heure actuelle, les technologies de stockage de l'énergie produite sont encore peu développées, voire inexistantes. Ceci est la raison pour laquelle nous sommes toujours dépendants des énergies fossiles et nucléaires puisque la production d'électricité ne peut, pour la plupart des technologies vertes précédemment citées, se faire que dans des conditions climatiques particulières. En effet, si ces conditions ne sont pas réunies (peu de vent, luminosité insuffisante, sécheresse et assèchement des cours d'eau, ...), la production électrique est réduite à néant. De plus, la production d'énergie par ces technologies n'est pas toujours adaptée à la demande instantanée ; ainsi certaines périodes à demande forte et production faible se solderont par un déficit énergétique, ou à l'inverse des périodes de forte production mais de demande faible se solderont par un excès énergétique.

Il est donc crucial aujourd'hui de recourir à des technologies capables de stocker l'énergie de manière durable, économique et écologique, qui permettront une adaptation à la demande en redistribuant l'énergie en fonction des besoins, et non plus en fonction de la production instantanée. Les périodes durant lesquelles un excès énergétique est rencontré pourraient ainsi compenser les périodes de déficit. Les batteries lithium-ion semblent, à ce jour, très prometteuses pour parvenir à relever ces défis.

Par ailleurs, d'autres secteurs tels que l'automobile, l'aérospatiale et les appareils mobiles participent également au développement et à l'amélioration des batteries. Ces secteurs nécessitent un apport énergétique à partir d'une source la plus petite et ayant la plus haute densité énergétique possibles. Toutefois, c'est actuellement le marché automobile avec les véhicules électriques et hybrides, qui est le principal acteur de cette évolution ; d'une part parce que la quantité de matériaux et le poids total nécessaires à la fabrication d'une voiture hybride (environ 50kg) ou électrique (jusque 500 kg) sont conséquents en comparaison aux smartphones par exemple (~30g), et d'autre part parce que le marché est en croissance

exponentielle ces dernières années (Figure 1) de même que les prédictions pour les années futures⁴.

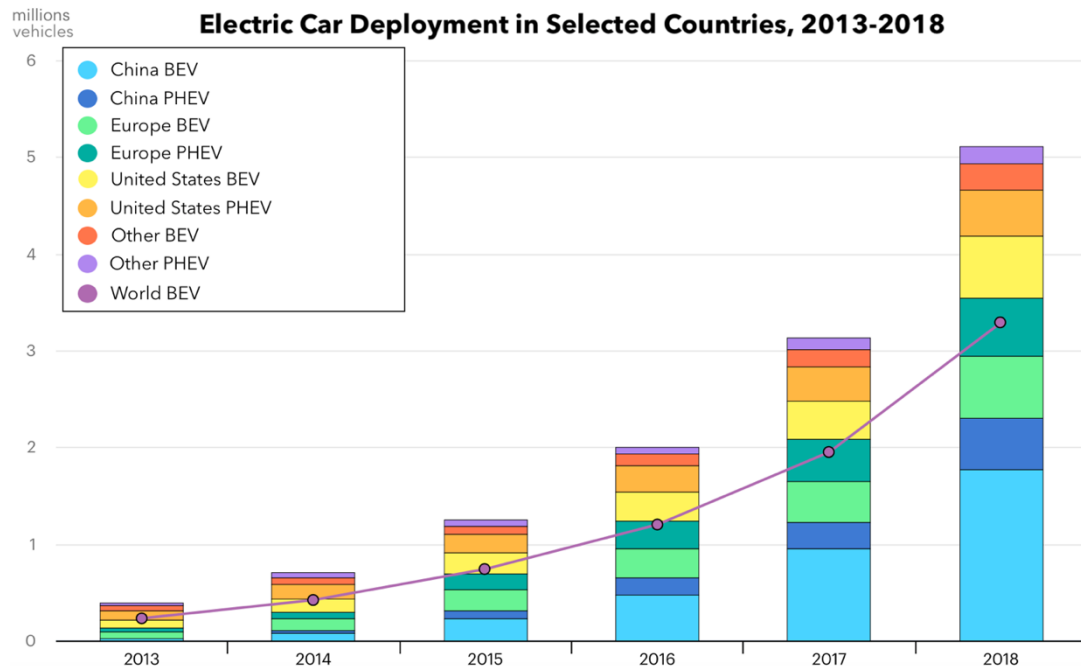


Figure 1- Déploiement du nombre de véhicules électriques dans certains pays sur la période 2013-2018. BEV : battery electric vehicles ; PHEV : plug-in hybrid electric vehicles. Adapté à partir de la référence⁵

Bien que les batteries lithium-ion soient ici encore prometteuses, celles-ci nécessitent de nombreuses améliorations en termes de densité énergétique, de prix ainsi que de sécurité pour rencontrer les critères spécifiques attendus pour les véhicules électriques (grande autonomie, compétitivité face aux énergies fossiles, sécurité en cas de collision, ...).

2. Généralités sur les batteries

Dans un premier temps, il est utile de rappeler le fonctionnement des batteries lithium-ion. De manière générale, les batteries sont composées de trois éléments : les électrodes (anode et cathode), un séparateur entre les électrodes et un électrolyte baignant le séparateur. Durant la décharge de la batterie, l'anode s'oxyde et libère des électrons qui se dirigent vers la cathode via un collecteur de courant. Ces électrons sont responsables du courant généré par la batterie. Pour compenser les pertes de charges négatives à l'anode, les ions lithium du sel de lithium de l'électrolyte vont quitter l'anode pour aller s'intercaler à la cathode. Ce procédé s'effectue de manière inverse lors de la charge de la batterie.

La Figure 2 permet de visualiser ce phénomène de manière plus claire.

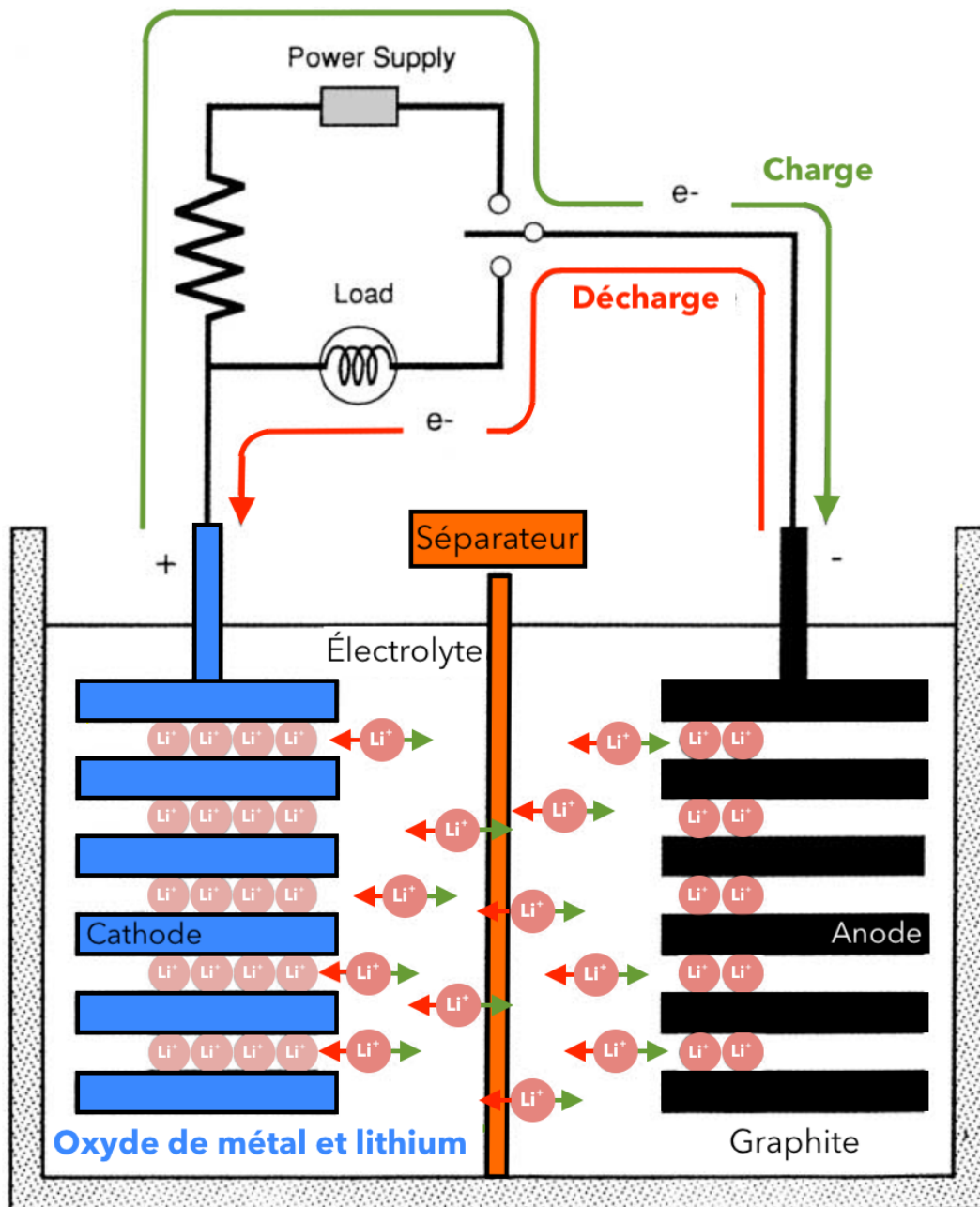


Figure 2 - Schéma du fonctionnement d'une batterie Lithium-ion de seconde génération. Les flèches rouges représentent la direction que suivent les ions lithium et les électrons lors de la décharge, tandis que la direction suivie lors de la charge est indiquée par les flèches vertes. Adapté à partir de la référence 6.

Bien que les premières batteries rechargeables au lithium soient apparues au début des années 1980 et produites par Exxon Company⁷, des problèmes de sécurité tels que des inflammations n'ont pas permis leur développement industriel. Ces problèmes étaient dus à l'utilisation d'anodes en lithium qui, au contact de l'électrolyte, formait une couche de passivation menant à une déposition non-homogène du lithium au cours des cycles charge-décharge. Ces formations, aussi appelées dendrites, menaient à des élévations de températures locales qui, en raison de la très grande réactivité du lithium, engendraient l'inflammation de la batterie⁷. Bien que ces problèmes soient toujours rencontrés dans les batteries actuellement commercialisées, ceux-ci ont été drastiquement réduits. Ainsi, il a fallu attendre 1991 pour apercevoir la première batterie lithium-ion créée par Sony et commercialisée à échelle industrielle qui compensait le manque de fiabilité précédemment abordé⁸.

Il s'agit des batteries lithium-ion de seconde génération. Celles-ci s'appuient sur le principe d'intercalation des ions lithium au sein des électrodes et compensent ainsi les problèmes de sécurité liés à l'utilisation d'anodes en lithium. Dans ces batteries, la composition des électrodes est la suivante :

- La nature de la **cathode** peut varier selon les utilisations de la batterie. Elle est généralement **constituée d'oxydes de métaux de transition** contenant des ions lithium. Par exemple, la première batterie à intercalation présentée par Sony comportait une cathode de LiCoO_2 (LCO)^{7,9}. Les recherches ont ensuite été étendues vers l'utilisation d'autres métaux de transition, notamment pour réduire l'utilisation du cobalt dont le prix est élevé et dont l'extraction pose des problèmes éthiques, ainsi que pour augmenter la capacité des batteries. C'est ainsi que des cathodes $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ et $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ ont vu le jour, dont les abréviations sont NCA et NMC respectivement.

La capacité d'une batterie, exprimée en ampères heure (Ah), est définie comme la quantité d'énergie électrique qui peut être accumulée lors d'une charge, et libérée lors de la décharge de manière réversible et ce jusqu'à un voltage seuil. Lors d'une décharge à courant constant, la capacité est donnée par la formule suivante :

$$\text{Capacité } (C) = \text{courant de décharge } (I) \times \text{temps de décharge } (t)$$

Le courant de décharge est exprimé en ampères (A), et le temps de décharge en heures (h)¹⁰.

Le Tableau 1 synthétise les différentes cathodes actuellement rencontrées dans les batteries lithium-ion, en détaillant leur composition ainsi que leur capacité spécifique respective.

Tableau 1 - Récapitulatif des différents types de cathodes et de leur capacité spécifique. Informations extraites des références¹¹⁻¹⁴

Nom	Formule complète	Capacité spécifique (mAh/g)	Potentiel d'utilisation vs Li/Li ⁺ (moyenne) [V]
NMC333	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$	160-170	3,8
NMC532	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	165-215	2,5-4,6
NMC811	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	190-200	3,8
LCO	LiCoO_2	140	3,9
NCA	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}$	180-200	3,8

- **L'anode** est le plus souvent **composée de graphite**, elle-même faite de feuillets de graphène. Cette structure en feuillets permet l'intercalation des ions lithium lors des procédés de charge et décharge. La capacité spécifique d'une électrode en graphite est au maximum de 372 mAh/g. De nombreuses recherches sont actuellement menées pour remplacer les anodes en carbone par des anodes métalliques qui permettraient des capacités spécifiques bien supérieures. Par exemple, l'utilisation d'une anode en lithium métallique permettrait d'obtenir une capacité spécifique de ~3800 mAh/g, tandis que des électrodes de silicium ou d'étain permettraient d'atteindre jusque ~4400 mAh/g¹⁵.

Notre recherche dont le but final porte sur l'amélioration des batteries ne concerne qu'un seul des composants en raison de l'étendue d'un tel sujet. Après avoir brièvement présenté deux des composants principaux des batteries (l'anode et la cathode) pour permettre une vue globale du sujet, il nous reste donc à aborder la partie qui compose le cœur de notre recherche, à savoir l'électrolyte.

3. Les électrolytes

3.1.Électrolytes liquides

Le rôle principal de l'électrolyte est de faciliter le transfert des ions lithium depuis l'anode vers la cathode lors de la décharge, et depuis la cathode vers l'anode à la charge¹⁶. Les électrolytes principalement utilisés actuellement sont des électrolytes liquides. Il s'agit de sels de lithium dissouts dans un (ou une mixture) de solvant(s) organique(s)¹⁷. Les noms, abréviations et structures des anions des principaux sels employés à l'heure actuelle sont illustrés à la Figure 3.

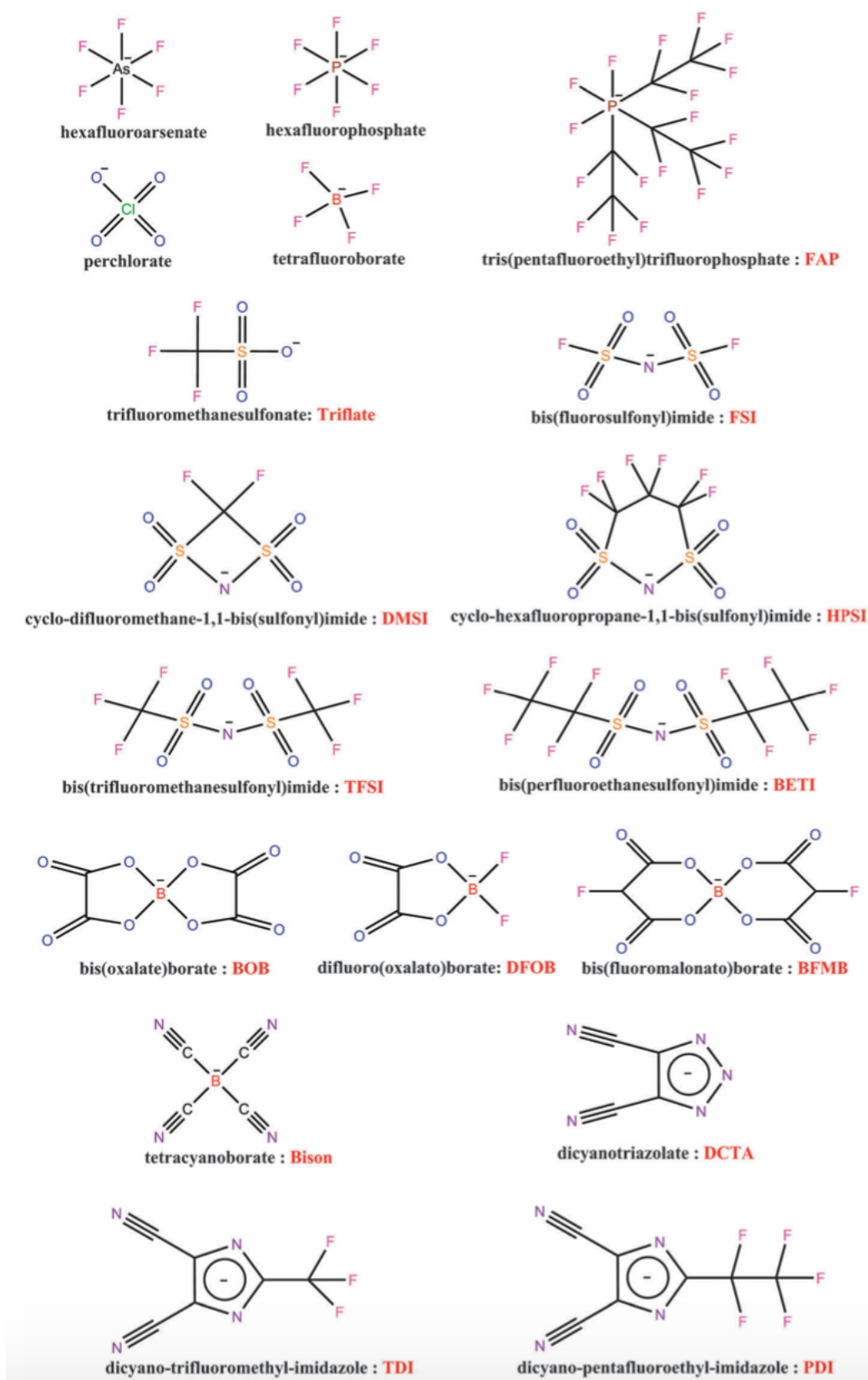


Figure 3 – Noms, abréviations et structures des anions des principaux sels de lithium employés dans les batteries lithium-ion.
Extraite de la référence¹⁸

Les solvants organiques sont souvent des solvants carbonatés ou des éthers, par exemple du carbonate d'éthylène (EC), du carbonate de diméthyle (DMC), du dioxalane (DOL), du diméthoxyéthane (DME) , ...¹⁹. Ils causent certains des problèmes de sécurité (inflammabilité) et c'est notamment ce qui a motivé la recherche vers les électrolytes solides.

Les principaux problèmes liés à l'utilisation des électrolytes liquides contenant des solvants organiques dans les batteries concernent la formation de dendrites, la formation d'une interface de passivation (solid electrolyte interface - SEI) entre l'anode en graphite et l'électrolyte et une gamme de température de fonctionnement limitée^{20,21,22}.

Comme nous l'avons déjà abordé précédemment, les dendrites se forment par une déposition inhomogène du lithium lors des cycles de charge/décharge. Ces dendrites en grandissant peuvent conduire à des courts-circuits locaux. On observe alors des montées en températures très localisées pouvant mener des emballements thermiques et, en raison de la très grande inflammabilité des solvants organiques, à des incendies. Ce phénomène est d'ailleurs la cause des défaillances des Boeing 787 Dreamliner²³ ou des inflammations et explosions de batteries des smartphones Samsung Galaxy Note 7²⁴.

L'interface de passivation est une couche d'espèces chimiques variées produites par la réaction entre l'anode et l'électrolyte. La formation de cette interface est indispensable pour éviter une décomposition plus importante de l'électrolyte. Cette couche, en cas d'utilisation de la batterie dans des conditions non-appropriées telles que des cycles prolongés ou des utilisations à haute température, s'épaissit et devient non protectrice. Cela entraîne donc une augmentation de la résistance interne de la batterie, diminuant par la même occasion ses performances^{25,26}.

Ainsi, l'augmentation de l'utilisation des batteries dans notre vie quotidienne pousse à trouver des alternatives aux électrolytes liquides. Il est en effet crucial, au vu du volume de batteries présent dans les véhicules électriques par exemple, de s'assurer qu'un incident tel que l'inflammation ne provoque pas la destruction du parc automobile qui l'environne par une réaction en chaîne ou ne cause des dommages aux usagers de la route.

C'est dans cette optique de combler les lacunes relatives à la sécurité qu'est né le concept de batteries utilisant des polymères solides en tant qu'électrolytes. En effet, ces électrolytes solides, puisque ne contenant aucun solvant, s'enflamment beaucoup plus difficilement. Ils permettent également de meilleures propriétés mécaniques telles que de la souplesse et une résistance mécanique élevée. Ce sont donc ces « solid polymer electrolytes » (SPE) qui seront au cœur de notre recherche.

3.2.Électrolytes solides

3.2.1. Caractéristiques

Tout d'abord, il est utile de rappeler le concept de conductivité ionique. Celle-ci est définie par Kumar & Yashonath comme étant la facilité avec laquelle un matériau permet la mouvance d'un ion d'un point à un autre en son sein. Elle est exprimée en $S \times cm^{-1}$ ou $\Omega^{-1} \times cm^{-1}$ ²⁷. Actuellement, la conductivité des électrolytes liquides au sein des batteries lithium-ion commercialisées atteint des valeurs de l'ordre de $10^{-1} S \times cm^{-1}$ à $10^{-3} S \times cm^{-1}$ à température ambiante²⁸. Les électrolytes solides employés pour le remplacement des électrolytes liquides doivent donc, pour que la technologie soit exploitable industriellement, atteindre des valeurs similaires ou légèrement inférieures ($10^{-2} S \times cm^{-1}$ à $10^{-3} S \times cm^{-1}$)²⁹. Par ailleurs, les caractéristiques suivantes sont nécessaires pour les batteries basées sur les électrolytes solides afin de permettre une commercialisation de cette technologie :

- **Nombre de transfert de l'ion Lithium (Li^+) proche de 1.** Mikhelson définit le nombre de transfert de l'ion « n » noté t_n , comme « le rapport entre la charge électrique totale transférée par la $n^{ième}$ espèce et la charge électrique totale transférée à travers la couche de diffusion par l'ensemble des espèces présentes »³⁰.

$$t_n = \frac{I_n}{I_{tot}}$$

avec I : la charge électrique transférée

Un nombre de transfert du lithium proche de 1 traduit ainsi une conductivité des autres espèces, et notamment anioniques, faible. Cela permet de diminuer le risque d'effet de concentration de polarisation.

La concentration de polarisation est généralement définie comme la tendance d'une espèce en solution à s'accumuler à l'interface d'une membrane, de manière à ce qu'une différence ou un gradient de concentration soit établi^{31,32,33}. Dans notre cas, il n'y a pas de présence de membrane, mais les électrodes à intercalation n'étant capables de n'intercaler que des cations, les anions restent à l'interface électrode-électrolyte de manière à générer un gradient électrochimique, tel qu'illustré dans la Figure 4. Les électrodes peuvent ainsi être considérées comme des membranes sélectives.

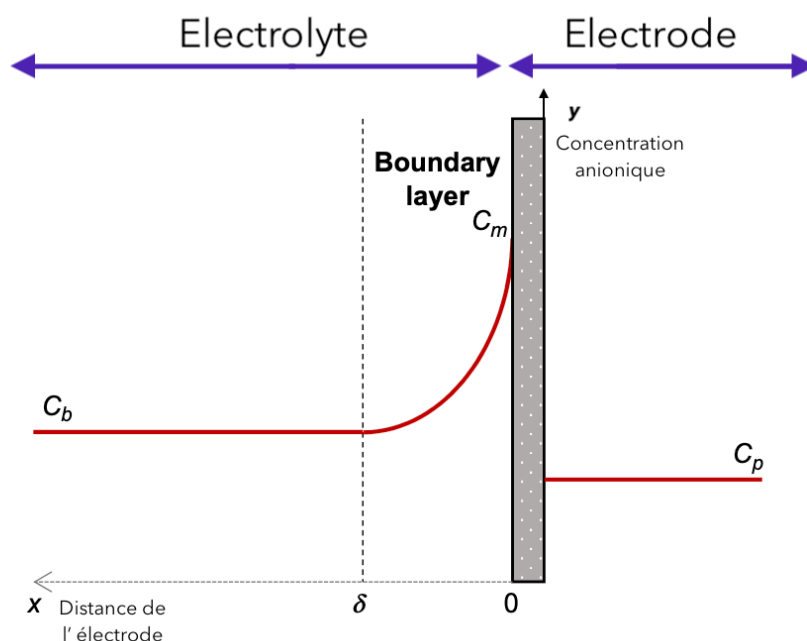


Figure 4 - Schématisation du phénomène de concentration de polarisation dans les batteries lithium-ion.
Adapté à partir de la référence³³.

L'accumulation des charges anioniques à la surface de l'électrode va progressivement empêcher la mobilité des ions lithium. En effet, la direction des ions lithium étant opposée à celle des anions, le déplacement du lithium renforce le gradient de charges. Ce phénomène se produit jusqu'à ce que le gradient de charge n'atteigne la valeur de la différence de potentiel entre les électrodes. À cet instant, le flux d'ions lithium est nul et la batterie cesse de fonctionner³⁴.

Grâce à un nombre de transfert ≈ 1 , la majorité du transport de charge est réalisé par le déplacement des ions lithium, et la densité énergétique de la batterie s'en trouve donc augmentée^{35,36}.

- **Bonne stabilité thermique, chimique et électrochimique.** La stabilité chimique est nécessaire pour éviter une dégradation du polymère au fil du temps ou des cycles tandis que la stabilité thermique permettrait d'utiliser l'électrolyte dans une vaste gamme de température sans risque de dégradation²¹.

Par stabilité électrochimique, nous entendons une stabilité du polymère dans une fenêtre allant jusque 4,5V voire 5V vs Li/Li⁺. En effet, le polymère doit posséder une stabilité plus grande que le potentiel de l'électrode pour permettre aux surtensions éventuellement rencontrées lors des cycles de charge d'être compensées²⁹.

- **Bonnes propriétés mécaniques.** Une certaine résistance mécanique (idéalement, le module de cisaillement devrait atteindre 6 GPa³⁷) ainsi que de la flexibilité sont recherchées. Ces deux caractéristiques sont utiles notamment pour absorber les variations de volume des électrodes lors de l'absorption des ions lithium au cours des cycles de charge et décharge. Par exemple, le volume d'une anode en graphite peut augmenter jusque 10% en plus de son volume initial lors de l'intercalation des ions

lithium¹⁸. La valeur de 6 GPa du module de cisaillement n'est cependant pas prise au hasard : si l'électrolyte solide possède un module de cisaillement au moins deux fois supérieur à celui du lithium métallique, il se pourrait que la formation de dendrites n'ait plus lieu et l'utilisation d'anodes en lithium métallique serait alors rendue possible³⁸.

- **Densité énergétique spécifique de l'ordre de 300Wh/kg au minimum**, pour égaler les performances des batteries actuelles contenant des électrolytes liquides³⁹. Le diagramme de la Figure 5 permet de comparer la densité énergétique des différentes technologies de batteries.

L'énergie contenue dans une batterie, exprimée en Wh, s'obtient en multipliant la capacité de la batterie [Ah] par la tension de la batterie [V] puisque celle-ci est constante. L'énergie d'une batterie, et donc également sa densité énergétique spécifique, sont données pour un C-

rate spécifié. Le C-rate est une expression du courant de décharge normalisé par rapport à la capacité de la batterie. Ce concept a été introduit pour comparer plus aisément les batteries sans tenir compte des capacités. Une valeur de 1C signifie que le courant de décharge va décharger la batterie en 1h. Une valeur de C/2 signifie que la batterie est déchargée en 2h⁴⁰.

La densité énergétique des batteries à électrolytes solides pourrait également être améliorée grâce à la facilité de produire des films fins, donc des cellules très fines, possédant une grande surface de contact avec les électrodes²⁹. La superposition de ces fines cellules permettrait d'offrir une grande densité énergétique, d'autant plus que l'absence de liquide au sein de la batterie élimine la nécessité d'intégrer les composants de la batterie au sein de cellules de métalliques lourdes et encombrantes. Grâce à l'utilisation de SPE, il est également possible de réaliser des batteries « en ruban » telles qu'illustrées à la Figure 6, et qui pourraient être assemblées automatiquement en suivant des méthodes de production adaptées³⁵.

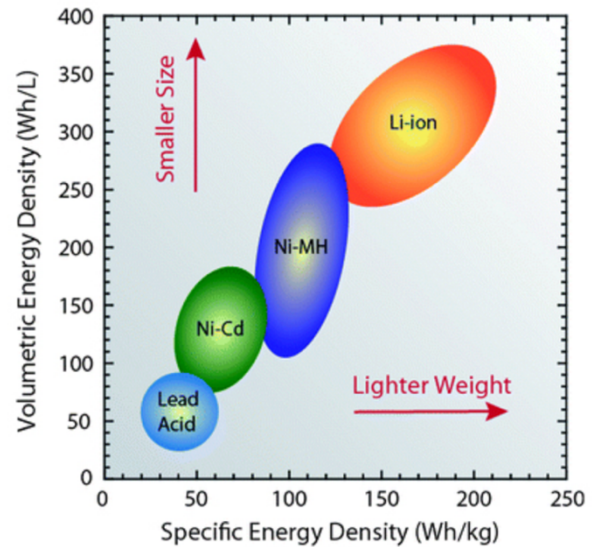


Figure 5 - Comparaison de la densité énergétique de différents types de batteries. Ni-Cd : nickel-cadmium. Ni-MH : nickel-hydrure métallique. Lead-acid : batterie au plomb. Adapté à partir de la référence 39.

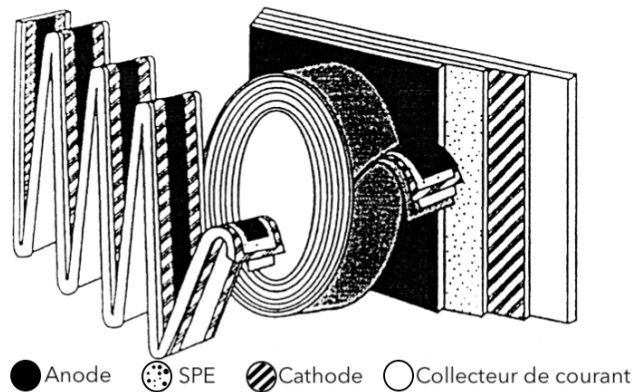


Figure 6 - Illustration schématique d'un assemblage de batterie à électrolyte polymérique solide. Adapté de la référence 35.

- **Compatibilité de l'électrolyte avec les électrodes :** permet d'éviter des réactions indésirables entre les électrodes et l'électrolyte solide. Celles-ci pourraient mener à la formation de produits combustibles ou d'une interface à forte résistance²⁹.
- **Bonne solubilité du sel de lithium dans le polymère.** La solubilité d'un sel dans un solvant est liée à deux caractéristiques³⁴ :
 1. **La constante diélectrique du solvant.** Au plus la constante diélectrique est élevée, au mieux les charges du sel seront protégées et compensées, c'est pourquoi plus grande sera la solubilité. La constante diélectrique des polymères est généralement faible, ce qui n'est donc pas favorable à la dissolution des sels de lithium.
 2. **La complexation des ions avec des groupes de coordination.** Cet effet est d'une importance cruciale dans les systèmes où la formation de complexes est fréquente. Par exemple, le PEO ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) forme un complexe stable avec l'ion Li^+ en raison de la séparation par deux carbones des oxygènes consécutifs, lui permettant ainsi d'envelopper l'ion lithium. Les sels de lithium sont donc bien solubilisés dans le PEO⁴¹.
- **Synthèse applicable à échelle industrielle et à faible coût.** L'objectif est de pouvoir synthétiser une batterie pour un prix plus faible que 100 \$/kWh.

Les Tableau 2 et Tableau 3 présentent un bref récapitulatif des principales caractéristiques à atteindre que nous venons d'aborder. Ces caractéristiques sont notamment émises par l'United States Advanced Battery Consortium (USABC)⁴².

Tableau 2 - Objectifs des caractéristiques à atteindre pour les batteries à bas coût et à recharge rapide pour véhicules électriques selon l'USABC d'ici 2023. Adapté à partir de la référence 42.

Densité de puissance [W/L]	1400
Puissance spécifique [W/kg]	700
Densité énergétique* [Wh/L]	300
Énergie spécifique* [Wh/kg]	550
Durée de vie • Années • Nombre de cycles	10 1000
Coût [\$/kWh]	75
Gamme de température d'utilisation [°C]	-30 à +52
Temps de charge • Rapide [minutes] • Normal [heures]	80% en 15 minutes < 7

* à vitesse C/3

Tableau 3 - Objectifs des caractéristiques à atteindre pour les électrolytes solides selon l'USABC. Adapté à partir de la référence 42.

Stabilité électrochimique (limite à 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) [V vs. Li/Li ⁺]	5
Conductivité [$\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$] • À +30°C • À -30°C	> 12 x 10 ⁻³ > 4 x 10 ⁻³
Nombre de transfert de l'ion lithium	> 0,35
Coût [\$/kg]	< 10
Solubilisation Li ⁺ [M]	> 1

3.2.2. Mécanisme de conduction ionique au sein des SPE

Il est aujourd'hui unanimement reconnu au sein de la communauté scientifique que la mobilité des ions, et donc la conductivité ionique est possible en grande partie au sein de la fraction amorphe du polymère et à température supérieure à la température de transition vitreuse (T_g) grâce aux mouvements des chaînes polymériques. Les phases cristallines sont quant à elles considérées comme isolantes⁴³. Cela a d'ailleurs été prouvé dans un système PEO:LiCF₃SO₃ dans lequel des phases cristallines et amorphes coexistaient⁴⁴.

La T_g est décrite par Ebnesajjad S. de la manière suivante : « (...) La température de transition vitreuse est la température en dessous de laquelle les propriétés physiques des polymères changent vers celles d'un état vitreux ou cristallin. Au-dessus de la T_g les polymères se comportent comme des matériaux caoutchouteux. En dessous de la T_g une macromolécule possède relativement peu de mobilité⁴⁵ ».

La conduction ionique au sein des SPE est une conduction hybride entre la conduction ionique liquide et solide. En effet, l'environnement direct et local de l'ion est solvato à la manière d'un

liquide grâce à la formation de complexes par le polymère, tandis que la mobilité des chaînes polymériques va continuellement opérer un réarrangement des groupes qui coordonnent l'ion lithium, ce qui permet la mobilité ionique. Ce mécanisme est illustré à la Figure 7.

La capacité des chaînes à opérer un réarrangement continu est liée au volume libre au sein du polymère. Ainsi à température plus faible que la T_g , le volume libre est quasi nul. Les chaînes ne sont alors pas capables d'effectuer des rotations le long des liaisons, c'est pourquoi nous observons des valeurs de conductivité très faibles. En raison du besoin de volume libre pour effectuer les rotations et donc pour permettre la diffusion des ions, la conductivité ionique au sein des SPE affiche généralement une allure similaire à l'équation de Vogel-Fulcher-Tammann (VTF) et non à celle d'Arrhénius observée pour les liquides et céramiques. La conductivité sera donc définie par l'équation générale suivante :

$$\sigma = \sigma_0 e^{\left(\frac{-A}{T-T_0}\right)}$$

Où T est la température, A et T_0 sont spécifiques au matériau étudié³⁴.

Il est toutefois important de noter que ce mécanisme de conduction a été défini sur base des observations réalisées principalement sur du poly(oxyde d'éthylène) (PEO), mais que d'autres types de polymères comme le polyacrylonitrile (PAN) démontrent une conduction ionique découplée du réarrangement des chaînes polymériques. Le mécanisme exact de ce type de conduction ionique n'est à ce jour pas bien défini.

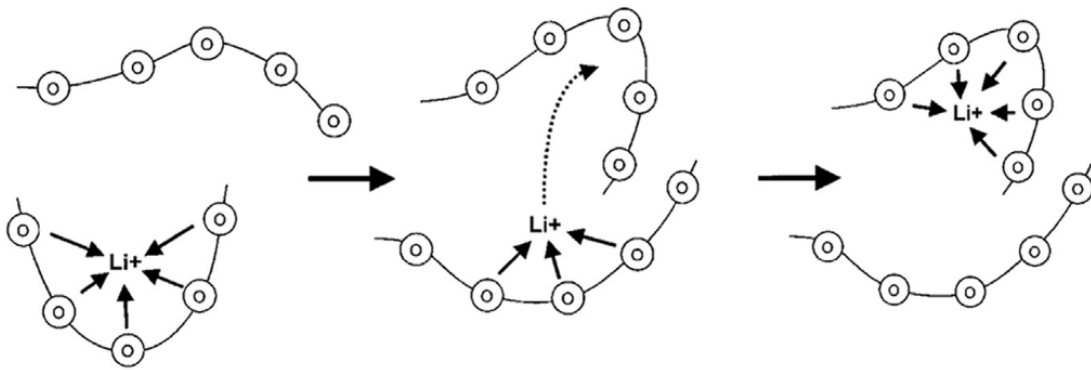


Figure 7 - Schématisation de la diffusion des ions lithiums au sein des SPE⁴⁶.

3.2.3. Historique

Les SPE se divisent en trois catégories : les polymères solides, les gels et les polymères composites^{20,21,29}. Bien que les électrolytes de type gel présentent des caractéristiques de conductivité intéressantes (de l'ordre de $10^{-3} S \times cm^{-1}$ à température ambiante⁴⁷), ils contiennent des solvants et ne sont donc pas à proprement parler des solides, même s'ils sont considérés comme SPE par la communauté scientifique du domaine. Notre étude ne se concentrera que sur les électrolytes solides en raison de leur absence totale de solvant. En effet, le principal objectif du remplacement des électrolytes liquides par des polymères solides est la suppression des solvants et par la même occasion des problèmes de sécurité liés à leur

inflammabilité. Les électrolytes composites quant à eux sont des SPE dans lesquels des autres composants sont introduits tels que des céramiques. Ces polymères composites présentent actuellement des problèmes de résistance mécanique ainsi que des résistances de surface. Toutefois, l'utilisation et le perfectionnement de ceux-ci semblent prometteurs, c'est pourquoi nous y reviendrons dans la section I.3.2.4 qui concerne les perspectives.

La conductivité ionique des polymères a été découverte en 1973 par Wright qui étudiait le PEO complexé à un métal alcalin⁴⁸. C'est en 1978 que cette technologie a été appliquée par Armand aux batteries en utilisant un SPE composé de PEO et de sel de lithium⁴⁹. Depuis lors, les recherches dans ce domaine ont augmenté de manière drastique, avec pour objectif principal d'obtenir une conductivité ionique similaire à celle rencontrée avec les électrolytes liquides à température ambiante.

Bien que le polyacrylonitrile (PAN), le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF), la poly(vinylpyrrolidone) (PVP) aient été largement étudiés en raison de leur conductivité intéressante, Le PEO est le polymère le plus étudié dans ce domaine^{37,35}.

a. Polyéthers

Les raisons qui ont amené les polyéthers et plus particulièrement le PEO à être si populaire au sein de ce domaine de recherche sont sa faible T_g (-60°C), et comme évoqué précédemment, sa capacité à former un complexe avec l'ion Li^+ , faisant du PEO un bon solvant des sels de lithium. Cette caractéristique est pourtant aussi désavantageuse, puisque le complexe formé entre les éthers oxydes et le Li^+ est trop stable, ce qui l'empêche de diffuser et donc réduit la conductivité, tout en présentant un nombre de transfert très faible (0,1 à 0,2)⁵⁰.

Lors des premiers tests en 1978, la conductivité du PEO après complexation avec un sel de lithium était de l'ordre de $10^{-8} \text{ S} \times \text{cm}^{-1}$ à 40°C ³⁵. Cette valeur très basse de conductivité était due à un grand degré de cristallinité⁴⁴, ceci étant défavorable à la conduction ionique comme nous l'avons expliqué à la section I.3.2.2. Les recherches ont de ce fait été orientées vers la synthèse de PEO contenant une plus grande proportion de phases amorphes (et donc à diminuer les phases cristallines) et à baisser la température de transition vitreuse.

Plusieurs approches ont été envisagées dans cette optique ²⁰ :

- **La copolymérisation**⁵¹. La structure peut se présenter sous différentes formes : en blocs, en alternance, aléatoire, ... La majorité des recherches a été effectuée sur les copolymères à blocs (dibloc AB ou tribloc ABA). L'avantage de ce type de structure est que les phases de polymères A peuvent conférer au polymère sa conductivité, tandis que les phases B confèrent d'autres propriétés, avec comme principal exemple la résistance mécanique. La plupart des recherches ont été effectuées en utilisant un polymère déjà étudié et réputé pour sa conductivité ionique (PEO, PMMA, ...) tandis que divers polymères ont été utilisés pour renforcer la résistance mécanique parmi lesquels nous pouvons citer le polystyrène par exemple⁵².

- **La réticulation des chaînes polymériques**^{53,54}. Cela permet une meilleure stabilité du polymère, une résistance mécanique accrue ainsi que la diminution du pourcentage de phases cristallines au sein du polymère^{55,56}.
- **La formation des polymères en « peignes » ou « greffés »**. Cela est réalisé en ajoutant des chaînes latérales aux chaînes polymériques principales⁵⁷. Cette technique peut également être réalisée par copolymérisation. Ainsi, la structure sera la suivante : un premier polymère forme la chaîne principale sur laquelle viennent se greffer des chaînes secondaires du second polymère. Les chaînes latérales ont prouvé leur efficacité en diminuant la température de transition vitreuse, mais aussi dans l'amélioration de la mobilité des polymères (davantage de phases amorphes) notamment à l'interface électrode/électrolyte, prévenant ainsi de la déposition de produits de réactions non désirées à l'interface. La capacité de rétention de la batterie s'en trouve alors améliorée⁵⁸.
- **Le mélange de plusieurs polymères**^{59,60}. Cette approche est différente de la copolymérisation puisque dans ce cas, les différents polymères sont mélangés après polymérisation, contrairement à la copolymérisation où les différents monomères constitutifs sont incorporés au sein de la même chaîne macromoléculaire. L'avantage de cette méthode est avant tout économique en raison de la facilité de mise en place des procédés de mélange.
- **Les réseaux polymères interpénétrés (IPN)**³⁷. Il s'agit d'un mélange de deux (ou plus) réseaux de polymères réticulés, entre lesquels aucun lien covalent n'est créé. Le réseau de polymère A ne sera donc réticulé qu'avec des molécules de polymère A, tandis que le réseau B ne le sera qu'avec d'autres molécules de B. Les avantages liés à l'utilisation de ce procédé sont nombreux : meilleure résistance mécanique du réseau, réduction du nombre de domaines cristallins, réduction de la température de transition vitreuse, réduction de l'effet d'appariement et d'agrégation des ions lithium les laissant ainsi libres de contribuer à la conductivité ionique du polymère³⁷. Cette technique permet la synthèse de polymères au nombre de transfert de l'ion lithium élevé, simplement en mélangeant un réseau polymère à anion fixe (polyélectrolyte) avec une matrice adaptée⁶¹.

La plupart de ces approches consistent en la combinaison de plusieurs polymères, c'est pourquoi même si le PEO est de loin le polymère le plus étudié pour ses applications dans le domaine des électrolytes solides, nous allons brièvement aborder les autres principales catégories de polymères sur lesquels les recherches ont été orientées.

b. Polycarbonates

Tout d'abord abordons les carbonates. Ceux-ci peuvent soit former la chaîne principale, soit être accrochés à une chaîne polymérique principale d'une classe différente et former des greffons. La principale raison qui a mené à l'étude des polycarbonates est que la plupart des

solvants organiques actuellement utilisés dans les batteries à électrolyte liquide sont des carbonates, or ceux-ci permettent une très bonne conductivité ionique. Il est donc logique de s'intéresser aux chaînes polycarbonates pour les SPE. Le principal polycarbonate étudié pour former la chaîne principale de l'électrolyte est le polyéthylène carbonate, dont la structure est donnée par la Figure 8, ainsi que ses dérivés également illustrés sur la figure.

Néanmoins, les conditions nécessaires à la polymérisation mènent à la décarboxylation partielle et donc à un produit contenant une fraction non négligeable de polyéthers⁶². Or, la présence de polyéthers engendre la formation de complexes stables avec l'ion Li^+ ne permettant plus une mobilité suffisante que pour assurer une conductivité acceptable. Les polycarbonates ne formant pas de complexe aussi stable que les polyéthers, le nombre de transfert des premiers cités est souvent bien supérieur (0,5 environ)⁶³.

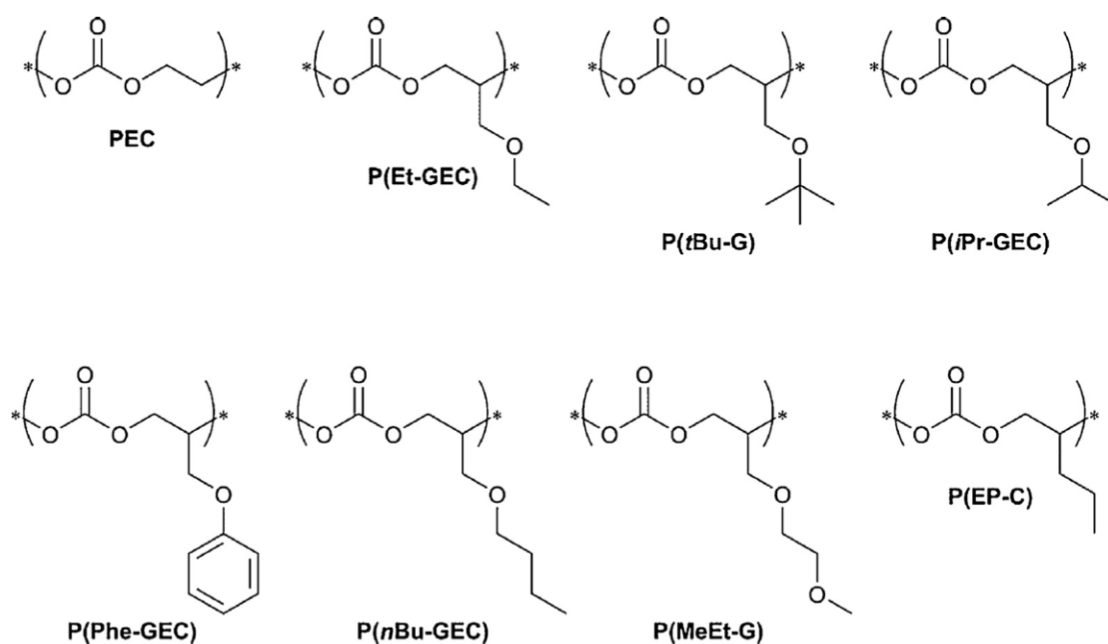


Figure 8 – Le poly(carbonate d'éthylène) et ses principaux dérivés étudiés dans le domaine des électrolytes solides³⁴.

c. Polynitriles

Ensuite, les polynitriles ont été largement investigués. La raison qui a poussé à l'étude de ces polymères est que les groupes contenant un azote sont des bases de Lewis et peuvent donc solvater l'ion Li^{+34} . Le principal polymère de cette catégorie est le polyacrylonitrile (Figure 9). Bien que ce polymère ne soit soluble que dans des solvants difficiles à évaporer (diméthylsulfoxyde, diméthylformamide) et que des réseaux polymériques sans trace de solvants soient de ce fait difficiles à obtenir, son étude a permis une avancée importante. En effet, cela a permis de découvrir que la diffusion de l'ion lithium en son sein n'est pas liée à la mobilité des chaînes polymériques, donc que la conduction ionique des SPE est opérée via un autre mécanisme que celui actuellement reconnu dans la communauté scientifique.

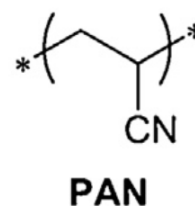


Figure 9 - Structure du polyacrylonitrile.

d. Autres polymères

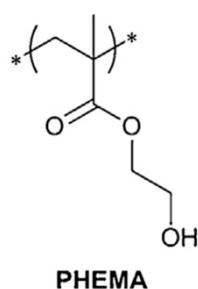
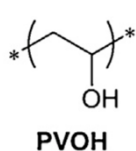


Figure 10 - Structure de l'alcool poly(vinyle) et du poly(hydroxyéthyl méthacrylate)

Enfin, les polymères capables de former des ponts hydrogènes ont été étudiés. Les polymères que nous pouvons citer pour illustrer cette catégorie d'électrolytes solides sont par exemple l'alcool poly(vinyle) (PVOH) et le poly(hydroxyéthyl méthacrylate) (PHEMA) (Figure 10). Ici encore, une conductivité ionique acceptable (de l'ordre de $10^{-4} \text{ S} \times \text{cm}^{-1}$)⁶⁴ a été observée sous la température de transition vitreuse prouvant un mécanisme de conduction encore inexpliqué³⁴.

e. Impact des sels de lithium

Une autre approche pour améliorer la conductivité des électrolytes solides a également été investiguée et concerne l'augmentation de la concentration en sel de lithium, pour accroître la concentration en ions lithium mobiles. Cela peut être obtenu via différents moyens : ^{20,29,35}

1. **L'utilisation de polyélectrolytes**, c'est à dire d'électrolytes dont les anions sont fixes. On parle alors de conducteur à ion unique, puisque seul l'ion lithium permettra la conduction ionique, c'est la raison pour laquelle on s'approche d'un nombre de transfert de 1 pour Li^+ ⁶⁵. Bouchet a par exemple synthétisé un copolymère tribloc BAB, dont les blocs A sont des chaînes d'oxyde de poly(éthylène) tandis que les blocs B sont dérivés de l'anion TFSI⁻. La structure de ce polymère est illustrée à la Figure 11. Le nombre de transport ainsi obtenu est supérieur à 0,85 ⁶⁶.

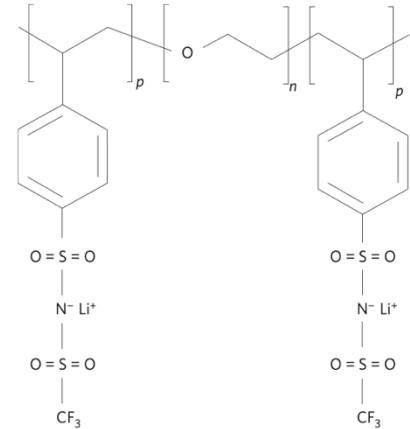


Figure 11 - Structure d'un copolymère tribloc à anion fixe étudié pour son application en tant qu'électrolyte solide. Référence 66.

2. **L'augmentation de la teneur en sel de lithium dans le polymère**, pour augmenter le nombre d'ions lithium disponibles pour contribuer à la conductivité. Lorsque la concentration est grande, on parle alors de « polymère en sel ». Pour la plupart des polymères, un pic de conductivité est observé à une concentration en sel donnée. Dépasser cette valeur de concentration résulte en une diminution de la conductivité et une augmentation de la T_g , et ce pour la raison suivante : lorsque la concentration en ions Li^+ est trop importante, ceux-ci créent un réseau de réticulation entre les chaînes, diminuant donc la mobilité des chaînes et augmentant par la même occasion la T_g ^{34,67}. La Figure 12 permet de visualiser ce comportement. D'autres inconvénients liés aux polymères en sel sont la solidification de sels avec certains polymères ²⁰ et la formation de paires d'ions ou d'agrégats à partir de certaines concentrations en sel ²¹. Ces agrégats réduisent le nombre d'ions lithium disponibles pour contribuer à la conductivité, ce qui amène à une diminution de l'efficacité du SPE, mais servent également de plastifiants qui

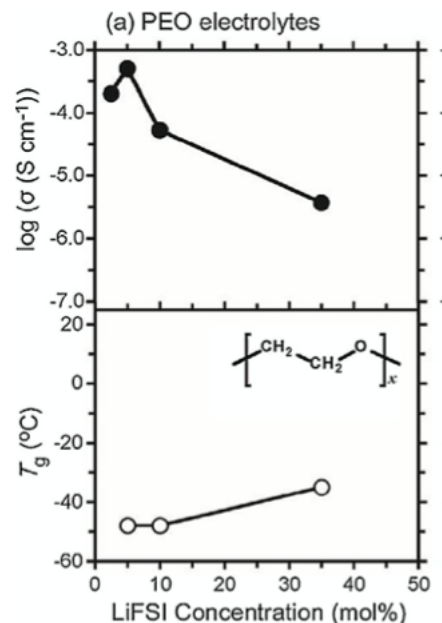


Figure 12 - Évolution de la conductivité ionique et de la T_g avec la concentration en sel de lithium dans un électrolyte solide à base de PEO. Référence 34.

diminuent le pourcentage de phases cristallines et réduisent la résistance mécanique. Il est donc crucial d'expérimenter diverses concentrations en sels dans nos polymères pour trouver le ratio polymère:cation optimal. Ce ratio dépendra notamment de la solubilité du sel au sein du polymère. Il est donc plus intéressant d'obtenir un polymère qui solubilise bien les sels de lithium, puisqu'au mieux le sel sera solubilisé, au moins des agrégats d'ions lithium seront observés.

3. **L'utilisation de sels de lithium hautement dissociables.** Ceci est permis grâce à des sels de lithium contenant des anions à la taille très imposante. C'est ainsi que le LiTFSI et le LiBoB ont été étudiés en tant que sels de lithium²¹. L'avantage de ces anions de grande taille réside d'une part dans leur taille elle-même puisqu'elle empêche une bonne mobilité et favorise ainsi la mobilité du lithium (donc un t_{Li^+} élevé), et d'autre part dans la forte délocalisation de leurs électrons. En effet, ces anions agissent alors comme des agents plastifiants, ce qui permet une plus grande flexibilité du polymère et donc d'améliorer sa conductivité⁶⁸. Cet effet est illustré dans la Figure 13.

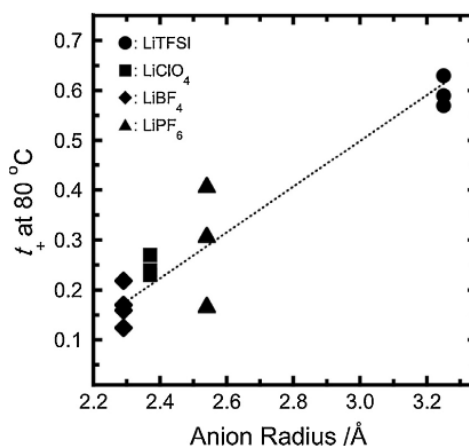


Figure 13 - Variation du nombre de transfert du lithium avec la taille de l'anion pour des électrolytes à base de PEC. Référence 34.

En combinant certaines des approches et certains des polymères qui ont été évoqués au cours de cette section, la conductivité a pu être améliorée dans les SPE jusqu'à des valeurs de l'ordre de $10^{-4} S \times cm^{-1}$.

3.2.4. Perspectives

Bien que les recherches visant à améliorer la conductivité ionique des électrolytes solides se soient considérablement développées ces trente dernières années, il semble que le chemin pour atteindre les caractéristiques nécessaires à leur utilisation au sein des batteries Li-ion soit encore long. En effet même si la conductivité n'a pas cessé d'être améliorée au fil des recherches, il semble que, depuis les années 2000, les résultats affichent difficilement des valeurs supérieures à $10^{-4} S \times cm^{-1}$ à température ambiante. Ces résultats indiquent donc un ralentissement des progrès en termes de conductivité. Malgré cela, deux perspectives sont envisagées pour continuer l'amélioration des électrolytes solides.

La première est la synthèse d'électrolytes composites. Ces électrolytes sont des polymères dans lesquels sont ajoutés des agents de remplissage inorganiques tels que des céramiques. Plus particulièrement, les recherches actuelles s'orientent vers l'utilisation de matériaux inorganiques qui sont eux-mêmes des conducteurs ioniques comme par exemple le $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ⁶⁹.

Certains matériaux inorganiques et notamment céramiques ont déjà prouvé leur conductivité exemplaire (meilleure même que les électrolytes liquides utilisés à l'heure actuelle^{70,71}) mais présentent de grosses lacunes en termes de résistance mécanique et de compatibilité avec les électrodes⁷². Le contact entre les électrodes ne se fait dans le cas des céramiques que par points ponctuels, contrairement aux électrolytes polymériques (si celui-ci est coulé directement sur l'électrode et/ou incorporé également dans la formulation des électrodes) ou liquides qui s'infiltrent dans les porosités des électrodes. L'intérêt de combiner polymères et céramiques serait donc de combiner les atouts des deux composants et d'obtenir un solide conducteur possédant une bonne résistance mécanique et un contact accru avec les électrodes.

Il est cependant crucial d'utiliser un polymère dont la conductivité n'est pas trop faible, au risque d'annihiler complètement l'effet de l'ajout des céramiques. Cette partie est la suite de mon projet et sera notamment réalisée par Benoît Notredame, qui m'a encadré dans ce travail, au cours de sa thèse de doctorat.

La seconde perspective concerne l'utilisation des phases cristallines comme élément de conductivité. Jusqu'à présent et comme nous l'avons déjà expliqué précédemment, il est reconnu au travers de la communauté scientifique que la mobilité des ions lithium est permise au sein des phases amorphes des polymères, tandis que les phases cristallines sont isolantes. En 2001 cependant, Gadjourova et co-auteurs⁷³ ont démontré la conductivité de certains polymères cristallins particuliers tels que $\text{PEO}_6:\text{LiPF}_6$, $\text{PEO}_6:\text{LiAsF}_6$, $\text{PEO}_6:\text{LiSbF}_6$ en raison de leur isostructuralité.

La structure du $\text{PEO}_6:\text{LiPF}_6$ est illustrée à la Figure 14 : nous pouvons constater que les paires de chaînes de PEO forment un tunnel dans lequel la diffusion des ions lithium est facilitée. Les anions quant à eux se trouvent à l'extérieur du tunnel et ne coordonnent pas les ions lithium. Ils sont également immobiles et ne participent ainsi pas à la conductivité ionique. Bien que les résultats de conductivité obtenus n'étaient pas bons ($10^{-6,5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 40°C), ils étaient significativement meilleurs qu'en phase amorphe du même polymère.

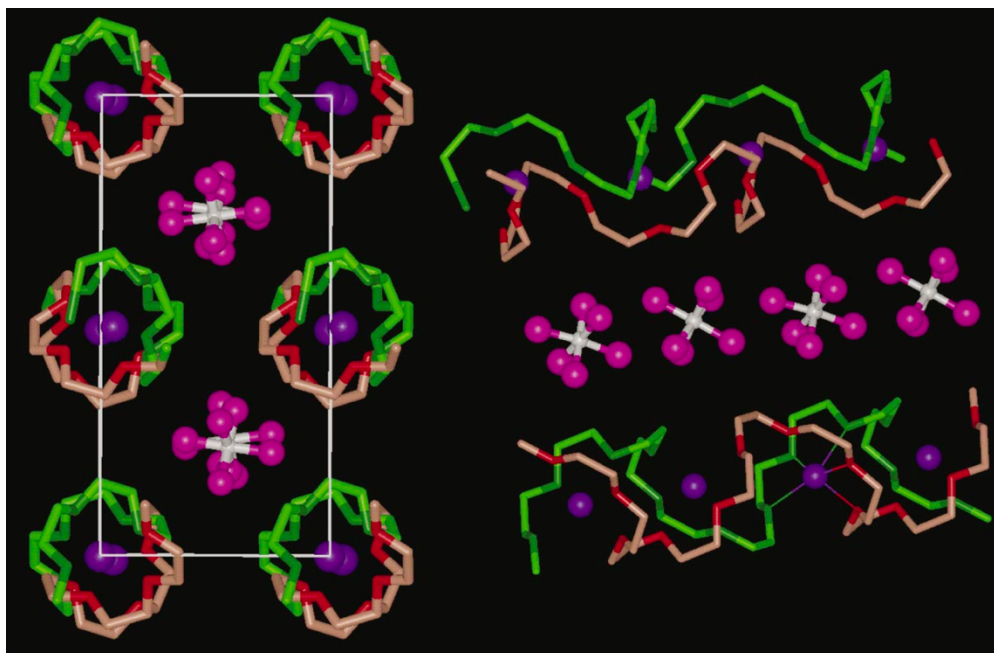


Figure 14 - Structure du polymère électrolyte PEO6:LiAsF6. À gauche : vue de la structure suivant l'axe des chaînes et montrant des rangées de Li^+ perpendiculaires à la page. À droite : vue des structures montrant la position relative des chaînes et leur conformation. Boules mauves : Lithium ; Boules blanches : Arsenic. Boules roses : Fluor. Vert foncé : oxygène au sein de la chaîne 1 ; Vert clair : carbone au sein de la chaîne 1 ; Rose : carbone au sein de la chaîne 2 ; Rouge foncé : oxygène au sein de la chaîne 2⁷³.

D'autres études ont par après prouvé qu'il était possible d'améliorer la conductivité en ajustant la composition des polymères, démontrant par la même occasion que les perspectives les concernant peuvent être prometteuses^{74,75}.

3.2.5. Objectifs de ce mémoire

Notre étude se concentre sur la synthèse, l'utilisation et la caractérisation des polymères de trois types : les phosphonates, les cyclocarbonates et les boronates ainsi que des copolymères de ces trois entités chimiques en tant que SPE après chargement en sels de lithium.

Tout d'abord, les phosphonates ont été sélectionnés dans ce travail en raison de leurs similarités avec les sulfonates, qui eux-mêmes ont déjà prouvé des valeurs de conductivité intéressantes^{76,77}. Malgré le fait que ces deux familles de composés soient proches d'un point de vue structural, très peu de recherches ont à ce jour été dédiées aux phosphonates, d'où l'intérêt que nous y portons dans ce travail. Un exemple de phosphonate est donné à la Figure 15.

Par ailleurs, les composés phosphorés sont régulièrement utilisés en tant que retardateur de flammes^{78,79}. Nous pouvons donc supposer que l'utilisation de ces composés dans les SPE permettra une bonne stabilité thermique des batteries.

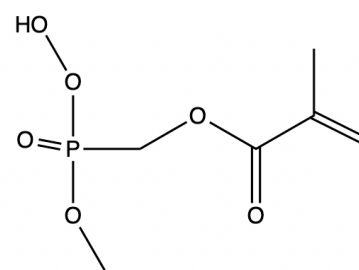


Figure 15 - Exemple d'un phosphonate, actuellement étudié au sein de notre laboratoire.

Ensuite, les cyclocarbonates ont été choisis puisqu'ils ont déjà été largement étudiés et ont prouvé des conductivités intéressantes⁸⁰. Plusieurs cyclocarbonates étudiés sont illustrés à la Figure 16³⁴, dont le cyclocarbonate qui est au centre de notre recherche, à savoir le (2-oxo-1,3-dioxolan-4-yl)méthyl methacrylate (PDOMA).

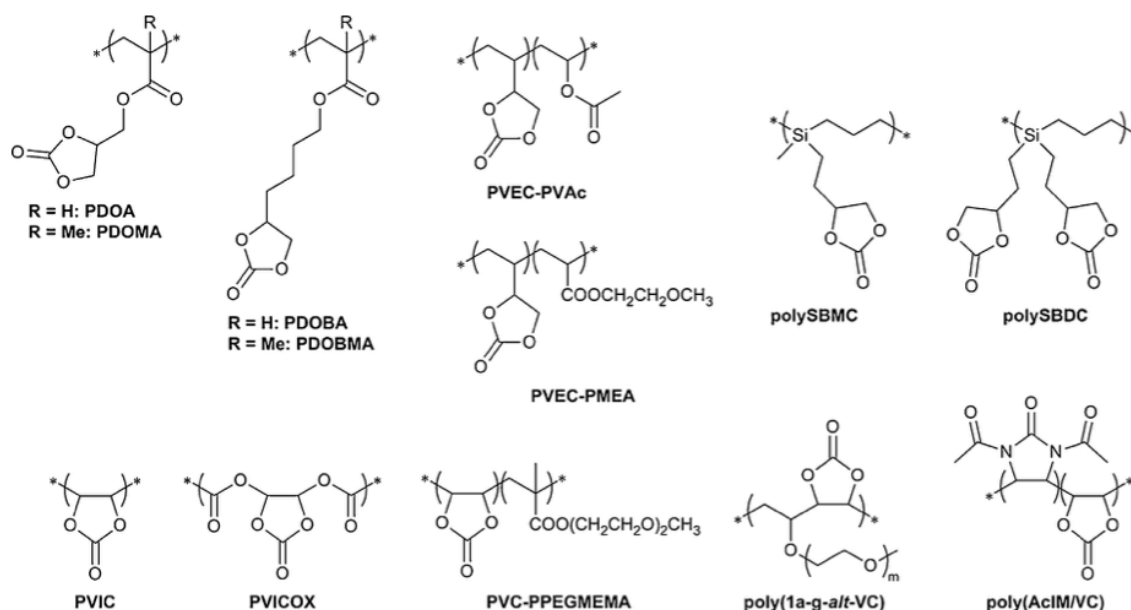


Figure 16 - Structure de cyclocarbonates déjà investigués pour leur application dans les électrolytes solides. Référence 34.

L'intérêt de leur étude et de leur utilisation dans ce travail est donc de les mélanger ou copolymériser avec les phosphonates pour doper la conductivité. De plus, il est possible que ces derniers amènent des propriétés intéressantes telles qu'une bonne compatibilité avec les électrodes, une résistance mécanique, ...

Finalement, l'intérêt de l'utilisation des boronates (dont la structure générale est illustrée à la Figure 17) dans les SPE réside dans deux principales caractéristiques :

1. Leur structure est proche des phosphonates/sulfonates. Nous pouvons donc nous attendre à des valeurs de conductivité correctes, d'autant plus que ces composés ont déjà été utilisés dans certaines études de polymères électrolytes de type gel.
2. Ce sont des acides de Lewis. Pour rappel, un acide de Lewis est une entité chimique possédant une orbitale vacante, donc susceptible d'accepter un doublet d'électrons. Il favorisera ainsi la dissociation du sel de lithium en captant l'anion de ce dernier, ce qui augmentera le nombre de transfert de cations et réduira l'effet de polarisation interfaciale de la cellule⁸¹. Toutefois, ces composés pourraient présenter le désavantage de se lier de manière trop forte aux ions lithium, diminuant ainsi drastiquement les valeurs de conductivité bien que le nombre de transfert soit proche de 1.

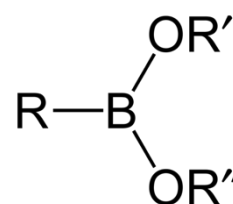


Figure 17 - Structure générale des boronates.

Les boronates ne sont donc pas destinés ici à être employés seuls, en tant qu'homopolymères, mais plutôt de les combiner avec les deux polymères évoqués ci-dessus, à savoir les phosphonates et les cyclocarbonates.

1.1.MAPC1

Le MAPC1 a été synthétisé en deux étapes :

- La première étape est la synthèse du diméthyl- α -hydroxyméthylphosphonate (D- α -HMP). Celle-ci se réalise en chauffant durant 2h à 80°C un mélange de diméthylhydrogénophosphonate, de paraformaldéhyde et de carbonate de potassium (pour supprimer toute trace d'eau dans la réaction) dans du méthanol. Le solvant est ensuite éliminé au rotavapor.
- Lors de la deuxième étape, l'acide méthacrylique, le dicyclohexylcarbodiimine (DCCI) et le N,N-diméthyl-4,4-aminopyridine (DMAP) et du chloroforme sont ajoutés au produit de la première étape. Après agitation, le solvant est éliminé au rotavapor et le produit est ensuite distillé. Le distillat obtenu est limpide et contient notre unité monomère MAPC1.

La Figure 19 illustre le schéma réactionnel de la synthèse de MAPC1.

Le mode opératoire provient de la source⁸² et une version détaillée est disponible à la section III.3.1.1. L'analyse RMN du produit obtenu a permis de s'assurer qu'il s'agissait bien de la molécule d'intérêt de même que de déterminer sa pureté. La pureté en masse et le rendement de nos échantillons sont supérieurs à 90%.

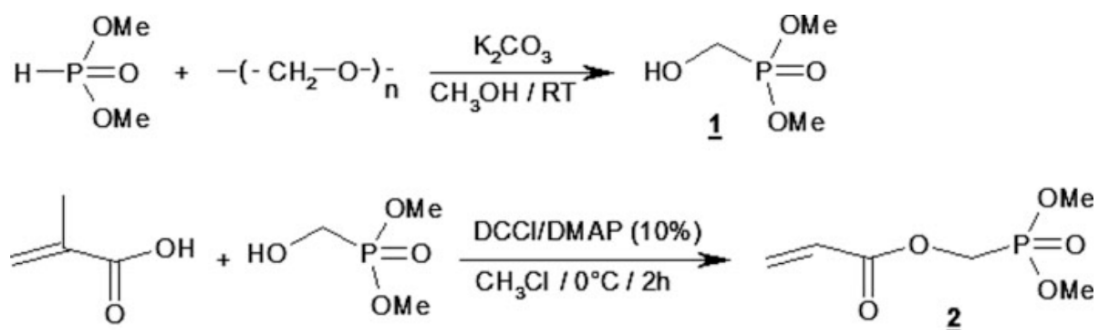


Figure 19 - Schéma réactionnel en deux étapes de la synthèse de MAPC1.

1.2.DOMA

La synthèse du DOMA, dont le schéma réactionnel est disponible à la Figure 20, est réalisée en mélangeant du glycérol-1,2-carbonate et de la triéthylamine dans du dichlorométhane (DCM). Après agitation sous un flux d'azote, le chlorure de méthacryloyle est ajouté. De nombreuses étapes de séchage de verreries, de filtrations et de purifications sont nécessaires pour obtenir un produit de grande pureté. Grâce à ces différentes étapes, le produit obtenu a une pureté > 90% en masse et le rendement est de plus de 90% également. Le mode opératoire détaillé de la synthèse du DOMA est disponible à la section III.3.1.2.

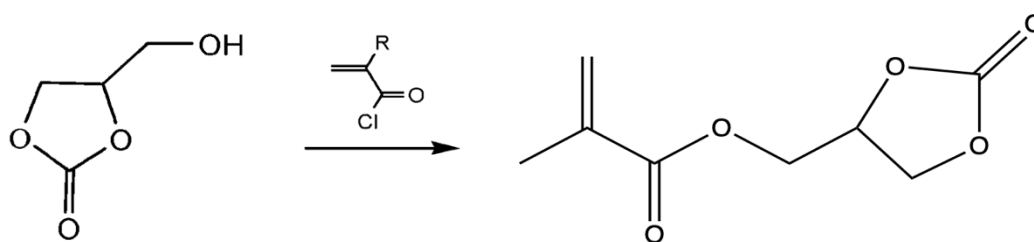


Figure 20 - Schéma réactionnel de la synthèse du DOMA. $R = CH_3$

1.3.B-PEGMA

La synthèse du B-PEGMA se réalise en deux étapes :

1. Premièrement, il faut chauffer pendant 3h à 65°C un mélange de 2,5-diméthylhexane-2,5-diol, de triméthylborate et d'acétonitrile (solvant).
2. Deuxièmement, du polyéthylèneglycol méthacrylate est ajouté à la solution de la première étape et ce nouveau mélange est agité durant 3h, toujours à 65°C.

Le schéma réactionnel de la synthèse est disponible à la Figure 21.

La purification du produit obtenu se réalise en éliminant l'acétonitrile au rotavapor et en filtrant le produit précédemment dilué dans du toluène. Les détails de ce mode opératoire proviennent de la référence⁸³ et sont disponibles à la section III.3.1.3. Ici encore, le rendement est > 90% de même que la pureté (> 90% wt).

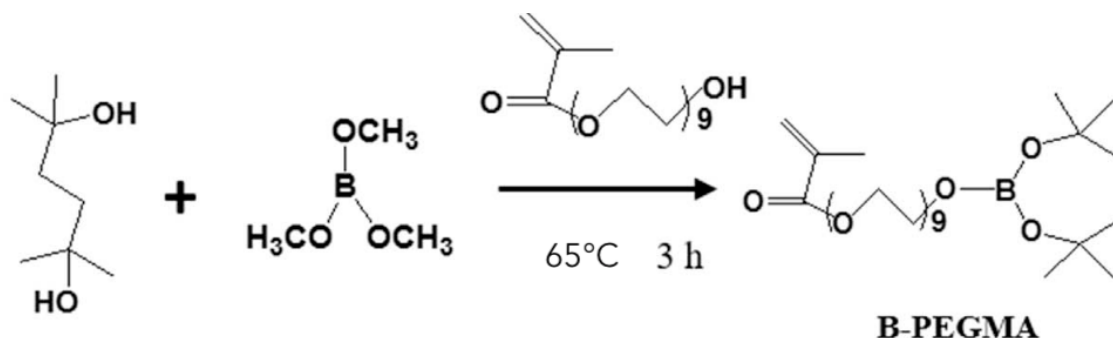


Figure 21 - Schéma réactionnel de la synthèse du BPEGMA.

2. Homopolymérisations, copolymérisations et mélanges

Les modes opératoires que nous avons trouvé dans la littérature indiquaient le plus souvent l'utilisation d'un agent de transfert (CTA) et donc le procédé de polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT). Les premières polymérisations ont donc été réalisées en utilisant le procédé RAFT avec le 2-cyano-2-propylbenzodithionate en tant que CTA, mais nous nous sommes rapidement orientés vers des polymérisations radicalaires libres, et ce pour diverses raisons :

- La polymérisation radicalaire contrôlée RAFT requiert un temps considérable pour obtenir le degré de polymérisation désiré (souvent autour de 24h). La polymérisation radicalaire libre quant à elle se réalise dans un laps de temps beaucoup plus réduit. Ainsi, les polymérisations sans agent de transfert ont permis d'obtenir un taux de conversion de 90% en 2 heures environ.
- La conductivité de nos polymères pourrait éventuellement être impactée par la présence d'agent de transfert.
- Nous ne sommes pas ici intéressés par une longueur de chaîne polymérique définie et une dispersité faible. Nous savons cependant qu'une diminution de la longueur de chaîne entraîne généralement une diminution de la T_g . En conséquences, la conductivité de l'électrolyte est améliorée, mais la résistance mécanique de la matrice s'en trouve affaiblie.
- Les liaisons avec le soufre (présent dans le CTA) sont généralement faibles, ce qui implique que nous aurons de grandes chances de voir cette liaison se dégrader lors des tests de stabilité électrochimique, et donc d'observer un pic de dégradation là où notre polymère d'intérêt est toujours stable. La fenêtre de stabilité électrochimique de nos polymères pourrait donc être réduite suite à la présence du CTA.

Le mode opératoire des polymérisations est disponible à la section III.3.2.

Le Tableau 4 est un récapitulatif des différents types de polymères, copolymères et mélanges que nous avons réalisés au cours de notre recherche. Ceux-ci sont numérotés pour faciliter leur identification lors des analyses et discussions des sections suivantes. Les polymères marqués en rouge ont été synthétisés, mais n'ont pas pu être analysés en raison de la fermeture de l'université.

Tableau 4 - Récapitulatif et numérotation des différents polymères synthétisés.

Type de polymère	Homopolymérisation (H), copolymérisation ou (C)mélange (M)	Quantité de l'unité monomère (%)			Polymérisation radicalaire libre (RL) ou contrôlée (RC)	M _n [kg/mol]	Đ
		MAPC1	PDOMA	B-PEGMA			
1	H	100	0	0	RC	7 à 26	1,30 à 1,54
2	H	0	100	0	RC	4 à 7	1,25 à 1,32
3	C	50	50	0	RC	3 à 7	1,36 à 1,54
4	H	0	100	0	RL	16	4,62
5	H	0	0	100	RL	20 à 26	4,62 à 4,99
6	C	50	50	0	RL	15	3,4
7	C	0	50	50	RL	/	/
8	M	0	50	50	RL	/	/
9	M	0	90	10	RL	/	/
10	M	0	80	20	RL	/	/

La masse molaire moyenne en nombre et la dispersité des mélanges n'ont pas été mesurées étant donné que ceux-ci ont été réalisés avec des homopolymères du tableau. Le copolymère 7 n'a pas été analysé par GPC.

La pureté des polymères obtenus était toujours supérieure à 85% (déterminé par analyse RMN).

Nous avons pu également suivre le pourcentage de conversion au cours du temps de polymérisation pour les polymères 2 et 4 grâce à des analyses RMN. Il est apparu que lorsque la polymérisation radicalaire contrôlée atteignait un pourcentage de conversion de 45% après deux heures, la conversion pour la polymérisation radicalaire libre était de 93%.

L'aspect des polymères 1 et 2 et 3 était très dur, voire cassant. Les polymères 5 et 7 étaient très caoutchouteux. La consistance du polymère 5 faisait penser à celle d'une balle magique. Les polymères 4 et 6 avaient un aspect intermédiaire.

3. Chromatographie par perméation de gel (GPC)

Le principe de l'analyse GPC est disponible en Annexe 1 : Les résultats nous ont permis d'estimer la longueur moyenne des chaînes des polymères synthétisés ainsi que leur dispersité. Notons que les masses molaires discutées ci-dessous sont relatives puisque déterminées sur un équipement calibré au moyen de standards de polyméthylméthacrylate. Les résultats obtenus sont cohérents avec nos attentes : lorsque la synthèse était réalisée avec agent de transfert (polymères 1 à 3), les chaînes des polymères obtenus étaient de masse molaire en nombre (M_n) égale ou inférieure à la masse molaire attendue (entre 4000 g/mol et 8000 g/mol pour un objectif de 8000 g/mol) et une dispersité faible (1,25 à 1,35), tandis que la synthèse radicalaire libre donnait lieu à des chaînes polymériques plus longues, de M_n = 15 000 g/mol pour les copolymères 6 et jusque M_n = 26 000 g/mol pour les polymères 5.

À l'inverse des polymères synthétisés avec agent de transfert, la dispersité des polymères 4 à 6 était grande (3,5 à 5). Nous observons donc une **différence significative de dispersité entre la polymérisation radicalaire libre et contrôlée**, bien que l'on aurait pu s'attendre à une valeur beaucoup plus proche de 1 pour cette dernière. La raison qui pourrait expliquer ces écarts pour la polymérisation RAFT est que le temps des polymérisations n'a pas été contrôlé avec précision. Il est donc possible que les polymérisations aient été prolongées jusqu'à des taux de conversion trop grands, menant alors à des réactions secondaires indésirables (réaction avec le solvant, recombinaison entre deux chaînes, ...). Celles-ci auraient alors impacté la dispersité mesurée. La Figure 22 permet de visualiser l'allure des graphes obtenus lors d'une analyse GPC de deux copolymères de mêmes compositions mais synthétisés en radicalaire contrôlée (a) et libre (b).

Notons également que les homopolymères P(DOMA) synthétisés en l'absence d'agent de transfert (polymères de type 4) présentaient un aspect très caoutchouteux à température ambiante, plus intéressant d'un point de vue des propriétés mécaniques que les mêmes homopolymères (P(DOMA)) synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée qui formaient de la poudre en les raclant. Ces différences sont donc probablement dues à la longueur des chaînes polymériques trop courtes dans le cas de l'échantillon préparé par RAFT et ne présentant donc pas assez d'enchevêtrements pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques.

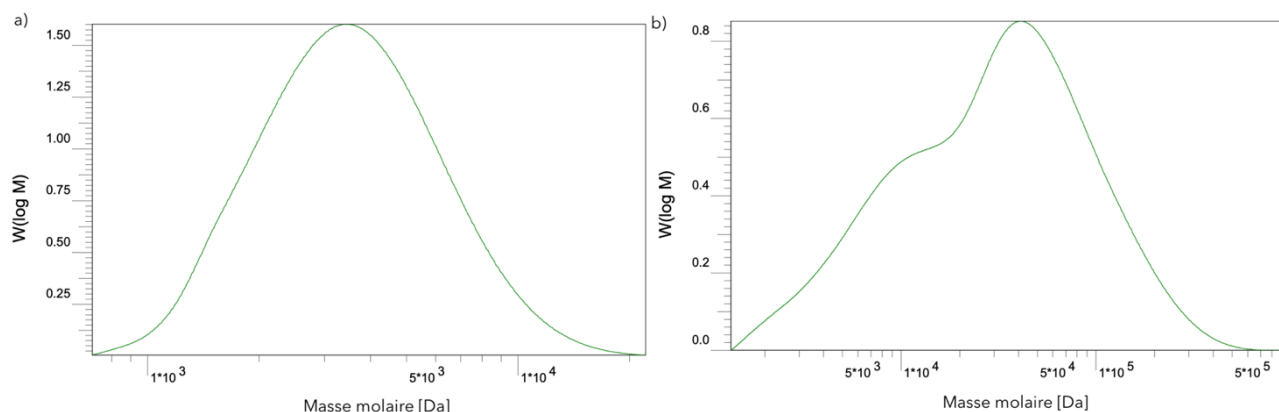


Figure 22 - Pics obtenus suite aux analyses de polymères P(MAPC1-DOMA) synthétisés avec CTA (a) et sans CTA (b).

4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Les informations théoriques concernant cette analyse sont disponibles à l'Annexe 2 :

Les premiers tests ont consisté déterminer si la longueur des chaînes des polymères analysés avait une influence sur la conductivité ionique. La comparaison a été réalisée sur deux polymères de MAPC1 purs (polymères de type 1). Le premier des deux a été polymérisé avec pour objectif une masse moyenne des chaînes de 8000 g/mol (P(MAPC1) – 8k) et le second de 24 000 g/mol (P(MAPC1) – 24k). La masse molaire moyenne en nombre des chaînes polymériques obtenue était de 7000 g/mol et 26 000 g/mol pour le P(MAPC1) - 8k et P(MAPC1) – 24k respectivement. Ces deux polymères ont été mélangés avec du LiTFSI avec un ratio molaire LiTFSI:polymère de 1:1. La conductivité de ces électrolytes a ensuite été testée en Swagelok selon le schéma de variations de températures suivant : 25°C – 40°C – 25°C – 70°C – 25°C. L'ensemble des cellules testées n'a cependant donné aucun résultat après chauffage à 70°C, probablement à cause de l'écoulement du polymère dans le Swagelok (en effet, la température de transition vitreuse du MAPC1 est d'environ 63°C⁸⁴), c'est pourquoi les résultats ne sont pas repris sur la Figure 23. Comme nous pouvons le constater, la conductivité des deux électrolytes est très proche. Nous constatons également une amélioration de la conductivité après le premier cycle de chauffe à 40°C, probablement grâce à un ramollissement du polymère avec la chaleur permettant un meilleur contact avec les électrodes. Ce phénomène sera d'ailleurs observé pour l'ensemble des tests de conductivité réalisés au cours de ce travail. Bien que la conductivité du P(MAPC1) – 8k soit légèrement meilleure à 40°C, la différence n'est pas significative. Nous n'aurons donc pas d'intérêt à contrôler la taille des chaînes lors de la synthèse, ni la dispersité puisque la différence de conductivité entre les SPE à chaînes plus longues et polydisperses et à chaînes plus courtes et moins polydisperses est très faible. Celles-ci peuvent coexister dans un même polymère sans impact.

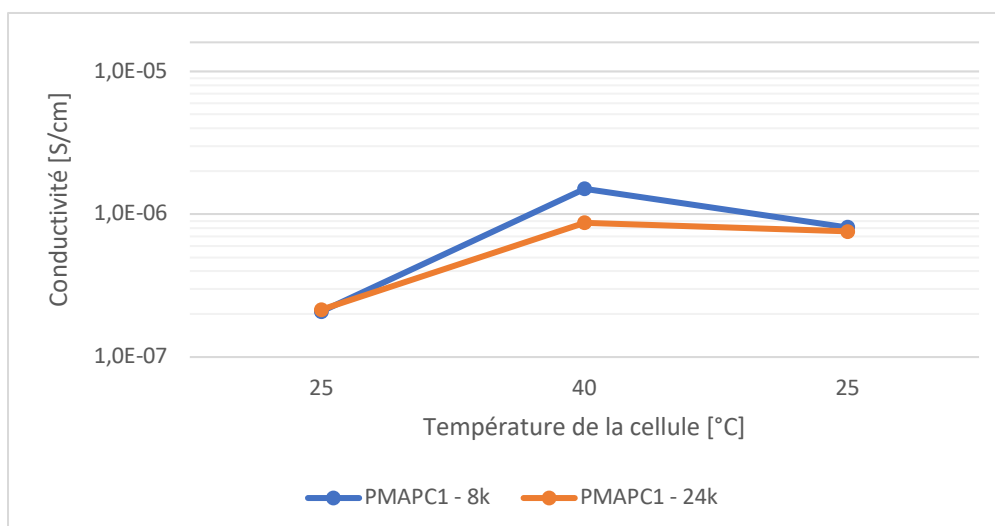


Figure 23 - Comparaison de la conductivité du PMAPC1 en fonction de sa longueur de chaîne.

La seconde étape a été de comparer les conductivités entre les polymérisations radicalaires libres et contrôlées. Ces tests devraient permettre d'observer l'effet de la présence du CTA. Pour cela, nous avons réalisé deux tests de conductivité : le premier avec des copolymères de type 3 et 6 et le deuxième avec les homopolymères de type 2 et 4. L'ensemble de ces polymères ont été mixés avec du LiTFSI dans un ratio molaire de 1:1. Les résultats de ces tests sont rassemblés dans la Figure 25 et la Figure 24 respectivement.

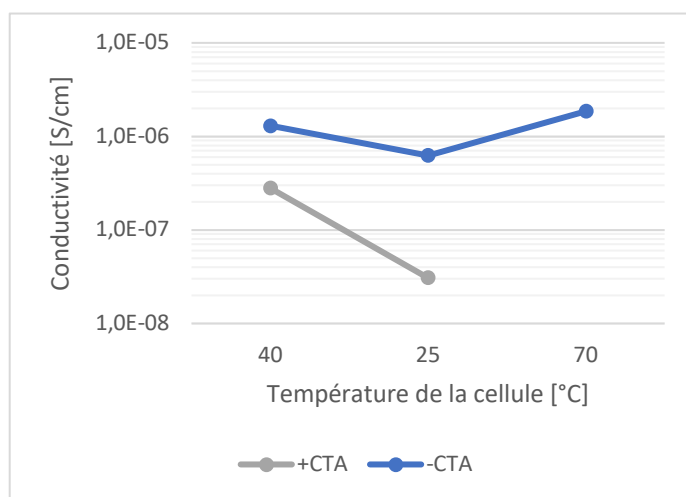


Figure 24 - Comparaison de la conductivité de deux homopolymères PDOMA. Bleu : copolymérisation radicalaire libre. Gris : copolymérisation radicalaire contrôlée.

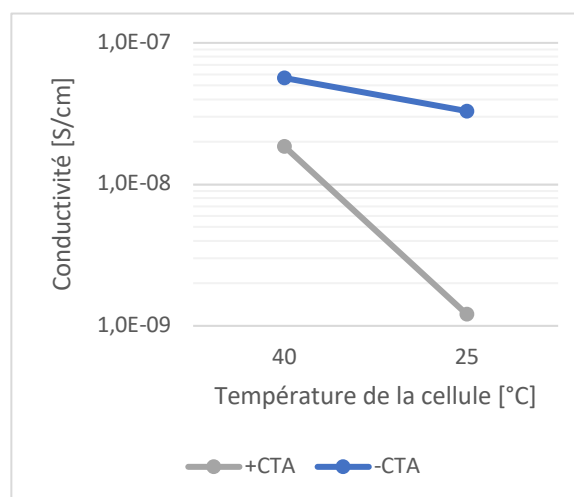


Figure 25 - Comparaison de la conductivité de deux copolymères P(MAPC1-DOMA) 50:50. Bleu : copolymérisation radicalaire libre. Gris : copolymérisation radicalaire contrôlée.

Les mêmes cycles de températures ont été effectués, à savoir 25°C – 40°C – 25°C – 70°C – 25°C. Ici encore nous pouvons observer que lors de la chauffe à 70°C, les cellules ont été dégradées. Les graphes de Nyquist obtenus à 70°C ont l'allure d'un point de résistance très faible voire nulle, ce qui traduit probablement un contact entre les deux électrodes suite à l'écoulement du polymère au sein des Swageloks, et donc une conductivité non

représentative. Par ailleurs, l'ensemble des cellules testées affichaient un comportement similaire à un condensateur sur le graphe de Nyquist lors de la première mesure à 25°C. Ce comportement se traduit par une droite verticale (ou oblique dans le cas d'un condensateur non idéal, dont les électrodes présentent une certaine rugosité par exemple), telle que l'illustre la Figure 26. Celle-ci est un extrait des données brutes obtenues lors de la première mesure d'impédance électrochimique à 25°C du P(DOMA) formé par polymérisation radicalaire libre. Un tel résultat traduit donc le comportement isolant de notre électrolyte lors de la première mesure à température ambiante. Ceci s'explique par un mauvais contact entre les électrodes et l'électrolyte comme nous l'avons expliqué précédemment. Le contact se voit néanmoins amélioré avec le premier cycle de chauffe à 40°C grâce au réarrangement des chaînes.

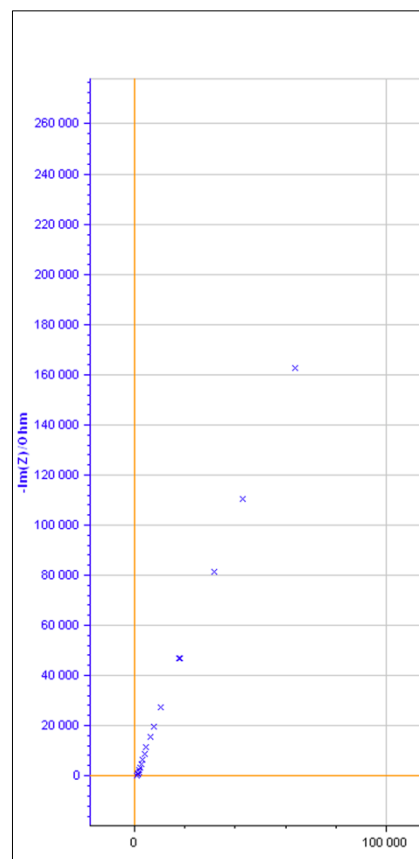


Figure 26 - Extrait des données brutes obtenues lors du premier test d'impédance électrochimique d'une cellule d'un homopolymère de P(DOMA) (à 25°C).

Les résultats obtenus indiquent clairement une meilleure conductivité des polymères synthétisés par polymérisation radicalaire libre. En plus de présenter l'avantage de pouvoir synthétiser beaucoup plus rapidement les polymères, la polymérisation radicalaire libre permet également une meilleure conductivité. Pour cette raison, **l'ensemble des synthèses effectuées par la suite ont été réalisées en l'absence d'agent de transfert.**

L'amélioration du caractère conducteur de l'électrolyte dans le cas de l'utilisation de polymères préparés par radicalaire libre pourrait être expliquée par deux hypothèses. Premièrement, la longueur des chaînes dans le cas des polymères préparés par RAFT serait trop courte pour donner naissance à des propriétés mécaniques suffisantes pour l'électrolyte. Dès lors, ce dernier se présente sous la forme d'une poudre plutôt qu'un film homogène, ce qui donne lieu à des problèmes d'interface nuisibles à la conductivité ionique. En contraste, la masse molaire moyenne et la dispersité plus élevées pour l'échantillon préparé par radicalaire libre conduisent à de meilleures propriétés mécaniques et à des films d'électrolytes plus homogènes.

La deuxième raison pourrait être l'absence d'agent de transfert dans les polymères préparés par radicalaire libre. Cette raison peut paraître invraisemblable au vu des quantités d'agent de transfert engagées qui peuvent paraître faibles à première vue. Pourtant lors de la synthèse d'un homopolymère de P(MAPC1) de 8000 g/mol, les chaînes polymériques ne sont composées que de 38 unités monomères en moyenne puisque la masse molaire du MAPC1 est de 208 g/mol. La présence de CTA au sein de la matrice est donc dans une proportion moyenne de 1/38, soit environ 3% ce qui ici ne paraît plus négligeable.

Il est également utile de remarquer qu'il semble que l'interaction MAPC1 et DOMA au sein d'un copolymère soit défavorable à la conductivité. En effet, les homopolymères P(MAPC1) et P(DOMA) affichent tous les deux des conductivités de l'ordre de 10^{-6} S/cm entre 25°C et 40°C. Or, le copolymère P(MAPC1-DOMA) 50:50 n'affiche qu'une conductivité de l'ordre de 10^{-7} , soit un ordre de grandeur plus faible que les homopolymères des unités monomères constitutives. A ce stade, nous n'avons pas d'explications pour ce comportement.

Nous avons également étudié le P(BPEGMA) pur et l'influence de l'ajout de DOMA sur celui-ci grâce à un copolymère P(BPEGMA-DOMA) d'un ratio molaire 50:50. Le ratio molaire sel de lithium:polymère a été maintenu à 1:1. Les résultats de ces analyses sont disponibles à la Figure 27 et la Figure 28. Le cycle de variation de températures opéré sur les cellules est le suivant : 30°C – 18°C – 40°C – 18°C – 50°C – 18°C – 60°C – 18°C – 70°C – 80°C – 18°C – 90°C – 18°C. Les écarts à ces températures théoriques, visibles sur le graphique (Figure 28), sont dus à la mesure de température qui s'est effectuée à l'intérieur des cellules, permettant ainsi d'obtenir la température réelle de l'électrolyte et non celle de la température fixée dans le four. La précision de la mesure est donc accrue puisqu'elle permet d'attribuer la conductivité obtenue à la température réelle de l'électrolyte. Nous pouvons soulever plusieurs observations intéressantes grâce à ces résultats.

Premièrement, le logarithme de la conductivité semble évoluer linéairement avec la température. Cela confirme donc que la conductivité suit un comportement similaire à l'équation de VTF ou à celle d'Arrhénius. Une mesure de la conductivité à température inférieure à la température de transition vitreuse permettrait de départager entre ces deux équations.

Deuxièmement, à température ambiante (18°C), la conductivité de ces deux polymères est très semblable et ne cesse de s'améliorer au cours des cycles de chauffe (Figure 27). Ce comportement, observé également lors des précédentes analyses des différents polymères s'explique par le réarrangement des chaînes polymériques permettant un meilleur contact avec les électrodes. Il est toutefois étonnant de ne pas observer un maximum de conductivité à température ambiante après échauffement de la cellule pour le copolymère. Cette observation suggère que la conductivité à température ambiante pourrait encore être améliorée par un échauffement à plus haute température (qui risque cependant d'endommager la cellule) ou durant un laps de temps plus important.

Troisièmement, la conductivité de l'homopolymère semble augmenter plus rapidement avec la température que celle du copolymère, bien que les cellules de l'homopolymère se soient

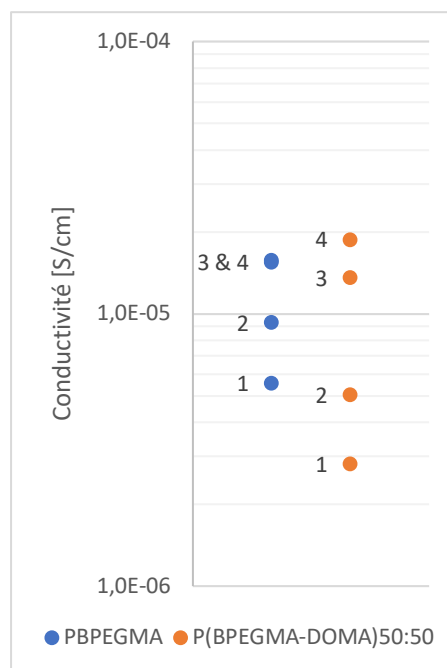


Figure 27 - Évolution de la conductivité à température ambiante au fil des cycles de température pour le P(BPEGMA) et le P(BPEGMA-DOMA) 50:50. Les étiquettes à gauche des points renseignent la chronologie des mesures.

dégradées au-delà de 75°C. Le plateau que l'on semble atteindre à partir de 65°C provient probablement également d'une dégradation de la cellule par écoulement du polymère, d'autant plus que c'est après ce plateau que la conductivité des cellules n'a plus été mesurable. Pour vérifier ces hypothèses, il serait utile d'observer la variation de la viscosité avec la température. Ce résultat est malgré tout étonnant puisque nous avons pu observer la grande résistance thermique du B(PEGMA) au cours des analyses thermogravimétriques (voir section III.2.5). La conductivité des deux polymères est toutefois prometteuse et différents ratios de composition devront être explorés.

L'étape suivante avait pour but de comparer la conductivité d'un mélange et d'un copolymère présentant les mêmes compositions en monomères. Le copolymère de type 7 (P(BPEGMA-DOMA) 50:50 et le mélange de type 8 (P(BPEGMA)-P(DOMA)) 50:50 avaient été préparés pour analyse mais la fermeture du laboratoire n'a pas permis de les étudier.

En conclusion, la conductivité des SPE étudiés a toujours été améliorée par un premier traitement thermique préalable. La meilleure conductivité à température ambiante a été obtenue sur un copolymère de type 7, avec une valeur de $9 \times 10^{-4} S \times cm^{-1}$, qui paraît pouvoir être optimisée avec un traitement thermique adéquat. Une valeur similaire a été obtenue pour l'homopolymère de type 5. Ceci pourrait s'expliquer par la présence du bore dans sa structure qui fait du polymère un acide de Lewis. Il est ainsi capable de faciliter la dissociation du sel de lithium et d'augmenter la concentration en ions lithium libres pouvant contribuer à la conduction ionique. Le MAPC1 quant à lui manifeste une conductivité plus faible, sans doute en raison de sa température de transition vitreuse plus élevée (63°C). Il s'avère également que les polymères synthétisés par polymérisation radicalaire libre affichent des valeurs de conductivité supérieures à leurs homologues synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée. La principale raison qui pourrait expliquer ces résultats concerne les propriétés mécaniques. Dans les cas des polymères préparés par RAFT, les chaînes sont trop courtes pour s'enchevêtrer suffisamment et les échantillons se présentent sous forme de poudre.

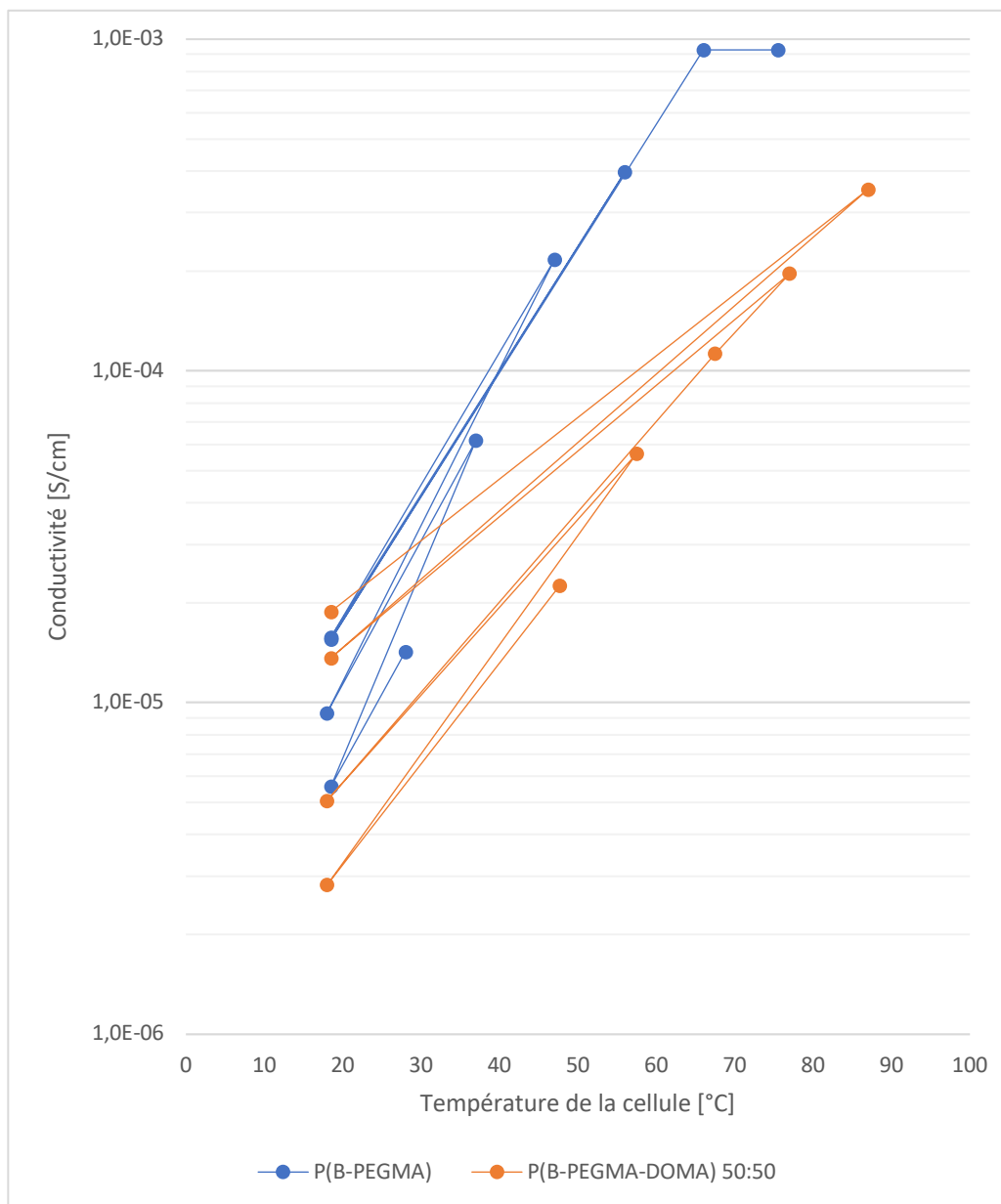


Figure 28 - Comparaison de la conductivité entre un homopolymère P(B-PEGMA) (bleu) et un copolymère P(BPEGMA-DOMA) en ratio molaire 50:50 (orange).

5. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Des analyses DSC ont été effectuées sur un polymère pur P(B-PEGMA) (polymère 5). Néanmoins, ces analyses n'ont pas permis de déterminer la température de transition vitreuse. En effet, la température à laquelle débutait le cycle d'analyse était de -50°C , or les données disponibles dans la littérature indiquent une transition vitreuse d'approximativement -50°C pour un copolymère contenant notamment du B-PEGMA⁸³. Nous pouvons donc nous attendre à une valeur similaire pour le B-PEGMA pur.

De nouvelles mesures en vue de déterminer la température de transition vitreuse de nos polymères, copolymères et mélanges étaient prévues et seront à réaliser pour poursuivre cette étude. Celles-ci nécessiteront une adaptation des conditions initiales pour s'assurer d'observer la transition. Ainsi, il sera nécessaire de réaliser un premier cycle de chauffe pour éliminer « l'historique » de l'échantillon, et de commencer le cycle réel d'analyse à une température beaucoup plus faible, soit aux environs de -120°C . Ces expériences devraient permettre de révéler de possibles interactions entre les différents polymères/copolymères/mélanges de polymères et qui pourraient améliorer la conductivité de ceux-ci grâce à la diminution de la T_g .

6. Analyse thermogravimétrique (TGA)

L'analyse TGA du P(BPEGMA) pur (polymère 5) permet de constater sa très bonne résistance thermique. La

Figure 30 permet de visualiser le graphe relatif à cette analyse. Nous constatons une dégradation à partir de 320°C , bien au-delà de la gamme de températures généralement observée lors de l'utilisation d'une batterie, même dans le cas d'une utilisation dans des conditions extrêmes. L'échantillon analysé était un échantillon de 8,41 mg au départ. Nous remarquons une perte d'environ 10% en masse avant d'observer la dégradation du polymère (droite orange). Cette perte massique est probablement due à l'élimination du solvant résiduel (le point d'ébullition du DMF étant de 153°C à pression atmosphérique, il est nécessaire de recourir à des températures élevées pour l'éliminer), ce qui est en accord avec les résultats de pureté obtenus par RMN selon lesquels les polymères synthétisés sont d'une pureté de 90% ou plus en masse.

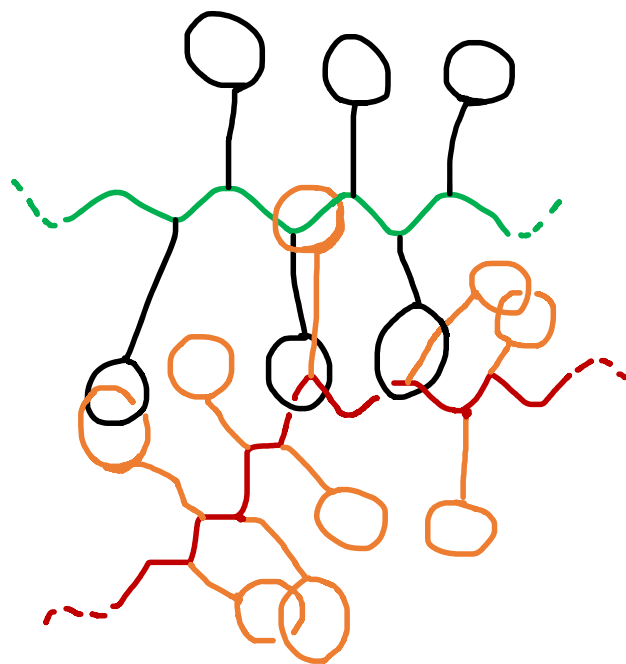


Figure 29 - Schématisation de l'hypothèse d'enchevêtrement du BPEGMA. Rouge : Chaîne principale du polymère 1. Vert : chaîne principale du polymère 2. Orange : groupe latéral de la chaîne 1. Noir : groupe latéral de la chaîne 1.

Nous avons émis une hypothèse quant à cette résistance thermique inhabituelle, selon laquelle la stabilité du B-PEGMA serait conférée par l'enchevêtrement des chaînes polymériques dans les boucles des molécules de B-PEGMA, comme cela est illustré à la Figure 29. Pour confirmer ou infirmer ce résultat, une analyse rhéologique aurait dû être réalisée, mais les circonstances relatives au Covid-19 ne nous ont pas permis de la finaliser. Nous aurions également dû déterminer la résistance thermique des polymères de MAPC1 et de DOMA, afin notamment de confirmer la résistance aux hautes températures qui est attendue de la part du MAPC1 (pour rappel, les phosphonates sont parfois utilisés en tant que retardateur de flamme).

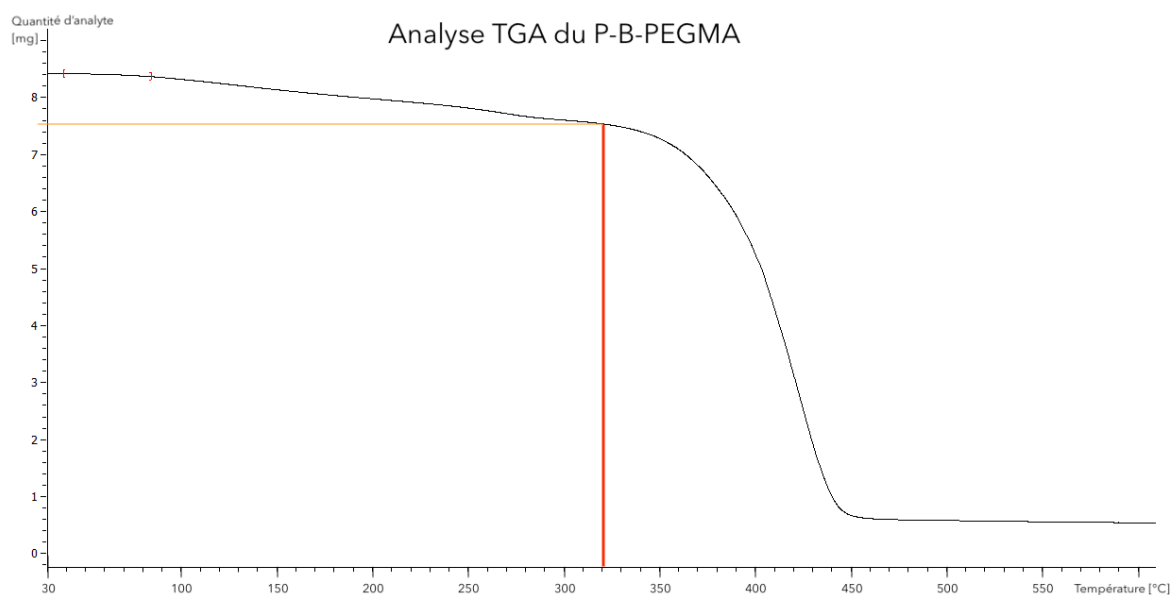


Figure 30 - Analyse TGA du P-B-PEGMA. Température initiale : 30°C. Température finale : 600°C. Vitesse de chauffe : 10°C/min.

7. Analyse voltamétrique à balayage linéaire (LSV)

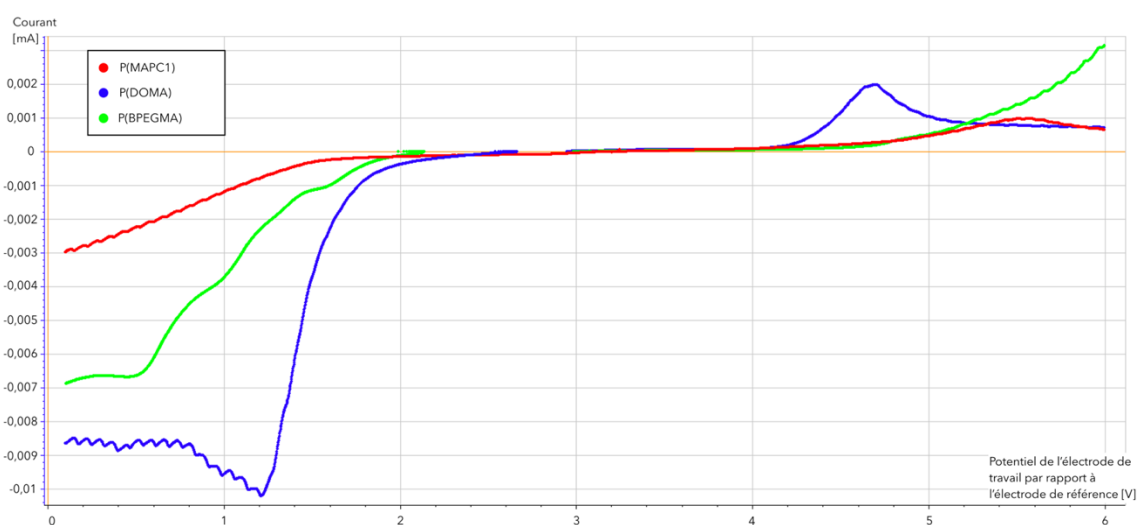


Figure 31 - Mesure LSV de P(BPEGMA) (courbe verte) du P(DOMA) (courbe bleue) et du P(MAPC1) (courbe rouge).

La stabilité électrochimique des homopolymères 1, 4 et 5 a été mesurée par voltamétrie à balayage linéaire (LSV). Le principe de cette analyse est expliqué en Annexe 3 : Ces mesures, dont les résultats sont rassemblés à la Figure 31, ont permis de mettre en exergue la stabilité électrochimique du B-PEGMA et du MAPC1. On ne remarque une dégradation des polymères qu'à partir d'un voltage de 5V (courbes verte et rouge), et la gamme de potentiels balayée ne nous permet pas de constater le potentiel auquel les polymères se dégradent complètement. La courbe bleue quant à elle permet de visualiser la stabilité du P(DOMA). Celui-ci est stable jusqu'à un potentiel de $\sim 4,1\text{V}$ - $4,2\text{V}$, en accord avec la stabilité électrochimique des groupes carbonates.

Au niveau des potentiels faibles, nous pouvons constater que l'ensemble des polymères subissent une dégradation à partir de 2V. Ce résultat est tout à fait acceptable puisque la gamme de fonctionnement d'une batterie oscille généralement entre 3 et 4,2V. Ici encore cependant, le P(DOMA) affiche la moins bonne stabilité.

Cette analyse a ainsi pu mettre en évidence le fait que les gammes de stabilité électrochimiques du BPEGMA et du MAPC1 correspondent parfaitement aux caractéristiques nécessaires à l'application de ces polymères dans les SPE. Toutefois, le DOMA, bien que stable dans la gamme de potentiel d'utilisation des batteries, risque de légères dégradations en cas de surtension.

8. Conclusions

Les résultats obtenus nous ont donc permis de prouver les avantages de synthétiser de longues chaînes polymériques en termes de conductivité. Dans cette optique, la polymérisation radicalaire libre est d'autant plus intéressante que celle-ci permet d'obtenir un degré de polymérisation très élevé de manière rapide. La dispersité des polymères obtenus lors des synthèses de ce type est relativement élevée mais n'impacte pas nos résultats. La différence des longueurs des chaînes polymériques synthétisées par polymérisation RAFT et radicalaire libre est significative. La polymérisation radicalaire libre affiche une masse molaire moyenne en nombre $M_n = 15\,000\text{ g/mol}$ au minimum dans le cas de la synthèse d'un copolymère de P(MAPC1-DOMA) en ratio molaire 50:50 et jusqu'à $M_n = 26\,000$ pour un homopolymère de P(BPEGMA). Nous pensons que la variation des longueurs des chaînes implique une modification importante des propriétés mécaniques des polymères, qui elle-même entraîne un impact sur la conductivité. Ainsi, des plus longues chaînes (synthétisées par radicalaire libre) renforcent le contact avec les électrodes grâce à une texture pâteuse et non poudreuse. La conductivité est alors améliorée.

Les meilleures conductivités obtenues ont été observées lors de l'utilisation de DOMA et de BPEGMA avec des valeurs de l'ordre de $9 \times 10^{-4}\text{ S} \times \text{cm}^{-1}$ à température ambiante. Ce résultat était attendu pour le DOMA, qui avait déjà été étudié dans d'autres recherches⁸⁵. Toutefois, il s'agit d'une belle découverte pour le BPEGMA qui offre l'avantage de posséder une résistance thermique honorable (320°C) de même qu'une stabilité électrochimique élevée (entre 2V et 5V) et dont les propriétés mécaniques semblent très intéressantes. Le MAPC1 quant à lui, bien qu'il possède lui aussi une résistance électrochimique honorable sur une plage de 2V à 5V, n'affiche pas une conductivité suffisante. Ceci démontre une nouvelle fois la nécessité de l'utilisation de polymères dont la T_g est faible pour permettre une conductivité acceptable. Toutefois, l'utilisation de MAPC1 au sein d'un copolymère ou mélange pourrait être avantageux pour sa résistance thermique, même si, au vu des résultats obtenus lors des tests effectués sur le BPEGMA, il se pourrait que ce dernier surpasse le MAPC1 dans ce domaine également.

9. Perspectives

Les circonstances n'ayant plus permis d'accéder au laboratoire ces derniers mois, certaines expériences restent à réaliser pour compléter ce travail.

Comme nous l'avons évoqué, il serait intéressant de comparer l'effet d'un mélange de différents polymères et d'une copolymérisation dans les mêmes proportions. En fonction des résultats, nous pourrions alors dresser un diagramme ternaire de la conductivité en fonction de la composition du copolymère ou du mélange, de manière similaire à la Figure 32. Ces diagrammes pourraient également être réalisés en testant différents ratios molaires polymères:LiTFSI puisque, comme nous l'avons expliqué dans l'introduction, la concentration en sel de lithium dans l'électrolyte joue un rôle crucial dans la conductivité.

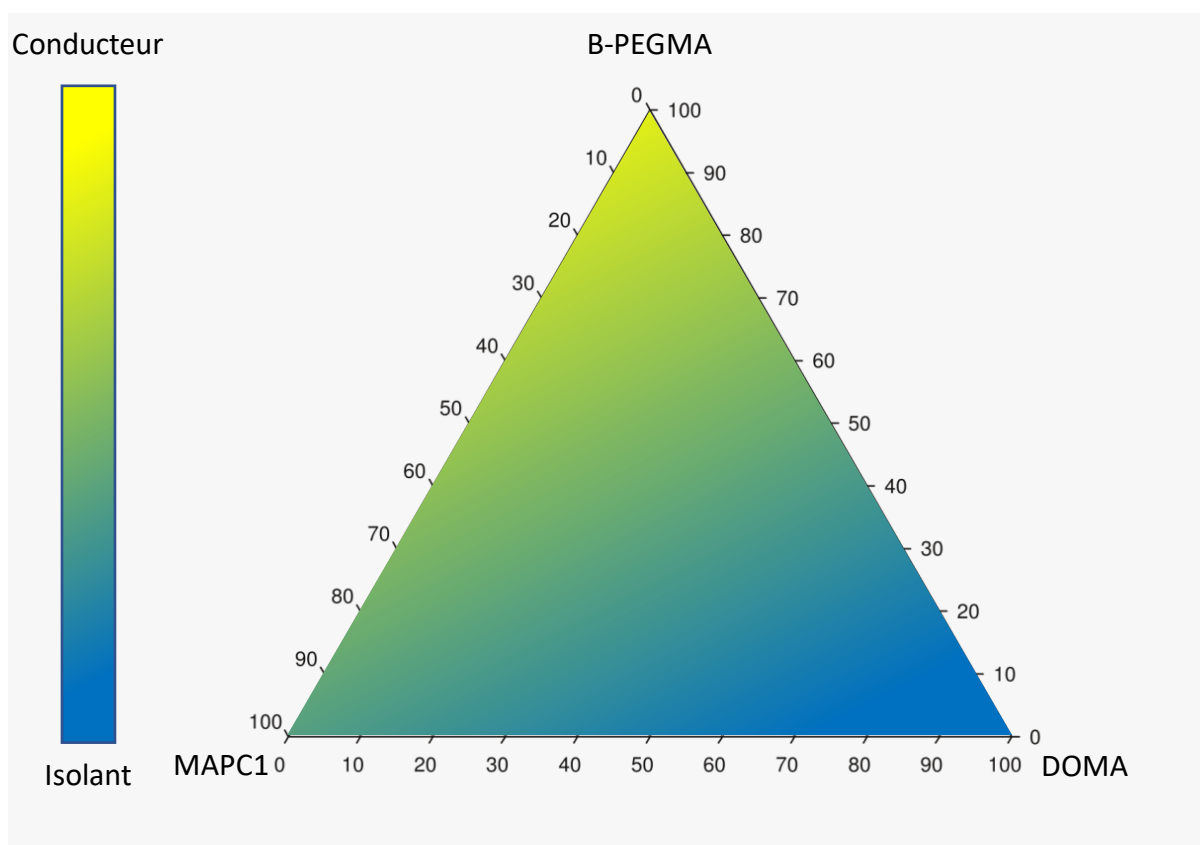


Figure 32 - Diagramme ternaire de conductivité en fonction de la composition du mélange polymérique ou du copolymère.

Il serait également utile de déterminer l'origine de la résistance thermique du B-PEGMA et de déterminer ses propriétés mécaniques par la même occasion.

Enfin, la résistance thermique (TGA) des homopolymères P(DOMA) et P(MAPC1) devra également être investiguée.

III. Matériel et méthodes

1. Matériel

L'ensemble des réactifs ont été utilisés tels quels, sans traitements supplémentaires sauf l'azobisisobutyronitrile (AIBN) qui a été recristallisé dans le méthanol. L'ensemble des réactifs provient de Sigma-Aldrich, à l'exception du glycérol-1,2-carbonate, acheté chez TCI Chemicals.

2. Méthodes

2.1.RMN

Les analyses RMN ^1H ont été réalisées sur un spectromètre Bruker Avance II (300 ou 500 MHz) avec du CDCl_3 comme solvant (ou de l'acétonitrile- D_3 en cas d'insolubilité dans le CDCl_3).

2.2.GPC

Les masses molaires moyennes en nombre (M_n) et poids (M_w) des polymères et la dispersité de ceux-ci ont été obtenues au moyen d'un chromatographe d'exclusion par taille Agilent équipé d'une pompe Agilent 1200, un refractomètre différentiel Agilent et deux colonnes Polymer Standards Service Gram (1000 et 100 Å). L'éluant employé pour les analyses était du N,N-diméthylformamide contenant $2,5 \times 10^{-3}$ M de NH_4PF_6 et avec un flux de $1 \text{ mL} \times \text{min}^{-1}$. La calibration a été réalisée en utilisant des standards de polyméthylméthacrylate.

2.3.EIS

Les films d'électrolytes ont été préparés de la manière suivante (sous atmosphère contrôlée d'argon) : les polymères et du sel de lithium (LiTFSI) ont été dissouts dans de l'acétonitrile et les solutions étaient déposées sur des électrodes

- en acier inoxydable de diamètre 15,5 mm pour les analyses dans des cellules de type 2025. Après élimination du solvant, une seconde électrode de même diamètre était apposée sur le film et l'épaisseur était alors mesurée à l'aide d'un pied à coulisse micrométrique, en déduisant l'épaisseur des deux disques. Ces deux électrodes étaient ensuite montées dans une cellule avec deux espaceurs (ressorts) pour garantir un contact optimal. Les cellules étaient scellées à la presse avec une force de 5 tonnes. L'épaisseur des films était également mesurée après que les mesures aient été effectuées, lors du démontage de la cellule.
- de Swageloks pour les analyses sur Swagelok. L'épaisseur du film n'étant pas mesurable faute d'outil adapté, nous avons assumé que celle-ci était de $60 \mu\text{m}$. Cette

estimation est probablement sous-évaluée, mais cela nous permet de ne pas surestimer les valeurs de conductivité obtenues.

Le solvant était éliminé en laissant les électrodes reposer durant 12h.

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique étaient réalisées grâce à un appareil Parstat 4000 dans une gamme de fréquences de 1 MHz à 50 mHz et avec une amplitude de potentiel d'excitation alternatif de 10 mV.

2.4.LSV

Les échantillons ont été préparés de la manière suivante (sous atmosphère contrôlée d'argon) : les polymères et du sel de lithium (LiTFSI) ont été dissouts dans de l'acétonitrile et les solutions étaient déposées sur des disques en acier inoxydables de 15,5 mm de diamètre. Le solvant était éliminé en laissant les disques reposer durant 12h.

Ensuite, étaient introduits dans une cellule de type 2025 et dans l'ordre les composants suivants : un disque de lithium de 15 mm de diamètre, le disque en acier inoxydable sur lequel a été préalablement déposé l'électrolyte, un espaceur (disque en acier inoxydable de 15,5 mm de diamètre et de 0,5 mm d'épaisseur). La cellule était finalement scellée à la presse avec une force de 5 tonnes.

Pour effectuer les mesures, les cellules ont été introduites dans un cycleur Parstat 4000 jusque 0,1V pour le test à bas voltage et jusque 6V pour le test à haut voltage à une vitesse de 0,2 mV/s à 20°C avec un temps de repos de 30 min avant analyse.

2.5.TGA

La stabilité thermique des échantillons a été étudiée par analyses thermogravimétriques. Celles-ci ont été réalisées avec un TGA/SDTA 851e (Mettler-Toledo, Suisse). Les échantillons d'une masse connue (autour de 10 mg) ont été chauffés de 30°C à 600°C à une vitesse de 10°C/min.

2.6.DSC

Les mesures DSC ont été réalisées avec un calorimètre Mettler-Toledo 822e. Les échantillons ont été analysés sous atmosphère d'azote dans un échantillonneur en aluminium de 40 µL avec pour cellule de référence un échantillon d'indium de masse connue. Les échantillons ont été refroidis de 25 à -50°C à une vitesse de 10°C/min. La température a été maintenue 1 minute avant de changer de cycle. Les échantillons étaient ensuite chauffés de -50 à 300 °C puis refroidis à -50 °C à une vitesse de 10°C/min en vue de déterminer la température de transition vitreuse. Le programme utilisé pour analyser les données était Stare.

3. Synthèses

3.1. Unités monomères

3.1.1. MAPC1

Pour la synthèse de D- α -HMD, dans un bicol surmonté d'un réfrigérant, ajouter 10 gr (0,09 mol) de diméthylphosphonate, 2,73 gr (0,09 mol) de paraformaldéhyde, 30 mL de méthanol et 0,62 gr de K_2CO_3 . Chauffer la solution à 80°C et laisser agiter durant 2h.

Passer le produit au rotavapor pour éliminer le solvant.

Pour la deuxième étape de synthèse, dans un bicol surmonté d'un réfrigérant, ajouter 10 gr (0,071 mol) de D- α -HMD, 30 mL de chloroforme et 6,15 gr (0,071 mol) d'acide méthacrylique. Mettre le bicol sur un bain de mélange de glace et de sel pour descendre la température du mélange à 0°C.

Ensuite, au goutte à goutte, ajouter 14,73 gr (0,0071 mol) de DCCI et 0,872 gr (0,0071 mol) de DMAP. Agiter la solution 2h à température ambiante. Ensuite, filtrer le produit et éliminer le chloroforme au rotavapor. Distiller le produit sous vide et récupérer le distillat.

Conserver le produit au frigo pour éviter une dégradation et/ou une polymérisation spontanée des monomères.

3.1.2. DOMA

Flamber un ballon et une ampoule à addition préalablement fermés pour éliminer l'humidité résiduelle qui pourrait subsister. Dans ce ballon, ajouter 5 gr de glycérol-1,2-carbonate, 10 mL de DCM et 6,73 mL de triéthylamine à la seringue.

Fermer le système et l'agiter sur un bain de glace en faisant buller le mélange sous un flux d'argon durant 20 minutes. Ajouter le chlorure de méthacryloyl dans l'ampoule à addition.

Agiter le mélange et ajouter le contenu de l'ampoule au goutte à goutte (toujours sur un bain de glace). Laisser agiter toute la nuit et filtrer le produit sur fritté. Rincer au DCM et passer la solution au rotavapor pour l'éliminer ensuite. Réaliser une extraction liquide-liquide à l'eau milliQ. Garder la phase organique. Extraire à la saumure, sécher à l'aide de Na_2SO_4 et filtrer. Passer la solution au rotavapor à température ambiante et à 500 mbar.

Conserver le produit au frigo pour éviter une dégradation et/ou une polymérisation spontanée des monomères.

3.1.3. B-PEGMA

Dans un ballon de 100 mL, insérer 1g de 2,5 de diméthylhexane-2,5-diol, 0,9 mL de triméthylborate et 50 mL d'acétonitrile. Chauffer 65°C durant 1h sous atmosphère d'argon. Ensuite, ajouter 2,4 gr de PEGMA à la seringue (très visqueux) et agiter 3h à 65°C. Éliminer l'acétonitrile au rotavapor. Diluer le produit dans du toluène, laisser reposer 30 min et filtrer.

Éliminer le toluène au rotavapor. Sécher 24h à vide et conserver le produit au frigo pour éviter une dégradation et/ou une polymérisation spontanée des monomères.

3.2. Polymérisations et copolymérisations

L'ensemble des polymérisations ont été effectuées en employant de l'azobisisobutyronitrile en tant qu'initiateur dans une proportion de 0,75% molaire par rapport à la quantité de monomères à polymériser.

Les polymérisations et copolymérisations réalisées en présence d'agent de transfert ont été effectuées par l'utilisation de 2-cyano-2-propylbenzodithioate dans une proportion de 2% molaire par rapport à la quantité de monomères à polymériser.

L'ensemble des polymérisations ont été réalisées dans du DMF et sous une atmosphère d'argon. Les solutions ont été dégazées par au minimum 5 cycles de gel-dégel à vide pour supprimer toute trace d'oxygène, avant d'être chauffées à 70°C jusqu'à obtenir un pourcentage de conversion supérieur à 90%.

Les polymérisations étaient alors stoppées en agitant les solutions à l'air libre. La précipitation des polymères était effectuée par l'ajout du brut réactionnel au goutte à goutte à une solution de diéthyléther (10 volumes de diéthyléther pour 1 volume de solvant de polymérisation) et ensuite par filtration. Les polymères étaient alors placés à 40°C à vide durant 24h. L'ensemble des polymères ont été stockés en boîte à gants (atmosphère d'argon).

IV. Références

1. Capellán-Pérez, I., Mediavilla, M., de Castro, C., Carpintero, Ó. & Miguel, L. J. Fossil fuel depletion and socio-economic scenarios: An integrated approach. *Energy* **77**, 641–666 (2014).
2. Goetzberger, A., Hebling, C. & Schock, H. W. Photovoltaic materials, history, status and outlook. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **40**, 1–46 (2003).
3. Musgroove, P. *Wind Power*. (2009).
4. IEA. Global EV Outlook 2019. (2019). Available at: <https://www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2019>. (Accessed: 28th April 2020)
5. IEA. Electric car deployment in selected countries, 2013-2018. (2019). Available at: <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/electric-car-deployment-in-selected-countries-2013-2018>. (Accessed: 30th April 2020)
6. Wakihara, M. Recent developments in lithium ion batteries. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **33**, 109–134 (2001).
7. Scrosati, B. History of lithium batteries. *J. Solid State Electrochem.* **15**, 1623–1630 (2011).
8. Nagaura, T. & Tozawa, K. *Progress in batteries for solar cells. Issue 9*. (1990).
9. Yoshino, A. The birth of the lithium-ion battery. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **51**, 5798–5800 (2012).
10. Kirchev, A. *Battery Management and Battery Diagnostics. Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing* (Elsevier B.V., 2015). doi:10.1016/B978-0-444-62616-5.00020-6
11. Zheng, J., Kan, W. H. & Manthiram, A. Role of Mn content on the electrochemical properties of Nickel-Rich layered $\text{LiNi}_{0.8-x}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1+x}\text{O}_2$ ($0.0 \leq x \leq 0.08$) cathodes for lithium-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 6926–6934 (2015).
12. Cho, J., Kim, Y. W., Kim, B., Lee, J. G. & Park, B. A breakthrough in the safety of lithium secondary batteries by coating the cathode material with AlPO_4 nanoparticles. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **42**, 1618–1621 (2003).
13. Yang, S. *et al.* Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium ions in spherical $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$. *Electrochim. Acta* **66**, 88–93 (2012).
14. Doeff, M. M. Battery Cathodes. in *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology* (2012). doi:10.1007/978-1-4419-0851-3
15. Mukhopadhyay, A. & Sheldon, B. W. Deformation and stress in electrode materials for Li-ion batteries. *Prog. Mater. Sci.* **63**, 58–116 (2014).
16. Battery University. BU-307: How does Electrolyte Work? (2020). Available at: https://batteryuniversity.com/learn/article/bu_307_electrolyte. (Accessed: 22nd May 2020)
17. Mauger, A., Julien, C. M., Paoletta, A., Armand, M. & Zaghib, K. A comprehensive review of lithium salts and beyond for rechargeable batteries: Progress and perspectives. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **134**, 1–21 (2018).

18. Younesi, R., Veith, G. M., Johansson, P., Edström, K. & Vegge, T. Lithium salts for advanced lithium batteries: Li-metal, Li-O₂, and Li-S. *Energy Environ. Sci.* **8**, 1905–1922 (2015).
19. Jache, B., Mogwitz, B., Klein, F. & Adelhelm, P. Copper sulfides for rechargeable lithium batteries: Linking cycling stability to electrolyte composition. *J. Power Sources* **247**, 703–711 (2014).
20. Murata, K., Izuchi, S. & Yoshihisa, Y. Overview of the research and development of solid polymer electrolyte batteries. *Electrochim. Acta* **45**, 1501–1508 (2000).
21. Agrawal, R. C. & Pandey, G. P. Solid polymer electrolytes: Materials designing and all-solid-state battery applications: An overview. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **41**, (2008).
22. Shim, J., Kim, D. G., Kim, H. J., Lee, J. H. & Lee, J. C. Polymer composite electrolytes having core-shell silica fillers with anion-trapping boron moiety in the shell layer for all-solid-state lithium-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 7690–7701 (2015).
23. Heller, A. Currents: The G. S. Yuasa-Boeing 787 Li-ion Battery: Test It at a Low Temperature and Keep It Warm in Flight. *Interface Mag.* **22**, 35–35 (2013).
24. Liu, K., Liu, Y., Lin, D., Pei, A. & Cui, Y. Materials for lithium-ion battery safety. *Sci. Adv.* **4**, (2018).
25. Sarre, G., Blanchard, P. & Broussely, M. Aging of lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **127**, 65–71 (2004).
26. Agubra, V. A. & Fergus, J. W. The formation and stability of the solid electrolyte interface on the graphite anode. *J. Power Sources* **268**, 153–162 (2014).
27. Padma Kumar, P. & Yashonath, S. Ionic Conduction in the Solid State. *ChemInform* **37**, 135–154 (2006).
28. Dudley, J. T. *et al.* Conductivity of electrolytes for rechargeable lithium batteries. *J. Power Sources* **35**, 59–82 (1991).
29. Dias, F. B., Plomp, L. & Veldhuis, J. B. J. Trends in polymer electrolytes for secondary lithium batteries. *J. Power Sources* **88**, 169–191 (2000).
30. Mikhelson, K. N. The Basics of the ISEs. in *Ion-Selective Electrodes* 135–148 (Springer, 2013). doi:10.1007/978-3-642-36886-8
31. Judd, S. Membrane technology. *Membr. Ind. Wastewater Recover. Re-use* 13–74 (2003). doi:10.1016/B978-185617389-6/50003-5
32. Bhunia, P. & Dutta, K. *Biochemistry and electrochemistry at the electrodes of microbial fuel cells. Progress and Recent Trends in Microbial Fuel Cells* (Elsevier B.V., 2018). doi:10.1016/B978-0-444-64017-8.00016-6
33. Luis, P. Introduction. in *Fundamental Modeling of Membrane Systems: Membrane and Process Performance* 1–23 (Elsevier Inc., 2018). doi:10.1016/B978-0-12-813483-2.00001-0
34. Mindemark, J., Lacey, M. J., Bowden, T. & Brandell, D. Beyond PEO—Alternative host materials for Li⁺-conducting solid polymer electrolytes. *Prog. Polym. Sci.* **81**, 114–143 (2018).
35. Song, J. Y., Wang, Y. Y. & Wan, C. C. Review of gel-type polymer electrolytes for

- lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **77**, 183–197 (1999).
36. Armand, M. Polymer solid electrolytes - an overview. *Solid State Ionics* **9–10**, 745–754 (1983).
 37. Tan, S.-J., Zeng, X.-X., Ma, Q., Wu, X.-W. & Guo, Y.-G. Recent Advancements in Polymer-Based Composite Electrolytes for Rechargeable Lithium Batteries. *Electrochem. Energy Rev.* **1**, 113–138 (2018).
 38. Monroe, C. & Newman, J. The Impact of Elastic Deformation on Deposition Kinetics at Lithium/Polymer Interfaces. *J. Electrochem. Soc.* **152**, A396 (2005).
 39. Epec Engineered Technologies. Energy Density Comparison of Size & Weight. Available at: <https://www.epectec.com/batteries/cell-comparison.html>. (Accessed: 21st May 2020)
 40. MIT Electric Vehicle Team. A Guide to Understanding Battery Specifications. (2008). Available at: http://web.mit.edu/evt/summary_battery_specifications.pdf. (Accessed: 17th May 2020)
 41. Cowie, J. Electrolytes Dissolved In Polymers. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **40**, 85–113 (1989).
 42. States United Council for Automotive Research. Energy Storage System Goals. (2020). Available at: https://www.uscar.org/guest/article_view.php?articles_id=85. (Accessed: 15th April 2020)
 43. Payne, D. R. & Wright, P. V. Morphology and ionic conductivity of some lithium ion complexes with poly(ethylene oxide). *Polymer (Guildf)*. **23**, 690–693 (1982).
 44. Berthier, C. *et al.* Microscopic investigation of ionic conductivity in alkali metal salts-poly(ethylene oxide) adducts. *Solid State Ionics* **11**, 91–95 (1983).
 45. Baur, E., Ruhrberg, K., Woishnis, W. & Ebnesajjad, S. Introduction to Plastics. in *Chemical Resistance of Engineering Thermoplastics* (ed. Series Editor) xiii–xxvi (Elsevier Inc., 2016). doi:10.1016/B978-0-323-47357-6.00021-0
 46. Fonseca, C. P. & Neves, S. Characterization of polymer electrolytes based on poly(dimethyl siloxane-co-ethylene oxide). *J. Power Sources* **104**, 85–89 (2002).
 47. Stephan, A. M. Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries. *Eur. Polym. J.* **42**, 21–42 (2006).
 48. Fenton, D. E., Parker, J. M. & Wright, P. V. Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide). *Polymer (Guildf)*. **14**, 589 (1973).
 49. Armand, M. B., Chabagno, J. M. & Duclot, M. J. Extended Abstracts of Second International Meeting on Solid Electrolytes. 20–22 (1978).
 50. Buriez, O. *et al.* Performance limitations of polymer electrolytes based on ethylene oxide polymers. *J. Power Sources* **89**, 149–155 (2000).
 51. Wiczorek, W. & Stevens, J. R. Impedance spectroscopy and phase structure of polyether-poly(methyl methacrylate)-LiCF₃SO₃ blend-based electrolytes. *J. Phys. Chem. B* **101**, 1529–1534 (1997).
 52. Soo, P. P. *et al.* Rubbery Block Copolymer Electrolytes for Solid-State Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **146**, 32–37 (1999).

53. Le Nest, J. F., Cheradame, H. & Gandini, A. A mechanism of ionic conduction in cross-linked polyethers. *Solid State Ionics* **28–30**, 1032–1037 (1988).
54. Le Nest, J. F., Callens, S., Gandini, A. & Armand, M. A new polymer network for ionic conduction. *Electrochim. Acta* **37**, 1585–1588 (1992).
55. Kang, Y., Cheong, K., Noh, K. A., Lee, C. & Seung, D. Y. A study of cross-linked PEO gel polymer electrolytes using bisphenol A ethoxylate diacrylate: Ionic conductivity and mechanical properties. *J. Power Sources* **119–121**, 432–437 (2003).
56. Ben youcef, H., Garcia-Calvo, O., Lago, N., Devaraj, S. & Armand, M. Cross-Linked Solid Polymer Electrolyte for All-Solid-State Rechargeable Lithium Batteries. *Electrochim. Acta* **220**, 587–594 (2016).
57. Nishimoto, A., Agehara, K., Furuya, N., Watanabe, T. & Watanabe, M. High Ionic Conductivity of Polyether-Based Network Polymer Electrolytes with Hyperbranched Side Chains. *Macromolecules* **32**, 1541–1548 (1999).
58. Fu, G. & Kyu, T. Effect of Side-Chain Branching on Enhancement of Ionic Conductivity and Capacity Retention of a Solid Copolymer Electrolyte Membrane. *Langmuir* **33**, 13973–13981 (2017).
59. Borkowska, R., Laskowski, J., Płocharski, J., Przyłuski, J. & Wieczorek, W. Performance of acrylate-poly(ethylene oxide) polymer electrolytes in lithium batteries. *J. Appl. Electrochem.* **23**, 991–995 (1993).
60. Quartarone, E., Mustarelli, P. & Magistris, A. PEO-based composite polymer electrolytes. **110**, 1–14 (1998).
61. Meziane, R., Bonnet, J. P., Courty, M., Djellab, K. & Armand, M. Single-ion polymer electrolytes based on a delocalized polyanion for lithium batteries. *Electrochim. Acta* **57**, 14–19 (2011).
62. Rokicki, G. Aliphatic cyclic carbonates and spiroorthocarbonates as monomers. *Prog. Polym. Sci.* **25**, 259–342 (2000).
63. Kimura, K. *et al.* A QuaternaryPoly(ethylene carbonate)-Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide-Ionic Liquid-Silica Fiber Composite Polymer Electrolyte for Lithium Batteries. *Electrochim. Acta* **175**, 134–140 (2015).
64. Noor, I. S., Majid, S. R. & Arof, A. K. Poly(vinyl alcohol)-LiBOB complexes for lithium-air cells. *Electrochim. Acta* **102**, 149–160 (2013).
65. Kobayashi, N., Uchiyama, M. & Tsuchida, E. Poly[lithium methacrylate-co-oligo(oxyethylene)methacrylate] as a solid electrolyte with high ionic conductivity. *Solid State Ionics* **17**, 307–311 (1985).
66. Bouchet, R. *et al.* Single-ion BAB triblock copolymers as highly efficient electrolytes for lithium-metal batteries. *Nat. Mater.* **12**, 452–457 (2013).
67. Dukhanin, G. P., Dumler, S. A., Sablin, A. N. & Novakov, I. A. Solid polymeric electrolyte based on poly(ethylene carbonate)-lithium perchlorate system. *Russ. J. Appl. Chem.* **82**, 243–246 (2009).
68. Benrabah, D. *et al.* Comparative Electrochemical Study. *Online* **89**, 355–359 (1993).
69. Murugan, R., Thangadurai, V. & Weppner, W. Fast lithium ion conduction in garnet-

- type Li₇La₃Zr₂O₁₂. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **46**, 7778–7781 (2007).
70. Kato, Y. *et al.* High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors. *Nat. Energy* **1**, 1–7 (2016).
 71. Kamaya, N. *et al.* A lithium superionic conductor. *Nat. Mater.* **10**, 682–686 (2011).
 72. Wenzel, S., Leichtweiss, T., Krüger, D., Sann, J. & Janek, J. Interphase formation on lithium solid electrolytes - An in situ approach to study interfacial reactions by photoelectron spectroscopy. *Solid State Ionics* **278**, 98–105 (2015).
 73. Gadjourova, Z., Andreev, Y. G., Tunstall, D. P. & Bruce, P. G. Ionic conductivity in crystalline polymer electrolytes. *Nature* **412**, 520–523 (2001).
 74. Christie, A. M., Lilley, S. J., Staunton, E., Andreev, Y. G. & Bruce, P. G. Increasing the conductivity of crystalline polymer electrolytes. *Nature* **433**, 50–53 (2005).
 75. Zhang, C. *et al.* Alkali metal crystalline polymer electrolytes. *Nat. Mater.* **8**, 580–584 (2009).
 76. Guhathakurta, S. & Min, K. Lithium sulfonate promoted compatibilization in single ion conducting solid polymer electrolytes based on lithium salt of sulfonated polysulfone and polyether epoxy. *Polymer (Guildf)*. **51**, 211–221 (2010).
 77. Karan, N. K., Pradhan, O. K., Thomas, R., Natesan, B. & Katiyar, R. S. Solid polymer electrolytes based on polyethylene oxide and lithium trifluoro- Methane sulfonate (PEO-LiCF₃SO₃): Ionic conductivity and dielectric relaxation. *Solid State Ionics* **179**, 689–696 (2008).
 78. Price, D. *et al.* Thermal behaviour of covalently bonded phosphate and phosphonate flame retardant polystyrene systems. *Polym. Degrad. Stab.* **92**, 1101–1114 (2007).
 79. You, G., Cheng, Z., Tang, Y. & He, H. Functional Group Effect on Char Formation, Flame Retardancy and Mechanical Properties of Phosphonate-Triazine-based Compound as Flame Retardant in Epoxy Resin. *Ind. Eng. Chem. Res.* **54**, 7309–7319 (2015).
 80. Boujioui, F. *et al.* Solid polymer electrolytes from a fluorinated copolymer bearing cyclic carbonate pendant groups. *J. Mater. Chem. A* **6**, 8514–8522 (2018).
 81. Li, D. *et al.* The synergistic effect of poly(ethylene glycol)-borate ester on the electrochemical performance of all solid state Si doped-poly(ethylene glycol) hybrid polymer electrolyte for lithium ion battery. *J. Power Sources* **423**, 349–357 (2019).
 82. El Asri, Z. *et al.* An efficient process for synthesizing and hydrolyzing a phosphonated methacrylate: Investigation of the adhesive and anticorrosive properties. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **46**, 4794–4803 (2008).
 83. Zhang, J. *et al.* A star-shaped solid composite electrolyte containing multifunctional moieties with enhanced electrochemical properties for all solid-state lithium batteries. *J. Memb. Sci.* **552**, 107–114 (2018).
 84. Mukumoto, K., Zhong, M. & Matyjaszewski, K. Atom transfer radical polymerization of dimethyl(methacryloyloxymethyl) phosphonate. *Eur. Polym. J.* **56**, 11–16 (2014).
 85. Britz, J., Meyer, W. H. & Wegner, G. Blends of poly(meth)acrylates with 2-oxo-(1,3)dioxolane side chains and lithium salts as lithium ion conductors. *Macromolecules* **40**, 7558–7565 (2007).

86. Gamry Instruments. Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy. Available at: <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>. (Accessed: 14th May 2020)
87. Franger, S. La caractérisation des interfaces (mais pas que...) par impédance. (2019). Available at: <https://www.college-de-france.fr/site/jean-marie-tarascon/seminar-2019-02-18-17h30.htm>. (Accessed: 15th May 2020)
88. GROENEWOUD, W. M. THERMOGRAVIMETRY. in *Characterisation of Polymers by Thermal Analysis* 61–76 (Elsevier, 2001). doi:10.1016/B978-044450604-7/50003-0
89. Ernest, Z. What is a differential scanning calorimeter? (2014). Available at: <https://socratic.org/questions/what-is-a-differential-scanning-calorimeter>. (Accessed: 9th June 2020)

V. Annexes

Annexe 1 : GPC

La chromatographie par perméation de gel (GPC) est un type d'analyse chromatographique par exclusion de taille. L'appareil classique de GPC se compose d'un détecteur, d'une colonne, d'une pompe, et d'un échantillonneur automatique.

Le principe de la GPC consiste à faire circuler le polymère dissout dans un éluant (dont la solution forme la phase mobile) à travers la phase statique qui se compose d'un gel microporeux. L'éluant est le plus souvent un solvant organique. Au plus la chaîne polymérique sera courte, au plus elle aura de facilité à entrer dans les pores de la phase statique et à augmenter par la même occasion son temps de résidence au sein de la colonne. La sortie des chaînes polymériques est ensuite détectée à la fin de la colonne grâce à un détecteur. Celui-ci peut être un détecteur à UV, à infrarouge, à indice de réfraction, ... Dans notre cas le polymère est détecté par un réfractomètre différentiel.

Annexe 2 : EIS

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) permet de mesurer l'impédance d'un système. L'impédance est la résistance d'un système parcouru par un courant alternatif.

La mesure consiste à opérer sur l'échantillon une faible variation de potentiel sur une gamme de fréquences définies et d'enregistrer la réponse en variation de courant. Cela permettra en effet de connaître l'impédance du système grâce à l'équation suivante :

$$u = Z \times i$$

Avec u le potentiel [V], Z l'impédance [S/cm] et i le courant électrique [A].

La connaissance de u et i nous permettra donc de déduire l'impédance Z . L'impédance mesurée est dépendante de la conductivité intrinsèque de l'électrolyte (σ) et des dimensions entre les électrodes de mesure (épaisseur de la couche électrolytique et surface de contact avec les électrodes) selon l'équation décrite dans la Figure 33 et qui permet de visualiser schématiquement le système étudié.

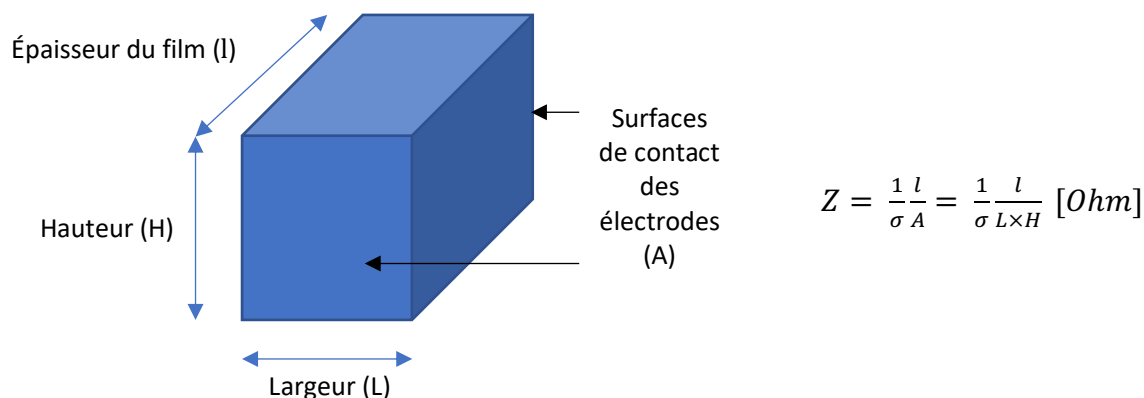


Figure 33 - Schématisation du film d'électrolyte solide analysé.

En connaissant les dimensions du film électrolytique et en étudiant la réponse d'impédance du système, il est alors possible de déterminer la conductivité intrinsèque (σ) de l'électrolyte.

La réponse d'impédance peut être interprétée via un diagramme de Nyquist (Figure 34). Celui-ci est une représentation de l'impédance imaginaire en fonction de l'impédance réelle. Nous

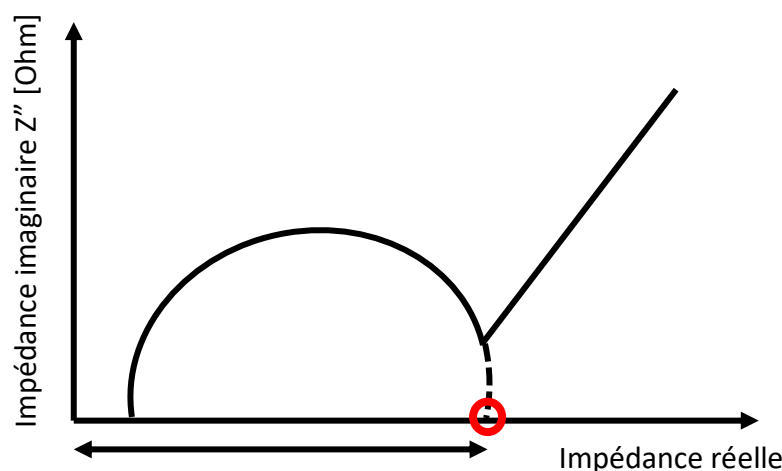


Figure 34 – Représentation schématique d'un diagramme de Nyquist. Cercle rouge : impédance globale du système

n'aborderons pas ici les détails de l'interprétation de ces graphes mais des explications claires sont disponibles dans la littérature^{86,87}. Il est simplement utile de savoir que l'impédance globale du système sur le graphe est lue au point indiqué par le cercle rouge. De cette valeur exprimée en Ohm pourra donc être déduite la conductivité de l'électrolyte.

Annexe 3 : LSV

L'analyse « linear sweep voltammetry », littéralement la voltamétrie par balayage linéaire, est une technique d'analyse qui permet d'obtenir des informations à propos du potentiel rédox. L'analyse consiste à faire varier le potentiel de l'électrode de travail (mesuré par rapport à une électrode de référence) linéairement avec le temps, et d'enregistrer les variations d'intensité de courant électrique entre l'électrode de travail et la contre électrode. Le courant électrique analysé résulte de l'oxydation ou la réduction des composants du polymère d'intérêt. Les données obtenues sont introduites dans un graphe du courant électrique en fonction du

voltage appliqué. Pour obtenir un graphe qui rassemble la dégradation d'un polymère à haut voltage et bas voltage comme nous l'avons présenté à la Figure 31, il faut donc effectuer deux mesures sur deux cellules différentes. La première mesure suivra une variation du potentiel jusque 0,1V, tandis que la deuxième mesure suivra une variation vers le potentiel défini (dans notre cas, 6V).

Annexe 4 : TGA

L'analyse thermogravimétrique est une analyse durant laquelle la masse d'un échantillon est mesurée avec une variation de température, dans le but d'évaluer les performances thermiques de cet échantillon⁸⁸. L'analyse TGA est effectuée à l'aide d'une micro balance placée au sein d'un four, qui peut lui-même être alimenté par une atmosphère contrôlée. Dans notre cas, l'atmosphère sous laquelle était effectuée la mesure était l'air ambiant. Pour effectuer la mesure, il faut déterminer quatre paramètres : la température initiale, la température finale, la vitesse de montée en température et la masse initiale de l'échantillon.

Annexe 5 : DSC

La calorimétrie différentielle à balayage est une analyse thermique permettant d'identifier les transitions de phases d'un matériau. Ceci est réalisé en mesurant la différence de l'énergie nécessaire pour modifier la température de notre échantillon par rapport à un matériau de référence (dans notre cas, l'indium). Les transitions de phase peuvent être endothermiques (transition vitreuse et fusion) ou exothermiques (cristallisation). Au voisinage de la température de transition vitreuse de notre échantillon, l'appareil devra donc fournir plus d'énergie pour élever la température de l'échantillon qu'il n'en faut pour élever la température de la référence. Les résultats sont visibles sur un graphe du flux de chaleur transmis à l'échantillon en fonction de la température (Figure 35).

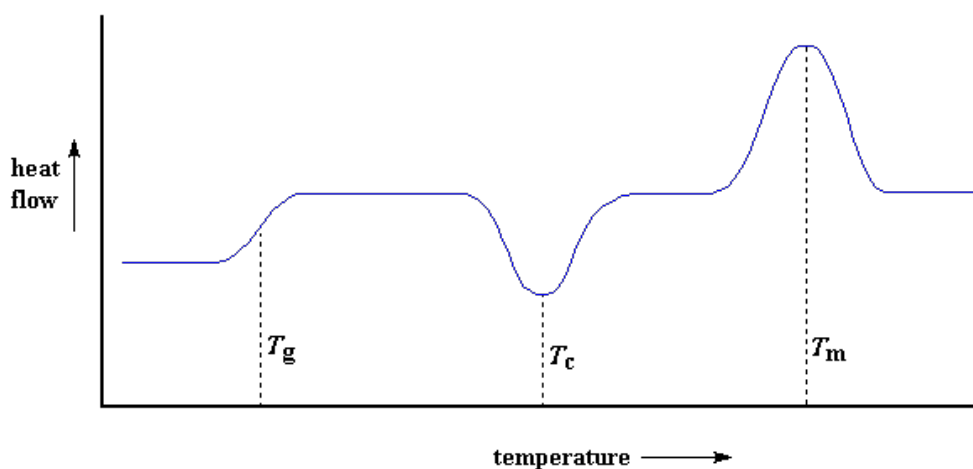


Figure 35 - Allure classique d'un graphe obtenu lors d'une mesure DSC⁸⁹. T_g : température de transition vitreuse. T_c : température de cristallisation. T_m : température de fusion.

Synthèses et caractérisations d'électrolytes solides polymériques pour batteries « tout solide »

Au cours de ces dernières décennies, la société a été contrainte de trouver des alternatives aux énergies fossiles et de basculer vers la production d'énergie verte. Ainsi, la solution la plus viable et adaptée pour le stockage de celle-ci semble être la batterie lithium-ion. Cependant, les technologies actuelles des batteries nécessitent encore des améliorations pour rencontrer les exigences qui permettraient leur implémentation de masse et ainsi de se passer des énergies fossiles. Poussées en grande partie par le secteur automobile, les recherches visant à optimiser les batteries lithium-ion passent notamment par l'implémentation d'électrolytes solides en lieu et place des électrolytes liquides traditionnels. Le défi majeur à relever pour y parvenir est d'obtenir une bonne conductivité, tandis que les bénéfices liés à l'utilisation de tels électrolytes sont potentiellement nombreux : résistance mécanique, résistance à l'inflammabilité, haute densité énergétique, ...

C'est donc dans le domaine des électrolytes polymériques solides que se concentre notre recherche. L'étude se concentre plus particulièrement sur trois polymères : le MAPC1, le DOMA, et le B-PEGMA.

Ce travail aura donc pour but de caractériser les propriétés mécaniques, électrochimiques et thermiques de ces polymères et de leurs combinaisons (copolymérisations, mélanges). Pour cela, des spectroscopies d'impédance électrochimiques, des analyses thermogravimétriques et de calorimétrie différentielle à balayage, ... seront effectuées. Le but est d'identifier les points forts et d'éventuelles interactions entre les différents polymères qui pourraient leur conférer des propriétés intéressantes en vue de leur application dans le domaine des électrolytes solides.

Au cours de cette étude, nous avons pu démontrer les avantages de la polymérisation radicalaire libre et de son effet sur la conductivité. Nous avons obtenu une conductivité de 9×10^{-4} S/cm pour un copolymère P(BPEGMA-DOMA), et celle-ci semble pouvoir être améliorée grâce à un traitement thermique préalable plus adapté. L'homopolymère de BPEGMA présente lui aussi des valeurs de conductivité similaires et de plus ce polymère présente l'avantage de posséder une très bonne résistance électrochimique et thermique.

Des optimisations concernant la concentration en sel de lithium dans les polymères, la concentration des trois monomères au sein des copolymères et mélanges et l'insertion de matériaux inorganiques devraient permettre d'obtenir dans le futur des valeurs de conductivité supérieures.

CROIX GAUTHIER
UNIVERSITE CATHOLIQUE DE LOUVAIN
Faculté des bioingénieurs

Croix du Sud, 2 bte L7.05.01, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique | www.uclouvain.be/agro