

UNIVERSITÉ FRANÇOIS – RABELAIS DE TOURS

ÉCOLE DOCTORALE EMSTU

Laboratoire Physicochimie des Matériaux et des Electrolytes pour l'Energie
(PCM2E)

THÈSE présentée par :

Victor CHAUDOY

soutenue le : 15 novembre 2016

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université François – Rabelais de Tours**

Discipline/ Spécialité : Chimie/Electrochimie

Electrolytes Polymères Gélifiés pour Microbatteries au Lithium

THÈSE dirigée par :

M. TRAN-VAN François

Professeur des Universités, Université François Rabelais, Tours

Co-directeur :

M. GHAMOUSS Fouad

Maitre de Conférences/HDR, Université François Rabelais, Tours

RAPPORTEURS :

M. BOUCHET Renaud

Professeur des Universités, Université Grenoble Alpes, Grenoble

M. LE CRAS Frédéric

Ingénieur/Chercheur/HDR, CEA LETI, Grenoble

JURY :

M. BOUCHET Renaud

Professeur des Universités, Université Grenoble Alpes, Grenoble

M. DESCHAMPS Michaël

Professeur des Universités, Université d'Orléans

M. GHAMOUSS Fouad

Maitre de Conférences /HDR, Université François Rabelais, Tours

M. GUYOMARD Dominique

Professeur des Universités, Institut des Matériaux Jean ROUXEL, Nantes

M. LE CRAS Frédéric

Ingénieur/Chercheur/HDR, CEA LETI, Grenoble

M. PIERRE Fabien

Ingénieur/Chercheur, STMicroelectronics, Tours

M. TRAN-VAN François

Professeur des Universités, Université François Rabelais, Tours

A ma fille Alana

Remerciements

Je tiens à remercier dans un premier temps François Tran-Van qui a eu confiance en moi et m'a permis de réaliser cette thèse sous sa direction. Je remercie également Fouad Ghamouss pour m'avoir encadré pendant cette thèse, pour la pertinence de ses conversations, sa disponibilité ainsi que pour ses réunions à 3h du mat'. Je remercie aussi Fabien Pierre, Erwann Luais et Jean-Christophe Houdbert pour leurs idées et leur recul sur mon travail.

Je tiens à remercier Hervé Martinez pour les mesures XPS, Michaël Deschamps et Tan-Vu Huynh pour les mesures de RMN-PGSE, Marie-Pierre Deffarges pour les tests mécaniques et de DSC, Nathalie Poirot pour l'ATG, Bernard Lestriez pour les essais d'impression jet d'encre, ainsi que Johan Jacquemin pour les calculs Cosmo.

Je souhaite remercier les membres de mon jury pour les différents échanges très intéressants. Merci donc à mes rapporteurs, M. Renaud Bouchet et M. Frédéric Le Cras pour avoir accepté de consacrer une partie de leur temps à lire l'intégralité de ce manuscrit et d'y avoir ajouté des commentaires pertinents. Merci également à Dominique Guyomard pour avoir accepté la présidence de ce jury. Encore merci à Michaël Deschamps pour sa participation en tant qu'examineur.

Un grand merci à BeroKa pour avoir organisé ce pot de thèse mémorable, mais aussi pour les années passées ensemble et sa PATIENCE. Je tiens également à remercier Bartou pour son incommensurable sens de l'humour et ses majestueuses mimiques de princesse. Je remercie également Marie de m'avoir soutenu lors de ma soutenance de thèse.

Je remercie aussi : Simon le dompteur et son « Est-ce que tu m'entends Hey Oh ? », Chrisloveur et ses conquêtes, Erwan le pape vénère, Adrien et son « SLAYEEER », Safia la vénère, Marina « Porcheuuuur », Julie, Aurélien, Marion, Flavien, Cédric, Fatima, Douaa, Martial, Hoang, Alexia, Charles, Fabien, Angelo ainsi que les autres personnes du RICM, du GREMAN, du PCM2E et de STMicroelectronics.

Enfin, je tiens à remercier ma famille et mes proches pour m'avoir soutenu, et surtout lors des derniers mois, . . . la rédaction d'une thèse prend effectivement un peu de temps.

Résumé

Au cours de cette thèse, un nouvel électrolyte polymère gel pour la réalisation de microbatteries au lithium a été développé. Le gel a été préparé par « confinement » d'une phase de N-propyl-N-méthylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide (P13FSI) et de LiTFSI dans un réseau semi-interpénétré (sRip) de polymère (PVdF-HFP/réseau de POE). L'électrolyte gel a tout d'abord été optimisé et étudié en termes de propriétés physico-chimiques et de transport ionique en fonction de sa composition. Ensuite, des batteries Li/LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ ont été assemblées en utilisant l'électrolyte sRip. Les performances ont par ailleurs été comparées aux systèmes de références utilisant l'électrolyte à base de POE ou de PVdF-HFP. Outre ses propriétés améliorées par rapport au PVdF-HFP et au réseau de POE (propriétés mécaniques, confinement), l'électrolyte sRip est compatible avec le procédé de dépôt de l'électrode négative en lithium par évaporation sous vide. L'électrolyte sRip optimisé a donc été utilisé pour fabriquer une nouvelle génération de microbatteries en s'affranchissant de l'électrolyte céramique, le LiPON, afin d'abaisser la résistance interne. Les microbatteries Li/sRip gel/LiCoO₂ délivrent une capacité nominale stable de 850 µAh à C sur 100 cycles à 25°C.

Mots-clés : électrolyte polymère gélifié, liquide ionique, microbatterie au lithium, réseau semi-interpénétré de polymère, propriétés de transports, polymérisation radicalaire

Abstract

In this thesis, a new polymer gel electrolyte was prepared and optimized for Li based microbatteries. The gel consisted of an ionic liquid based phase (P13FSI/LiTFSI) confined in a semi-interpenetrating polymers (sIPN) network (PVdF-HFP/crosslinked PEO). sIPN electrolytes were prepared and optimized according to the PVdF-HFP/crosslinked PEO ratio and the liquid phase fraction. Furthermore, the sIPN electrolyte was used as an electrolyte in Li/LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ battery. The performances of the battery (specific capacity, efficiency, cyclability) were determined and compared to batteries using a crosslinked PEO or PVdF-HFP based gel. Such a thin and stable sIPN electrolyte film enabled the preparation of Li based microbatteries using thermal evaporation deposition of lithium directly conducted on the sIPN electrolyte film. This assembly (Li/sIPN) was therefore used to prepare a LiCoO₂/sIPN gel/Li quasi solid-state microbattery. This microbattery showed a stable nominal capacity of 850 μ Ah for over 100 cycles of charge and discharge under 1 C rate at 25°C.

Keywords: gel polymer electrolyte, ionic liquid, lithium microbatteries, semi-interpenetrated polymer network, transport properties, free radical polymerization

Table des matières

Remerciements.....	5
Résumé.....	7
Abstract.....	9
Table des matières.....	11
Liste des tableaux.....	15
Liste des figures.....	17
Glossaire.....	27
Introduction Générale.....	29
1 Etude Bibliographique.....	34
1.1 Les batteries Li-ion.....	34
1.1.1 Généralités.....	34
1.1.2 Principe de fonctionnement.....	35
1.1.3 Les électrodes.....	37
1.1.4 Les électrolytes.....	39
1.2 Contexte de l'étude.....	64
1.2.1 Contexte économique et industriel.....	64
1.2.2 Développement des microbatteries chez STMicroelectronics.....	65
1.2.3 Les acteurs sur le marché des microbatteries.....	67
1.3 Les microbatteries.....	69
1.3.1 Généralités.....	69
1.3.2 Principe de fonctionnement des microbatteries et composition.....	71
1.3.3 Caractéristiques spécifiques des microbatteries.....	73
1.4 Démarche réalisée.....	76
1.4.1 Objectif.....	76
1.4.2 Choix de l'électrolyte.....	77
1.4.3 Démarche.....	79
2 Etude des électrolytes liquides de type liquide ionique + LiTFSI.....	81
2.1 Formulation des électrolytes.....	82
2.1.1 Produits utilisés.....	82
2.1.2 Composition des électrolytes liquides.....	83

2.2	Caractérisation des propriétés physico-chimiques	84
2.2.1	Etude des propriétés thermiques de mélanges binaires.....	84
2.2.2	Etude volumétrique	87
2.2.3	Impact de la composition sur la viscosité	94
2.2.4	Conclusion.....	95
2.3	Etude des propriétés de transport	96
2.3.1	Conductivité ionique des mélanges binaires	96
2.3.2	Modélisation du comportement des mélanges binaires par la loi VTF....	98
2.3.3	Evolution des coefficients de diffusion.....	99
2.3.4	Détermination du nombre de transport du lithium.....	102
2.3.5	Rapport $\Lambda_{\text{ion}}/\Lambda_{\text{RMN}}$	104
2.3.6	Evolution de l'ionité du mélange	106
2.3.7	Conclusion.....	107
2.4	Etude des propriétés électrochimiques.....	108
2.4.1	Assemblage des batteries	108
2.4.2	Effet de la composition de l'électrolyte sur les performances électrochimiques de dispositifs à base de NMC	111
2.4.3	Effet de la composition sur les performances électrochimiques de dispositifs Li/LCO	117
2.5	Discussion et Conclusion	119
3	Confinement d'un mélange liquide ionique/LiTFSI au sein d'une matrice polymère : Formulation, caractérisations physico-chimiques et propriétés de transport.....	124
3.1	Formulation des électrolytes	125
3.1.1	Produits utilisés	125
3.1.2	Formulation et composition des électrolytes.....	126
3.2	Les électrolytes polymères.....	129
3.2.1	Morphologie des gels	129
3.2.2	Impact de la composition sur les propriétés de transport.....	133
3.2.3	Caractérisation du confinement.....	140
3.2.4	Compatibilité avec l'évaporation thermique du lithium métallique	143
3.2.5	Conclusion.....	145
3.3	Optimisation des réseaux réticulés : Développement de réseaux semi-interpénétrés.....	146
3.3.1	Les réseaux (semi-)interpénétrés.....	146

3.3.2	Protocole de synthèse.....	148
3.3.3	Morphologie des sRip	149
3.3.4	Impact de la composition sur les propriétés de transport.....	151
3.3.5	Caractérisation du confinement.....	157
3.3.6	Evolution des propriétés thermiques.....	160
3.3.7	Propriétés mécaniques des GPE.....	162
3.3.8	Compatibilité avec l'évaporation thermique du lithium métallique	167
3.4	Discussion et Conclusion	168
4	Réalisation de batteries et microbatteries couches minces intégrant un électrolyte polymère gélifié	171
4.1	Assemblages électrode/électrolyte	171
4.1.1	Réalisation de batteries Li/NMC.....	171
4.1.2	Réalisation de microbatteries Li/LCO	172
4.1.3	Protocole de cyclage	173
4.2	Performances électrochimiques des batteries.....	173
4.2.1	Résumé des différents électrolytes étudiés	173
4.2.2	Impact de la phase liquide et de la phase solide utilisées dans le GPE sur les performances électrochimiques	174
4.2.3	Utilisation du sRip dans les batteries Li/NMC	179
4.2.4	Etude de l'électrolyte sRip dans une batterie Li/LiCoO ₂	185
4.2.5	Etude du phénomène de chute de capacité dans la batterie Li/sRip/LCO	187
4.2.6	Etude comparative du sRip ou PVdF-HFP en tant qu'électrolyte pour la batterie Li/sRip/LCO	191
4.3	Performances électrochimiques des microbatteries	198
4.3.1	Microbatteries utilisant le PVdF-HFP en tant qu'électrolyte.....	199
4.3.2	Remplacement de l'électrolyte à base de PVdF-HFP par l'électrolyte à base de sRip	202
4.3.3	Impact du rapport phase solide/phase liquide dans le sRip sur les performances de la microbatterie Li/LCO	204
4.4	Discussion et Conclusion	205
	Conclusion générale.....	208
	Bibliographie.....	212
	Annexes.....	230

Liste des tableaux

Tableau 1. Propriétés physico-chimiques des solvants utilisés dans les batteries Li-ion

Tableau 2. Sels de lithium utilisés dans les batteries lithium et Li-ion

Tableau 3. Différents mélanges de solvants organiques et de sels de lithium pour la réalisation d'électrolyte pour batteries Li-ion

Tableau 4. Principaux cations et anions utilisés dans les liquides ioniques

Tableau 5. Impact de l'anion sur les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques basés sur le cation imidazolium [52]

Tableau 6. Impact du cation sur les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques basés sur l'anion TFSI [52]

Tableau 7. Conductivité ionique du Li^+ dans différents électrolytes à 60°C [73]

Tableau 8. Principaux électrolytes polymères gélifiés utilisant un polymère linéaire

Tableau 9. Exemple de différents électrolytes polymères gélifiés utilisant un réseau réticulé

Tableau 10. Descriptifs de différentes microbatteries présentes sur le marché des microsources d'énergie

Tableau 11. Conductivité ionique et énergie d'activation des principaux électrolytes inorganiques (d'après [181])

Tableau 12. Formulation des différents mélanges binaires et principales propriétés physico-chimiques à 25°C

Tableau 13. Températures caractéristiques des LI purs et mélanges binaires obtenus par DSC (Programme A)

Tableau 14. Volume de Van Der Waals des différents anions et cations présents dans le LI et le sel de lithium

Tableau 15. Structures, abréviations, volumes Cosmo et profils sigma des différents cations étudiés

Tableau 16. Structures, abréviations, volumes Cosmo et profils sigma des différents anions étudiés

Tableau 17. Paramètres de modélisation de la conductivité ionique obtenus par le modèle VTF en fonction de la concentration en sel de lithium

Tableau 18. Formulation des différents SPE

Tableau 19. Formulation des différents GPE

Tableau 20. Evolution de la fraction soluble dans les SPE

Tableau 21. Evolution de la fraction soluble dans les GPE

Tableau 22. Formulation des différents GPE-sRip

Tableau 23. Evolution de la fraction soluble dans les GPE-sRip

Tableau 24. Evolution des températures caractéristiques mesurée par DSC des différents électrolytes réalisés

Tableau 25. Valeurs de E, de la contrainte et de l'allongement à la rupture mesuré sur les SPE (d'après la Figure 58.A)

Tableau 26. Valeurs de E mesurées sur les GPE (d'après la Figure 58.B)

Tableau 27. Influence du liquide ionique utilisé dans le PVdF-HFP sur le paramètre mécanique

Tableau 28. Formulation des différents GPE étudiés

Liste des figures

Figure 1. Evolution du marché mondial des microbatteries par application (prévisions 2014) [5]

Figure 2. Mécanisme de charge et de décharge dans une batterie Li-ion

Figure 3. Mécanisme de charge et de décharge dans une batterie au lithium

Figure 4. Gammes de potentiels et de capacités des électrodes positives les plus connues (d'après [18])

Figure 5. Gammes de potentiels et de capacités des électrodes négatives les plus étudiées (d'après [22])

Figure 6. Principales évolutions et optimisations réalisées sur les électrolytes polymères depuis 1975 (D'après [87])

Figure 7. Impact du pourcentage de la phase POE présente dans un copolymère à block de type PS-POE sur les propriétés mécaniques et de conductivités ioniques d'un électrolyte solide polymère PS-POE/LiClO₄ (d'après [98])

Figure 8. Mécanismes de transport des ions Li⁺ au sein d'un électrolyte polymère solide (d'après [83,136,138,139])

Figure 9. Interactions et mécanisme de transport du Li⁺ dans les électrolytes polymères: A: POE/LiTFSI; B: POE/LiTFSI/P14TFSI; C: PVdF-HFP/LiTFSI/P14TFSI; D: Réseau réticulé de POE/LiTFSI/P14TFSI (A,B et C d'après [55])

Figure 10. Vue globale et éclatée d'une microbatterie EnFilmTM EFL700A39

Figure 11. Schéma technique des nouvelles cartes bancaires intelligentes

Figure 12 [154]. Montre CST-01 utilisant les microbatteries EnFilmTm EFL700A39

Figure 13. Schéma d'une microbatterie au lithium décrit par Bates *et al.* en 1995[4]

Figure 14. Représentation des différents LI et sels de lithium utilisés: (A) P13FSI; (B) P14FSI; (C) LiTFSI

Figure 15. Evolution du thermogramme du P13FSI + x mol.L⁻¹ de LiTFSI entre -65 et 200 °C : (A) : (-) x = 0 ; (- -) x = 0.1 ; (B) : (- -) x = 0.6 ; (-) x = 1 ; (- -) x = 3.2 (B) (Programme B)

Figure 16. Courbes d'ATG du: (-) P13FSI ; (- -) P13FSI + 0.01 mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (- -) P13FSI + 3.2 mol.L⁻¹ en LiTFSI

Figure 17 : Evolution de la masse volumique en fonction de la température : (A) : (●) P13FSI ; (▲) P13FSI + 0.6 mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (▼) P13FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (B) : (★) P14FSI ; (■) P14FSI + 0.6 mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (▲) P14FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (C) : (●) P13FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (▲) P14FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (■) EC/PC/3DMC + 1 mol.L⁻¹ en LiPF₆

Figure 18. Evolution du volume molaire en fonction de la concentration en LiTFSI à 25 °C : (●) P13FSI + x mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (▲) P14FSI + x mol.L⁻¹ en LiTFSI

Figure 19. Evolution du Vlibre en fonction de la concentration en sel de lithium à 25 °C (●) P13FSI + x mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (▲) P14FSI + x mol.L⁻¹ en LiTFSI

Figure 20. Evolution de la viscosité en fonction de la température : (A) : (●) P13FSI ; (▲) P13FSI + 0.6 mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (▼) P13FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (B) : (★) P14FSI ; (■) P14FSI + 0.6 mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (▲) P14FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (C) (●) P13FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (▲) P14FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI (■) EC/PC/3DMC + 1 mol.L⁻¹ en LiPF₆

Figure 21. Evolution de la conductivité ionique en fonction de la température : (A) Liquides ioniques purs ; (B) Impact de la concentration dans le P13FSI ; (C) Comparaison avec l'électrolyte organique de référence (●) P13FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (▲) EC/PC/3DMC + 1 mol.L⁻¹ en LiPF₆

Figure 22. Evolution des coefficients de diffusion du (●) Li^+ ; (▲) FSI^- ; (▼) TFSI^- ; (■) P13^+ à 33.5 °C

Figure 23. Evolution des coefficients de diffusion des ions présents dans un mélange binaire P13FSI/LiTFSI comprenant une concentration en LiTFSI de $x \text{ mol.L}^{-1}$ en fonction de la température : (A) $x = 0.1$; (B) $x = 1$; (C) $x = 1.9$; (D) $x = 3.2$; (●) Li^+ ; (▲) FSI^- ; (▼) TFSI^- ; (■) P13^+

Figure 24. Evolution de l'énergie d'activation du mélange binaire P13FSI/LiTFSI en fonction de la concentration en LiTFSI (●) Li^+ ; (▲) FSI^- ; (▼) TFSI^- ; (■) P13^+

Figure 25. Evolution du nombre de transport du lithium en fonction de la concentration en sel de lithium à température ambiante par différentes méthodes : (A) Bruce&Vincent : (●) P13FSI + $x \text{ mol.L}^{-1}$ en LiTFSI ; (▲) P14FSI + 1 mol.L^{-1} en LiTFSI

Figure 26. (A) : Evolution de $\Lambda_{\text{ion}}/\Lambda_{\text{RMN}}$ en fonction de la température (●) P13FSI + 0.1 mol.L^{-1} en LiTFSI ; (▲) P13FSI + 1 mol.L^{-1} en LiTFSI ; (▼) P13FSI + 1.9 mol.L^{-1} en LiTFSI ; (■) P13FSI + 3.2 mol.L^{-1} en LiTFSI ; (B) : Evolution de $\Lambda_{\text{ion}}/\Lambda_{\text{RMN}}$ en fonction de la concentration en sel de lithium à 28 °C (●) P13FSI + $x \text{ mol.L}^{-1}$ en LiTFSI

Figure 27. Evolution de la courbe de Walden : (A): (●) P13FSI, (▲) P14FSI ; (B): Evolution de la concentration en LiTFSI dans le P13FSI

Figure 28. (A) Assemblage Lithium/Electrolyte/NMC ; (B) Pile bouton CR 2032 utilisé comme dispositif expérimental

Figure 29. Assemblage sous forme de microbatterie Li/LCO avec électrolyte composé du mélange binaire LI/LiX

Figure 30. (A) Courbes de charge/décharge des batteries Li/NMC utilisant les électrolytes suivants : (-) P13FSI + 1 mol.L^{-1} en LiTFSI, (-) P14FSI + 1 mol.L^{-1} en LiTFSI, (-) Electrolyte de référence (B) Evolution des capacités de décharges des batteries Li/NMC à

T_{amb} utilisant les électrolytes suivants : (●) P13FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI, (▲) P14FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI, (▼) Electrolyte de référence

Figure 31. Evolution des performances électrochimiques en décharge de différentes cellules Li/NMC utilisant un électrolyte composé du mélange P13FSI/LiTFSI à différentes concentration en LiTFSI à T_{amb} : (A) Régime C/20, (B) Régime C/2, (C) Régime C

Figure 32. Impact de la concentration en LiTFSI dans l'électrolyte sur les propriétés de cyclage de cellules LTO/NMC à T_{amb} : (A) Courbe de C/D à un régime de C/10 : (—) P13FSI + 0.1 mol.L⁻¹ en LiTFSI, (— —) P13FSI + 0.6 mol.L⁻¹ en LiTFSI, (— —) P13FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI, (—●) P13FSI + 1.9 mol.L⁻¹ en LiTFSI, (— —) P13FSI + 3.2 mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (B) Courbe de C/D à un régime de C/2 : (—) P13FSI + 0.1 mol.L⁻¹ en LiTFSI, (— —) P13FSI + 0.6 mol.L⁻¹ en LiTFSI, (— —) P13FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI, (—●) P13FSI + 1.9 mol.L⁻¹ en LiTFSI, (— —) P13FSI + 3.2 mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (C) Evolution de la capacité de décharge en fonction de la concentration en LiTFSI à C/2

Figure 33. (A) : Evolution de la rétention de capacité d'une microbatterie LCO/Li utilisant un électrolyte à base de LI/LiTFSI en fonction du régime de C/D (●) P13FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI, (▲) P13FSI + 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI, (▼) EFL700A39 ; (B) : Tenue en cyclage d'une microbatterie LCO/Li utilisant un électrolyte à base de LI/LiTFSI à un régime de C/D de C

Figure 34. (A) Courbes de C/D de la microbatterie de référence EFL700A39 à différents régimes (—) C/2, (— —) C, (— —) 2C ; (B) Courbes de C/D de la microbatterie Lithium/P13FSI + 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI/LCO à différents régimes (—) C/2, (— —) C, (— —) 2C ; (C) : Mesure EIS d'une cellule LCO/Lithium à circuit ouvert après 1 cycle de C/D à C : (●) EFL700A39, (▲) P13FSI + 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI

Figure 35. Résumé des propriétés physico-chimiques d'un mélange binaire IL + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI où IL = P13FSI ou P14FSI ($T_{\sigma,T^+,VL} = 25\text{ °C}$; $T_{\eta} = 30\text{ °C}$)

Figure 36. Résumé des propriétés physico-chimiques des mélanges binaires P13FSI/LiTFSI où la concentration de LiTFSI varie entre 0.1 et 3.2 mol.L⁻¹ ($T_{\sigma,\eta,T^+,VL} = 25\text{ °C}$; $T_{D, \Delta_{ion}/\Delta_{RMN}} = 27.9\text{ °C}$)

Figure 37. (A) PVdF-HFP ; (B) Poly(éthylène glycol) méthyl éther méthacrylate (MA475, $n = 8$); (C) poly(éthylène glycol) diméthacrylate (DMA550, $m = 9$)

Figure 38 : Schéma des différentes structures de polymère (A): réseau réticulé 3D ; (B): Réseau réticulé 3D utilisant des ramifications ; (C): Polymère linéaire

Figure 39. Analyse MEB des différents SPE/GPE : (A) SPE3 (MA/DMA/LiTFSI) x2000 ; (B) GPE3 (MA/DMA/P13FSI/LiTFSI) x2000 ; (C) PVdF-HFP seul x1000 ; (D) PVdF-HFP seul x20000 ; (E) GPE4 (PVdF-HFP/P13FSI/LiTFSI) x1000 ; (F) GPE4 (PVdF-HFP/P13FSI/LiTFSI) x3000

Figure 40 Evolution de la conductivité ionique (A) et de la T_g (B) en fonction de la fraction massique en DMA550 au sein du SPE (SPE 1, 2, 3, 4, 5)

Figure 41. Evolution de la conductivité ionique (A) et de la T_g (B) en fonction du rapport OE/Li au sein du SPE (DMA/MA = 1/4); (A) (•) SPE : formulation avant polymérisation (▲) SPE : formulation après polymérisation ; (B) SPE après polymérisation

Figure 42. (A) : Conductivité ionique à 25°C pour différents électrolytes GPE/SPE ; (B) et (C): Evolution de la conductivité ionique en fonction de la température

Figure 43. (A) : Evolution de la conductivité ionique en fonction de la température (•) P13FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (▼) GPE4 ; (▲) GPE3 ; (B) : Coefficient de diffusion des ions à 33.5 °C (▼) GPE4 ; (▲) GPE3 ; (C) : Temps de relaxation longitudinal (T_1) de Li⁺ (▼) GPE4 ; (▲) GPE3 ; (D) : Temps de relaxation transverse (T_2) de Li⁺ (▼) GPE4 ; (▲) GPE3 (collaboration M. Deschamps - CEMTHI)

Figure 44. Caractérisation qualitative de la synérèse: (A) GPE3; (B) GPE4

Figure 45. Voltammétrie cyclique à 1 mV.s⁻¹ entre 2.5 et 4.5 V sur une cellule Li/P13FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI/Al

Figure 46. Impact du laminage sur la synérèse (A1) : GPE3 avant laminage ; (A2) : GPE3 après laminage ; (B) : GPE4 après laminage ; (C) : Voltammétrie cyclique à 1 mV.s⁻¹ entre 2.5 et 4.5 V sur une cellule Li/GPE4/Al

Figure 47. Impact de la température sur la synérèse (A) : GPE4 après passage à 90 °C pendant 2 heures ; (B) : Voltammétrie cyclique à 1 mV.s⁻¹ entre 2.5 et 4.5 V sur une cellule (-) Li/GPE3/Al ; (-) Li/GPE4/Al (passage des électrolytes à 90°C pendant 2 heures)

Figure 48. Photographies des échantillons de polymère après l'étape d'évaporation thermique de 1µm de lithium (A) Substrat de Mica (B) GPE3 (C) GPE4 après séchage à 60°C, (D) GPE4 après séchage sous vide sans température

Figure 49. Schéma des différentes structures de polymère (A): Réseau réticulé 3D utilisant des ramifications ; (B): Polymère linéaire ; (C): Réseau Semi-interpénétré (sRip)

Figure 50. Analyse MEB des différents GPE après extraction au dichlorométhane : (A) GPE3 x3000 ; (B) GPE3 x10000 ; (C) GPE7 x3000 ; (D) GPE7 x10000 ; (E) GPE7 x20000 ; (F) GPE7 x30000

Figure 51. (A) : Evolution de la conductivité ionique en fonction du pourcentage de POE réticulé dans la phase polymère du sRip comprenant une phase liquide de 80%wt en P13FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI (GPE3,4,5,6,7) ; (B) : Impact de la concentration en LiTFSI dans la phase liquide sur la conductivité ionique dans les sRip (GPE7,9,10,11) ; (C) Evolution du coefficient de diffusion du Li⁺ au sein d'un sRip en fonction de la concentration en LiTFSI dans la phase liquide (GPE7,8,9,11,12,13) à 33.5°C ; (D) Impact du pourcentage de phase liquide (P13FSI + 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI) sur la conductivité ionique au sein du sRip (GPE9,14,15,16)

Figure 52. Evolution des coefficients de diffusion des ions au sein d'un sRip voyant son pourcentage en DMA550 varier de 1 à 5 %_{wt} dans la phase polymère (GPE9, 18, 19) à 33.5°C

Figure 53. Comparaison des propriétés de transport dans les trois différents GPE : (●) GPE4 ; (▼) GPE17 ; (▲) GPE3 (A) : Evolution de la conductivité ionique en fonction de la température (B) : Coefficient de diffusion du Li⁺ à 33.5°C ; (C) : Temps de relaxation longitudinal (T₁) à 33.5°C ; (D) : Temps de relaxation transverse (T₂) à 33.5°C

Figure 54. Impact du laminage sur la synérèse (A) : GPE17 après laminage ; (B) : Voltammétrie cyclique à 1 mV.s⁻¹ entre 2.5 et 4.5 V sur une cellule Li/GPE/Al (GPE4 et 17)

Figure 55. Impact de la température sur le synérèse (A) GPE17 après un passage à 90 °C pendant 2 heures ; (B) : Voltammétrie cyclique à 1 mV.s^{-1} entre 2.5 et 4.5 V sur une cellule Li/GPE/Al (GPE4 et 17) (-) Li/GPE4/Al ; (-) Li/GPE17/Al (traitement thermique des électrolytes à 90°C pendant 2 heures avant cyclage)

Figure 56. Impact de la température sur le GPE17 (A) : 110°C pendant 2 heures ; (B) : 130°C pendant 2 heures ; (C) : 150°C pendant 2 heures

Figure 57. Evolution de la perte de masse en fonction de la température (-) GPE4 ; (—) GPE17 ; (—) GPE3 sous N_2 ($5^\circ\text{C}/\text{mn}$)

Figure 58. Essais de traction statique sur : (A) : (-) PVdF-HFP ; (-) 75%wt PVdF-HFP / 25%wt POE ; (-) 50%wt PVdF-HFP / 50%wt POE ; (-) 25%wt PVdF-HFP / 75%wt POE ; inset : POE réticulé ; (B) : (-) 20%wt PVdF-HFP / 80%wt P13FSI + 1 mol.L^{-1} en LiTFSI ; (-) 15%wt PVdF-HFP/5%wt POE/80%wt P13FSI + 1 mol.L^{-1} en LiTFSI ; (-) 10%wt PVdF-HFP/10%wt POE/80%wt P13FSI + 1 mol.L^{-1} en LiTFSI ; (-) 5%wt PVdF-HFP/15%wt POE/80%wt P13FSI + 1 mol.L^{-1} en LiTFSI

Figure 59. Essais de traction statique sur (-) 20%wt PVdF-HFP / 80%wt P13FSI + 1 mol.L^{-1} en LiTFSI – GPE4; (-) 20%wt PVdF-HFP / 80%wt P14FSI + 1 mol.L^{-1} en LiTFSI

Figure 60. Photographies des échantillons de polymère après l'étape d'évaporation thermique de $1\mu\text{m}$ de lithium (A) Substrat de Mica (B) GPE17 après séchage à 60°C

Figure 61. Dispositifs de batteries au lithium utilisés pour évaluer l'effet de la composition des électrolytes développés sur les performances électrochimiques

Figure 62. Présentation du protocole de mise en forme des microbatteries et exemple d'épaisseurs de films déposés (évalué par profilométrie)

Figure 63. Résultats présentés pour une cellule Li/NMC (A) Capacité de décharge en fonction du régime de C/D (•) GPE1, (▲) GPE2 ; (B) Capacité de décharge sur 50 cycles (•) GPE1, (▲) GPE2 ; (C) Courbe de C/D d'une batterie Li/GPE1/NMC à C/10 (-) 1st cycle, (-) 2nd cycle, (-) 3rd cycle ; (D) Courbe de C/D d'une batterie Li/GPE2/NMC à C/10 (-) 1st cycle, (-) 2nd cycle, (-) 3rd cycle ; (E) Courbe de C/D d'une batterie Li/GPE1/NMC à C/10 (-) 10th cycle, (-) 20th cycle, (-) 50th cycle ; (F) Courbe de C/D d'une batterie Li/GPE2/NMC à C/10 (-) 10th cycle, (-) 20th cycle, (-) 50th cycle ; (G) Rendement

coulombique sur 50 cycles (●) GPE1, (▲) GPE2 ; (H) Capacité de décharge en fonction du régime de C/D (●) GPE2, (▲) GPE3

Figure 64. Résultats pour une batterie Li/NMC (A) Capacité de décharge en fonction du régime de C/D : (●) GPE4, (▲) GPE5 ; (B) Courbe de charge/décharge à C/5 (—) GPE4, (—) GPE5

Figure 65. Effet de la concentration en LiTFSI dans la phase liquide du sRip sur la capacité de décharge d'une cellule Li/NMC en fonction du régime de C/D : (●) GPE6 - 1 mol.L⁻¹, (▲) GPE7 - 1.3 mol.L⁻¹, (▼) GPE8 - 1.6 mol.L⁻¹, (■) GPE9 - 1.9 mol.L⁻¹

Figure 66. Effet du pourcentage de PVdF-HFP (x) et de POE réticulé (y) dans la phase solide du sRip sur la capacité de décharge d'une batterie Li/NMC en fonction du régime de C/D: (●) GPE5 - x = 20%_{wt}, y = 0%_{wt}, (▲) GPE7 - x = 15%_{wt}, y = 5%_{wt}, (▼) GPE13 - x = 10%_{wt}, y = 10%_{wt}, (■) GPE4 - x = 0%_{wt}, y = 20%_{wt}

Figure 67. Effet du rapport pourcentage de phase liquide au sein du SRIP sur la capacité de décharge d'une batterie Li/NMC en fonction du régime de C/D: (●) GPE7 - 80%_{wt}, (▲) GPE12 - 75%_{wt}, (▼) GPE11 - 70%_{wt}, (■) GPE10 - 65%_{wt}

Figure 68. Comparaison des performances électrochimiques en cellule Li/NMC entre le GPE4, GPE5 et le GPE7 (A) : Effet du régime de C/D sur la capacité de décharge (●) GPE4 - POE réticulé/P13FSI + 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI, (▲) GPE7 sRip/P13FSI + 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI, (▼) GPE5 - PVdF-HFP/P13FSI + 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI; (B) : Courbe de charge/décharge à C/5 (—) GPE4, (—) GPE7, (—) GPE5 ; (C) : Capacité de décharge sur 100 cycles à C/5 pour une cellule NMC/GPE7/Li (●) Charge, (●) Décharge, (■) Rendement coulombique

Figure 69. (A) Evolution de la capacité en Charge, en décharge et du rendement coulombique en fonction du régime pour : (●) Charge LCO/GPE7/Li, (○) Décharge LCO/GPE7/Li (▲) Charge EFL700, (▲) Décharge EFL700, (■) LCO/GPE7/Li, (■) EFL700 ; (B) courbes de C/D pour un régime de 2C et 3C : (—) GPE7 – 2C, (—) GPE7 – 3C, (—) EFL700 – 2C, (—) EFL700 – 3C; (C) Evolution de la capacité de charge et de décharge sur 600 cycles à C : (●) Charge LCO/GPE7/Li, (○) Décharge LCO/GPE7/Li (▲)

Charge - P13FSI + 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI , (▲) Décharge - P13FSI + 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI , (▼) Charge EFL700, (▽) Décharge EFL700; (D) Evolution des courbes de C/D à C pour la batterie LCO/GPE7/Li en fonction du nombre de cycle

Figure 70. (A) Evolution de la capacité à C/5 après 590 cycles à C pour la cellule LCO/GPE7/Li (●) Charge, (o) Décharge : ; (B) Evolution des courbes de C/D à C/5 après 590 cycles à C pour la cellule LCO/GPE7/Li; (C) Evolution des courbes de C/D à C/5 après 590 cycles à C pour la cellule LCO/GPE7/Li réassemblé (après lavage de la LCO, changement de l'électrode de lithium, remplacement de l'électrolyte GPE7 par P13FSI + 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI)

Figure 71. Evolution de la capacité de C/D à C pour une cellule LCO/GPE7/P13FSI + 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI + séparateur/Li

Figure 72. Evolution de la capacité de C/D sur une cellule LCO/GPE7/Li en fonction du nombre de cycle (A) Charge/décharge à C – Limitation du potentiel de charge à (●) 4V, (▲) 4.1V, (▼) 4.2V ; (B) Charge à C/5 - Décharge à C – Limitation du potentiel de charge à (●) 4V, (▲) 4.1V

Figure 73. (A) Tenue en cyclage d'une batterie LCO/Li à C utilisant l'électrolyte (●) GPE7 (▲) GPE5; (B) Courbe de charge/décharge à C pour la batterie LCO/GPE7/Li ; (C) Courbe de charge/décharge à C pour la batterie LCO/GPE5/Li ; (D) Rendement coulombique des batteries LCO/Li utilisant l'électrolyte (●) GPE 7, (▲) GPE5

Figure 74. Evolution du potentiel d'une cellule symétrique LI/GPE5(PVdF-HFP/P13FSI+1.3mol.L⁻¹ LiTFSI)/Li pour un courant de C/D de 1 mA

Figure 75. Effet du pourcentage de phase polymère dans le GPE5 (PVdF-HFP/P13FSI + 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI : (A) 15%_{wt}, (B) 20%_{wt}, (C) 25%_{wt}, (D) 30%_{wt}

Figure 76. Effet de la concentration en LiTFSI dans la phase liquide ionique du GPE5 (PVdF-HFP/P13FSI + x mol.L⁻¹ en LiTFSI : (A) x = 0.6 mol.L⁻¹ en LiTFSI , (B) x = 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI , (C) x = 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI

Figure 77. Evolution de la capacité de C/D sur une cellule LCO/GPE5/Li en fonction du nombre de cycles: Charge à C/5 (Symbole plein) - Décharge à C (Symbole vide) – Limitation du potentiel de charge à (●) 4V, (▲) 4.1V

Figure 78. Dépôt de 1 μm lithium par évaporation thermique sur différents substrats : (A) Référence en Mica ; (B) GPE3; (C) GPE4 après séchage sous vide à température ambiante; (D) GPE7 après séchage à 60°C

Figure 79. (A) Courbes de charge/décharge à C/20 (–) LCO/GPE5/Li, (--) EFL700; (B) Courbes de charge/décharge à C (–) LCO/GPE5/Li, (--) EFL700 ; (C) Capacité de décharge à C de la cellule LCO/GPE5/Li en fonction du nombre de cycle ; (D) et (E) Aspect de l'électrolyte de lithium après 30 cycles à C pour une cellule LCO/GPE5/Li ; (F) et (G) Aspect de l'électrolyte de lithium après 30 cycles à C pour une cellule LCO/Li utilisant un électrolyte composé de 30%_{wt} en PVdF-HFP et 70%_{wt} en P13FSI + 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI

Figure 80. (A) Courbes de charge/décharge à C/20 (–) LCO/GPE5/Li, (--) LCO/GPE7/Li ; (B) Courbes de charge/décharge à C (–) LCO/GPE5/Li, (--) LCO/GPE7/Li ; (C) Impact du pourcentage de phase solide dans le GPE sur la capacité de décharge à C en cellule LCO/Li utilisant (●) GPE7, (▲) GPE12, (▼) GPE11, (■) GPE10; (D) et (E) Aspect de l'électrolyte de lithium après 30 cycles à C pour une cellule LCO/GPE7/Li

Figure 81. Impact de l'épaisseur du lithium métallique déposé ((●) 5 μm (▲) 10 μm) dans la cellule LCO/Li utilisant l'électrolyte: (A) GPE5, (B) GPE7
 Figure 82. Evolution de la capacité de décharge après 100 cycles de charge/décharge à C pour le système LCO/GPE12/Li

Glossaire

ADN : Adiponitrile

ATG : Analyse thermogravimétrique

BDDE : 1,4-Butanediol diglycidyl ether

BAG : Boîte à gants

BEMA : Bisphénol A éthoxylate (15 EO/phenol) diméthacrylate

BMMITFSI : 1-*n*-butyl-2, 3-dimethylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

C/D : Charge/décharge

DMC : Carbonate de diméthyle

DMMATFSI : N,N-diéthyl-N-méthyl-N-(2-méthoxyéthyl)ammonium

bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

DMPITFSI : 1,2-diméthyl-3-propylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

DEMETFSI : N,N-diéthyl-N-méthyl-N-(2-méthoxyéthyl)ammonium

bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

DGEBA : Diglycidylether de bisphénol A

EMIMTFSI : 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

E_a : Energie d'activation

EC : Carbonate d'éthylène

EMIPFSI : 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(perfluoroethylsulfonyl)imide

FSI : bis(fluorosulfonyl)imide

FET : Front Edge Technology

FEC : Carbonate de fluoroéthylène

GPE : Electrolyte polymère gélifié (Gel polymer electrolyte)

GLN : Glutaronitrile

LTO : Li₄Ti₅O₁₂

LCO : LiCoO₂

LiFSI : Lithium bis(fluorosulfonyl)imide

LI : Liquide ionique

LiPON : Oxyde de phosphate lithium nitruré

LiTFSI : Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

LiPF₆ : Lithium hexafluorophosphate

LFP : LiFePO_4
 NMC : $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$
 PVD : Dépôt physique en phase vapeur
 P13FSI : N-propyl-N-méthylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide
 P14FSI : 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide
 PP13TFSI : N-méthyl-N-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide
 PP13 : N-méthyl-N-propylpiperidinium
 P13 : N-propyl-N-méthylpyrrolidinium
 P14 : 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium
 P12TFSI : N-éthyl-N-méthylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide
 P13TFSI : N-propyl-N-méthylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide
 PC : Carbonate de propylène
 PEGDA : Poly(éthylène glycol) diacrylate
 PEGM : Poly(éthylène glycol)méthyl éther méthacrylate
 PEGDM : Poly(éthylène glycol)diméthacrylate
 PBA : Poly(butyl acrylate)
 PEA : Poly éther diamine
 PMMA : Poly méthacrylate de méthyle
 PU : Polyuréthane
 POE : Poly(oxyde d'éthylène)
 Rip : Réseau interpénétré
 sRip : Réseau semi-interpénétré
 SEI : Solid electrolyte interface
 TFSI : bis(trifluoromethanesulfonyl)imide
 T_c : Température de cristallisation
 T_g : Température de transition vitreuse
 T_A : Température ambiante
 T_f : Température de fusion
 T_d : Température de dégradation
 TTFP : tris(2,2,2-trifluoroéthyl) phosphite
 VC : Carbonate de vinylène
 V_m : Volume molaire
 V_{libre} : Volume libre
 V_{vdw} : Volume de Van der Waals

Introduction Générale

L'innovation technologique que connaît la filière microélectronique depuis ces 20 dernières années a entraîné une importante diminution de la taille des appareils électroniques. Ainsi, l'apparition de nouveaux systèmes autonomes portatifs et miniaturisés (capteurs autonomes, outils connectés) a été accompagnée par la mise au point et le développement de moyens de stockage de l'énergie adaptés. Ces moyens sont miniaturisés et ultra fins pour répondre aux exigences dimensionnelles de ces nouvelles applications. A ce titre, le stockage électrochimique de l'énergie par des microbatteries constitue un moyen simple et efficace pour répondre à cette demande. Par ailleurs, ces systèmes peuvent s'adapter plus facilement à la miniaturisation afin de répondre aux exigences de certaines applications. L'appellation « Microbatterie » désigne dans ce cas le dispositif de stockage miniaturisé. Cependant, le principe et les réactions se produisant au cœur du dispositif restent similaires à celles des batteries classiques. Les microbatteries sont développées depuis les années 80 [1], mais c'est seulement dans les années 1993 et 1996 qu'un tournant important est apparu dans le développement de cette technologie. En effet, après la découverte de l'électrolyte solide inorganique LiPON en 1993, la première microbatterie fonctionnant à un haut potentiel (3.9V) et possédant une grande stabilité au cyclage a vu le jour en 1996. Ainsi, les premiers travaux de J.B. Bates ont conduit à la réalisation de l'assemblage $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Lithium}$ entièrement préparé par un dépôt physique en phase vapeur (PVD) [2–4]. Cet assemblage qui reste à ce jour la microbatterie de référence est réalisé par le dépôt successif des couches actives de la microbatterie.

Aujourd'hui, le marché des microbatteries n'est pas encore totalement développé. Cependant, les données de ntechresearch.com de 2014 prévoient une très forte évolution de la demande entre 2016 et 2021 (Figure 1) ; avec un marché estimé actuellement à 180 millions de dollars et qui dépasserait 1 milliard de dollars à l'horizon de 2021. Cette croissance est liée en partie au développement du marché de la téléphonie mobile et des cartes bancaires intelligentes.

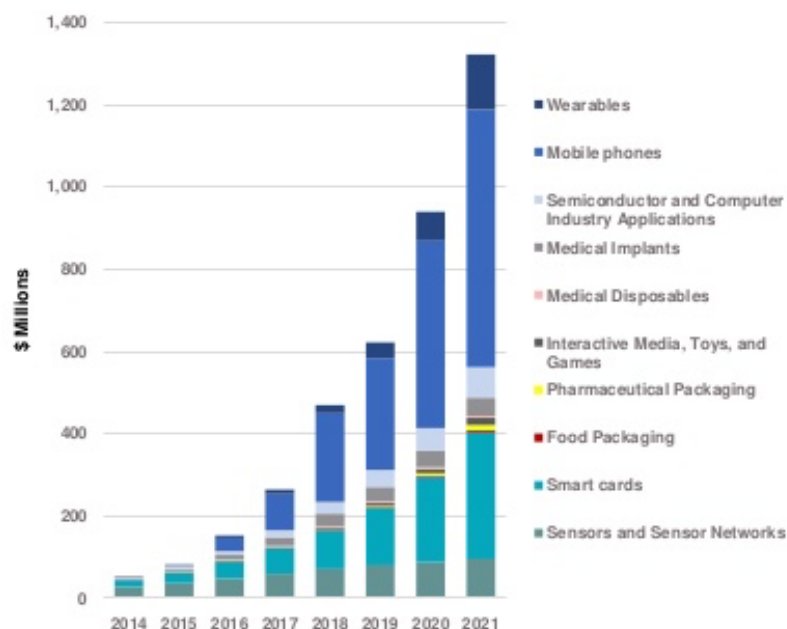


Figure 1. Evolution du marché mondial des microbatteries par application (prévisions 2014) [5]

De nombreuses start-ups et industriels ont réalisé d'importants investissements dans le domaine du microstockage de l'énergie. En France, STMicroelectronics a entrepris la mise en place d'une ligne de production d'une microbatterie $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Lithium}$ dénommée EnFilmTM HiCap EFL700A39.

Le fonctionnement des microbatteries actuelles présente certaines limitations ; les principales étant liées à leur plage de température de fonctionnement limitée, leur résistance interne relativement forte et les procédés de fabrication onéreux (nécessité de vide poussé, réacteurs...). L'électrolyte inorganique LiPON est responsable de certaines de ces limitations (malgré des avantages certains : absence de courant de fuite, nombre de transport de lithium égal à 1).

Dans l'optique d'améliorer les performances de la microbatterie et d'abaisser les coûts de production liés en grande partie à l'utilisation de système de dépôt de type PVD, l'utilisation d'électrolytes solides alternatifs a donc été suggérée. Cependant, il est impératif que le nouvel électrolyte réponde à un certain nombre d'exigences:

- Une conductivité ionique supérieure à $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C afin d'améliorer le fonctionnement de la Microbatterie à température ambiante.
- Un nombre de transport d'ions lithium proche de 1, c'est à dire un transport ionique réalisé uniquement par le biais des ions lithium.

- Une épaisseur comprise entre 5 et 10 μm . Ceci permet de réduire la résistivité et la taille des systèmes.
- Une compatibilité avec le procédé d'évaporation lithium. Ce procédé, utilisé pour le dépôt de l'électrode négative au lithium, est réalisé directement sur l'électrolyte solide.
- Une capacité conforme à la valeur attendue (conformément à la surface de l'électrode positive), une bonne rétention de celle-ci en fonction des courants de charge et décharge et enfin une grande stabilité en cyclage.

C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse, qui consistera à développer un électrolyte polymère confinant une phase liquide afin de remplacer le LiPON. Ce manuscrit est composé de 4 chapitres.

Le premier chapitre sera consacré dans un premier temps au descriptif général du domaine des « Batteries Li-ion ». La composition d'une batterie ainsi que son principe de fonctionnement y seront présentés. Dans un second temps, un rappel des enjeux économiques et industriels autour des microbatteries sera réalisé. Un état de l'art s'attachera à définir les différentes catégories de microbatteries et leurs propriétés spécifiques. Lors de la dernière partie de ce chapitre, nous détaillerons la démarche expérimentale ayant été utilisée au cours de ces trois années de thèse.

Le second chapitre aura pour objectif d'exposer les caractérisations physico-chimiques et électrochimiques de la phase liquide, constituée de liquide ionique et d'un sel de lithium, présents dans l'électrolyte polymère gélifié. L'impact du choix du liquide ionique et la concentration en sel de lithium seront évalués et comparés avec un électrolyte organique de référence. La stabilité de l'électrolyte liquide possédant les propriétés physico-chimiques optimales sera évaluée par des cyclages dans un système conventionnel de type Li-ion.

Après avoir optimisé la composition de la phase liquide, le troisième chapitre présentera les caractérisations physico-chimiques des gels issus du confinement du mélange LI/sel au sein d'une matrice polymère. Les propriétés de transport et de rétention de la phase liquide seront exposées en fonction du type de polymère utilisé. L'objectif de cette partie est de définir un électrolyte répondant aux critères du cahier des charges décrit précédemment.

Le quatrième chapitre abordera la mise en forme des batteries et microbatteries en utilisant un électrolyte polymère gélifié. Les performances électrochimiques seront évaluées et comparées à la microbatterie commerciale EFL700A39. La compatibilité de l'électrolyte avec le procédé d'évaporation thermique du lithium métallique sera évaluée.

Pour finir, une conclusion générale rappellera les résultats les plus marquants obtenus durant cette thèse. Cette analyse permettra de conclure sur les potentialités et les limitations des électrolytes polymères gels pour la technologie microbatterie et de suggérer quelques voies d'optimisation comme perspective à cette étude.

Chapitre 1

1 Etude Bibliographique

Le premier chapitre aura pour objectif de présenter le contexte dans lequel se sont inscrits les travaux de cette thèse. La première partie effectue une brève présentation des batteries Li-ion ou le principe de fonctionnement et les différents composants de la batterie seront présentés. Dans un second temps, nous rappellerons les enjeux économiques et industriels autour des microbatteries. Un état de l'art s'attachera ensuite à définir le « monde des microbatteries » avec les différentes catégories et les propriétés spécifiques de ces microsources d'énergie. Pour finir, nous présenterons la démarche expérimentale ayant été utilisée au cours de ces trois années de doctorat.

1.1 Les batteries Li-ion

1.1.1 Généralités

Depuis l'invention de la pile volta en 1800 par A. Volta, un grand nombre de systèmes de stockage de l'énergie ont fait leur apparition. Néanmoins, le principe de fonctionnement reste toujours le même : la création d'un courant électrique s'effectuera grâce aux réactions électrochimiques se déroulant sur deux électrodes séparées par un électrolyte conducteur ionique et isolant électronique. En 1859, G. Planté inventa la première batterie rechargeable. Celle-ci était constituée de feuilles de plomb en tant qu'électrode positive et négative et d'un tissu de lin plongé dans une solution d'acide sulfurique comme électrolyte. Depuis sa découverte, de nombreuses améliorations ont été réalisées afin d'être utilisées dans la plupart des moteurs de voitures pour le démarrage. Les performances des batteries au plomb restent très limitées à cause de leur faible énergie spécifique massique ($20\text{-}35\text{Wh/kg}^{-1}$) et leur incompatibilité avec les décharges profondes.

En 1899, Jungner inventa la batterie Nickel-Cadmium (Ni-Cd) utilisant la potasse comme électrolyte. Ces batteries possèdent une plus grande énergie spécifique que les batteries au plomb ; cependant la présence d'un effet mémoire rend la décharge complète obligatoire afin de ne pas perdre une partie de la capacité. A cause de son caractère toxique et polluant, l'utilisation du cadmium pour des applications « grand public » a été interdit ou limité à de très faibles pourcentages [6].

Dans les années 1990, les études menées sur l'utilisation des hydrures métalliques ont permis la commercialisation des batteries Nickel-hydrure métallique (Ni-MH). Les batteries Ni-Cd ont ainsi été remplacées petit à petit par les batteries Ni-MH qui sont plus énergétiques et moins sensibles au phénomène d'autodécharge mais qui posent des problèmes de corrosion de l'alliage et des performances limitées à basse température.

Les études et le développement des batteries au lithium menées dans les années 1970 ont permis le développement des batteries Lithium-ion (sans électrodes de lithium métallique) en 1980 [7]. La première batterie Li-ion est apparue sur le marché du stockage de l'énergie en 1991. Cette batterie développée par Sony Corporation était composée d'un matériau carboné (graphite) en tant qu'électrode négative, un oxyde de cobalt lithié (LiCoO_2) comme électrode positive et d'un mélange de carbonates d'alkyles en présence d'un sel de lithium en tant qu'électrolyte [8]. Avec une densité d'énergie de 120 à 150 Whkg^{-1} et une tension supérieure à 3.6 V, cette batterie se trouve aujourd'hui dans un très grand nombre d'appareils électroniques.

La technologie Li-ion est aujourd'hui l'une des technologies les plus utilisées dans le domaine du stockage de l'énergie électrique.

1.1.2 Principe de fonctionnement

1.1.2.1 Les batteries « Li-ion »

Le principe de fonctionnement des systèmes « Li-ion » est basé sur le mécanisme d'insertion et de désinsertion réversible de l'ion Li^+ dans une électrode (Figure 2).

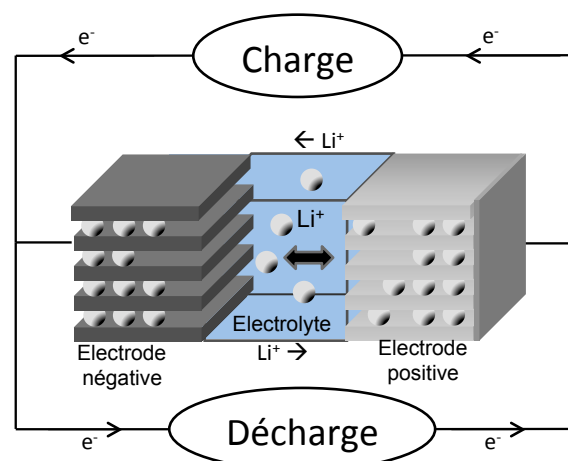


Figure 2. Mécanisme de charge et de décharge dans une batterie Li-ion

Prenons l'exemple d'une batterie graphite/ LiCoO_2 : lors de la charge de la batterie, l'apport d'électrons permet la désinsertion des ions Li^+ de l'électrode positive par le biais

d'une réaction d'oxydation. De l'autre côté de la batterie, les ions Li^+ iront s'insérer dans les plans du graphite selon différents stades. Tout d'abord, le Li^+ ira s'insérer dans le graphite en remplissant un plan sur trois, puis un plan sur deux. Pour finir, tous les plans de graphite seront occupés par le Li^+ afin d'atteindre l'état LiC_6 (Equation 1). Lors du phénomène de décharge, le phénomène inverse sera observé. En effet, les Li^+ seront desinsérés des plans du graphite pour venir s'intercaler dans l'électrode positive afin de reformer le composé LiCoO_2 .

Equation 1. Réaction électrochimique au niveau de chaque électrode dans le système « Li-ion »

Electrode négative (graphite) : $x\text{Li}^+ + xe^- + 6\text{C} \leftrightarrow \text{Li}_x\text{C}_6$ avec $x \leq 1$

Electrode positive : $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^- \leftrightarrow \text{LiCoO}_2$ avec $x \leq 0.45$

1.1.2.2 Les batteries « lithium métal »

L'électrode négative est ce qui différencie les batteries « lithium métal » vis-à-vis des « Li-ion ». En effet, les systèmes Li-ion utilisent une électrode à insertion d'ion lithium (graphite, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$). Dans le cas des systèmes « lithium métal », l'électrode négative est composée de lithium métallique (Figure 3).

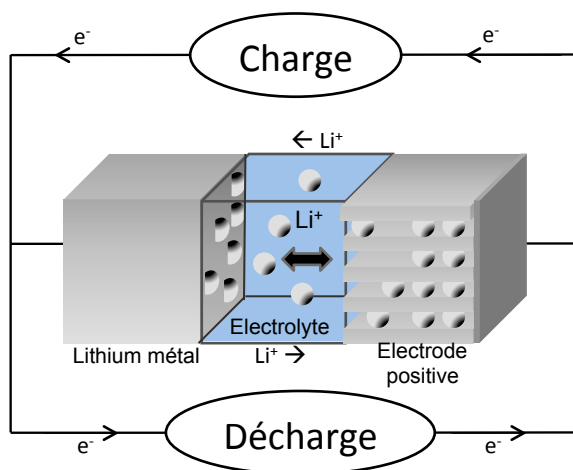


Figure 3. Mécanisme de charge et de décharge dans une batterie au lithium

Le principe de fonctionnement de la batterie au lithium est similaire à la batterie Li-ion ; cependant, lors de la charge de la batterie, l'apport en électron provoque une désintercalation des ions Li^+ présents dans l'électrode positive. Après le transport des ions Li^+ à travers l'électrolyte, ceux-ci vont se réduire en lithium métallique à la surface de l'électrode de lithium métal (Equation 2).

Equation 2. Réaction électrochimique au niveau de chaque électrode dans le système « Lithium métal »

Electrode négative : $Li^+ + e^- \leftrightarrow Li$

Electrode positive : $Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^- \leftrightarrow LiCoO_2$ avec $x \leq 0.45$

1.1.3 Les électrodes

1.1.3.1 Les électrodes positives

Les performances des batteries Li-ion ou au lithium dépendent essentiellement des propriétés électrochimiques des matériaux actifs (électrodes positives et négatives) et de l'électrolyte. Depuis la démonstration de la faisabilité d'insérer du lithium au sein du TiS_2 [9] et de l'utiliser en tant que électrode positive dans un système Li/TiS_2 [10], de nombreux matériaux d'insertion ont été synthétisés et étudiés. En 1980 Goodenough démontre la possibilité de désinsérer réversiblement le Li^+ du $Li_{1-x}CoO_2$ (LCO) avec un taux limite de $x = 0.5$ pour une application batterie [11]. Depuis cette découverte, le LCO est devenu le matériau d'électrode positive le plus répandu. Cependant, la toxicité [12] et le coût [13] du $LiCoO_2$ limite son développement à grande échelle dans le cas de certaines applications (véhicule électrique). D'importants efforts ont été réalisés pour mettre au point de nouveaux matériaux alliant un haut potentiel, ainsi qu'une forte capacité pour augmenter la densité d'énergie des accumulateurs Li-ion. Par la suite, le phosphate de fer lithié ($LiFePO_4$) [14] a été développé et commercialisé car celui-ci est non toxique et le coût de fabrication est bien plus bas que le LCO. Sa très bonne tenue en cyclage et sa possibilité de fonctionner à de forts régimes de charge/décharge lui ouvre un grand champ d'application [15]. Néanmoins, son faible potentiel d'utilisation (3.5 V vs Li^+/Li) limite la densité d'énergie théorique de la batterie.

Bien que le LCO et le LFP soient aujourd'hui commercialisés pour de nombreuses applications (téléphones portables, ordinateurs), il existe encore un grand nombre d'électrodes positives qui sont aujourd'hui en cours de développement. La Figure 4 présente les matériaux les plus étudiés de nos jours tels que : $LiNiPO_4$, $LiMn_2O_4$, $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$. A titre d'exemple, il est possible de citer le $LiCoPO_4$, qui présente un potentiel redox de 4.8 V vs Li^+/Li et une densité d'énergie théorique élevée (800 Whkg^{-1}) [16,17]. A cause de son haut potentiel, la décomposition de l'électrolyte reste non négligeable et sa stabilité en cyclage est limitée par rapport au $LiFePO_4$.

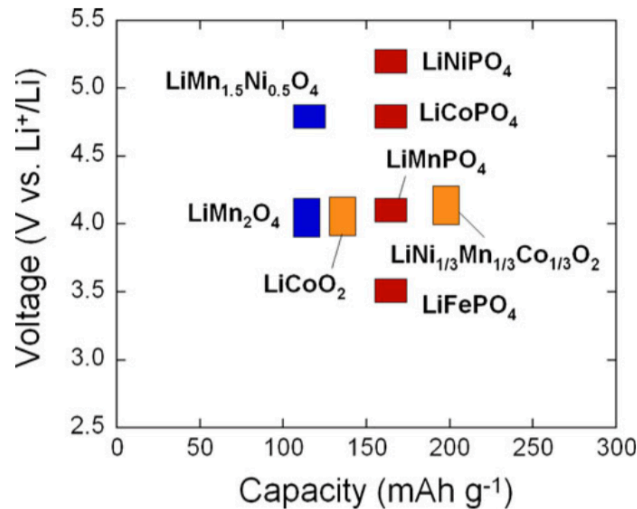


Figure 4. Gammes de potentiels et de capacités des électrodes positives les plus connues (d'après [18])

Le développement d'électrode positive est aujourd'hui un réel challenge afin d'améliorer la densité d'énergie, de diminuer les coûts de fabrication et d'accroître la sécurité des batteries.

1.1.3.2 Les électrodes négatives

Aujourd'hui le graphite et le lithium métallique sont les électrodes les plus couramment utilisées dans les systèmes de type batteries. Le graphite est largement utilisé en tant qu'électrode négative depuis la commercialisation de la batterie Li-ion par Sony en 1991 [8]. Quant au lithium, il est utilisé dans différents produits tels que : la batterie LMP [19], Nanoenergy [20].

Le principal désavantage de ces matériaux réside dans la possibilité de déposer du lithium métallique au cours de la charge de la batterie à de forts courants pouvant ainsi générer des problèmes de sécurité [8,21]. Afin d'éviter tout incident, d'autres matériaux ont ainsi été développés avec des potentiels d'insertion/désinsertion moins négatifs. Parmi les différents matériaux étudiés, le titanate de Lithium ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) est aujourd'hui une électrode négative fiable. Le mécanisme d'insertion/désinsertion de ce matériau s'effectue à un potentiel plus haut que le graphite (1.55 V vs Li^+/Li). Grâce à cela, il est possible d'utiliser l'aluminium (plutôt que le Cuivre) en tant que collecteur de courant afin d'alléger la batterie et d'éviter la dégradation de l'électrolyte. À ce potentiel, la génération d'une SEI est très limitée (voire inexistante) [21]. La réalisation de système puissant est possible grâce à la haute cinétique du phénomène d'insertion/désinsertion. Néanmoins, la diminution de la tension d'utilisation limitera la densité d'énergie de la batterie [21].

D'autres matériaux tels que les alliages (TiSnSb) sont toujours en développement afin d'augmenter les capacités. La Figure 5 présente les principales électrodes négatives les plus étudiées aujourd'hui.

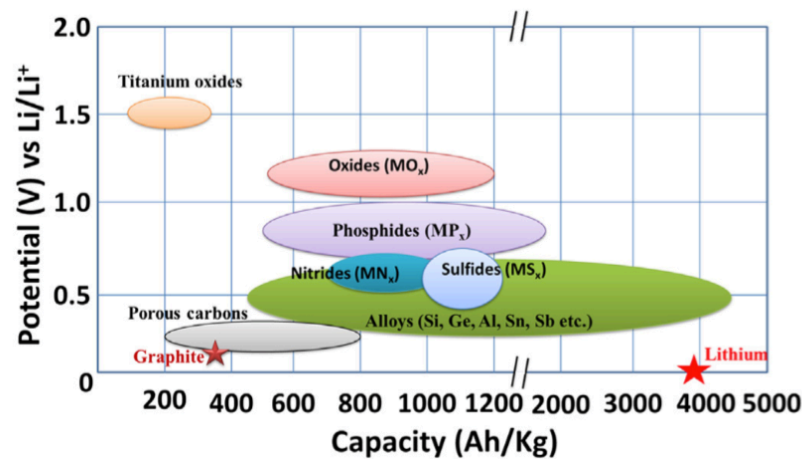


Figure 5. Gammes de potentiels et de capacités des électrodes négatives les plus étudiées (d'après [22])

1.1.4 Les électrolytes

L'électrolyte est la partie active située entre les deux électrodes. Celui-ci permet la circulation des ions Li^+ lors des processus de charge et de décharge de la batterie. Le rôle principal de l'électrolyte est d'assurer une conduction ionique des ions Li^+ tout en étant un isolant électronique. Il faut savoir qu'un bon électrolyte possède certaines caractéristiques telles que:

- Stable électrochimiquement sur la gamme de potentiel d'utilisation de la batterie
- Compatible avec les deux matériaux d'électrode et les autres éléments constituant la batterie (collecteur de courant et l'encapsulation)
- Stable thermiquement
- Isolant électronique afin de limiter l'autodécharge de la batterie
- Être le meilleur conducteur ionique possible afin d'améliorer les performances de la batterie
- Non toxique
- Peu onéreux

Un électrolyte peut se trouver sous différentes formes en fonction de la technologie souhaitée. Dans le cas des batteries de téléphone, il se trouve généralement sous forme

liquide. Cependant il est possible de le trouver sous forme polymère dans certains ordinateurs (MacBook Pro).

Dans cette partie, un état de l'art des différentes catégories d'électrolyte a été réalisé.

1.1.4.1 Les électrolytes liquides

Dans les systèmes Li-ion classiques, l'électrolyte utilisé est généralement sous forme liquide, imbibant un séparateur de type Celgard (PE/PP microporeux) ou Whatman (fibre de verre). Il est principalement composé de plusieurs éléments tels que:

- Un ou plusieurs solvants organiques, où chacun possède une fonction bien distincte
- Un ou plusieurs sels de lithium
- Un ou plusieurs additifs

Les performances des batteries sont généralement reliées aux propriétés de l'électrolyte et aux phénomènes d'interface électrode/électrolyte. Les propriétés physico-chimiques de l'électrolyte sont liées aux interactions présentes entre les espèces composant l'électrolyte. Plusieurs types d'interactions peuvent être répertoriées : solvant-solvant, ion-ion et ion-solvant [23]. La formulation d'un électrolyte permet de contrôler et d'optimiser ces phénomènes afin d'améliorer les performances des batteries.

La fonction principale d'un électrolyte de batteries au lithium est de faire circuler l'ion Li^+ d'une électrode à l'autre, rapidement, tout en contrôlant les phénomènes d'interactions et de réactions présents au sein de l'électrolyte et avec les électrodes.

Deux familles sont présentes dans la catégorie des électrolytes liquides :

- Les électrolytes liquides composés de solvant organique
- Les électrolytes liquides à base de liquide ionique

De nombreuses études ont permis la compréhension et l'optimisation des mécanismes présents au sein des électrolytes liquides composés de solvants organiques [24]. Aujourd'hui cette génération d'électrolyte est la plus présente dans les systèmes Li-ion. Cependant, l'apparition de nombreux accidents (incendie, explosion), pose une question essentielle concernant la sécurité. De fait, il est judicieux de chercher des alternatives pour remplacer ce type de solvant par des systèmes plus sécuritaires. C'est pourquoi de nombreuses études se sont portées sur l'utilisation de liquides ioniques comme remplaçant des solvants organiques.

1.1.4.1.1 Les électrolytes organiques

De nombreux solvants peuvent être utilisés afin de préparer un électrolyte dédié au stockage de l'énergie. Cependant, dans le cas des batteries Li-ion, plusieurs conditions sont requises afin de répondre aux exigences du système. Parmi ces conditions, citons :

- Capacité à solubiliser et dissocier le sel de lithium
- Stabilité sur un large domaine de température
- Faible viscosité
- Faible toxicité
- Stabilité chimique et électrochimique
- Formation d'une bonne couche de passivation

Les électrolytes liquides classiques sont composés de plusieurs solvants organiques solubilisant et solvatant un sel de lithium. Les carbonates d'alkyle cycliques ou linéaires [23] sont les solvants les plus utilisés. Les carbonates d'alkyle cycliques sont connus pour avoir une constante diélectrique élevée assurant la bonne dissociation du sel de lithium [23]. Cependant, leur viscosité importante diminue la mobilité de l'ion lithium au sein de l'électrolyte. L'ajout d'un co-solvant fluide est nécessaire pour abaisser la viscosité du milieu [23]. Le principal problème des solvants organiques résulte de leur haute inflammabilité.

Le Tableau 1 présente un état de l'art succinct des solvants organiques étudiés aujourd'hui. Parmi les plus courants, le carbonate de propylène (PC) et le carbonate d'éthylène (EC) sont utilisés en tant que carbonate cyclique. Les co-solvants (les carbonates linéaires) les plus utilisés sont le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate de diéthyle (DEC) et le carbonate de méthyle et d'éthyle (EMC).

Tableau 1. Propriétés physico-chimiques des solvants utilisés dans les batteries Li-ion

Solvants	Viscosité	ϵ	T_f	T_{eb}	Références
	25°C		°C	°C	
EC	2 (40°C)	89.8	36.4	248	[25–27]
PC	2.53	64.9	-48.8	242	[25,26]
γ BL	1.73	39	-43.5	204	[25,26]
DMC	0.59	3.1	4.6	91	[25–27]
DEC	0.75	2.8	-74.3	126	[25–27]
EMC	0.65	3	-53	110	[25,26]
THF	0.46	7.4	-109	66	[25,26]
GLN	5.3	37	-29	287	[27]
ADN	6.1	30	1	295	[27]

D'autres solvants apparaissent comme des alternatives prometteuses pour l'application des batteries Li-ion [28]. Par exemple, les dinitriles possèdent une bonne stabilité électrochimique (6 V vs Li^+/Li), une constante diélectrique allant de 22 à 37 selon la longueur de la chaîne carbonée séparant les deux fonctions nitriles [26]. De plus, ils possèdent une faible tension de vapeur et une température d'ébullition élevée. Pour finir, ils sont également protecteurs vis à vis de la corrosion de l'aluminium.

Néanmoins, un électrolyte n'est rien sans la sélection d'un sel de lithium possédant de bonnes propriétés de dissociation et de solvation dans un solvant donné. Le sel de lithium a pour objectif d'être la source d'ion Li^+ de l'électrolyte. De nombreux sels ont été étudiés et développés afin d'optimiser les performances des batteries Li-ion. Ils doivent posséder les critères suivants :

- Bonne solubilisation dans un solvant
- Bonne dissociation/solvation dans un solvant
- Passivation du collecteur de courant en aluminium
- Stable thermiquement, chimiquement et électrochimiquement
- Faible toxicité

Le Tableau 2 présente différents sels de lithium étudiés dans les batteries Li-ion.

Tableau 2. Sels de lithium utilisés dans les batteries lithium et Li-ion

Sels de lithium	Références
LiBF_4	[25]
LiPF_6	[25]
LiAsF_6	[25]
LiClO_4	[25]
LiTriflate	[25]
LiTFSI	[25]
LiBetI	[25,29]
LiFSI	[30]
LiTDI	[31,32]
LiFAP	[29,33]
LiDFOB	[33]
LiBOB	[33]

Le sel de référence dans les batteries commerciales est le LiPF_6 en raison de sa haute conductivité ionique dans un solvant, de son coût et de sa capacité à protéger l'aluminium de

la corrosion. Cependant, en présence d'eau ou sous l'effet de la température, il se dégrade en provoquant la formation de HF qui attaque les collecteurs de courant et les couches de passivation [25]. De plus, sa stabilité thermique reste limitée [23]. De nombreuses autres alternatives ont été développées mais chacune d'entre elles possède un inconvénient majeur à leur utilisation. Par exemple, le LiBF_4 présente une faible conductivité ionique [23], le LiAsF_6 est toxique [23], le LiClO_4 est explosif [23]. Le LiTFSI ou le LiFSI semblent être une bonne alternative au remplacement de LiPF_6 car ils possèdent une très bonne stabilité thermique [23] et ils sont solubles à de forte concentration [34]. Cependant, ils sont connus pour corroder les collecteurs de courant en aluminium des électrodes positives [35].

Le Tableau 3 présente une liste de différents exemples d'électrolytes organiques ayant été étudiés entre 2012 à 2016 dans des dispositifs Li-ion.

Tableau 3. Différents mélanges de solvants organiques et de sels de lithium pour la réalisation d'électrolyte pour batteries Li-ion

Electrolytes	Références
EC/DEC + 1 mol.L ⁻¹ de LiFSI	[36]
EC/DEC+ 1 mol.L ⁻¹ de LiPF_6	[27,36,37]
EC+ 1.2 mol.L ⁻¹ de LiPF_6	[38]
EC/EMC+ 1.2 mol.L ⁻¹ de LiPF_6	[38]
EC/DMC + 1 mol.L ⁻¹ de LiPF_6	[39–42]
EC/DEC/DMC + 1 mol.L ⁻¹ de LiPF_6	[39]
EC/DMC + 1 mol.L ⁻¹ de LiClO_4	[43]
EC/EMC+ 1 mol.L ⁻¹ de LiPF_6	[44,45]
EC/EMC+ 1 mol.L ⁻¹ de LiPF_6 + 0.2 mol.L ⁻¹ de LiFSI	[44]
EC/EMC+ 1 mol.L ⁻¹ de LiFSI	[44,45]
EC/PC/3DMC + 1 mol.L ⁻¹ LiTFSI	[46]
EC/PC/3DMC + 1 mol.L ⁻¹ LiPF_6	[47]
EC/DMC + 1 mol.L ⁻¹ de LiFSI	[41]
DMC + 1 mol.L ⁻¹ de LiTFSI	[28]
GLN/DMC + 1 mol.L ⁻¹ de LiTFSI	[28]
GLN + 1 mol.L ⁻¹ de LiTFSI	[27,28]
ADN + 1 mol.L ⁻¹ de LiTFSI	[27]
EC/GLN + 1 mol.L ⁻¹ de LiTFSI	[27]
EC/ADN + 1 mol.L ⁻¹ LiBF_4 + 0.1 mol.L ⁻¹ LiBOB	[27]
EC/DMC + 1 mol.L ⁻¹ de LiTDI	[42]
EC/DMC + 1 mol.L ⁻¹ de LiFAP	[42]

Afin de former une couche de passivation efficace sur les électrodes, l'ajout d'un ou plusieurs additifs améliore la durée de vie des batteries. Parmi les nombreux additifs connus, le carbonate de vinyle (VC) [26] ou le fluoroéthylène carbonate (FEC) [26] assure la formation d'une bonne SEI à l'interface électrode négative/électrolyte. Le LiPF_6 ou le LiBOB peuvent être utilisés en tant qu'additif, pour supprimer la corrosion du LiTFSI sur l'aluminium. Le tris(2,2,2-trifluoroéthyl) phosphite (TTFP) est un additif qui optimise la cyclabilité de certaines électrodes positives [48]. Il est aussi connu pour être un retardateur de flamme en présence de solvant organique [49].

Avec leurs propriétés modulables, l'étude sur les électrolytes reste une voie de recherche prometteuse pour le développement et l'amélioration des performances des batteries Li-ion.

1.1.4.1.2 Les électrolytes à base de liquide ionique

Les liquides ioniques sont présentés comme étant une alternative intéressante aux électrolytes liquides à base de solvants organiques. En effet leur tension de vapeur négligeable et leur très haute tenue en température leur permettent d'être utilisés dans des conditions drastiques [50].

Avant tout état de l'art, il est néanmoins important de redéfinir le terme « liquide ionique ». Faisant partie de la catégorie des sels fondus dont la température de fusion est inférieure à 100 °C [51], ils se classent selon 3 familles [51] :

- Liquide ionique aprotique (utilisation en supercondensateur et batterie Li-ion)
- Liquide ionique protique (utilisation en supercondensateur, pile à combustible)
- Liquide ionique zwitterionique (Charge + et - sur la même espèce – formation de membrane électrolytique)

Dans la plupart des cas, ils sont connus pour leurs propriétés uniques qui les distinguent des solvants organiques ordinaires :

- une bonne conductivité ionique
- une température de dégradation supérieure à 300°C
- une pression de vapeur négligeable
- une ininflammabilité

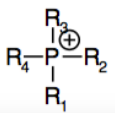
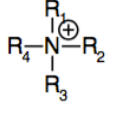
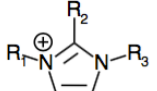
- une viscosité assez faible pour être utilisée en système électrochimique
- une large fenêtre de stabilité électrochimique

Cependant les caractéristiques présentées varient d'un liquide ionique à un autre. En effet, selon le type de cation ou d'anion utilisé, il est possible de faire varier les propriétés du liquide ionique afin de répondre à de nombreuses applications. Parmi les différents marchés, il est possible de citer [52]:

- Traitement de surface
- Stockage d'énergie
- Synthèse et catalyse
- Séparation et extraction
- Biotechnologies
- Chimie analytique

Le Tableau 4 présente différentes catégories de cations et d'anions pouvant être utilisées afin de réaliser un liquide ionique [53–55]. Il se présente généralement sous la forme d'un cation organique volumineux. L'anion utilisé peut se trouver sous forme inorganique (BF_4 , PF_6) ou organique (TFSI, FSI). Le choix de l'anion et du cation composant le liquide ionique fera fortement varier ses propriétés (viscosité, densité, conductivité, solubilité).

Tableau 4. Principaux cations et anions utilisés dans les liquides ioniques

Cations		Anions	
Piperidinium		Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (TFSI ⁻)	N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻
Pyridinium		Bis(fluorosulfonyl)imide (FSI ⁻)	N(SO ₂ F) ₂ ⁻
Phosphonium		Tetrafluoroborate	BF ₄ ⁻
Sulfonium		Hexafluorophosphate	PF ₆ ⁻
Ammonium		Trifluoromethanesulfonate (Tf ⁻)	CF ₃ SO ₃ ⁻
Imidazolium			
Pyrrolidinium			

Le Tableau 5 présente l'impact du changement d'anion sur le 1-Ethyl-3-methylimidazolium sur la viscosité, la conductivité et la température de fusion. L'influence de l'anion joue un rôle prépondérant sur les propriétés physico-chimiques du liquide ionique. Par exemple, l'utilisation d'anion phosphonate provoque une forte augmentation de la viscosité induite par l'apparition de liaison hydrogène avec le cation. L'utilisation d'anion aprotique abaisse la viscosité du liquide ionique. Dans le cas de la conductivité ionique, l'utilisation d'anion N(CN)₂⁻ apporte une forte conductivité ionique (27 mS.cm⁻¹ à 20°C) cependant la faible fenêtre électrochimique limite leur utilisation dans le cas des batteries Li-ion [56]. Les liquides ioniques utilisant l'anion FSI⁻, TFSI⁻ ou BF₄⁻ montrent une bonne conductivité ionique à température ambiante (> 9 mS.cm⁻¹).

Tableau 5. Impact de l'anion sur les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques basés sur le cation imidazolium [52]

		η	σ	T_f
		mPa.s	mS.cm ⁻¹	°C
Cation	Anion	25°C		
EMIm ⁺	CF ₃ SO ₃ ⁻	70.33	9.2 (20°C)	-9
EMIm ⁺	CH ₃ COO ⁻	93	/	<-20
EMIm ⁺	FSI ⁻	24.5	15.4	-13
EMIm ⁺	TFSI ⁻	35.55	9	-16
EMIm ⁺	(C ₂ H ₅ O)(H)PO ₂ ⁻	140	/	/
EMIm ⁺	(CH ₃ O)(H)PO ₂ ⁻	107	/	/
EMIm ⁺	PF ₆ ⁻	/	/	59[57]
EMIm ⁺	BF ₄ ⁻	37.19[58]	12	15
EMIm ⁺	C(CN) ₃ ⁻ [59]	18 (22°C)	18 (20°C)	-11
EMIm ⁺	N(CN) ₂ ⁻ [59]	17 (22°C)	27 (20°C)	-12

La famille du cation et le type de substituant modifient également les propriétés physico-chimiques du liquide ionique. Le Tableau 6 présente l'impact de la modification du cation en présence d'un anion TFSI⁻ ou FSI⁻. Les liquides ioniques utilisant le cation ammonium et piperidinium présentent une température de fusion supérieure à 0°C. Cependant ces propriétés peuvent être modulées en fonction de la longueur et du type de substituants. Dans le cas de l'éthyl-méthylimidazolium, la température de fusion est inférieure à 0°C. La conductivité ionique et la viscosité sont directement impactées par la longueur de la chaîne alkyle du cation. L'augmentation de la taille du groupement alkyl abaisse la conductivité ionique et augmente la viscosité du liquide ionique. Pour finir, l'utilisation d'ammonium, de piperidinium ou de pyrrolidinium apporte une bonne stabilité électrochimique. L'utilisation du cation imidazolium limite la fenêtre électrochimique du liquide ionique due à sa faible stabilité en réduction [60].

Tableau 6. Impact du cation sur les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques basés sur l'anion TFSI [52]

	σ	η	ECW	T_f
	mS.cm ⁻¹	mPa.s	V	°C
	25°C			
N-trimethyl-N-propylammonium TFSI	3.3	89.1	5.8	19
N-trimethyl-N-butylammonium TFSI	3.3	124.48	5.9	7
N-trimethyl-N-hexylammonium TFSI	0.43	153		27
N-Tributyl-N-methylammonium TFSI		593.37		
1-Ethyl-3-methylimidazolium TFSI	9 (RT)	35.55	4.47	-13
1-Butyl-3-methylimidazolium TFSI	3.9 (20°C)	61.14	4.6	-4
1-Hexyl-3-methylimidazolium TFSI	2.17	68		-7
1-Octyl-3-methylimidazolium TFSI		104		
N-Propyl-N-methylpiperidinium TFSI	1.4 (RT)	151	5.92 (RT)	12
N-Propyl-N-methylpyrrolidinium TFSI	4	71.23	5.91	12
1-Butyl-1-methylpyrrolidinium TFSI	2.7	84.33	6 (20°C)	-6
1-Methyl-1-pentylpyrrolidinium TFSI	1.3 (20°C)	102.91	5.91 (20°C)	7.95
1-Ethyl-3-methylimidazolium FSI	15.4 (RT)	24.5	4.29 (RT)	-13
N-Propyl-N-methylpiperidinium FSI	3.7	95	5.6	
N-Propyl-N-methylpyrrolidinium FSI	8	52.7	5.38	-9
1-Butyl-1-methylpyrrolidinium FSI	6.9 (20°C)		5.7 (20°C)	-17.7

Depuis plus de 20 ans, les liquides ioniques sont étudiés comme alternative aux solvants organiques dans les électrolytes de batteries Li-ion. En effet, leur volatilité négligeable les rend non nocifs pour l'atmosphère (solvant vert) et ils sont généralement ininflammables, ce qui accroît fortement la sécurité des batteries. De plus les mélanges de liquides ioniques en présence de sel de lithium montrent des propriétés physico-chimiques comparables et dans certains cas supérieures aux électrolytes organiques. Par exemple, un mélange de N-propyl-N-méthylpyrrolidinium FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI présente une

conductivité ionique de 4.8 mS.cm^{-1} à 25°C [47]. Cette valeur est proche d'un mélange standard de EC/DMC + 1 mol.L^{-1} en LiTFSI (9.4 mS.cm^{-1} à 25°C) [61]. Par contre, l'électrolyte liquide ionique présente l'avantage d'être non volatile et très stable en température. A la différence, le mélange de solvant organique possède une plus faible viscosité.

De nombreuses études ont été menées afin de montrer le réel potentiel de ces liquides ioniques. En 2005, Lewandowski *et al.* présentent une review sur différents systèmes de batteries Li-ion utilisant un liquide ionique en tant qu'électrolyte [62].

Xu présente en 1996, l'utilisation d'un liquide ionique composé de $\text{AlCl}_3/\text{Cl}_3\text{P=NSO}_2\text{Cl}$ en présence LiAlCl_4 en tant qu'électrolyte pour une cellule Li/LiMn₂O₄. La batterie possède une capacité de décharge de 135 mAhg^{-1} au cours des premier cycles de C/D et se stabilise à 110 mAhg^{-1} après 20 cycles à un courant de 0.1 mA.cm^{-2} entre 2 et 3.75 V [63].

En 2003, Sakaebe *et al.* présentent l'utilisation d'un mélange PP13TFSI/LiTFSI en tant qu'électrolyte dans une cellule Li/LCO. Pour un régime de C/10 entre 3.2 et 4.2 V, la batterie montre une capacité de 120 mAhg^{-1} après 20 cycles de C/D et un rendement coulombique proche des 100 % [64].

Notre groupe a publié en 2015 l'utilisation du P13FSI et du P14FSI en présence de LiTFSI (1 mol.L^{-1}) comme électrolyte pour batterie Li/NMC. Les électrolytes ont été comparés à un mélange EC/PC/3DMC + 1 mol.L^{-1} en LiPF_6 . L'utilisation des liquides ioniques améliore grandement les performances des cellules à de hauts régimes de C/D par rapport aux solvants organiques [47].

Les électrolytes de type liquides ioniques ont aussi été « formulés » afin d'optimiser leur performances.

- L'ajout de co-solvant pour abaisser la viscosité tout en gardant le caractère ininflammable [65–67]
- L'ajout d'additif pour contrôler la formation de la SEI [25,68,69]
- Le mélange de liquides ioniques afin de coupler les propriétés [70,71]
- L'encapsulation sous forme de membrane électrolytique [55,72–75]

S'il est vrai que les liquides ioniques permettent d'accroître fortement la sécurité des batteries, leur prix élevé et leur difficulté à être purifiés limitent leur développement en dispositif complet. De plus, leur caractère liquide limite leur utilisation dans le domaine des microbatteries.

1.1.4.1.3 Le transport dans les électrolytes liquides

1.1.4.1.3.1 Les solvants organiques

Les électrolytes organiques de batteries au lithium sont généralement constitués d'un sel de lithium dissout dans un mélange de solvants organiques. Les propriétés de transport seront dépendantes dans un premier temps du degré de dissociation et de solvation du sel de lithium par le solvant. Le degré de dissociation caractérise le pourcentage de sel de lithium qui sera séparé afin de former une solution ionique (création d'interactions entre les molécules de solvant et le soluté). Ensuite, les ions dissociés seront entourés par les molécules de solvant ; c'est ce que l'on appelle le phénomène de solvation (interaction entre le soluté dissocié et le solvant).

Le transport des ions dans l'électrolyte peut être décrit par deux étapes :

- Dissociation et solvation du sel de lithium par le ou les solvants
- Migration et diffusion des espèces ioniques solvatées

La cohésion d'un sel de lithium ou cristal ionique est assurée essentiellement par l'attraction électrostatique entre deux charges opposées. Dans le cas le plus simple, le sel de lithium sera dissocié et solvato par un solvant possédant une constante diélectrique élevée. La force de cohésion d'un cristal sera d'autant plus diminuée que le milieu possède une constante diélectrique élevée. Ce qui signifie qu'un cristal ionique sera plus soluble dans un milieu possédant une constante diélectrique importante (ex : EC, PC). Les molécules de solvant polaire , considérées comme des dipôles, seront attirées par la charge des ions. Lors de ce phénomène de solvation, le Li^+ se trouvera entouré par une première couronne de solvation composée d'un nombre x de molécules de solvant. Ce nombre x pourra varier en fonction de la taille et la nature du solvant utilisé. Ensuite, d'autres couches de solvation apparaîtront autour de l'atome de Li^+ [76,77]. Pour un mélange composé de EC:DMC/ LiPF_6 , Borodin *et al.* [24] montrent que le Li^+ circule au sein d'une première couronne de solvation composée de 4 molécules de solvant (EC). Le mécanisme de transport serait dirigé par deux contributions équivalentes :

- Mouvement de diffusion véhiculaire du Li^+ entouré de sa couronne de solvation
- Echange structural de solvant de la 1^{ère} couronne de solvation vers les autres couronnes lors du mécanisme de transport

L'augmentation de la concentration en sel de lithium provoquera l'apparition d'agrégats induits par un remplacement d'une molécule de solvant par l'anion sur la première

couronne de solvation. Dans le cas d'un mélange EC/LiTFSI (EC:Li = 10), 50 % des agrégats ioniques participent au transport de charge totale tandis que les 50 % restants correspondent à la diffusion d'ions libres [78].

1.1.4.1.3.2 Les liquides ioniques

Les liquides ioniques sont des milieux possédant de fortes interactions entre les ions. Les propriétés de conductivité ionique et de viscosité sont fortement influencées par la structure chimique de l'anion et du cation. Lors de la préparation d'un électrolyte à base de LI pour batterie Li-ion, un sel de lithium est solubilisé dans le liquide ionique. Certains LI possèdent un fort pouvoir solubilisant. Par exemple, l'utilisation du P13FSI permet de réaliser des électrolytes avec une concentration supérieure à 3 mol.L⁻¹ en LiFSI [34]. L'ajout d'une autre espèce ionique au sein d'un liquide ionique favorise la formation de paires d'ions ou d'agrégats, ce qui rend difficile l'estimation de la concentration en espèces participant à la conduction ionique.

Dans le cas du mécanisme de transport du Li⁺, le sel de lithium sera solubilisé, dissocié et solvato par le liquide ionique. Borodin [79] a proposé une étude sur la solvation du LiTFSI (x_n = 0.25) par le P13TFSI (x_n = 0.75) et défini le mécanisme de transport du Li⁺ au sein de l'électrolyte. Il apparaît que le Li⁺ possède une coordination avec 4 atomes d'oxygènes provenant des TFSI⁻. Li *et al* présentent une étude similaire ou l'effet de la concentration en LiTFSI dans le P13TFSI a été étudié. En fonction de la concentration en LiTFSI dans le P13TFSI, le Li⁺ peut être entouré par 3 ou 4 TFSI⁻. A faible concentration, le Li⁺ sera entouré par 3 TFSI⁻. Deux anions TFSI⁻ vont générer chacun une interaction O-Li⁺ et 1 anion TFSI va former deux interactions O-Li⁺. En revanche, il n'y aura généralement pas une seule interaction O- Li par anion TFSI⁻ (4 TFSI) [80] à plus forte concentration en LiTFSI. Les propriétés de transport diminuent avec l'augmentation de la concentration en sel de lithium. L'augmentation des interactions ioniques induite par l'augmentation de la concentration en sel de lithium provoque un accroissement de la viscosité. La dynamique moléculaire présentée par Borodin [79] a montré que le transport du Li⁺ s'effectue grâce à deux contributions :

- 70% provenant d'un échange de TFSI⁻ de la 1^{ère} couronne de solvation vers la couronne suivante
- 30% provenant d'un mécanisme véhiculaire (diffusion avec les couronnes de solvation)

La même étude menée par Borodin montre que la contribution du Li^+ dans la conductivité ionique reste très faible (voir Tableau 7). La conductivité du Li^+ dans les électrolytes à base de liquide ionique est similaire à celle des électrolytes solides (POE/LiTFSI) [73].

Tableau 7. Conductivité ionique du Li^+ dans différents électrolytes à 60°C [73]

Electrolyte	σ	σ_{Li^+}
	S.cm^{-1}	
P13TFSI(x=0.75)/LiTFSI(x=0.25)	4×10^{-3}	2×10^{-4}
P11TFSI(x=0.75)/LiTFSI(x=0.25)	5×10^{-4}	1×10^{-4}
POE/LiTFSI (EO:Li = 20)	-	1×10^{-4}
POE/LiTFSI (EO:Li = 10)	-	1×10^{-4}
EC/LiTFSI (EC:Li = 10)	$> 10^{-2}$	6×10^{-3}

1.1.4.1.3.3 Modélisation du phénomène de transport dans les électrolytes liquides

Les phénomènes de transport de la matière au sein d'un électrolyte permettant la conduction ionique sont très dépendants de la température. Dans les électrolytes liquides, ces phénomènes sont régis par la conductivité ionique et la viscosité du mélange. Afin d'étudier le comportement de ces deux paramètres en fonction de la température, deux modèles peuvent être employés :

- Le modèle d'Arrhénius
- Le modèle de Vogel Tamman Fulcher (VTF)

Dans le cas d'un comportement de type Arrhénius (Equation 3.1 et 3.3), le logarithme de la conductivité ou de la viscosité suivra un comportement linéaire avec l'inverse de la température. Ce comportement est caractéristique de l'état vitreux ($T < T_g$). Ce modèle est principalement utilisé pour décrire la conduction des verres. Dans le cas des électrolytes liquides (solvant organique et liquide ionique), ce modèle ne rend pas parfaitement compte du comportement de la conductivité et de la viscosité en fonction de la température.

Dans le cas où le modèle d'Arrhénius ne décrit pas parfaitement les phénomènes de transport au sein d'un électrolyte, l'utilisation du modèle VTF peut être suggérée (Equation 3.2 et 3.4). Il est principalement utilisé pour des températures situées aux alentours ou

supérieures à la température de transition vitreuse. Cette loi a été reprise en 1959 par Cohen *et al.* en faisant intervenir le phénomène de volume libre [81]. Le volume libre peut être décrit comme l'espace libre présent entre les molécules. Dans ce modèle, la mobilité des ions ne suit pas un processus activé thermiquement mais dépend de la redistribution du volume libre. Dans la plupart des cas, les électrolytes à bases de liquides ioniques ou de solvants organiques possèdent une variation de leurs propriétés de transport en fonction de la température qui suit la loi VTF [47,82].

Equation 3. Modélisation de la conductivité et de la viscosité (1 et 3) Arrhenius ; (2 et 4) VTF

$$(1) \sigma = \sigma_o \exp\left(\frac{-E_a^\sigma}{RT}\right) \quad (2) \sigma = \sigma_o \exp\left(\frac{-B_\sigma}{T - T_0}\right)$$

$$(3) \eta = \eta_o \exp\left(\frac{E_a^\eta}{RT}\right) \quad (4) \eta = \eta_o \exp\left(\frac{B_\eta}{T - T_0}\right)$$

Ici, η_o , σ_o , B_η , B_σ ($B_i = E_a/R$) et T_0 sont les constantes pour les équations d'Arrhenius et de VTF.

1.1.4.2 Les électrolytes polymères

La troisième catégorie d'électrolyte regroupe les électrolytes de type polymère solide et polymère gélifié. La première famille concerne les mélanges binaires polymère/sel de lithium [83]. La seconde catégorie est associée aux systèmes ternaires composés de polymère, d'une phase liquide et d'un sel de lithium. Ici, la phase liquide + sel de lithium sera confinée au sein du polymère [73].

1.1.4.2.1 A la découverte des électrolytes polymères

Le premier élan de recherche conduisant quelques années plus tard au développement d'électrolyte polymère a commencé grâce à la découverte du groupe de Wright *et al.* [84] en 1973. En effet, il découvrit que le poly (oxyde d'éthylène) (POE) était capable de dissocier un sel de métal alcalin et provoquait l'apparition d'une conductivité ionique au sein du mélange. En 1978, Armand suggéra d'utiliser le mélange POE/Sel de lithium en tant qu'électrolyte pour batterie [85,86]. La forte viscosité du mélange permet l'utilisation d'une électrode négative de lithium métallique car elle évite la formation de lithium dendritique. Cette découverte entrainera l'apparition de la première batterie lithium métal polymère (LMP). Par la suite de nombreuses études furent menées afin de comprendre le mécanisme de transport

des ions dans l'électrolyte. Le mécanisme de transport dans l'électrolyte étant activé thermiquement (60 et 80 °C), son utilisation est limitée dans le domaine de l'électronique portable (ex : téléphones portables). En raison de cette limitation, une nouvelle voie tente d'associer les propriétés mécaniques des polymères solides avec les propriétés de conduction ionique des électrolytes liquides. Ce nouveau principe d'électrolyte se divise en deux catégories :

- Membrane imprégnée de phase liquide (Porous SPE)
- Membrane confinant une phase liquide (ou électrolyte polymère gélifié – Gelled SPE)

Les différentes évolutions réalisées sur les électrolytes depuis la découverte de Wright *et al.* jusqu'aux années 2000 sont regroupées dans la Figure 6.

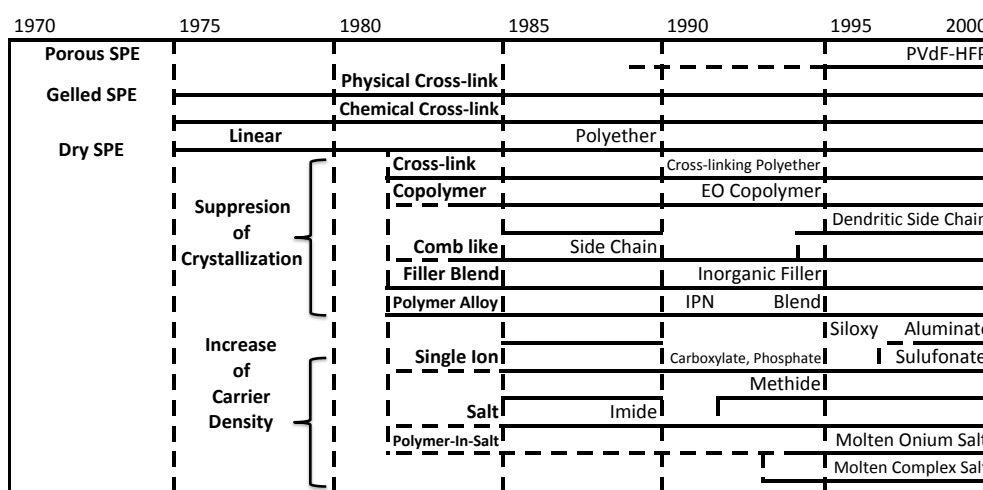


Figure 6. Principales évolutions et optimisations réalisées sur les électrolytes polymères depuis 1975 (D'après [87])

Dans la suite de ce chapitre, chacune des différentes familles seront détaillées et le mécanisme de conduction décrit.

1.1.4.2.2 Les électrolytes polymères solides

Depuis l'utilisation du POE en présence de sel de lithium par M. Armand *et al.* [85,86], de nombreux autres groupes de recherche ont travaillé sur l'optimisation de cet électrolyte polymère. Le POE est un polymère semi-cristallin possédant une phase cristalline et une phase amorphe à température ambiante [88]. L'utilisation du POE en tant qu'électrolyte induit une conductivité ionique de l'ordre de $10^{-5} - 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante à cause de sa cristallinité. Il a été montré que l'ion Li^+ circulait dans la matrice par le biais de la phase amorphe du polymère [89]. La faible conductivité ionique induite par la

haute cristallinité du polymère limite son utilisation seulement aux températures élevées ($> 60^{\circ}\text{C}$). Plusieurs voies furent explorées afin d'optimiser les performances de cet électrolyte. La première voie consiste à abaisser la cristallinité du POE afin d'améliorer la mobilité du Li^+ dans la phase amorphe. Les groupes de recherche ont proposé différentes solutions telles que :

- La réticulation [90–96]
- La copolymérisation [97–100]
- L'ajout de chaînes pendantes [101–104]
- Le mélange de polymère [105–108]
- L'ajout de charge [109–113]
- L'ajout de plastifiant [72,111,114–118]

La seconde voie consiste à augmenter la densité de porteurs de charge Li^+ libre. Pour cela, il a été suggéré:

- L'utilisation d'un sel de lithium plus dissociable (anion à charge fortement délocalisée)[119–122]
- L'optimisation de la concentration en sel de lithium [123–125]

Par la suite, il a été montré que la présence d'un transport mixte (anion et cation provenant du sel de lithium) limitait le nombre de transport du lithium et donc les performances électrochimiques des batteries. En 2005, Niitani *et al.* ont présenté un électrolyte polymère solide tribloc possédant une conductivité de $2 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 30°C et une phase amorphe stable sur une grande plage de températures [98,99,126]. Assemblé dans une cellule Li/LiCoO_2 , l'électrolyte permet d'attendre 100 mAhg^{-1} pour un régime de charge/décharge de $\text{C}/10$ à 30°C . Cependant, l'augmentation du régime de charge/décharge réduit très fortement les performances électrochimiques de la batterie. La perte de performances à hauts régimes est expliquée par la faible valeur du nombre de transport du Li^+ dans l'électrolyte [99]. En effet, lors de la décharge, les ions lithium se trouveraient à trop forte concentration du côté de l'électrode de lithium et une déplétion apparaîtrait du côté de l'électrode positive. Ce phénomène induirait un fort gradient de concentration et limiterait le courant maximum pouvant être utilisé [127].

Afin de palier ce phénomène, la mise au point de polymères ne possédant que le Li^+ mobile a donc été envisagée.

- Single ion polymer [123,127–132]

Un des travaux les plus marquants sur ce type d'électrolyte a été présenté en 2013 par R. Bouchet *et al.* [127]. Ils développèrent un électrolyte polymère solide possédant de très

bonnes propriétés mécaniques et un nombre de transport du lithium > 0.85 . La réalisation d'un polymère tribloc BAB (P(STFSILi)-PEO-P(STFSILi)) en greffant l'anion du sel de lithium a permis une meilleure dissociation du sel et la mobilité quasi-exclusive de l'ion Li^+ . Néanmoins, l'apparition d'une faible conductivité ionique à température ambiante oblige l'utilisation de cet électrolyte à plus de 60°C en batterie Li/LiFePO₄.

Aujourd'hui le développement d'électrolyte solide polymère est limité par la difficulté de réaliser des électrolytes possédant toutes les caractéristiques suivantes:

- une conductivité ionique élevée à température ambiante (Figure 7)
- de bonnes propriétés mécaniques (Figure 7)
- un nombre de porteurs de charge suffisant pour éviter la formation de gradient de concentration dans l'électrolyte lors du fonctionnement

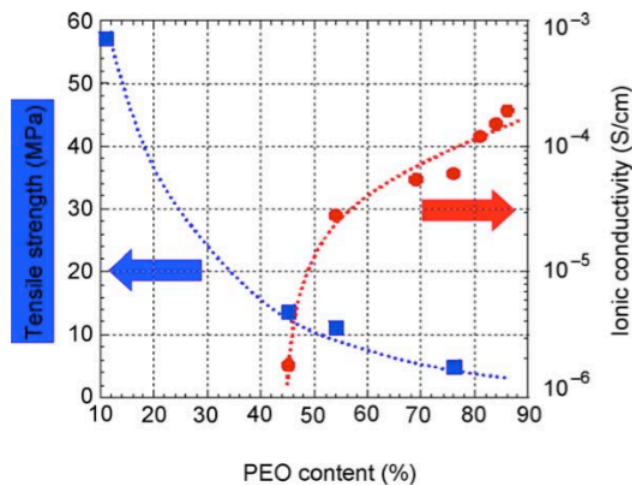


Figure 7. Impact du pourcentage de la phase POE présente dans un copolymère à block de type PS-POE sur les propriétés mécaniques et de conductivités ioniques d'un électrolyte solide polymère PS-POE/LiClO₄ (d'après [98])

Aujourd'hui, les recherches restent actives afin de réaliser des batteries comprenant un électrolyte solide polymère fonctionnant à de forts régimes de charge/décharge à température ambiante.

Très peu de résultats de batteries fonctionnant à température ambiante avec un SPE ont été présentés dans la littérature. Cependant en 2015, l'équipe de Chen *et al.* ont proposé le développement d'un nouvel électrolyte combinant SPE et séparateur. En effet, un séparateur est imbibé d'un mélange poly(carbonate de propylène)/LiTFSI dissout dans de l'acétonitrile (ACN). Après évaporation de l'ACN, un électrolyte tout solide composite est obtenu, possédant une conductivité ionique de $3 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 20°C . Assemblé dans une cellule

Li/LFP, l'électrolyte a permis d'obtenir des capacités en décharge de 40 et 100 mAhg⁻¹ (régime C) à 5 et 20°C [133].

La même année, le groupe de Balsara proposa le développement d'un électrolyte composite combinant un électrolyte polymère et inorganique. En effet, l'électrolyte solide est composé de 77% de (75Li₂S·25P₂S₅) et de 23% en polyether perfluoré/LiTFSI et atteint une conductivité de 10⁻⁴ S.cm⁻¹ à 30°C [134]. Cependant, l'électrolyte n'a pas été testé en système électrochimique.

A la différence, Kim *et al.* présentent le couplage du Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO₄)₃ (LAGP) avec le POE/LiClO₄. Pour un pourcentage de 80% en masse de LAGP, l'électrolyte obtenu est sous forme de film avec une conductivité ionique > 10⁻⁵ S.cm⁻¹ à 25°C pour une épaisseur de 45 µm. La cellule Li/Electrolyte composite/LFP offre respectivement une capacité en décharge de 115 et 70 mAhg⁻¹ à 45 et 35°C. A 25°C, la batterie n'offre que 20 mAhg⁻¹ [135].

1.1.4.2.2.1 Le transport dans les SPE

Comme nous l'avons rappelé précédemment, le principe de formation d'un électrolyte solide polymère est basé sur l'association d'un polymère solvant (POE) en présence d'un sel de lithium. La dissociation est possible si l'énergie de Gibbs de solvation du sel de lithium par le polymère est supérieure à l'énergie de liaison du sel.

Le mécanisme de conduction [88,136] est aujourd'hui bien décrit. En effet, après la dissociation du sel de lithium par le POE, le Li⁺ sera complexé approximativement par 5 atomes d'oxygène [88,136]. Cette complexation va considérablement jouer sur la mobilité de l'ion Li⁺ au sein de l'électrolyte. Il a été montré que le transport cationique était assuré par le mouvement du Li⁺ entre les différents sites de complexation assisté par un mouvement segmentaire des chaînes POE (Figure 8). Ce phénomène de « saut » peut être réalisé le long de la chaîne polymère (intra-chaîne) ou entre deux chaînes de POE (inter-chaîne) [137]. Par conséquent, la mobilité du Li⁺ dépendra essentiellement de la mobilité des chaînes polymères qui dépendra de sa température de transition vitreuse T_g. Cette température caractérise la transition entre l'état vitreux et viscoélastique des polymères. Lorsque la température est supérieure à T_g, toutes les chaînes polymères sont mobiles. Cependant lorsque la température tend vers T_g (ou est inférieure à cette valeur), la mobilité décroît très fortement et le lithium se retrouvera localisé et peu mobile. La mobilité du Li⁺ à une température donnée sera donc d'autant plus grande que la T_g du polymère sera basse. Par ailleurs, dans un polymère semi-cristallin tel que le POE linéaire, la mobilité du lithium est donc réduite à basse température du fait de son faible pourcentage de phase amorphe. Une brusque augmentation de la

conductivité est visible au-delà de la température de fusion et de la disparition des phases cristallines.

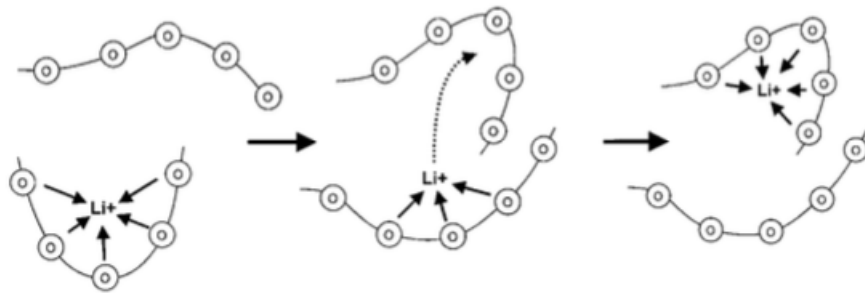


Figure 8. Mécanismes de transport des ions Li^+ au sein d'un électrolyte polymère solide (d'après [83,136,138,139])

Le mécanisme de transport dans les électrolytes polymères solides est décrit par le modèle du volume libre [140] (modèle VTF: Equation 3). D'après ce modèle, le déplacement du Li^+ solvaté se réalisera en 3 étapes [140]:

- un transfert local du volume libre permet le déplacement du Li^+ vers un site de solvation voisin sans échange d'énergie
- le Li^+ se déplacera
- le volume sera ensuite redistribué

Afin de posséder la conductivité ionique la plus élevée possible, le système doit avoir une pseudo-énergie d'activation B la plus faible possible. La température idéale de transition vitreuse T_0 doit être la plus basse possible.

Comme nous l'avons montré au cours de cette partie, les électrolytes solides polymères restent aujourd'hui limités dans le cadre d'une utilisation à température ambiante pour un fort régime de charge/décharge. Afin d'optimiser les propriétés de transport, l'utilisation d'un électrolyte polymère gélifié a été l'une des solutions proposées.

1.1.4.2.3 Les électrolytes polymères gélifiés

La seconde catégorie d'électrolyte polymère est celle des électrolytes polymères gélifiés ou phase liquide confinée (ou encapsulée) dans une matrice polymère. Ici, la phase liquide est incorporée au polymère lors de la synthèse de l'électrolyte et non par imprégnation. Cette catégorie d'électrolyte possède de nombreux avantages tels que :

- Une conductivité proche de l'électrolyte liquide
- Optimisation de la sécurité (pas de fuite)

- Mise en œuvre facilitée par l'utilisation d'une matrice polymère

Un autre avantage réside dans l'important éventail de compositions pouvant être réalisées. En effet, un électrolyte polymère gélifié est généralement composé d'une matrice polymère, d'une phase liquide et d'un sel de lithium. L'ajout de charges ou d'additifs quelconques peut être envisagé. Dans le cadre de la phase liquide, les solvants organiques ou les liquides ioniques peuvent être utilisés. Quant à la matrice polymère, deux types de familles peuvent être utilisées afin de mettre en forme l'électrolyte.

1.1.4.2.3.1 Les polymères linéaires gélifiés

La première catégorie d'électrolyte polymère gélifié est constituée de polymères linéaires. Elle est caractérisée par son procédé de mise en forme qui consiste à solubiliser un polymère dans un solvant en présence de phase liquide et de sel de lithium. Après dépôt de la solution et évaporation du solvant, un film solide est obtenu (méthode de la coulée/évaporation). A la différence des membranes imprégnées, l'électrolyte polymère gélifié ne présente pas de phase liquide à sa surface. Néanmoins, il est nécessaire d'ajuster le pourcentage de phase liquide intégrée car, la tenue mécanique n'est induite que par l'enchevêtrement des chaînes polymériques.

L'un des premiers travaux présentant l'utilisation d'un polymère linéaire confinant une phase liquide a été présenté par Watanabe *et al.* en 1981 [102]. Il présente l'utilisation de PAN et de PVdF confinant une phase de PC ou EC en présence de LiClO_4 . Aujourd'hui, de nombreuses études ont été menées afin d'utiliser d'autres types de phases solides et de phases liquides (Tableau 8).

Tableau 8. Principaux électrolytes polymères gélifiés utilisant un polymère linéaire

Polymère	Solvant	Phase liquide	Sel	σ / mS.cm ⁻¹	Batterie	Ref
POE (4 x 10 ⁶ g/mol)		P14TFSI	LiTFSI	/	Li/NCA	[117]
POE (4 x 10 ⁶ g/mol)	/	P13TFSI	LiTFSI	/	Li/LFP	[141]
POE (2.6 x 10 ⁴ g/mol)	/	Tétraglyme	LiTFSI	0.79 (30°C)		[142]
PMMA (3 x 10 ⁴ g/mol)	Dichlorométhane	Tétraglyme	LiTFSI	0.18 (30°C)		[142]
PBA (1.9 x 10 ⁴ g/mol)	/	Tétraglyme	LiTFSI	0.63 (30°C)		[142]
PVdF-HFP	Acétone	EMIMTFSI	LiTFSI	1.7 (20°C)	C/NMC	[143]
PVdF-HFP	Acétone	P12TFSI	LiTFSI	0.066 (20°C)	C/NMC	[143]
PVdF-HFP	Acétone	P13TFSI	LiTFSI	1.04 (20°C)	C/NMC	[143]
PVdF-HFP	Acétone	DMMATFSI	LiTFSI	0.37 (20°C)	C/NMC	[143]

L'utilisation de ce type d'électrolyte permet d'avoir une conductivité ionique de l'ordre de 10⁻³ à 10⁻⁴ S.cm⁻¹ à 25°C, ce qui est inférieur (facteur 10) à l'électrolyte liquide. Néanmoins, la hausse de conductivité vis-à-vis des électrolytes solides polymères leur permet d'être utilisés dans les batteries à température ambiante.

Comme nous l'avons précisé précédemment, ce type d'électrolyte n'utilise que des interactions physiques pour garder l'intégration physique de la membrane. Quel pourrait être l'impact de la température ou d'une pression (laminage) sur les propriétés de rétention de la phase liquide ? Afin de répondre à cette question, il est nécessaire de réaliser une étude poussée sur la composition de ce type d'électrolyte. L'utilisation d'une trop grande fraction de liquide pourrait amener à une détérioration des propriétés mécaniques du système et provoquer la formation d'une synérèse. L'utilisation d'un polymère de type réseau 3D pourrait être une alternative aux défaillances rencontrées.

1.1.4.2.3.2 Les polymères réticulés gélifiés

La seconde voie permettant l'obtention d'un électrolyte polymère gélifié, consiste en la réticulation de monomère, mise en solution dans la phase liquide conductrice ionique (Solvant organique/liquide ionique + sel de lithium). La bonne miscibilité de certains monomères et le fort pouvoir solubilisant de la phase liquide permettent de limiter, voire d'éviter l'étape de solubilisation du monomère. Les différents travaux relevés dans la littérature menant à la formation d'électrolyte polymère gélifié sont réalisés essentiellement par un procédé de polymérisation/réticulation in situ dans la phase liquide. Le Tableau 9 présente un état de l'art de différents systèmes réalisés par polymérisation/réticulation. Sotta *et al.* [144] proposent d'utiliser des polymères thermodurcissables en présence de BMITFSI et de LiTFSI. La polymérisation est initiée par voie thermique. Cela permet de réaliser l'ouverture du cycle époxy par les amines primaires et secondaires [145]. Cependant, la méthode la plus répandue permettant l'obtention d'un électrolyte polymère gélifié repose sur la polymérisation radicalaire par voie thermique ou UV [73].

Tableau 9. Exemple de différents électrolytes polymères gélifiés utilisant un réseau réticulé

Polymère	Phase liquide	Sel	σ / mS.cm ⁻¹	Batterie	Ref
PEGM/PEGDM	P14TFSI	LiTFSI	0.01 - 2.5 (25°C)	Li/LiFePO ₄	[73]
BEMA	EMIPFSI	LiTFSI	0.19 – 0.53 (25°C)	C/LiFePO ₄	[74]
DGEBA, BDDE, PEA	BMITFSI	LiTFSI	1 (25°C)	/	[144]
PU	P14TFSI	LiTFSI	0.1 (25°C)	/	[146]

L'utilisation d'un monomère réticulable au sein d'une phase liquide + sel de lithium atteint des conductivités ioniques allant de 10⁻³ à 10⁻⁴ S.cm⁻¹ à température ambiante. L'avantage de ces nouveaux systèmes par rapport à l'utilisation de polymère linéaire est un meilleur confinement de la phase liquide induite par le processus de réticulation. Cependant, ce phénomène de polymérisation/réticulation abaisse la conductivité ionique par rapport aux systèmes utilisant les polymères linéaires. Néanmoins, la conductivité ionique reste suffisante pour garantir une utilisation en batterie lithium ou Li-ion à température ambiante.

En termes de performance électrochimique, Gerbaldi *et al.* proposent d'utiliser un électrolyte composé de BEMA (Bisphénol A éthoxylate (15 EO/phenol) diméthacrylate)

réticulé (30 OE/motif)/EMIPFSI/LiTFSI au sein d'une cellule C/LFP. A 45°C, la batterie montre une bonne efficacité coulombique sur 25 cycles de C/D. Pour un régime de C/10 puis C/5, la capacité passe respectivement de 130 à 115 mAhg⁻¹ [74].

Dans le même domaine, Liao *et al.* présentent la formation d'un électrolyte polymère gélifié utilisant un réseau diméthacrylate avec des oligomères d'oxyéthylène plus courts (9 OE/motif) par rapport aux études réalisées par le groupe de Gerbaldi. Ils combinent des oligomères diméthacrylate et méthacrylate afin de former un réseau réticulé possédant des ramifications qui améliorent les propriétés de transport. L'utilisation d'un électrolyte polymère gélifié (GPE) dans une cellule Li/LFP génère des capacités de 120 mAhg⁻¹ pour un régime de C/10 (50°C) [73].

Stepniak *et al.* ont proposé d'utiliser un réseau de diacrylate possédant une fonction bisphénol A entourée de groupement oxyde d'éthylène en présence de PP13TFSI et de LiTFSI. L'utilisation de cet électrolyte en système Li/LiFePO₄ permet d'atteindre des capacités de 162 à 134 mAhg⁻¹ à un régime de charge/décharge allant de C/20 à C/2 à 25°C. Le dispositif présente une bonne réversibilité et stabilité électrochimique sur 50 cycles de charge/décharge à un régime de C/20 [147].

1.1.4.2.3.3 Interactions Li⁺/polymère ; Li⁺/phase liquide et mécanisme de transport

Lors de la réalisation d'un électrolyte polymère comportant une phase liquide, il est important de sélectionner le type de polymère et la nature de la phase liquide. Chacune des deux composantes possèdent un rôle crucial sur les propriétés de transport de l'ion Li⁺ et sur les performances obtenues en batterie lithium ou Li-ion. La phase polymère aura un rôle de matrice permettant de retenir la phase liquide et jouera un rôle de séparateur électronique entre les deux électrodes. La nature des groupements présents sur la chaîne polymère interagira plus ou moins avec les ions présents dans la phase liquide.

En fonction de la génération d'électrolyte polymère décrite, le mécanisme de transport de l'ion Li⁺ au sein de la matrice diverge. La Figure 9 présente les différents mécanismes de transport du lithium au sein des 2 catégories d'électrolytes polymères. La nature du polymère et son procédé de mise en forme vont impacter les propriétés de transport. La Figure 9.A présente les différents types d'interactions et le mécanisme de conduction présents au sein du mélange binaire POE/LiTFSI. Comme nous l'avons décrit précédemment (Figure 8), le mécanisme de conduction des électrolytes solides polymères réside dans le phénomène de dissociation du sel par les hétéroatomes de la chaîne polymère (oxygènes dans le cas d'un POE). Le transport cationique est assuré par le mouvement du Li⁺ entre les différents sites de

complexation assisté par un mouvement segmentaire des chaînes POE. Aucun mécanisme de diffusion véhiculaire n'est observé car le mouvement des chaînes polymères reste négligeable. C'est pour cela que le mécanisme de transport est appelé « saut » intra et inter chaînes.

Lors de l'ajout d'un liquide ionique au mélange polymère/sel, de nouvelles interactions apparaissent au sein de l'électrolyte :

- Interactions polymère/liquide ionique
- Interactions polymère/sel de lithium
- Interactions liquide ionique/sel de lithium

Dans le cas de l'utilisation d'un polymère linéaire (POE ou PVdF-HFP), deux types de mécanismes de transport peuvent être observés. L'utilisation du POE en tant que polymère hôte dans l'électrolyte est présentée dans la Figure 9.B. Même en présence d'une phase liquide, les fonctions OE montrent de fortes interactions avec les ions Li^+ au sein de l'électrolyte. L'utilisation du liquide ionique P14TFSI limite les interactions présentes entre le polymère et le cation du liquide ionique [55]. Dans une étude de dynamique moléculaire, Diddens *et al.* [148] montrent que tous les ions Li^+ sont complexés par le POE dans un mélange POE/LiTFSI/P14TFSI. L'amélioration des propriétés de transport serait induite par l'effet plastifiant du liquide ionique sur les chaînes polymères en améliorant leur mobilité. Néanmoins en présence d'une très forte fraction de phase liquide, ne pourrait-on pas voir également apparaître le phénomène de transport présent dans les électrolytes liquides ? Et, quel serait le mécanisme de transport prédominant ?

A la différence du POE, le PVdF-HFP peut être classé dans la famille des polymères « inactifs » avec le PAN et le PMMA. C'est à dire qu'aucune interaction de type polymère/ion ne sera présente au sein de l'électrolyte (Figure 9.C). En effet, ce polymère n'a pour fonction que d'assurer une stabilité mécanique à l'électrolyte, de prévenir le phénomène de court-circuit et de diminuer les risques de fuite tout en essayant de ne pas modifier les propriétés de transport de l'électrolyte. Les principales causes de modification des propriétés de transport sont induites par la porosité et la tortuosité du polymère. Le mécanisme de transport du Li^+ est alors régi par le même mécanisme que dans les électrolytes liquides.

La Figure 9.D présente un électrolyte polymère gélifié utilisant un réseau réticulé. Des monomères de type POE réticulables seraient utilisables pour faire un réseau 3D confinant une phase liquide ionique de type P14TFSI/LiTFSI. Etant de même nature que le POE linéaire, le même mécanisme de transport du Li^+ devrait être observé. Néanmoins, il est intéressant de remarquer que la réticulation améliore la rétention de la phase liquide au sein de

la matrice. Cependant, ce phénomène de réticulation impact-il les propriétés de transport de l'ion Li^+ ?

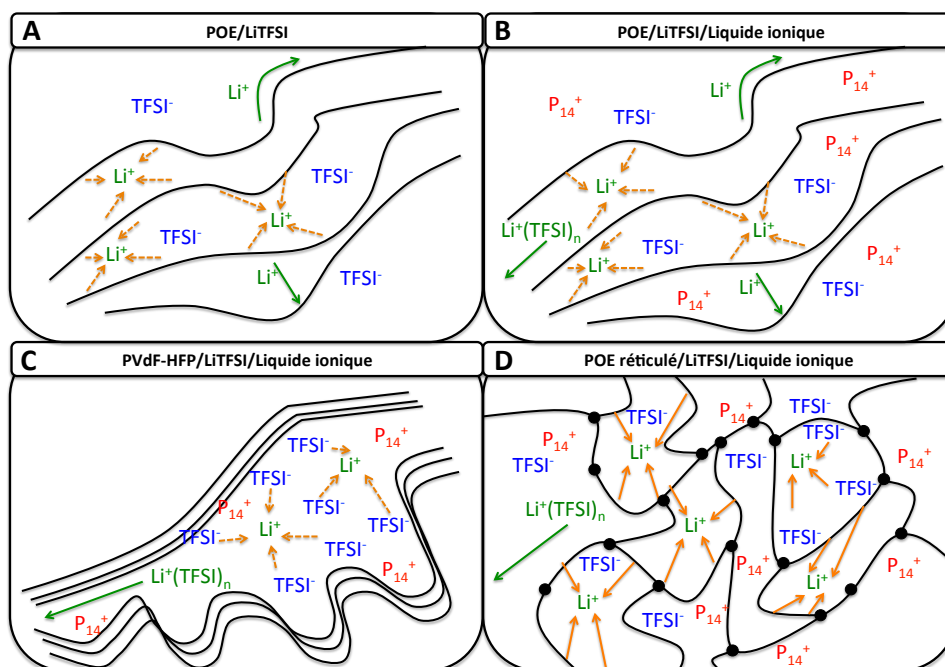


Figure 9. Interactions et mécanisme de transport du Li^+ dans les électrolytes polymères: **A:** POE/LiTFSI; **B:** POE/LiTFSI/P14TFSI; **C:** PVdF-HFP/LiTFSI/P14TFSI; **D:** Réseau réticulé de POE/LiTFSI/P14TFSI (A,B et C d'après [55])

1.2 Contexte de l'étude

1.2.1 Contexte économique et industriel

Aujourd'hui, le stockage de l'énergie électrique prend une place de plus en plus importante dans la vie de chacun. Le développement des véhicules électriques ou hybrides traduit un réel engouement de la société qui se tourne de plus en plus vers des solutions alternatives à l'utilisation des énergies fossiles polluantes. Le secteur de l'automobile n'a pas été le seul à se tourner vers l'utilisation d'énergie alternative tel que le stockage de l'énergie électrique. Depuis une dizaine d'années, le marché de l'électronique voit apparaître de nouveaux systèmes autonomes portables. Parmi ces différents systèmes, nous pouvons citer les montres connectées et les capteurs autonomes. Cependant, leur forte évolution technologique en termes de puissance et de miniaturisation provoque une demande importante dans le développement de nouveaux dispositifs de stockage de l'énergie. Initialement, l'utilisation de pile a été suggérée pour répondre à cette demande. Néanmoins elle fut

rapidement abandonnée car la diminution des tailles a poussé les industriels à réaliser des systèmes non démontables (Apple Watch, carte bancaire). L'utilisation de dispositifs rechargeables de petites tailles est requise pour le développement de ces nouvelles technologies. Suite à cela, quelques industriels commencèrent à développer des microbatteries.

1.2.2 Développement des microbatteries chez STMicroelectronics

Dans le cadre de cette forte demande en nouveaux systèmes d'énergie, STMicroelectronics entreprend le développement et la production de masse d'une microbatterie au lithium métallique. Grâce à leur collaboration avec la start-up américaine Front-Edge Technology, la microbatterie EnFilm™ HiCap EFL700A39 est maintenant produite commercialement (Figure 10). Elle est assemblée avec l'aide de différentes méthodes de dépôts physiques telles que l'évaporation de métaux et la pulvérisation cathodique. Avec une surface de 2.54 x 2.54 cm et une épaisseur de 220 μm , elle est constituée de différentes couches successives décrites ci-dessous :

- Substrat : Mica
- Collecteur de courant : platine
- Electrode positive : Oxyde lamellaire LiCoO_2
- Electrolyte : Couche amorphe d'orthophosphate de lithium substitué à l'azote (LiPON)
- Electrode négative : Lithium métallique
- Collecteur de courant : platine relié au lithium métallique à l'aide d'un plot de cuivre
- Encapsulation

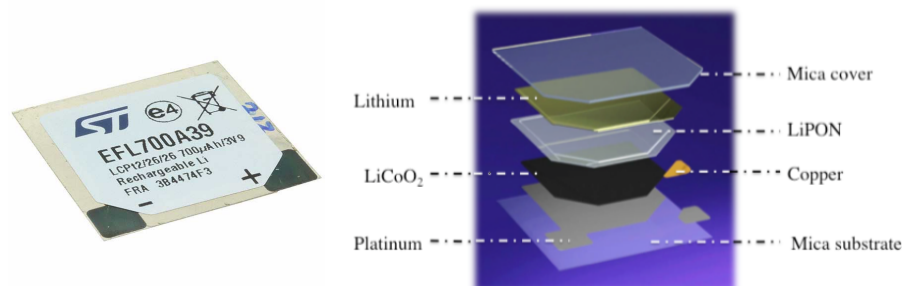


Figure 10. Vue globale et éclatée d'une microbatterie EnFilm™ EFL700A39

La microbatterie peut fournir une capacité nominale de 700 μAh pour un régime C sur une gamme de tension comprise entre 3.6 et 4.2 V [149].

Grâce à la finesse et la souplesse de son substrat, ce dispositif vise une grande variété d'applications.

- Carte de crédit intelligente

Il a été montré qu'en 2014, la fraude à la carte bancaire a dépassé les 500 millions d'euros. Cela représente 6.5 % de plus qu'en 2013 [150,151]. Due à cette importante hausse de la fraude à la carte bancaire qui sévit depuis de nombreuses années, le système bancaire a réalisé une demande auprès des fabricants de carte pour pallier ce problème. Une nouvelle carte bancaire utilisant un cryptogramme dynamique devrait voir le jour [152]. Cette carte utiliserait un cryptogramme qui changerait toutes les trente minutes (Figure 11).

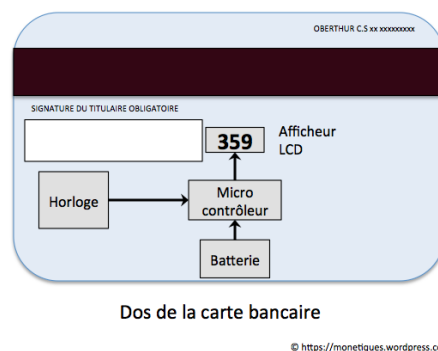


Figure 11. Schéma technique des nouvelles cartes bancaires intelligentes

Cependant, ce type de système pose toujours un problème de sécurité. En effet, après un simple vol de carte, il est toujours possible de réaliser des achats sur internet car le cryptogramme est lisible en continu. Une autre solution a été proposée afin d'accroître le côté sécurité des cartes bancaires [153]. Ces « SmartCards » seront équipées d'un clavier et d'un écran LCD flexible. L'objectif étant d'effectuer un code confidentiel qui autorisera l'apparition du cryptogramme sur la carte.

Dans les deux cas, les nouvelles cartes bancaires auront besoin d'une microsource d'énergie afin d'être alimentées.

- L'électronique portable

Depuis la miniaturisation de tous les systèmes portables, il est aujourd'hui possible de porter un grand nombre de systèmes électroniques sur soi. Cette miniaturisation induit une forte demande en système d'énergie miniaturisé. En 2014, une entreprise américaine « Central Standard Timing » a mis au point une montre à encre électronique de faible épaisseur (0.8 mm) qui utilise une microbatterie EFL700A39 de chez STMicroelectronics (Figure 12).

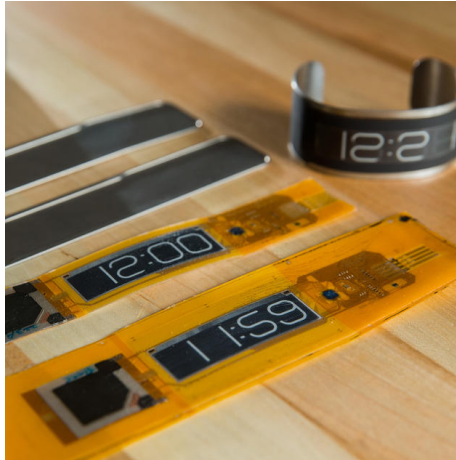


Figure 12 [154]. Montre CST-01 utilisant les microbatteries EnFilm™ EFL700A39

Il existe encore de nombreuses autres applications où les microbatteries peuvent encore s'implanter telles que les étiquettes RFID ou les systèmes de stockage d'énergie pour les systèmes de récupération d'énergie (ST-Micropelt [155]).

1.2.3 Les acteurs sur le marché des microbatteries

Il existe aujourd'hui un grand nombre d'acteurs qui développent des microbatteries de configuration variable:

- Lithium métal au Li-ion
- utilisant un électrolyte inorganique ou des électrolytes polymères
- allant de 3 à 4 V
- possédant des épaisseurs variant de 100 à 500 μm ,

Le Tableau 10 présente différentes entreprises du secteur qui proposent des microbatteries possédant des caractéristiques bien définies.

Tableau 10. Descriptifs de différentes microbatteries présentes sur le marché des microsources d'énergie

Entreprise	Produit	Système	Tension	Courant nominal de C/D	Capacité nominale	Epaisseur	Stabilité
Oak Ridge global energy [156]	En cours	/	/	/	/	/	/
I-ten [157]	En cours	/	/	/	/	/	/
Brightvolt [158]	Flexion	/	3 V	/	10 – 48 mAh	370-450 μm	500
Excellatron [159]	/	(+) LiCoO ₂ , LiMn ₂ O ₄ , V ₂ O ₅ (e) LiPON (-) Sn ₃ N ₄	4 V	1 mA	1 mAh	370 μm	1000
STMicro [149]	Enfilm - EFL700A39	(+) LiCoO ₂ (e) LiPON (-) Lithium	3.9 V	1mA	0.7 mAh	220 μm	4000
Front-Edge Technology [20]	Nano Energy	(+) LiCoO ₂ (e) LiPON (-) Lithium	3.9 V	1mA	0.7 mAh	220 μm	4000
Cymbet [160]	Enerchip	/	3.8 V	/	50 μAh	200 μm	5000
Cytech [161]	Thinergy	/	4 V	/	0.13 – 2.2 mAh	170 μm	100000
PowerStream [162]	/	(e) polymère Cellule Li-ion	3.7 V	/	10 – 40 mAh	500 μm	/
GMbattery [163]	/	/	3 V	/	16 mAh	450 μm	/

(+) électrode positive, (e) électrolyte, (-) électrode négative

Nous constatons que certaines microbatteries possèdent des épaisseurs allant jusqu'à 500 μm mais atteignent des capacités nominales de l'ordre de 10 à 40 mAh. A l'opposé, avec son épaisseur de 200 μm , le produit Enership fournit une capacité nominale de 50 μAh pour une surface inférieure à 1 cm^2 .

1.3 Les microbatteries

1.3.1 Généralités

Avant d'effectuer un bref historique sur les microbatteries, il est nécessaire de donner une définition sur le terme « microbatterie tout solide ». Il s'agit d'un accumulateur électrochimique, rechargeable, de petite taille et ne comprenant pas d'électrolyte liquide. Une microbatterie est composée de trois couches actives parmi lesquelles se trouvent l'électrode positive, l'électrode négative, ainsi que l'électrolyte (Figure 13).

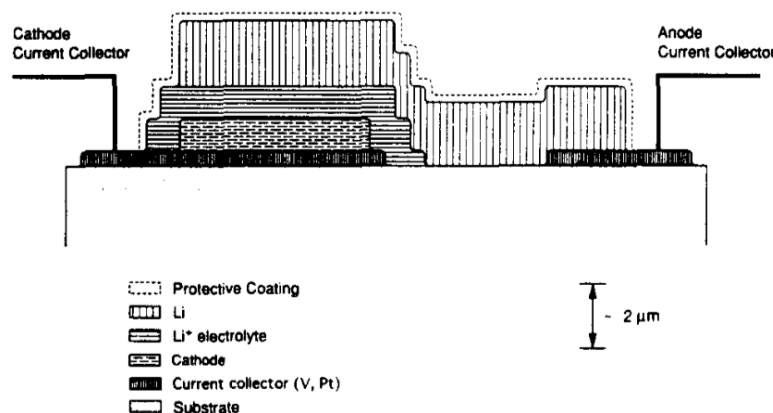


Figure 13. Schéma d'une microbatterie au lithium décrit par Bates *et al.* en 1995[4]

De manière générale, une microbatterie fonctionne de la même façon qu'un accumulateur conventionnel. En effet, les phénomènes de lithiation et de délithiation sont présents dans ce type de système. Cependant, même si le principe de fonctionnement reste identique à celui d'une batterie standard, les microbatteries possèdent certaines spécificités. La première spécificité d'une microbatterie provient du choix des différents matériaux actifs utilisés. En effet, une microbatterie utilise un électrolyte solide habituellement inorganique. Ce type d'électrolyte octroie de nombreux avantages par rapport aux électrolytes liquides comme la suppression du risque de fuite ainsi qu'une meilleure stabilité thermique. De plus, ce type d'électrolyte confère au système une faible réactivité vis-à-vis des électrodes ainsi

qu'une très faible conductivité électronique (10^{-13} S.cm⁻¹). Cela lui assure une autodécharge minimale, favorisant le stockage électrochimique de longue durée [149]. Ensuite, il utilise du lithium métallique sans formation de lithium dendritique aux interfaces, évitant ainsi les risques de court-circuit [164]. Néanmoins, sa conductivité ionique est généralement 1000 fois plus faible qu'un électrolyte liquide ce qui induit une forte résistance interne. Dans le cas des matériaux d'électrodes positives, ils peuvent tous être utilisés en tant qu'électrode pour microbatterie dès lors que leur dépôt sous forme de film mince est possible et que leur tenue mécanique sous cette forme est suffisante.

Les microbatteries, constituées d'un empilement actif sous forme de films minces, sont généralement réalisées par PVD (Physical Vapor Deposition). Après la réalisation de l'ensemble des couches actives, il est nécessaire de passer par une étape de protection du système afin d'éviter toute contamination par l'atmosphère ambiant. Cette dernière étape est appelée l'encapsulation. Elle est généralement réalisée par un dépôt de polymère en surface.

Le dernier critère de spécificité d'une microbatterie vis-à-vis des batteries conventionnelles est essentiellement basé sur la forme de la batterie. Elle possède une surface pouvant aller de quelques mm² à quelques cm². De plus, elle possède une épaisseur totale d'empilement des couches actives de l'ordre de la dizaine de micromètres.

La première microbatterie au lithium a été développée en 1983 et cette découverte fut attribuée à Kanehori [1]. Cette microbatterie était constituée d'un empilement composé d'une électrode positive de TiS₂, de l'électrolyte Li_{3.6}Si_{0.6}P_{0.4}O₄ et d'une électrode négative en lithium métallique. Elle a été testée entre 1.5 et 2.5 V vs Li⁺/Li. L'utilisation d'une densité de courant de 3 µA.cm⁻² a permis d'atteindre 80% de la capacité théorique du TiS₂ monocristallin. Pour une densité de courant de 16 µA.cm⁻², la microbatterie a montré une perte de capacité de 20 % après 2000 cycles de décharge peu profonde.

Dans les années 1980, l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux a été le premier laboratoire français à développer des microbatteries. Elles étaient composées d'une électrode positive de TiS_{1.5}O_{0.7}, d'un verre en B₂O₃-0.8Li₂O-0.8Li₂SO₄ en tant qu'électrolyte et d'une électrode négative en lithium métallique [165]. Ces recherches ont permis de déposer un brevet portant sur l'utilisation du TiOxSy en tant qu'électrode positive pour microbatterie [166].

Depuis ces différents travaux, les recherches n'ont cessé de croître afin d'améliorer les performances de chaque couche. L'objectif final pour le développement des microbatteries est d'obtenir la meilleure stabilité électrochimique en cyclage et un coût le plus bas possible. Parmi les développements les plus remarquables, il est essentiel de citer les importantes

avancées sur l'électrolyte menées par J.B.Bates *et al.* en 1992 qui ont développé un nouvel électrolyte : « le LiPON ». Il s'agit d'un électrolyte amorphe, réalisé par pulvérisation cathodique Radio Fréquence sur une cible de Li_3PO_4 sous plasma d'azote permettant d'atteindre la composition suivante $\text{Li}_{3.3}\text{PO}_{3.9}\text{N}_{0.17}$. Cet électrolyte présente une conductivité de $2 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C et il est stable au contact du lithium métal [2,3]. Par la suite, la même équipe a développé la première microbatterie lithium utilisant une couche mince de LiCoO_2 en tant qu'électrode positive, le LiPON comme électrolyte et le lithium métallique comme électrode négative. La batterie a été testée en cyclage entre 3.8 et 4.2 V à 25°C , avec une électrode positive d'une épaisseur de $0,05 \mu\text{m}$. Cette batterie a su montrer une excellente stabilité électrochimique avec seulement 0.0001 % de perte de capacité par cycle sur 30000 cycles [167].

Les plus récents développements réalisés lors des années 2000 sont le développement de microbatteries sans lithium [168] puis l'architecturisation des électrodes sous forme 3D en 2003 [169–173]. En 2015, Pylahan *et al.* ont proposé le développement d'électrodes négatives en nanotubes de TiO_2 . Une cellule complète utilisant les nanotubes de TiO_2 comme électrode négative, le $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ comme électrode positive a été réalisée et a permis d'atteindre une capacité de $30 \mu\text{Ahcm}^{-2}$ (120 mAhg^{-1}) [174].

1.3.2 Principe de fonctionnement des microbatteries et composition

Le secteur des microbatteries regroupe deux types de micro-accumulateurs en fonction du type de matériau utilisé en tant qu'électrode négative. Il s'agit des microbatteries « Li-ion » ou « lithium métal ». Le principe de fonctionnement des microbatteries repose sur les mêmes mécanismes électrochimiques que pour les batteries Li-ion ou au lithium. Le mécanisme pour les deux dispositifs est présenté dans la Figure 2 (Batterie Li-ion) et la Figure 3 (Batterie au Lithium).

Différents types d'électrodes négatives et positives ont pu être étudiées dans des systèmes batterie Li-ion telles que :

Electrodes positives: LiCoO_2 [149], LiFePO_4 [175], LiMn_2O_4 [159,176], $\text{Li}_{1.2}\text{TiO}_{0.5}\text{S}_{2.1}$ [177]

Electrodes négatives: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [178], TiO_2/SnO [179], Graphite [180], Sn_3N_4 [159], Cuivre (lithium free) [168], Silicium [177]

Les matériaux utilisés en tant qu'électrodes positives ou négatives restent sensiblement les mêmes. En ce qui concerne les électrolytes, les milieux liquides gouvernent le marché des batteries Li-ion de grande dimension ; cependant leur caractère liquide limite leur utilisation

dans les microbatteries. En effet, le domaine de la microélectronique développe des microbatteries tout solide au lithium utilisant un électrolyte solide en vue d'une intégration dans différents produits (carte de crédit, capteur, stimulateur cardiaque, ...). Le choix d'un électrolyte solide pour ce type d'application est motivé par :

- La possibilité de mise en forme en couche mince permettant de contrôler l'épaisseur du système
- Le caractère solide permet d'accroître la sécurité du système (non inflammable, non volatile)
- L'utilisation de procédés de dépôt par voie physique permet de réaliser des motifs 2D ou 3D
- Sa stabilité en température lui permet d'être intégré à des circuits imprimés (tenue au procédé de soudure – solder reflow)
- La possibilité d'utiliser du lithium métallique en tant qu'électrode négative (pas de dendrites de lithium)

Le principal point négatif des électrolytes solides reste leur faible conductivité ionique à température ambiante qui est compensée en partie par leur faible épaisseur. Ce critère limite leur utilisation uniquement au domaine de la microélectronique.

Les différents électrolytes inorganiques développés peuvent être classés dans trois catégories [181]:

- Les conducteurs ioniques cristallins
 - Structure de type NASICON
 - Structure de type LISICON
 - Structure de type Garnet
- Les composites
- Les conducteurs ioniques amorphes
 - Verres à base d'oxydes
 - Verres à base de sulfures

Le Tableau 11 présente plusieurs exemples d'électrolytes inorganiques appartenant aux différentes catégories.

Tableau 11. Conductivité ionique et énergie d'activation des principaux électrolytes inorganiques (d'après [181])

Short name	Type	Typical composition	RT ionic conductivity (S/cm)	Activation energy (eV)
LLTO	Crystalline	$\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x}\square_{(1/3)-2x}\text{TiO}_3$	10^{-3}	0.3–0.4
NASICON	Crystalline	$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$	3×10^{-3}	0.3–0.5
LISICON	Crystalline	$\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$	10^{-6}	0.4–0.6
Thio-LISICON	Crystalline	$\text{Li}_{3.4}\text{Si}_{0.4}\text{P}_{0.6}\text{S}_4$	6.4×10^{-4}	0.5–0.6
Garnet	Crystalline	$\text{Li}_6\text{La}_2\text{BaTa}_2\text{O}_{12}$	4×10^{-5}	0.4–0.6
Li ion conductor-mesoporous oxide	Composite	$\text{LiI}-\text{Al}_2\text{O}_3$	2.6×10^{-4}	0.4–0.5
Sulfide glass	Amorphous	$\text{GeS}_2 + \text{Li}_2\text{S} + \text{LiI} + \text{Ga}_2\text{S}_3$ and La_2S_3	10^{-3}	0.4–0.5
LiPON	Amorphous	$\text{Li}_{2.88}\text{PO}_{3.73}\text{N}_{0.14}$	3.3×10^{-6}	0.45–0.55

De nombreux électrolytes ont été réalisés et leur conductivité ionique varie entre 10^{-3} et 10^{-6} S.cm⁻¹ à température ambiante en fonction des éléments utilisés. Cependant, l'électrolyte le plus stable électrochimiquement, thermiquement et inerte vis à vis du lithium métal reste le LiPON. Depuis sa découverte par Bates en 1992 [2,3], il reste l'électrolyte de référence dans le cadre des microbatteries au lithium.

En effet, de nombreux matériaux présentés dans ce tableau montrent une mauvaise compatibilité avec le Lithium métallique. Par exemple, Stramare *et al.* expliquent que le LLTO n'est pas stable lorsqu'il est mis en contact direct avec le lithium métal. Cela conduit à une insertion du Li⁺ dans l'électrolyte qui mène à la réduction du Ti⁴⁺ en Ti³⁺ et augmentant ainsi la conductivité électronique [182].

Le LiPON est un électrolyte amorphe, réalisé par pulvérisation cathodique radio-fréquence à partir d'une cible de Li₃PO₄ sous plasma d'azote. Sa conductivité ionique et son énergie d'activation peuvent être optimisées en fonction du pourcentage d'azote incorporé dans la structure [183]. Le mécanisme de conduction ionique dans les verres est décrit comme suivant une loi d'Arrhenius (Equation 3) pour les températures inférieures à la température de transition vitreuse. Dès lors que la température est supérieure à T_g, les mouvements coopératifs des chaînes présentes dans le verre facilitent le transport ionique. Dans ce cas, la conductivité ionique peut être décrite par le modèle VTF [184] (Equation 3).

Le principal désavantage du LiPON réside dans sa faible conductivité ionique à température ambiante (10^{-6} S.cm⁻¹) qui limite fortement les performances de la batterie à température modérée.

1.3.3 Caractéristiques spécifiques des microbatteries

Une microbatterie possède de nombreuses caractéristiques qui définissent indépendamment chaque couche ou le système dans sa globalité. Il est possible de citer :

- La conductivité ionique et électronique de l'électrolyte

- La résistance interne du système
- La tension de fonctionnement
- La capacité, l'énergie et la puissance générée
- La stabilité en cyclage

1.3.3.1 Conductivité électronique et ionique

La conductivité d'un électrolyte se définit comme étant la somme de la conductivité ionique et la conductivité électronique du matériau. Cette première se décrit comme étant la relation entre le nombre et la mobilité des espèces ioniques présentes dans un matériau. Tandis que la conductivité électronique est la capacité du système à conduire les électrons. Un électrolyte doit avoir la meilleure conductivité ionique avec la plus faible conductivité électronique. Ces deux paramètres sont nécessaires au bon fonctionnement de la microbatterie. En effet, une haute conductivité ionique permettra un fonctionnement à de forts régimes de charge et de décharge et à basse température. Par ailleurs, l'intérêt d'avoir une conductivité électronique la plus basse possible est de limiter le phénomène d'autodécharge.

Dans le cas de la microbatterie EFL700, le LiPON possède une conductivité ionique de l'ordre de $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ et une très faible conductivité électronique de $10^{-14} \text{ S.cm}^{-1}$. Cela permettra à la microbatterie d'avoir une autodécharge de seulement 3% par an [149].

1.3.3.2 Résistance interne

La résistance interne d'une microbatterie est définie comme étant la somme des différentes contributions résistives dans le système. Parmi ces contributions, les résistances électroniques (contact, résistances des fils), les résistances de transfert de charge de chaque interface et la résistance de l'électrolyte s'additionnent pour induire une résistance globale du système. Plus la résistance interne sera élevée et plus le taux de lithium inséré sera faible lors de l'application d'un courant élevé. Afin d'utiliser une batterie de fort courant de charge, il est important d'avoir la résistance interne la plus basse possible.

Dans le cas de la microbatterie EFL700, la résistance interne est certifiée à 100 ohm (35 ohm.cm^{-2}) [149].

1.3.3.3 Tension de fonctionnement

La tension de fonctionnement d'une cellule électrochimique à l'équilibre ne dépend que de la différence entre le potentiel d'équilibre de l'électrode positive et négative :

Equation 4. Tension de fonctionnement d'une batterie à l'équilibre

$$U_{eq} = U_+ - U_- > 0$$

De plus, notons que le potentiel de chaque électrode dépendra du couple redox du matériau mis en jeu lors des phénomènes d'insertion ou intercalation. Cette tension de fonctionnement sera modifiée au cours du cyclage car de nombreuses limitations sont présentes et abaissent la tension réelle de la batterie. Parmi les différentes limitations, on peut citer la chute ohmique ou encore les surtensions induites aux électrodes.

Equation 5. Tension de fonctionnement d'une batterie lors de l'activation des phénomènes électrochimiques

$$U = U_{eq} - (\eta_c^{act} + \eta_a^{act}) - (\eta_c^{conc} + \eta_a^{conc}) - RI$$

η^{act} correspond à la surtension liée à l'activation des électrodes, η^{conc} dépend de la surtension liée aux phénomènes de concentration des espèces aux interfaces et la chute ohmique qui dépend directement de la résistance interne R de la cellule.

La microbatterie EFL700 fonctionne entre 3 et 4.2 V par rapport à Li^+/Li avec un plateau de décharge situé à 3.9 V [149]. Elle présente une tension similaire au produit présenté par Cymbet, PowerStream et Excellatron tandis que Brightvolt et GMBattery proposent des produits avec une tension de 3V (Tableau 10).

1.3.3.4 Capacité

La capacité générée par un accumulateur sera décrite par la quantité de charge électrique fournie par le système pendant un temps de décharge t_d (Equation 6). Son unité est l'Ah. La capacité mise en jeu dans une microbatterie lithium métal (Lithium métal en excès) dépendra exclusivement de la quantité d'ions Li^+ échangés lors du phénomène d'intercalation/désintercalation de l'électrode positive.

Equation 6. Quantité de charges électriques fournies par le système

$$Q = \int_0^{t_d} I. dt$$

Dans le cas des microbatteries EFL700, la capacité minimum garantie est de 700 μAh après 4000 cycles [149].

Les produits disponibles sur le marché des microbatteries possèdent des capacités très variables. Brightvolt et Powerstream proposent des microbatteries avec des capacités allant de 10 à 40 mAh tandis que l'EFL700 offre seulement 0.7 mAh. A noter que l'EFL700 possède

une épaisseur de 220 μm tandis que les autres produits se situent à une épaisseur de plus de 400 μm (Tableau 10).

1.3.3.5 Energie et puissance

L'énergie d'une batterie est décrite par la relation suivante et s'exprime en W.h :

Equation 7. Energie générée par une batterie en fonctionnement

$$E = \int_0^{td} U(t).I(t).dt$$

La puissance se décrit comme étant la capacité d'un générateur à fournir de l'énergie rapidement. Elle se définit comme étant l'énergie fournie par unité de temps pendant le temps de décharge. Elle s'exprime selon la relation suivante :

Equation 8. Puissance générée par une batterie en fonctionnement

$$P = \frac{1}{td} \int_0^{td} U(t).I(t).dt$$

1.3.3.6 Stabilité en cyclage

La stabilité en cyclage définit la durée de vie d'un générateur. Elle est caractérisée par le nombre de cycles de charge/décharge pouvant être réalisés. La stabilité sera influencée par la profondeur des charges et des décharges, et par la réversibilité des réactions d'oxydoréduction.

La microbatterie EFL700 possède une durée de vie de 4000 cycles de charge/décharge à un régime de décharge de $1C = 1\text{mA}$ [149]. La tenue en cyclage est similaire à celle obtenue avec le produit proposé par Cymbet.

1.4 Démarche réalisée

1.4.1 Objectif

Le fonctionnement des microbatteries doit être effectif et optimum sur une large plage de température (-20°C à 60°C). Les microbatteries de type $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Lithium}$ montrent une forte résistance interne qui est de l'ordre de 100 ohm (provoqué principalement par le LiPON) [149]. Depuis sa découverte, le LiPON est l'électrolyte de référence dans le secteur des microbatteries ; cependant, du fait de sa faible conductivité ionique, les batteries utilisant cet électrolyte sont limitées à basse température (-20°C à 0°C) [149]. De plus, les procédés de dépôt de cette couche sont onéreux et très lents (12h pour un dépôt de 2 μm sur une surface

allant de 2.5 à 3 cm²). L'optimisation ou le remplacement de cet électrolyte est un élément clé dans la quête du développement de microbatteries.

L'objectif de ce travail de thèse est de développer un électrolyte pouvant être susceptible de remplacer l'électrolyte actuel composé de LiPON. En effet, il est connu pour posséder deux points négatifs qui demandent à être améliorés. Premièrement, le LiPON possède une faible propriété de conduction ionique qui induit une forte résistance interne de la batterie. Cette résistance interne limite les performances de la microbatterie à basse température. Deuxièmement, le temps de dépôt du LiPON est de 12 heures pour 2 micromètres d'épaisseur. L'utilisation d'un électrolyte polymère abaisserait la résistance interne de la cellule tout en diminuant les temps de dépôt. Etant facilement mis en solution en présence de solvant ou non, il est possible d'utiliser différents procédés de mise en forme tels que le spray, l'enduction laminaire ou l'impression jet d'encre.

L'électrolyte devra répondre à un cahier des charges mis en place au début de la thèse. Celui-ci devra posséder :

- Une conductivité ionique supérieure à 10⁻³ S.cm⁻¹ à 25°C afin d'améliorer le fonctionnement de la Microbatterie à température ambiante.
- Un nombre de transport d'ions lithium proche de 1, c'est à dire un transport ionique réalisé uniquement par le biais des ions lithium.
- Une épaisseur comprise entre 5 et 10 µm. Cela permet de réduire la résistivité et la taille des systèmes.
- Une compatibilité avec le procédé d'évaporation lithium. Ce procédé, utilisé pour le dépôt de l'électrode négative au lithium, est réalisé directement sur l'électrolyte solide.
- Une capacité conforme à la valeur attendue (conformément à la surface de l'électrode positive), une bonne rétention de celle-ci en fonction des courants de charge et décharge et enfin une grande stabilité en cyclage.

1.4.2 Choix de l'électrolyte

L'étude bibliographique a montré l'existence d'un grand nombre d'électrolytes pour batterie Li-ion ou Lithium. Cependant, dans le cadre du remplacement du LiPON dans les microbatteries et la nécessité d'avoir un électrolyte possédant un aspect solide (pour l'évaporation lithium), de nombreux électrolytes ont montré leurs limites.

Premièrement, les électrolytes liquides utilisant des solvants organiques ne peuvent pas être applicables aux domaines des microbatteries, car leurs propriétés volatiles ne sont pas compatibles avec le procédé de fabrication.

Dans un second temps, le remplacement des solvants organiques par des liquides ioniques a permis de supprimer le caractère inflammable et volatile des solvants. Cependant leur utilisation n'est pas compatible avec les procédés de dépôt métallique (PVD, évaporation).

Les résultats présentés dans la Tableau 11 montrent que dans l'état actuel il est difficile de remplacer le LiPON par un électrolyte inorganique à cause de sa réactivité envers le lithium métallique.

L'utilisation d'électrolyte polymère reste une seconde option afin de remplacer le LiPON. Cependant, l'utilisation d'électrolyte polymère solide tel que le mélange POE + LiTFSI n'est pas compatible à cause de sa plage de température d'utilisation ($> 60^{\circ}\text{C}$).

L'étude s'est donc portée sur le développement d'un électrolyte polymère gélifié (ou liquide ionique confiné au sein d'une matrice polymère). L'utilisation d'un liquide ionique (BMITFSI) confiné dans le PVdF-HFP en tant qu'électrolyte pour microbatterie a été l'une des premières études réalisées dans ce domaine (décrit par Sutto *et al.* en 2006). L'électrolyte offre une conductivité allant de 1.7 à 3.1 mS.cm^{-1} à 22°C en fonction de sa composition. La cellule complète en Graphite/GPE/LiCoO₂ réalisée possédait une épaisseur de $30 \mu\text{m}$ et elle a permis de délivrer une capacité de 100 mAhg^{-1} entre 3 et 4.65V [185].

Ce type d'électrolyte se présente généralement comme un système ternaire composé d'un polymère confinant la phase liquide ionique avec le sel de lithium. Plusieurs choix de polymères ont pu être proposés afin de réaliser la matrice de confinement (partie 3.3.4). Nous avons souhaité comparer l'impact de l'utilisation de deux types de polymères sur le confinement de la phase liquide :

- polymère linéaire (PVdF-HFP)
- polymère réticulable thermiquement de type poly(éthylèneglycol) diméthacrylate

Les différents résultats obtenus, nous ont poussé à modifier les réseaux polymères afin d'optimiser ces performances mécaniques et de confinement de la phase liquide. En effet, il est important que le confinement de la phase liquide soit optimal d'un point de vue technique mais aussi sécuritaire. Le confinement a donc été rajouté au cahier des charges. Afin d'optimiser ce paramètre, nous avons souhaité coupler les propriétés de rétention du liquide

du réseau réticulé avec les propriétés mécaniques du polymère linéaire. Le mélange de ces deux polymères nous a permis de former un réseau semi-interpénétré (sRip).

Les réseaux interpénétrés de polymères (Rip) sont définis comme étant la combinaison de deux ou plusieurs réseaux de polymères, dont l'un est réticulé en présence de l'autre [108,186–190] sans liaisons covalentes entre les deux. Dans le cas du réseau semi-interpénétré (sRip), la réticulation du réseau polymère se fera en présence d'un polymère linéaire [108,189,190]. Le principe du Rip ou sRip est d'obtenir une synergie des propriétés des deux polymères [191].

1.4.3 Démarche

Afin de répondre aux différents critères définis par le cahier des charges (partie 4.1), la démarche établie est la suivante :

- L'étude physico-chimique et électrochimique des mélanges binaires liquide ionique/sel de lithium

Avant toute préparation d'électrolyte polymère confinant une phase liquide, il est important de choisir et d'optimiser cette phase liquide ionique. En effet, le rapport liquide ionique/sel de lithium sera étudié et caractérisé physico-chimiquement et électrochimiquement en batterie Lithium. Cette étude a permis de sélectionner le mélange binaire le plus prometteur à intégrer dans les électrolytes polymères gélifiés.

- Le développement des liquides ioniques encapsulés dans une matrice polymère

Les électrolytes polymères gélifiés utilisant une matrice en polymère linéaire, polymère réticulé et sRip seront comparés. Dans le cadre de cette étude, il est important de mettre en évidence le phénomène de rétention de la phase liquide afin de répondre aux critères du cahier des charges. La composition du gel sera modifiée afin d'optimiser au maximum les propriétés de l'électrolyte. Les propriétés thermiques et de transport seront présentées.

- La mise en œuvre des électrolytes polymères dans les systèmes batteries et microbatteries lithium

La dernière étape consiste à mettre en œuvre les dispositifs de batteries et de microbatteries au lithium. Les résultats obtenus avec ces électrolytes seront par la suite comparés à une batterie de référence utilisant le LiPON comme électrolyte en termes de puissance et de cyclabilité.

Chapitre 2

2 Etude des électrolytes liquides de type liquide ionique + LiTFSI

Les électrolytes de type GPE (électrolyte polymère gélifié) préparés *in situ* dans un liquide ionique (LI) peuvent être une alternative avantageuse pour remplacer le LiPON dans le cadre du développement de microbatteries au lithium.

Néanmoins, avant d'étudier plus en détails les différentes propriétés et performances des GPE développés, il est important de caractériser indépendamment les propriétés électrolytiques de la phase liquide que nous envisageons d'incorporer dans le polymère pour réaliser les GPE.

La famille des LI a été choisie pour être la phase liquide des GPE car leur caractère non inflammable leur permet d'être considérés comme des électrolytes sécuritaires contrairement aux électrolytes organiques. De plus, leur très faible tension de vapeur les rend compatibles avec une utilisation dans des systèmes de dépôt nécessitant un vide poussé (réacteur PVD). Ce dernier point est particulièrement important dans le cadre de l'élaboration des microbatteries au lithium comme nous le verrons plus tard dans ce manuscrit.

La phase liquide est composée d'un mélange binaire de LI en présence d'un sel de lithium. Deux LI ont été sélectionnés pour cette étude : le P13FSI et le P14FSI, dont les structures chimiques sont données sur la Figure 14. A et B. Les LI basés sur le cation pyrrolidinium et l'anion FSI ont été choisis pour leur conductivité ionique élevée (9.89 et 6.44 mS.cm⁻¹ pour le P13FSI et le P14FSI à 25°C) et leur grande stabilité électrochimique (> 5V *vs* Li⁺/Li) [192–195]. Il est impératif que les éléments choisis pour la réalisation de l'électrolyte GPE soient stables électrochimiquement pour la réalisation d'un assemblage de type batterie au Lithium dont la tension peut dépasser 4 V. Dans les systèmes de microbatteries que nous souhaitons développer (Li/électrolyte/LCO), la tension maximale est de 4.2V. De plus, il est impératif que le LI ne produise pas de phase bloquante ionique au contact du lithium métal. En effet, il est aujourd'hui connu que des réactions de passivation menant à la formation d'une SEI sur le lithium se déroulent lors de la mise en contact de celui-ci avec des liquides ioniques. [196,197]. Par ailleurs, Basile *et al.* ont montré la non prolifération du lithium dendritique au sein d'une cellule symétrique de type Li/Li utilisant un électrolyte composé de P13FSI et d'un sel de lithium ayant subi une succession de 5000 cycles de charge-décharge à

0.1 mA.cm⁻² [198,199]. De plus, ce type de liquide ionique a su montrer son fort potentiel dans des systèmes de type batterie Li-ion [65,200].

En ce qui concerne le sel de lithium, le LiTFSI (Figure 14.C) est aujourd'hui considéré parmi les sels classiques. Il a été privilégié dans un premier temps pour sa forte solubilité relativement au LiPF₆ [201]. En effet, le LiTFSI peut être solubilisé à des concentrations importantes dans différents milieux solvants et notamment dans les liquides ioniques (> 3 mol.L⁻¹). Par ailleurs, la taille et la charge fortement délocalisées de l'anion rendent ce sel relativement plus dissocié dans les électrolytes. Enfin, le LiTFSI se distingue par une remarquable stabilité thermique (> 300°C [202] ; 150°C pour le LiPF₆[203]).

Après une présentation des matériaux utilisés, une étude comparative du P13FSI et du P14FSI dans le mélange binaire IL/LiTFSI sera réalisée. L'impact de la concentration en LiTFSI (0.1 à 3.2 mol.L⁻¹) dans le P13FSI sur les propriétés physico-chimiques (diffusion, conductivité, viscosité, nombre de transport) sera ensuite présenté et discuté. Pour finir, des batteries Li-ion seront assemblées et étudiées avec ces électrolytes afin d'observer l'influence du LI utilisé ainsi que la concentration en LiTFSI. Les résultats électrochimiques obtenus avec ces batteries seront comparés à ceux obtenus avec un électrolyte de référence composé d'un mélange de solvants de carbonates cycliques et linéaires en présence de LiPF₆ (EC/PC/3DMC + 1 mol.L⁻¹ en LiPF₆ ; 1:1:3 en masse).

2.1 Formulation des électrolytes

2.1.1 Produits utilisés

Le P13FSI (PYR1333A ; H₂O < 20ppm), le P14FSI (PYR0433A ; H₂O < 20ppm) et le LiTFSI (S001A ; H₂O < 20ppm) ont été fournis par la société Solvionic avec une pureté de 99.9%. L'électrolyte de référence utilisé est composé de EC/PC/3DMC + 1 mol.L⁻¹ en LiPF₆. Dès leurs réceptions, les produits ont été stockés dans une boîte à gants afin de garantir leur pureté et leur caractère anhydre (mBraun ; H₂O < 5ppm, O₂ < 5ppm).

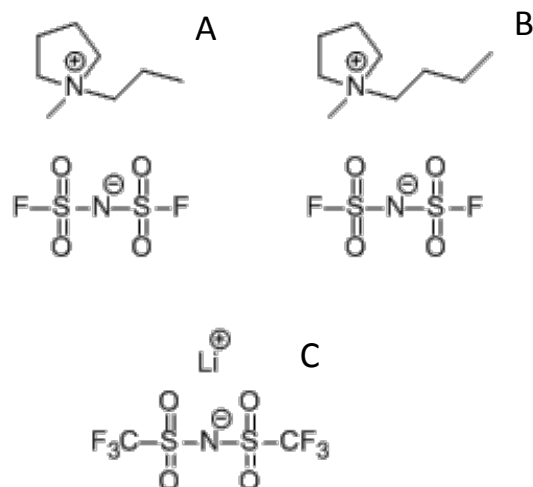


Figure 14. Représentation des différents LI et sels de lithium utilisés: (A) P13FSI; (B) P14FSI; (C) LiTFSI

2.1.2 Composition des électrolytes liquides

Les mélanges binaires sont réalisés en solubilisant une masse de sel de lithium correspondant à une concentration donnée dans le liquide ionique. Toutes les formulations préparées sont regroupées dans le Tableau 12.

Tableau 12. Formulation des différents mélanges binaires et principales propriétés physico-chimiques à 25°C

	LI	LiX	Molarité	Molalité	x_{n-IL}	x_{n-LiX}	σ	η	ρ	ECW
			mol.L ⁻¹	mol.kg ⁻¹			mS.cm ⁻¹	mPa.s	g.cm ⁻³	V (Li ⁺ /Li)
0	P13FSI	/	0	0.00	1.00	0.00	9.89	40.29	1.35	5.37[195]
1	P13FSI	LiTFSI	0.1	0.07	0.98	0.02	9.11	42.69	1.35	/
2	P13FSI	LiTFSI	0.6	0.44	0.88	0.12	6.41	58.01	1.40	/
3	P13FSI	LiTFSI	1	0.74	0.81	0.19	4.81	76.20	1.43	5.2
4	P13FSI	LiTFSI	1.3	0.96	0.77	0.23	3.75	105.51	1.43	/
5	P13FSI	LiTFSI	1.9	1.41	0.70	0.30	2.29	152.98	1.47	/
6	P13FSI	LiTFSI	2.5	1.85	0.64	0.36	0.96	291.94	1.51	/
7	P13FSI	LiTFSI	3.2	2.37	0.58	0.42	0.62	480.00	1.54	/
8	P14FSI	/	0	0.00	1.00	0.00	6.44	51.89	1.32	5.35[195]
9	P14FSI	LiTFSI	0.6	0.45	0.87	0.13	4.89	76.54	1.37	/
10	P14FSI	LiTFSI	1	0.76	0.80	0.20	3.20	/	1.40	/

$u([LiX]) = 0.01 \text{ mol.L}^{-1}$, $u(\sigma) = (0.02 \times \sigma) \text{ mS.cm}^{-1}$; $u(\eta) = (0.01 \times \eta) \text{ mPa.s}$; $u(\rho) = 5 \times 10^{-5} \text{ g.cm}^{-3}$; $u(T) = 0.01 \text{ }^{\circ}\text{C}$

2.2 Caractérisation des propriétés physico-chimiques

L'étude des différentes propriétés physico-chimiques telles que les propriétés thermiques (T_c : Température de cristallisation, T_g : Température de transition vitreuse, T_f : Température de fusion, T_{d5} : Température de dégradation à 5%_{wt} de perte de masse), volumétriques (densité, V_m : Volume molaire, V_{libre}) ou de viscosité est importante aussi bien d'un point de vue fondamental, qu'industriel. Tout d'abord, ces propriétés seront nécessaires pour le prototypage ou la mise en place de divers procédés industriels. D'un point de vue plus fondamental, l'intérêt est de comprendre les différents paramètres gouvernant le transport du Li^+ au sein du LI. L'objectif étant d'optimiser les mélanges afin d'accroître leurs performances dans les systèmes de stockage électrochimique.

2.2.1 Etude des propriétés thermiques de mélanges binaires

2.2.1.1 Calorimétrie différentielle à balayage

L'analyse DSC a permis d'identifier les différentes transitions de phase dans les mélanges (solide/solide ou solide/liquide, Liquide/gaz) ainsi que dans les LI purs. Par ailleurs, pour un fonctionnement optimal, il est important que ces mélanges possèdent une gamme liquide la plus étendue possible et une température de transition vitreuse (T_g) la plus basse possible. Ce dernier point est particulièrement important dans le transport des espèces dans le cas des milieux très visqueux ou quasi-solides (voir Chapitre 1).

Les mesures de DSC ont été réalisées sur les différents mélanges placés dans des capsules en aluminium. Deux types de programmes de température ont pu être appliqués:

- (A) $25\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{20^{\circ}\text{C/min}} -150\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{15\text{ min}} -150\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{5^{\circ}\text{C/min}} 50^{\circ}\text{C}$
- (B) $25\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{5^{\circ}\text{C/min}} 200\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{15\text{ min}} -65\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow{5^{\circ}\text{C/min}} 200^{\circ}\text{C}$
 $25\text{ }^{\circ}\text{C} \xleftarrow{5^{\circ}\text{C/min}} -65\text{ }^{\circ}\text{C} \xleftarrow{5^{\circ}\text{C/min}}$

Le programme A permet de voir la température de transition vitreuse des liquides ioniques qui se situe à très basse température (Annexe1-1) tandis que le programme B permet d'étudier les différents états du liquide à haute température.

2.2.1.1.1 Impact du type de liquide ionique utilisé

Le Tableau 13 présente les différentes températures caractéristiques des LI purs et des mélanges binaires à 0.6 et 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI réalisées avec le programme A. Le thermogramme du P13FSI (visible sur la Figure 15.A) présente trois pics endothermiques lors

de la montée en température. Une transition de phase solide-solide apparaît à -16.5 °C suivie de la température de fusion du matériau à -8.5 °C [195]. Une transition endothermique de faible intensité apparaît à -50.8 °C. Selon Zhou *et al.*, il pourrait s'agir de la cristallisation d'une phase secondaire liée à l'histoire thermique du LI au cours de sa synthèse. Après la fusion de cette phase à -50 °C, le liquide résultant cristallise dans une phase thermodynamiquement stable. L'ajout du LiTFSI à 1 mol.L⁻¹ dans le P13FSI supprime les différentes transitions de phases solide-solide présentes dans le P13FSI. Nous observons également une transition vitreuse T_g du mélange à -92.2 °C (courbe non présentée).

Tableau 13. Températures caractéristiques des LI purs et mélanges binaires obtenus par DSC (Programme A)

LI	[LiTFSI]	T _g	T _c	T ₁	T ₂	T _f
	mol.L ⁻¹		°C			
P13FSI	0	/	-44.9	-50.8	-16.9	-8.5
P13FSI	1	-92.2	/	/	/	/
P14FSI	0	-104.2	-52,1	-44.5	-28.5	-18.3
P14FSI	0.6	-96.9	/	/	/	/
P14FSI	1	-95.8	/	/	/	/

Le P14FSI montre deux transitions de phases solide-solide à - 44.5 °C et -28.5 °C puis une température de fusion à - 18.3 °C (Tableau 13). La température T_g de transition vitreuse apparaît à -104.2 °C. Ces résultats corroborent ceux menés par Paillard *et al.* [195,204]. L'ajout du LiTFSI augmente la température de transition vitreuse T_g de -104.2 °C pour le P14FSI pur à -96.9°C et -95.8 °C pour 0.6 et 1 mol.L⁻¹. Ici également, l'ajout du LiTFSI supprime les différentes transitions de phase, augmentant ainsi la gamme liquide du mélange.

D'après les mesures des LI purs, il est intéressant de constater que l'ajout d'un méthyl sur le cation pyrrolidinium a permis de décaler la température de fusion de 9°C vers les plus basses températures. Cependant le comportement des deux mélanges est similaire après l'ajout du LiTFSI. Les deux mélanges LI+LiTFSI peuvent donc être caractérisés par leurs T_g uniquement. Celles-ci sont relativement comparables et indiquent probablement des propriétés de mobilité similaires.

2.2.1.1.2 Effet de la concentration en LiTFSI dans le P13FSI

Une série de mesures sur le P13FSI a été réalisée à différentes concentrations en LiTFSI variant de 0 à 3,2 mol.L⁻¹ avec le programme de température B. L'objectif étant de présenter l'évolution des différentes transitions de phases présentes dans le P13FSI. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 15.A, l'augmentation du LiTFSI de 0 à 0.1 mol.L⁻¹ a permis de déplacer le pic de fusion de -8.5 à -11 °C. Ensuite, l'augmentation de la concentration de 0.1 à 0.6 mol.L⁻¹ (Figure 15.B) a permis à nouveau de repousser la fusion jusqu'à -23.5 °C. Au delà de 0.6 mol.L⁻¹, plus aucune transition de phase n'apparaît sur la plage de température étudiée (-65 °C à 200 °C). Ces observations signifient que l'ajout du LiTFSI supprime la cristallisation du P13FSI.

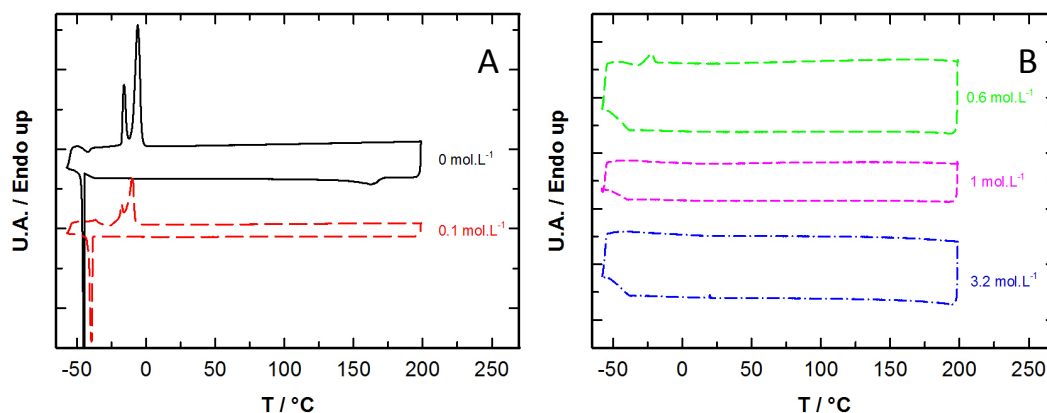


Figure 15. Evolution du thermogramme du P13FSI + x mol.L⁻¹ de LiTFSI entre -65 et 200 °C : (A) : (-) x = 0 ; (- -) x = 0.1 ; (B) : (- -) x = 0.6 ; (- -) x = 1 ; (- -) x = 3.2 (B) (Programme B)

L'augmentation de la concentration du LiTFSI dans le mélange binaire P13FSI/LiTFSI accroît la fenêtre de température d'utilisation du mélange. Celle-ci s'étend de -92 °C (T_g) à 200 °C pour une concentration supérieure à 0.6 mol.L⁻¹. La limite d'utilisation supérieure en température de cet électrolyte sera déterminée par analyse thermogravimétrique (ATG).

2.2.1.2 Stabilité thermique des mélanges binaires

La caractérisation par ATG a été réalisée sur les mélanges binaires P13FSI/LiTFSI sous flux d'azote sur une rampe de température allant de 25 °C à 800 °C avec une vitesse de 5 °C.min⁻¹. La température de dégradation T_{d5} sera définie arbitrairement comme étant la température à laquelle une perte de 5% en masse est observée. La Figure 16 présente les thermogrammes obtenus sur le P13FSI pur et en présence de LiTFSI à 0.1 et 3.2 mol.L⁻¹.

L'objectif est de distinguer si l'augmentation de la concentration en sel de lithium modifie la stabilité de l'électrolyte. Les trois compositions montrent une T_{d5} située à 300°C. L'ajout du LiTFSI dans le P13FSI n'influe pas sur la température de début de dégradation du mélange. Pour le mélange le plus concentré en LiTFSI, le début de dégradation du LiTFSI semble se produire à 340 °C (courbe verte de la Figure 16). D'après l'étude menée par Lu *et al.*, le LiTFSI seul montre une température de dégradation supérieure à 350°C (N₂ ; 5°C.min⁻¹) [205].

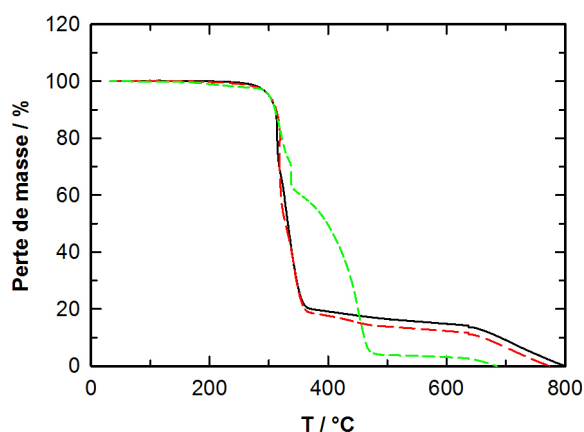


Figure 16. Courbes d'ATG du: (-) P13FSI ; (--) P13FSI + 0.01 mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (--) P13FSI + 3.2 mol.L⁻¹ en LiTFSI

Les résultats indiquent l'excellente stabilité thermique des LI et des mélanges binaires réalisés.

2.2.2 Etude volumétrique

Dans cette partie, l'étude des propriétés volumétriques a été réalisée sur les différents échantillons préparés. Avant d'aller plus loin dans la présentation de ce travail, il est important de redéfinir certains paramètres étudiés. Dans cette étude volumétrique, nous parlerons ainsi de la masse volumique (ρ), le volume molaire (V_m), le volume de Van Der Waals (V_{vdw}) et le volume libre (V_{libre}).

Le volume molaire d'une solution est le volume occupé par une mole de cette solution. Il est déterminé par la relation suivante :

Equation 9

$$Vm = \frac{\sum x_i M_i}{\rho_{solution}}$$

x_i , M_i et ρ_{solution} désignent respectivement la fraction molaire et la masse molaire du constituant i et la masse volumique du mélange.

Le volume libre d'une solution correspond au volume de la solution non occupé par elle-même. Un grand volume libre induira une facilité de mouvement des molécules et une T_g relativement faible. Le volume libre se détermine par la relation suivante :

Equation 10

$$V_{\text{libre}} = V_m - V_{\text{vdw}}$$

Afin de déterminer le volume libre présent au sein de la solution, il est nécessaire de déterminer les volumes de Van Der Waals (V_{VDW}) de chaque élément ainsi que la masse volumique des différents mélanges pour calculer le volume molaire qui est défini à l'aide de l'équation 9. Le volume de VdW caractérise le volume occupé par un atome, molécule ou ion isolé. Le Tableau 14 regroupe les différents volumes de VdW déterminés pour chaque anion et cation présents dans la solution.

Tableau 14. Volume de Van Der Waals des différents anions et cations présents dans le LI et le sel de lithium

Cation/Anion	V_{vdw}
	nm^3
P13	0.150 [206]
P14	0.165 [207]
FSI	0.096 [30]
TFSI	0.149 [30]
Li	0.033 [208]

2.2.2.1 Effet de la composition sur la masse volumique

La masse volumique d'un électrolyte traduit la proportion des interactions présentes entre le sel de lithium et le solvant. La mesure de la masse volumique permettra de déterminer le volume molaire des différents mélanges binaires réalisés pour ainsi calculer le volume libre (Equation 10).

La masse volumique des LI purs et des mélanges binaires a été mesurée avec un densimètre sur une plage de température comprise entre 20 et 70 °C. Les données expérimentales à 25°C sont présentées dans le Tableau 12.

La Figure 17. A et B représente la variation de la masse volumique du P13FSI et du P14FSI a une concentration de 0.6 et 1 mol.L⁻¹ en fonction de la température. Nous constatons que la masse volumique des liquides ioniques décroît linéairement avec la température en raison de l'agitation thermique qui diminue les interactions intermoléculaires. Cette diminution des interactions induit une expansion volumique à haute température. Par ailleurs, la densité du LI pur décroît avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyl du cation. La densité du P13FSI et du P14FSI diminue respectivement de 1.35 à 1.31 g.cm⁻³ et 1.32 à 1.28 g.cm⁻³ quand la température augmente de 20 à 70°C. Ces résultats présentent une déviation de 0.9 % par rapport à ceux reportés par Johansson *et al.* [209] (1.343 et 1.310 g.cm⁻³ pour le P13FSI et le P14FSI).

Par ailleurs, la masse volumique des LI étudiés augmente avec la concentration en LiTFSI. Par exemple, à 25°C la masse volumique passe de 1.35 à 1.43 g.cm⁻³ en ajoutant 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI au P13FSI.

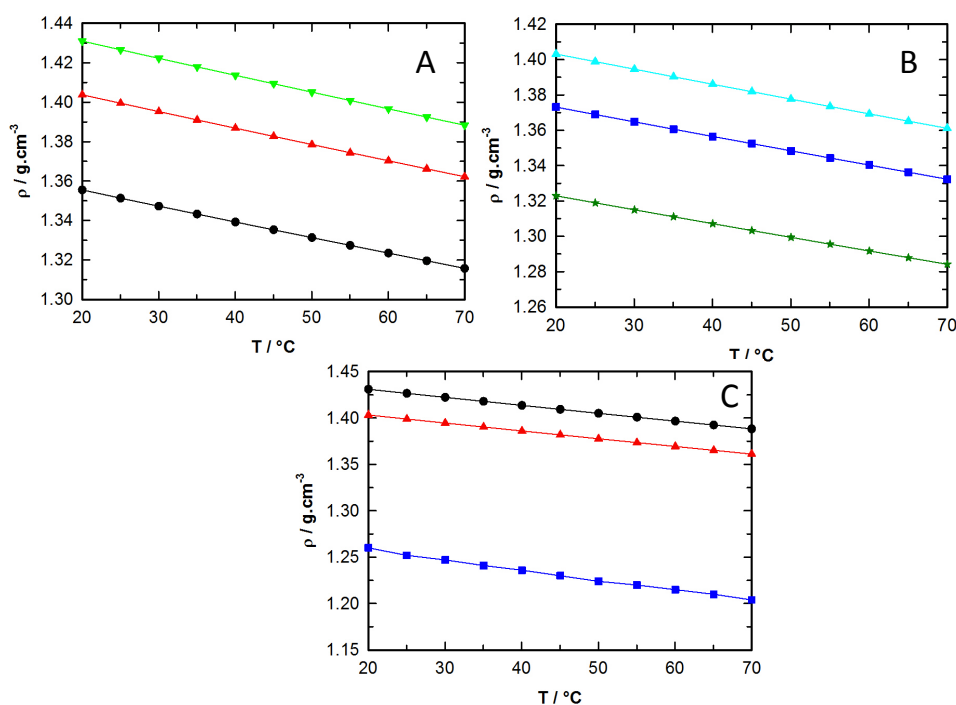


Figure 17 : Evolution de la masse volumique en fonction de la température :
 (A) : (•) P13FSI ; (▲) P13FSI + 0.6 mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (▼) P13FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (B) : (◻) P14FSI ; (◼) P14FSI + 0.6 mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (▲) P14FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (C) : (•) P13FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (▲) P14FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (◼) EC/PC/3DMC + 1 mol.L⁻¹ en LiPF₆

Les masses volumiques des mélanges à 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI dans le P13FSI et le P14FSI sont comparées à l'électrolyte de référence EC/PC/3DMC + 1 mol.L⁻¹ en LiPF₆ (Figure 17.C). Les valeurs obtenues atteignent 1.43, 1.4 et 1.26 g.cm⁻³ pour le P13FSI/LiTFSI, P14FSI/LiTFSI et le mélange de référence à 20°C. Les électrolytes à base de liquide ionique sont donc plus denses que l'électrolyte organique.

2.2.2.2 Etude du volume libre dans les mélanges binaires

Comme le montre l'Equation 10, le volume libre se détermine à partir du volume de VdW et du volume molaire (V_m). Les données de masses volumiques ont permis de déterminer les volumes molaires de chaque LI purs et mélanges binaires associés comme l'indique les résultats de la Figure 18. Le volume molaire des LI purs augmente avec la longueur de chaîne du cation pyrrolidinium. A 25 °C le volume molaire du P13FSI est de 228.42 cm³.mol⁻¹ et 244.2 cm³.mol⁻¹ pour le P14FSI. De plus, il décroît avec l'augmentation de la concentration en LiTFSI dans le mélange binaire. En effet, pour une molarité de 1 mol.L⁻¹ et 3.2 mol.L⁻¹ dans le P13FSI, le volume molaire est respectivement de 212.87cm³.mol⁻¹ et 194.74 cm³.mol⁻¹ (P13FSI : 228.42 cm³.mol⁻¹).

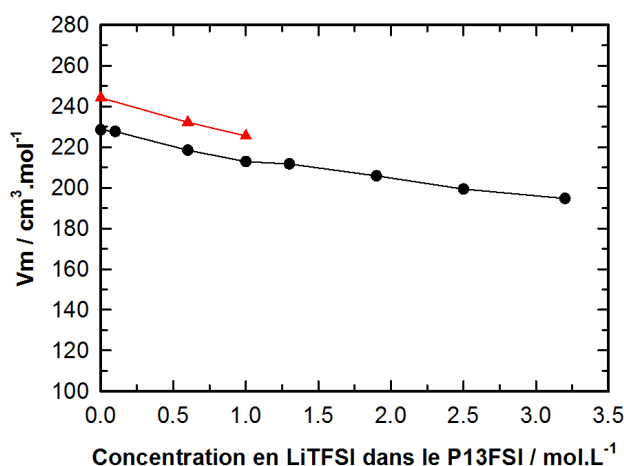


Figure 18. Evolution du volume molaire en fonction de la concentration en LiTFSI à 25 °C : (●) P13FSI + x mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (▲) P14FSI + x mol.L⁻¹ en LiTFSI

Après avoir constaté l'effet du LI et de la concentration en sel sur le volume molaire, l'impact sur le volume libre de la solution a été déterminé comme le montre la Figure 19. Nous constatons un effet du groupement alkyl latéral présent sur le cation pyrrolidinium sur le volume libre. En effet, le P13FSI possède un V_{libre} de 154 cm³.mol⁻¹ tandis que le P14FSI possède un V_{libre} de 165.8 cm³.mol⁻¹. Cet accroissement du volume libre est donc logiquement associé à l'augmentation de l'encombrement stérique provoqué par l'ajout d'un méthyl sur la

chaîne carbonée. De plus, la non sphéricité de chaque ion induit une forte valeur de volume libre. En effet la compacité du système est diminuée par le caractère non sphérique des ions.

Dans le cas du mélange binaire P13FSI/LiTFSI, l'augmentation de la concentration en LiTFSI dans le P13FSI provoque une diminution du volume libre. Pour une concentration de 1 et 3.2 mol.L⁻¹, le V_{libre} respectif est de 142.82 et 128.66 cm³.mol⁻¹ (V_{libre} P13FSI = 154 cm³.mol⁻¹). Cette diminution du volume libre pourrait être induite par l'apparition d'interaction entre les ions du P13FSI et ceux du LiTFSI. De plus, avec sa petite taille, le lithium peut facilement combler les volumes vides présents dans le LI et contribuer à la densification de l'organisation ionique (augmentation de la densité). Pope *et al.* ont noté que l'augmentation de la concentration en NaTFSI dans le alkoxyammoniumTFSI conduit à une diminution de la conductivité ionique et du volume libre dans la solution [210], sans plus d'indication.

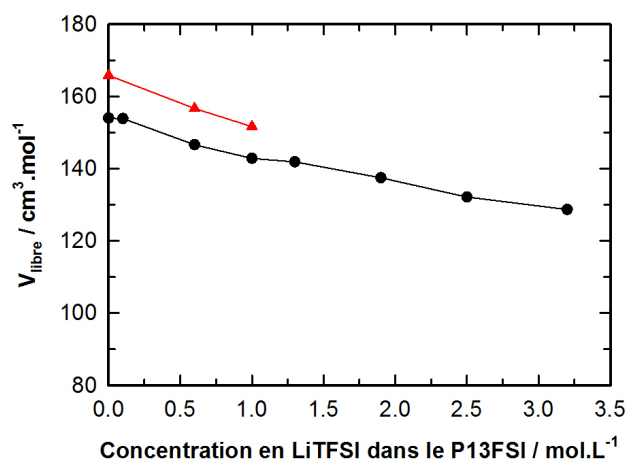


Figure 19. Evolution du V_{libre} en fonction de la concentration en sel de lithium à 25 °C (•) P13FSI + x mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (▲) P14FSI + x mol.L⁻¹ en LiTFSI

Afin de comprendre les interactions dans les mélanges présentés précédemment et les différences entre les structures, une représentation 3D, les volumes des molécules sélectionnées et la répartition des charges de surface ont été déterminés par la méthode COSMO-RS (COductor like Screening Model for Real Solvents) en collaboration avec le Dr. Johan Jacquemin de la Queens University de Belfast [47,211]. Ce modèle consiste à placer une molécule ou un ion dans un continuum diélectrique reflétant une phase solvant. Les profils de distribution des charges seront appelés « Profil sigma ». Ils sont représentés en fonction de la probabilité de densité de charge à la surface de l'espèce étudiée.

Tableau 15. Structures, abréviations, volumes Cosmo et profils sigma des différents cations étudiés

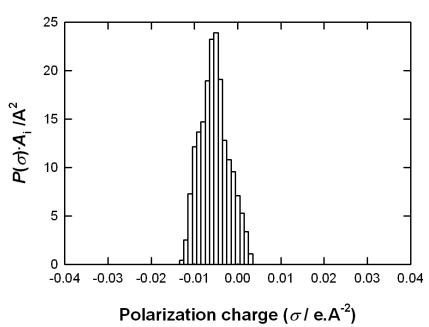
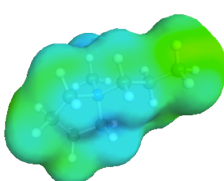
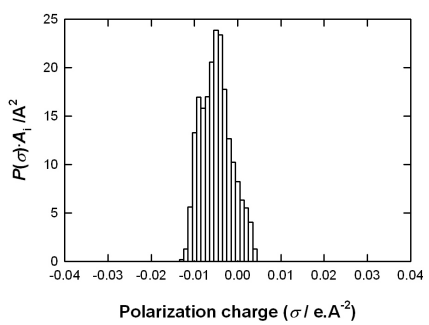
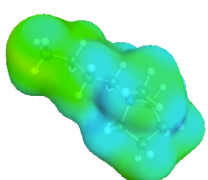
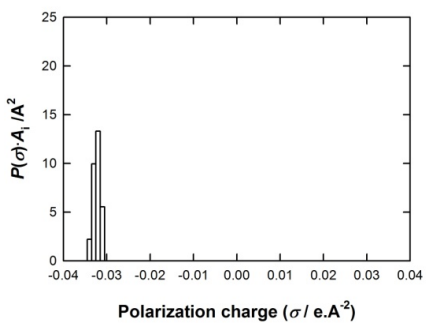
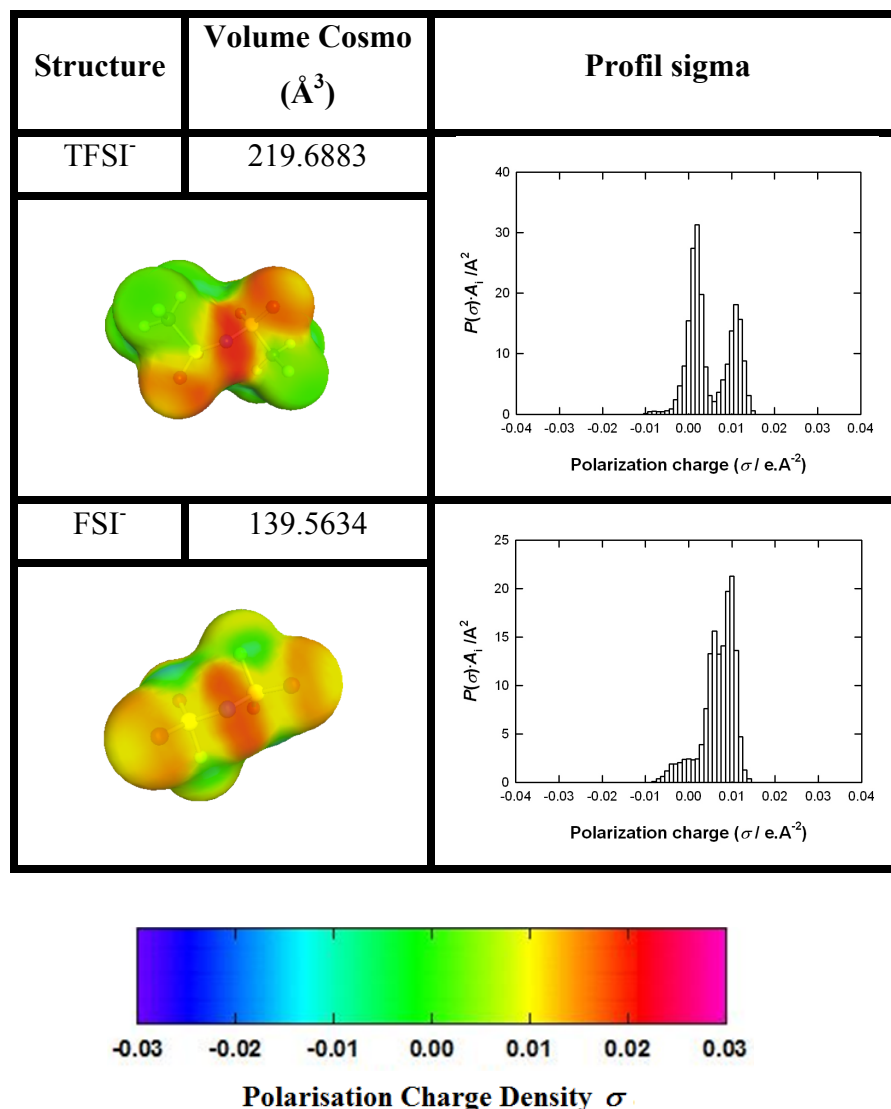
Structure	Volume Cosmo ($\text{\AA}^3$)	Profil sigma
P13 ⁺	193.3159	 Y-axis: $P(\sigma)A_i/A^2$ X-axis: Polarization charge ($\sigma / e.A^{-2}$)
		
P14 ⁺	214.9731	 Y-axis: $P(\sigma)A_i/A^2$ X-axis: Polarization charge ($\sigma / e.A^{-2}$)
		
Li ⁺	16.2099	 Y-axis: $P(\sigma)A_i/A^2$ X-axis: Polarization charge ($\sigma / e.A^{-2}$)
		

Tableau 16. Structures, abréviations, volumes Cosmo et profils sigma des différents anions étudiés



Une distribution négative des charges indique une surface de charge positive sur l'espèce analysée, alors qu'une distribution positive indiquerait une surface négative.

D'après les résultats du Tableau 15, le cation P14^+ propose un volume plus grand que le P13^+ ($V(\text{P14}^+) = 214.9731 \text{ \AA}^3 > V(\text{P13}^+) = 193.3159 \text{ \AA}^3$). Dans le cas des anions (Tableau 16), le TFSI⁻ et le FSI⁻ proposent un volume selon COSMO calculé de $219.7 \text{ \AA}^3$ et de $139.6 \text{ \AA}^3$ respectivement. Le volume du FSI est 35% inférieur au volume du TFSI. Une délocalisation des charges plus importante est observée sur le TFSI. La densité de charge est répartie entre -0.01 e.A^{-2} à 0.012 e.A^{-2} sur deux zones bien distinctes : la forte densité de charges positives représente les sites donneurs tandis que la seconde zone est neutre (groupements CF_3). Dans le cas du FSI, la distribution des charges est plus localisée et moins étendue. En accord avec la distribution des charges sur la surface (profil sigma), il apparaît

que les charges sont plus délocalisées sur l'anion TFSI⁻ que l'anion FSI⁻. En d'autres termes, l'utilisation de l'anion TFSI apporterait de plus faibles interactions cation-anion de type Coulombienne, ce qui permettrait la réduction de la formation de paires d'ions et d'agrégats.

2.2.3 Impact de la composition sur la viscosité

Comme nous l'avons montré dans le chapitre 1, un LI possède de nombreux avantages par rapport aux solvants organiques tels que l'ininflammabilité, et la non-volatilité. Cependant les LI possèdent des viscosités relativement élevées ce qui influence leurs propriétés de transport [47].

Dans cette étude, nous présenterons l'impact de la modulation de la composition d'un mélange binaire LI/LiTFSI sur la viscosité. La Figure 20.A et B présente l'évolution de la viscosité dynamique en fonction de la température comprise entre 20 et 70 °C pour le P13FSI, le P14FSI et à deux concentrations en LiTFSI (0.6 et 1 mol.L⁻¹). Le P13FSI et le P14FSI présentent des viscosités dynamiques respectives de 40.3 mPa.s et 51.9 mPa.s à 25°C. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par Zhou *et al.* [195]. Comme prévu, la viscosité diminue avec l'augmentation de la température. A 60°C, le P13FSI et le P14FSI présentent une viscosité de 15.9 mPa.s et 18.8 mPa.s. En effet, l'augmentation de la température abaisse les forces des interactions intermoléculaires conduisant à une diminution de la viscosité.

En revanche, l'augmentation de la concentration en LiTFSI augmente drastiquement la viscosité. L'ajout de LiTFSI conduit en effet à l'apparition de nouvelles interactions dans le mélange.

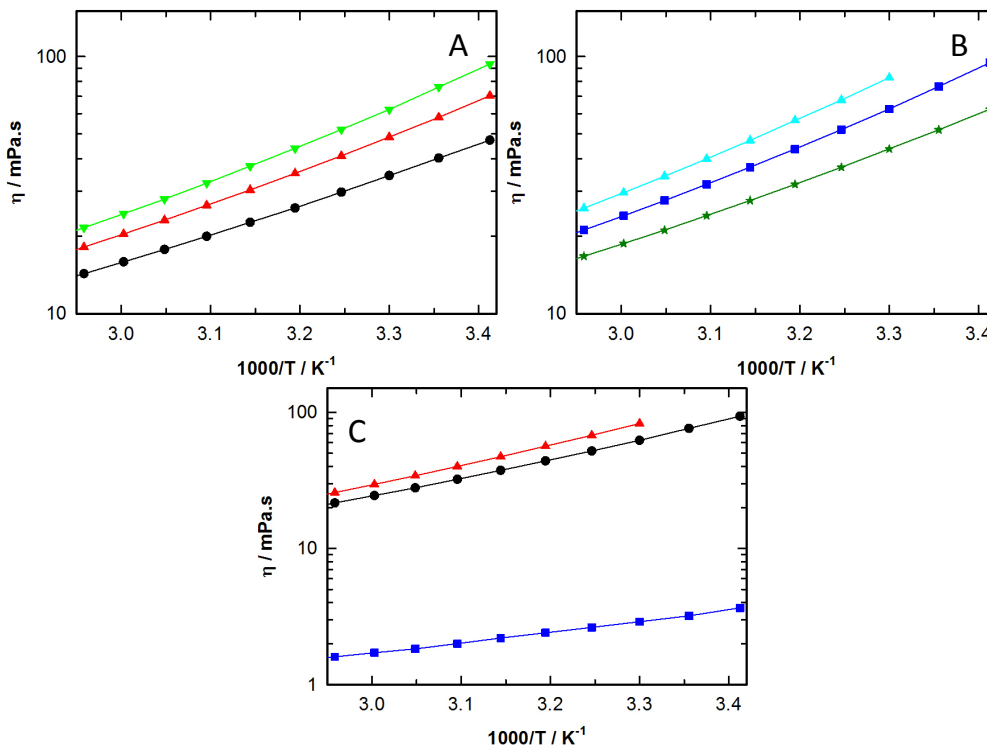


Figure 20. Evolution de la viscosité en fonction de la température : (A) : (•) P13FSI; (▲) P13FSI + 0.6 mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (▼) P13FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (B) : (□) P14FSI; (■) P14FSI + 0.6 mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (▲) P14FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (C) (•) P13FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (▲) P14FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI (■) EC/PC/3DMC + 1 mol.L⁻¹ en LiPF₆

A titre de comparaison, l'électrolyte de référence a été ajouté à la Figure 20.C. A 30°C, le mélange EC/PC/3DMC + 1 mol.L⁻¹ en LiPF₆ montre une viscosité de 3 mPa.s. Celle-ci est bien inférieure aux valeurs obtenues sur les mélanges à base de liquides ioniques. A titre de comparaison, le P13FSI et le P14FSI à une 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI présentent respectivement une viscosité de 62.3 mPa.s et 82.8 mPa.s à 30°C. Ce résultat peut s'expliquer par la présence d'un plus grand nombre d'interactions de type ion-ion dans les mélanges LI/LiTFSI. Il est connu que les interactions ion-ion sont plus énergétiques que les autres interactions de type Van Der Waals (dipôle-dipôle ou ion-dipôle). Il est aussi important de rappeler que ces mêmes interactions sont également à l'origine de la très faible volatilité des liquides ioniques.

2.2.4 Conclusion

L'étude des différentes propriétés physico-chimiques des liquides ioniques et des mélanges binaires LI/LiTFSI est essentielle dans le but de définir une composition optimisée.

Dans cette partie, les propriétés thermiques, volumétriques et de viscosité ont été présentées sur deux liquides ioniques en présence de LiTFSI.

Le P1xFSI ($x = 3$ ou 4) présente une plage de température restreinte du fait de sa cristallisation. L'ajout du LiTFSI supprime la cristallisation et augmente la plage de température de $\approx -95^{\circ}\text{C}$ (valeur de la T_g) à plus de 250°C .

En termes de propriétés volumétriques, l'ajout de LiTFSI dans le liquide ionique provoque une densification de la structure et une diminution du volume libre. Le P14FSI semble présenter un volume libre plus important que le P13FSI. Nous avons corrélé cette différence avec l'encombrement stérique plus important de la chaîne alkyle du P14FSI. En accord avec la distribution des charges sur la surface, le TFSI⁻ possède une densité de charge plus délocalisée que le FSI⁻. Les interactions des cations présents dans la formulation finale avec le TFSI⁻ seront donc plus faibles qu'avec le FSI⁻.

Pour finir, les mesures de viscosité ont montré que celles-ci sont plus fortes dans les mélanges à base de P14FSI. Par ailleurs, l'ajout de sel de lithium accroît fortement la viscosité du mélange binaire. L'utilisation de ce type de liquide ionique en présence de sel de lithium présente une viscosité 20 à 25 fois supérieure par rapport à un électrolyte organique.

Vis-à-vis du fonctionnement en tant qu'électrolyte de batterie au lithium, il est maintenant nécessaire de corréler ces propriétés physico-chimiques aux propriétés de transport. Ainsi, dans la partie suivante, nous étudierons l'impact du type de liquide ionique et de la concentration en LiTFSI en termes de conductivité ionique, de diffusion des ions et de nombre de transport.

2.3 Etude des propriétés de transport

2.3.1 Conductivité ionique des mélanges binaires

Dans un premier temps, l'impact de la température sur la conductivité du P13FSI et du P14FSI est présenté sur la Figure 21.A. Le P13FSI et le P14FSI possèdent une conductivité ionique respective de 9.89 mS.cm^{-1} et 6.44 mS.cm^{-1} à 25°C . La conductivité ionique des LI augmente avec la température du fait de l'abaissement des interactions ion-ion (abaissement de la viscosité avec la température (voir Figure 20)). A 0°C et 60°C , une conductivité proche de 4.6 mS.cm^{-1} et 22 mS.cm^{-1} est mesurée pour le P13FSI. Aux mêmes températures, des valeurs de conductivité ionique relativement faibles sont mesurées pour le P14FSI : e.g. 2.35 mS.cm^{-1} et 17 mS.cm^{-1} , respectivement. Comme attendu, la présence d'un méthyle supplémentaire sur la chaîne carbonée du P14 qui provoque une augmentation des interactions

intermoléculaires réduit la mobilité de l'espèce (voir Figure 20) [195]. En effet, et comme écrit précédemment le P13FSI est moins visqueux que le P14FSI, la conductivité ionique de ce dernier est alors réduite malgré un volume libre relativement plus important.

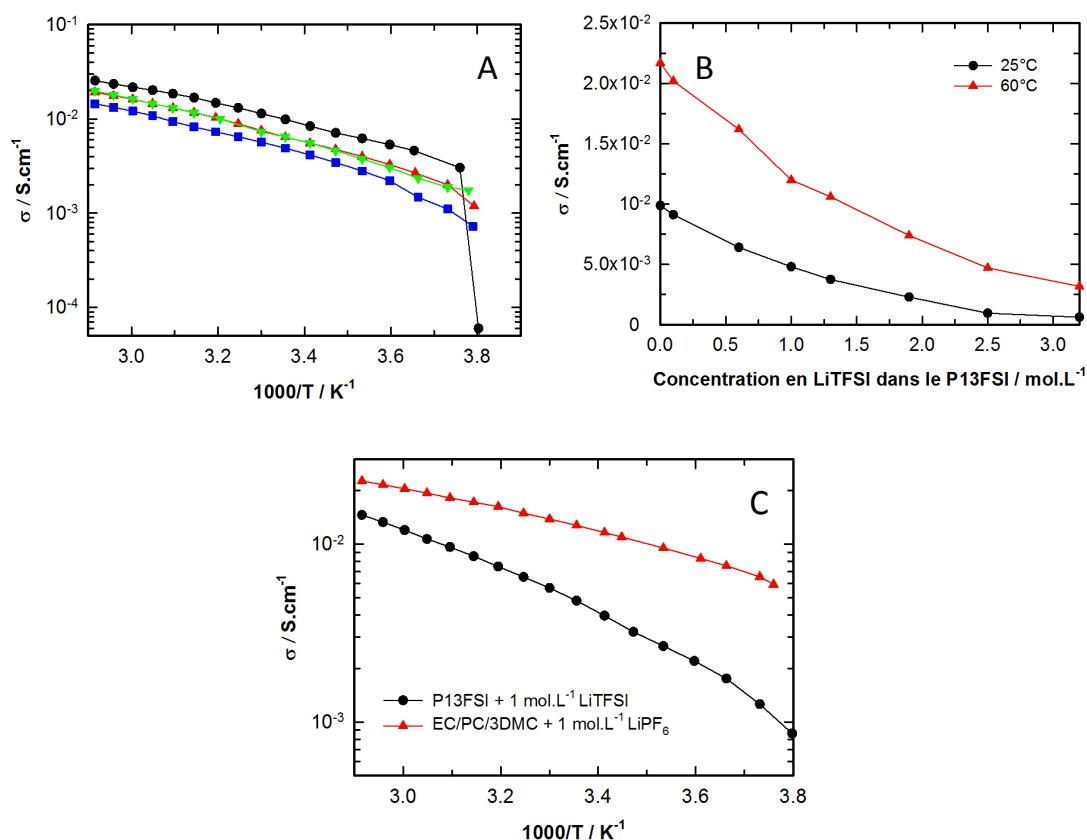


Figure 21. Evolution de la conductivité ionique en fonction de la température :
(A) Liquides ioniques purs ; (B) Impact de la concentration dans le P13FSI ; (C)
Comparaison avec l'électrolyte organique de référence (•) P13FSI + 1 mol.L^{-1} en
LiTFSI ; ($\blacktriangle$) EC/PC/3DMC + 1 mol.L^{-1} en LiPF₆

En théorie, l'ajout de sel contribue à l'augmentation de la concentration des porteurs de charge et par conséquent devrait conduire à une augmentation de la conductivité ionique. Cependant, ceci n'est vrai que si le sel est suffisamment dissocié dans le milieu solvant (ici le LI) et que ces interactions avec ce dernier ne conduisent pas à une augmentation drastique de la viscosité. Dans notre cas, l'ajout de LiTFSI conduit systématiquement à une diminution de conductivité dès 0,1 mol.l^{-1} quelle que soit la température (Figure 21.B). Cependant, l'amplitude de cette diminution est relativement plus faible quand la température augmente. Ces observations indiquent que la température compense l'augmentation de la viscosité due aux interactions LiTFSI-LI. Par ailleurs, l'évolution de la conductivité représentée sur la

Figure 21.A, indique clairement que le comportement de ces liquides n'obéit pas à la loi d'Arrhenius. La conductivité pourrait alors être interprétée suivant le modèle VTF. L'augmentation de la viscosité induite par l'ajout du LiTFSI abaisse la conductivité ionique. En examinant les valeurs de conductivité, on trouve par exemple, à 25 °C, une conductivité ionique du P13FSI de 9.89 mS.cm^{-1} , tandis qu'elle diminue à 6.41 mS.cm^{-1} après l'ajout de 0.6 mol.L^{-1} de LiTFSI.

Dans la Figure 21.C, le mélange P13FSI + 1 mol.L^{-1} en LiTFSI ($4.81 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) est comparé au mélange de référence ($12.8 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$). Cette concentration habituellement utilisée dans les électrolytes pour batteries au Lithium présente une conductivité environ deux fois plus faible que l'électrolyte de référence. Wontgittharom *et al.* [212] ont montré un résultat similaire sur l'impact de la concentration en LiTFSI dans le P14TFSI. La conductivité ionique du mélange diminue de 2 à 0.4 mS.cm^{-1} pour une concentration respective en LiTFSI de 0.1 et 1 mol.L^{-1} à 25°C. Cependant, il est intéressant de remarquer que l'amplitude de la diminution de la conductivité après l'ajout de sel est beaucoup moins importante dans notre cas. En effet, à 1 mol.L^{-1} de LiTFSI, nous avons perdu 50% en conductivité ionique alors que les travaux de la référence [212] indiquent une perte de 80%.

Pour conclure, les différents résultats ont montré que l'utilisation du P13FSI apporte une plus grande conductivité ionique par rapport au P14FSI en mélange ou non avec le LiTFSI. L'augmentation de la concentration en LiTFSI dans un liquide ionique provoque une décroissance de la conductivité ionique. Celle-ci est induite principalement par l'augmentation de la viscosité.

2.3.2 Modélisation du comportement des mélanges binaires par la loi VTF

Il est possible d'interpréter le mécanisme de transport de ces différents milieux en réalisant une modélisation selon deux types de modèles. La loi d'Arrhenius exprime une relation linéaire entre le logarithme népérien de la conductivité, en fonction de l'inverse de la température, ce qui permet d'en déduire l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel. Cette loi est généralement utilisée pour les électrolytes amorphes quand la température est inférieure à T_g . Dans ces électrolytes les molécules du milieu solvant (liquide ou polymère) adoptent une conformation préférentielle fixe. La relation linéaire liant la température et la conductivité traduit alors un comportement activé thermiquement. La mobilité ionique est possible si une barrière d'énergie E_a est franchie. Dans le cas où le comportement n'obéit pas à la loi d'Arrhenius, le modèle VTF peut être utilisé (Equation 3). Il est généralement utilisé au voisinage et au-dessus de la température de transition vitreuse ($T > T_g$). Le modèle VTF est

basé sur la théorie des volumes libres. Le volume libre est décrit comme étant le volume du liquide apparent (dans notre cas: V_{vdw} des ions) moins le volume global de la solution (dans notre cas: V_m de la solution) (voir Figure 19).

Le comportement de la conductivité ionique des différentes solutions a tout d'abord été modélisé par l'équation d'Arrhenius. Cependant, ne définissant pas correctement le modèle de conduction du LI en présence du sel de lithium ($r^2 = 0.98 < 0.99$), le modèle VTF a été utilisé. Les résultats obtenus selon ce modèle montrent des valeurs de R^2 supérieures à 0.99. Cela confirme l'utilisation du modèle pour les différents mélanges étudiés (P13FSI/LiTFSI, P14FSI/LiTFSI, mélange de référence).

La modélisation par l'équation de VTF a été réalisée sur les différents mélanges binaires P13FSI/LiTFSI et P14FSI/LiTFSI. Le Tableau 17 présente les paramètres de modélisation de la conductivité en fonction de la température pour le P13FSI, le P13FSI + 0.1 mol.L⁻¹ en LiTFSI et le P13FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI. L'équation de VTF modélise correctement les différents mélanges binaires avec un R^2 supérieur à 0.99. Ce résultat indique que les mélanges LI/LiTFSI présentés possèdent un modèle de conduction associé au volume libre. Ce résultat est également observé par Hayamizu *et al.* [213]. Leur équipe confirme que les mélanges P13TFSI/LiTFSI et P13FSI/LiFSI se modélisent parfaitement avec le modèle du volume libre VTF.

Tableau 17. Paramètres de modélisation de la conductivité ionique obtenus par le modèle VTF en fonction de la concentration en sel de lithium

LI	Sel de lithium	Molarité	B_σ	T_0	σ_0	r^2
		mol.L ⁻¹	K	K	S.cm ⁻¹	
P13FSI	LiTFSI	0	460.78	169.58	0.365	0.998
P13FSI	LiTFSI	1.3	665.01	164.13	0.547	0.997
P13FSI	LiTFSI	3.2	1035.93	166.80	1.568	0.997

2.3.3 Evolution des coefficients de diffusion

Dans cette partie, nous allons présenter l'évolution des propriétés de diffusion des ions dans le mélange binaire en fonction de la concentration en LiTFSI. Les mesures de diffusion ont été réalisées au sein du laboratoire CEMHTI en collaboration avec le Pr. M. Deschamps (Annexe1-6).

Il est important de rappeler que les résultats RMN relatifs à un élément (Li, F...) n'indiquent pas si l'élément en question est présent sur une espèce chargée, neutre, un cluster,

etc. Les propriétés de diffusion décrites sont alors relatives à l'ensemble des entités qui contiennent l'élément. Néanmoins, et pour simplifier la présentation des résultats dans la suite de l'étude, nous parlerons de Li^+ , TFSI^- , FSI^- et P13^+ en tant qu'espèces analysées.

La Figure 22 présente l'évolution des coefficients de diffusion des différents cations et anions présents dans le mélange binaire en fonction de la concentration en LiTFSI à 33.5°C . Dans les mélanges binaires, les coefficients de diffusion du Li^+ , TFSI^- , FSI^- et P13^+ diminuent avec l'augmentation de la concentration en LiTFSI de 0 à 3.2 mol.L^{-1} .

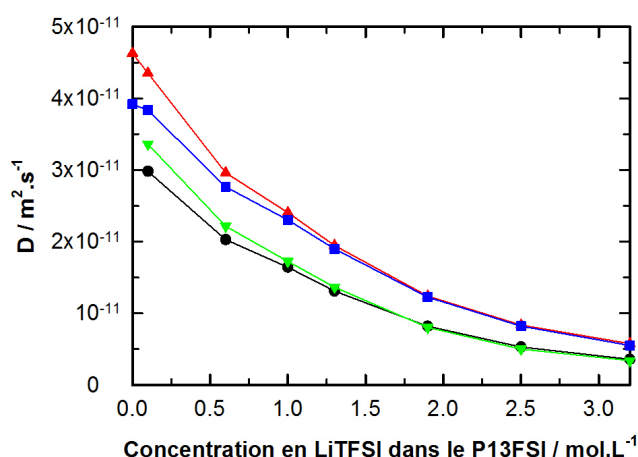


Figure 22. Evolution des coefficients de diffusion du (●) Li^+ ; (▲) FSI^- ; (▼) TFSI^- ; (■) P13^+ à 33.5°C

L'anion FSI^- présente le plus grand coefficient de diffusion par rapport au P13^+ et au TFSI^- . L'ordre de grandeur des coefficients de diffusion des ions est la suivante : $D_{\text{FSI}^-} > D_{\text{P13}^+} > D_{\text{TFSI}^-} > D_{\text{Li}^+}$. Pour des concentrations croissantes en LiTFSI , on observe une diminution notable des coefficients de diffusion en accord avec ceux décrits dans la littérature [34] décrivant des évolutions similaires avec le LiFSI dans le P13FSI . La décroissance globale des coefficients de diffusion des ions est provoquée par l'augmentation de la viscosité du milieu, et la diminution du volume libre lors de l'ajout du LiTFSI (Figure 20A) [34].

Pour une concentration de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ en LiTFSI , les quatre espèces possèdent des coefficients de diffusion bien distincts compris entre 3 et $4,5 \times 10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Les espèces Li^+ et TFSI^- diffusent différemment indiquant qu'ils ne sont pas associés à cette faible concentration. L'augmentation de la concentration en sel provoque une diminution des écarts observés sur les valeurs de coefficient de diffusion du Li^+ avec le TFSI^- et du P13^+ avec le FSI^- . Cet écart est encore visible jusqu'à 1 mol.L^{-1} en LiTFSI . Au delà de cette concentration, les couples $\text{Li}^+/\text{TFSI}^-$ et $\text{P13}^+/\text{FSI}^-$ diffusent à la même vitesse, indépendamment. Ce résultat

semble tout à fait logique compte tenu de la plus forte probabilité de former des paires ioniques et des agrégats aux fortes concentrations en LiTFSI.

L'impact de la température sur les coefficients de diffusion des différents mélanges binaires est ensuite détaillé dans la Figure 23. A, B, C et D. Ces résultats correspondent aux concentrations respectives de 0.1, 1, 1.9 et 3.2 mol.L⁻¹ en LiTFSI. Comme attendu, l'augmentation de la température améliore la diffusion des différentes espèces présentes dans le mélange P13FSI/LiTFSI. Cependant, l'évolution des coefficients de diffusion est similaire quelle que soit la température qui ne semble pas agir sur le mode de diffusion. On constate ainsi pour les fortes concentrations en sel, des coefficients de diffusion quasi-identiques pour Li et TFSI et pour P13 et FSI quelle que soit la température.

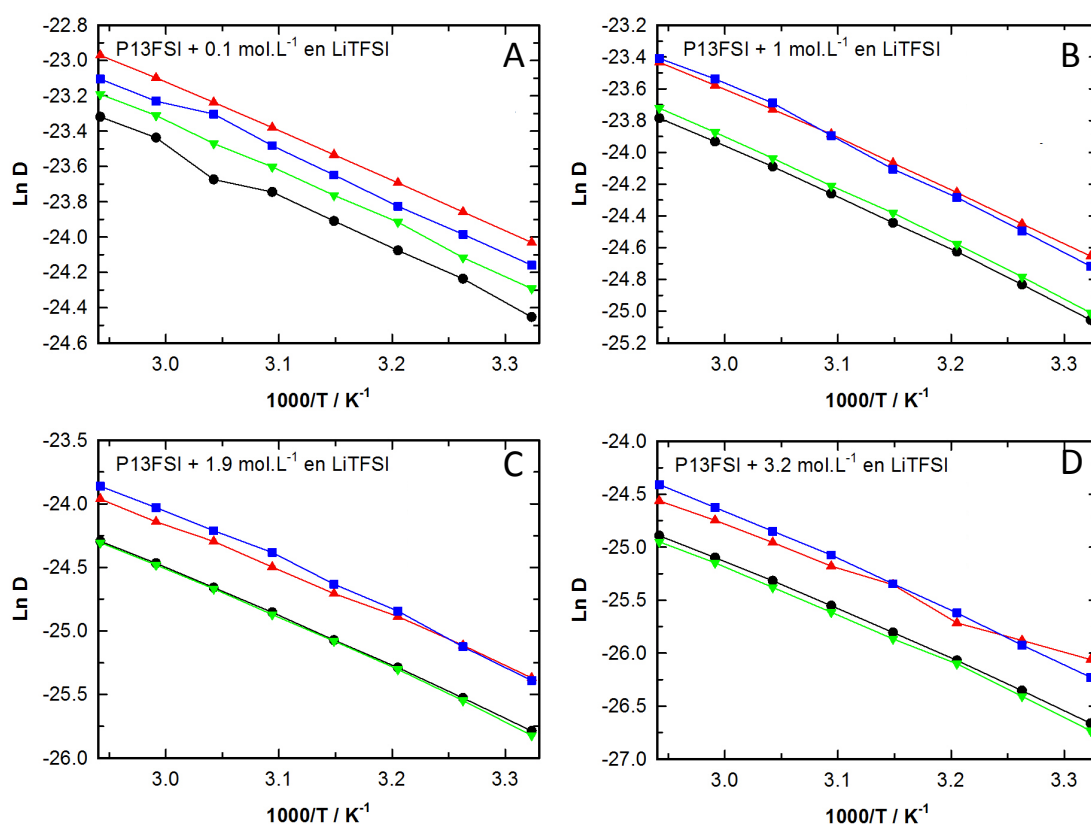


Figure 23. Evolution des coefficients de diffusion des ions présents dans un mélange binaire P13FSI/LiTFSI comprenant une concentration en LiTFSI de x mol.L⁻¹ en fonction de la température : (A) x = 0.1 ; (B) x = 1 ; (C) x = 1.9 ; (D) x = 3.2 ; (•) Li⁺ ; (▲) FSI⁻ ; (▼) TFSI⁻ ; (■) P13⁺

Afin d'analyser la dépendance des coefficients de diffusion en fonction de la température, ces derniers ont été modélisés selon le modèle d'Arrhenius ($r^2 > 0.99$). Les

résultats d'énergie d'activation sont présentés sur la Figure 24. A 0.1 mol.L^{-1} en LiTFSI, l'énergie d'activation de chaque espèce ionique présente dans le mélange binaire est sensiblement similaire et elle atteint 23.5 kJ.mol^{-1} . La hausse de la concentration en LiTFSI augmente l'énergie d'activation de chaque espèce ionique ce qui explique la chute des coefficients de diffusion. Dans le cas du Li^+ , P13^+ et TFSI^- , les énergies d'activation restent similaires à une concentration en LiTFSI donnée. Dans le cas du FSI^- , une augmentation de l'énergie d'activation est visible avec l'augmentation de la concentration en LiTFSI. Cependant cet accroissement semble atténué par rapport aux autres espèces ioniques. Il est donc important de remarquer que la concentration en LiTFSI semble influencer la diffusion du FSI^- . Les résultats obtenus sont du même ordre de grandeur que ceux présentés par Yoon *et al.* pour le mélange P13FSI/LiFSI [34]. L'évolution de l'énergie d'activation avec la concentration en LiFSI serait induite par l'augmentation des forces d'interactions entre les ions, ce qui limite leur diffusion. De plus, l'énergie d'activation du FSI^- suit la même tendance que dans notre étude.

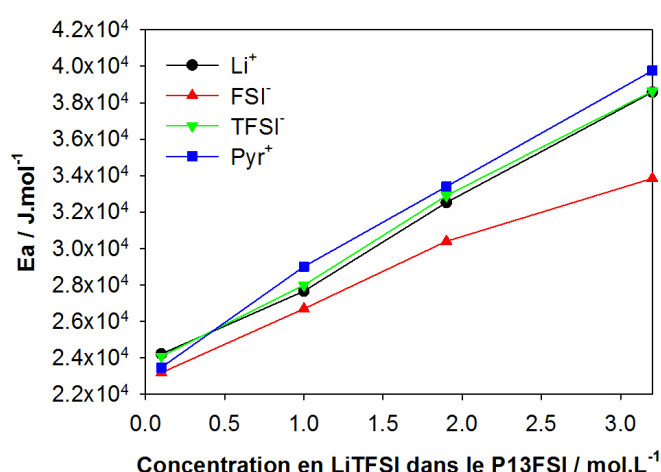


Figure 24. Evolution de l'énergie d'activation du mélange binaire P13FSI/LiTFSI en fonction de la concentration en LiTFSI (•) Li^+ ; (▲) FSI^- ; (▼) TFSI^- ; (■) P13^+

2.3.4 Détermination du nombre de transport du lithium

Le nombre de transport du lithium dans l'électrolyte est un paramètre qui est considéré comme étant essentiel pour le bon fonctionnement de la batterie. Ce paramètre reflète la fraction de Li^+ mobile au sein d'un mélange, et donc potentiellement son utilisation dans les réactions de stockage aux électrodes de la batterie. Le nombre de transport peut être déterminé selon deux types de méthodes expérimentales :

-Méthode électrochimique : La méthode de Bruce & Vincent (B&V) compare la fraction de courant transporté par le lithium par rapport au courant total traversant la cellule [207] (Annexe1-5).

-Méthode indirecte : Le nombre de transport du lithium peut être obtenu par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à gradient de champ pulsé en réalisant le rapport du coefficient de diffusion du lithium sur la somme des coefficients de diffusion des autres espèces présentes [208].

La méthode électrochimique offre une approche plus réaliste sur le nombre de transport du lithium dans l'électrolyte. Par comparaison la RMN ne traduit qu'une valeur approximative et moyennée du nombre de transport, car la mesure ne distingue pas entre la diffusion des espèces chargées ou non, sans oublier la contribution des paires d'ions (ou agrégats comprenant le lithium).

Au cours de cette étude, la méthode électrochimique a été utilisée afin de mesurer le nombre de transport dans les mélanges binaires. Dans un premier temps, l'influence du liquide ionique utilisé a été comparée. Le mélange P14FSI/1 mol.L⁻¹ LiTFSI montre un T_{Li}^+ de 0.12. Ce résultat est nettement plus faible que dans le cas du P13FSI/1 mol.L⁻¹ LiTFSI où $T_{Li}^+ = 0.32$ (voir Figure 25). Ce résultat montre l'impact de la nature du cation du LI sur le transport du Li⁺ et pourrait être expliqué par une meilleure dissociation du sel dans le P13FSI.

Par ailleurs, l'effet de l'augmentation de la concentration en LiTFSI dans le P13FSI montre un réel impact sur le nombre de transport du lithium dans un mélange binaire comme l'indiquent les résultats présentés dans la Figure 25. Un optimum de T_{Li}^+ apparaît à 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI qui est égale à 0.32, tandis qu'à 0.1, 1.9 et 3.2 mol.L⁻¹ en LiTFSI, T_{Li}^+ est respectivement égale à 0.19, 0.18 et 0.15. Il est donc possible d'augmenter la fraction en Li⁺ libre jusqu'à une concentration moyenne de 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI. Au delà de cette concentration, le T_{Li}^+ décroît, ce qui suppose l'apparition d'un nombre majoritaire de paires d'ions et d'agrégats. Le T_{Li}^+ définit une limite de dissociation du LiTFSI dans le P13FSI à 1 mol.L⁻¹. La mise en évidence de cette concentration spécifique peut être associée aux résultats de l'évolution de D_{Li}^+ en fonction de la concentration sur la Figure 22. En effet, les quatre espèces dans le mélange possèdent des coefficients de diffusion bien distincts jusqu'à 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI. Au delà, nous observons que les couples Li⁺/TFSI⁻ et P13⁺/FSI⁻ diffusent à la même vitesse, indépendamment.

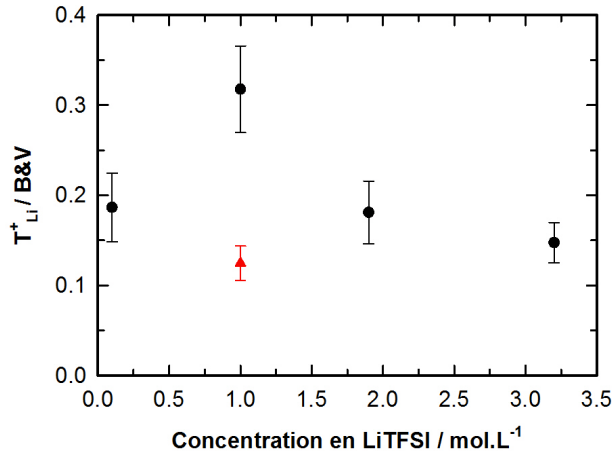


Figure 25. Evolution du nombre de transport du lithium en fonction de la concentration en sel de lithium à température ambiante par différentes méthodes : (A) Bruce&Vincent : (•) P13FSI + x mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (▲) P14FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI

Les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur que celles proposées par Yoon *et al.* [200]. Néanmoins, ces auteurs ont trouvé un optimum de T_{Li}^+ de 0.18 ± 0.04 pour un mélange P13FSI/LiFSI à 1.9 mol.kg^{-1} (2.5 mol.L^{-1}) à 25C. Seki *et al.* ont trouvé une valeur de 0.13 dans un mélange ammonium TFSI/LiTFSI à 0.32 mol.kg^{-1} [216].

2.3.5 Rapport $\Lambda_{ion}/\Lambda_{RMN}$

Le rapport $\Lambda_{ion}/\Lambda_{RMN}$ caractérise la fraction d'espèce ionique participant à la conduction ionique. Λ_{RMN} correspond à la conductivité molaire déterminée par RMN (Equation 11). Cette conductivité molaire est déterminée grâce à la relation de Nernst-Einstein [217] qui prend en compte la contribution individuelle de chaque atome (chargé ou non) présent dans la solution. Λ_{ion} représente la conductivité ionique molaire du mélange étudié qui ne prend en compte que les espèces chargées. Ce rapport traduit alors un taux de dissociation qui peut donc atteindre un maximum quand il est égal à l'unité. Dans ce cas, cela signifie que toutes les espèces sont dissociées et participent à la conduction ioniques [218]. Une valeur de ce rapport en dessous de 1 indiquerait que toutes les espèces ne sont pas dissociées.

Equation 11

$$\Lambda_{RMN} = \frac{F^2(D_{cation} + D_{anion})}{RT}$$

La Figure 26.A présente l'impact de la température sur le rapport $\Lambda_{\text{ion}}/\Lambda_{\text{RMN}}$ de quatre mélanges binaires P13FSI/LiTFSI avec une concentration de LiTFSI allant de 0.1 à 3.2 mol.L⁻¹. Pour des concentrations en LiTFSI de 0.1, 1 et 1.9 mol.L⁻¹, $\Lambda_{\text{ion}}/\Lambda_{\text{RMN}}$ décroît légèrement avec la température. Pour une concentration de 1 mol.L⁻¹, la valeur de ce rapport passe de 0.462 à 0.393 à une température de 28 et 67 °C respectivement. Yoon *et al.* présentent un résultat où l'augmentation de la température provoque une hausse de $\Lambda_{\text{ion}}/\Lambda_{\text{RMN}}$ dans la solution binaire P13FSI/LiFSI [34]. Cependant, Noda *et al.* ont observé le phénomène inverse sur des liquides ioniques purs [218]. Hayamizu *et al.* présentent une étude portant sur les mélanges P13FSI/LiFSI et P13TFSI/LiTFSI et ils montrent que $\Lambda_{\text{ion}}/\Lambda_{\text{RMN}}$ tend effectivement à diminuer avec la température [213]. La température agit sur la viscosité du milieu et influence donc plus fortement la diffusion des espèces non chargées de taille relativement importante (agrégats). Ceci contribue alors à l'augmentation de Λ_{RMN} . Comme nous l'avons observé précédemment, la diffusion n'est nullement influencée par l'augmentation de la température pour les fortes concentrations en LiTFSI. Les espèces Li⁺ et TFSI⁻ diffusent à la même vitesse même en augmentant la température.

Cependant le comportement du mélange P13FSI + 3.2 mol.l⁻¹ en LiTFSI, est relativement différent. $\Lambda_{\text{ion}}/\Lambda_{\text{RMN}}$ du mélange augmente en effet avec la température.

La Figure 26.B indique que le rapport $\Lambda_{\text{ion}}/\Lambda_{\text{RMN}}$ décroît avec l'augmentation de la concentration en LiTFSI et que moins de 50 % des espèces ioniques présentes participent à la conduction ionique. Pour des concentrations en LiTFSI allant jusqu'à 1.9 mol.l⁻¹ les valeurs du rapport diminuent assez lentement et c'est seulement au delà de cette valeur que la diminution semble plus prononcée. Ces résultats sont en accord avec ceux décrits par Yoon *et al.* En effet, un mélange de P13FSI comprenant 0.8 mol.kg⁻¹ (≈ 1 mol.L⁻¹) en LiFSI atteint une valeur de $\Lambda_{\text{ion}}/\Lambda_{\text{RMN}}$ de 0.5 à 25 °C et l'augmentation de la concentration en LiFSI provoque la diminution de $\Lambda_{\text{ion}}/\Lambda_{\text{RMN}}$ [34].

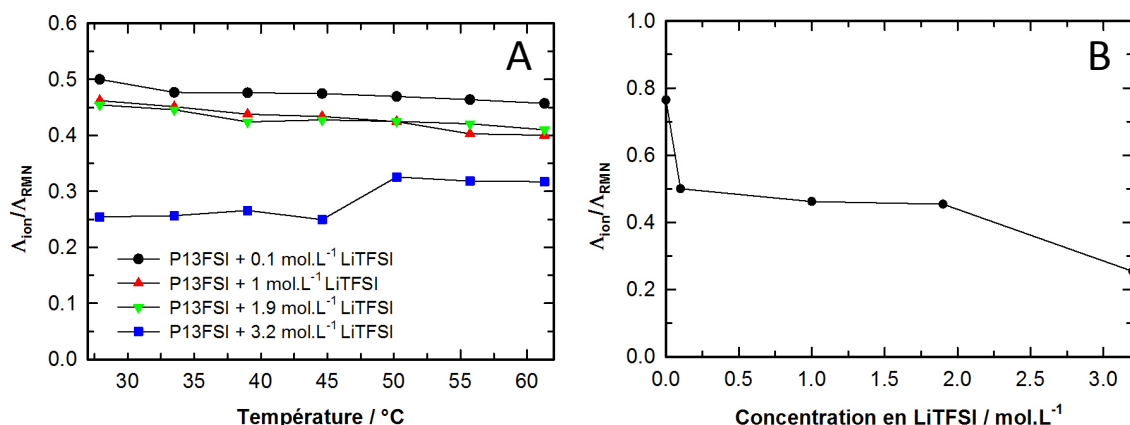


Figure 26. (A) : Evolution de $\Lambda_{ion}/\Lambda_{RMN}$ en fonction de la température (•) P13FSI + 0.1 mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (▲) P13FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (▼) P13FSI + 1.9 mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (■) P13FSI + 3.2 mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (B) : Evolution de $\Lambda_{ion}/\Lambda_{RMN}$ en fonction de la concentration en sel de lithium à 28 °C (•) P13FSI + x mol.L⁻¹ en LiTFSI

2.3.6 Evolution de l'ionicté du mélange

Il est possible de classer les différents mélanges selon leur ionicté grâce à une méthode qui consiste à tracer la conductivité molaire en fonction de la fluidité d'une solution : $\log(\Lambda)=f(\log(\eta^{-1}))$ [34,219,220]. Cette approche ne décrit pas l'existence de différentes formes d'association ioniques mais elle classe les différentes solutions représentées en fonction de leur degré d'ionicté en différentes catégories (super ionicté, bonne ionicté, pauvre ionicté). Les différents mélanges sont alors classés par rapport à une référence qui correspond à une solution idéale, 100% ionique. La solution idéale choisie pour ce modèle est une solution aqueuse de KCl à 0.01 mol.L⁻¹.

La Figure 27 présente les différentes courbes en fonction du type de LI utilisé et de la concentration en sel de lithium. La Figure 27.A compare l'ionicté du P13FSI et du P14FSI. Ces deux LI se situent dans la zone des « bonne ionicté » car ils se situent juste en dessous de la ligne idéale (KCl). Le P13FSI possède une ionicté plus grande que le P14FSI, car sa viscosité est plus faible tandis que sa conductivité ionique est plus importante. A même concentration en LiTFSI (e.g . 1 mol.L⁻¹), le P13FSI/LiTFSI est situé au dessus du mélange P14FSI/LiTFSI (non représenté ici). Cela signifie que le mélange P13FSI/LiTFSI possède une plus grande ionicté que le mélange P14FSI/LiTFSI. Cela se traduit par la présence d'un plus grand nombre de paires d'ions et d'agrégats dans le P14FSI/LiTFSI par rapport au P13FSI/LiTFSI. Les résultats présentés sur la représentation de Walden suivent la même

tendance que les nombres de transport présentés dans la Figure 25 (T_{Li}^{+} P13FSI $>$ T_{Li}^{+} P14FSI).

L'impact de la concentration en LiTFSI dans le P13FSI sur l'ionicté est décrit sur la Figure 27.B. D'après ces résultats, il est clair que l'augmentation de la concentration de LiTFSI dans le mélange P13FSI/LiTFSI provoque une diminution de l'ionicté. Cette diminution pourrait être attribuée au faible pouvoir dissociant du LI sur le sel de lithium. Les résultats présentés sont cohérents avec ceux présentés par Hayamizu *et al.* [213] et Yoon *et al.* [34] sur les mélanges P13FSI/LiFSI.

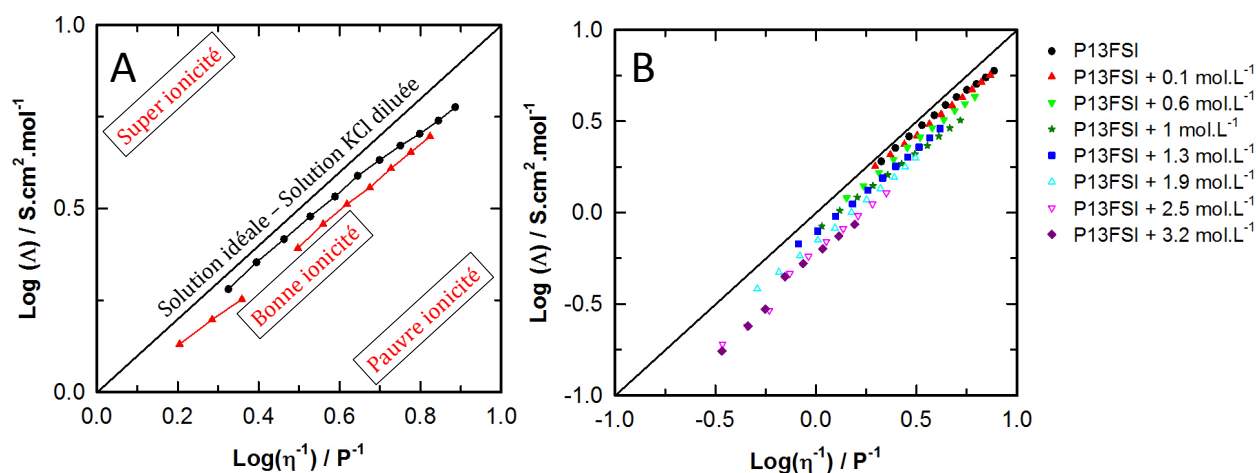


Figure 27. Evolution de la courbe de Walden : (A): (•) P13FSI, (▲) P14FSI ; (B): Evolution de la concentration en LiTFSI dans le P13FSI

2.3.7 Conclusion

Nous avons montré que le P13FSI possède de meilleures propriétés de transport par rapport au P14FSI. En effet, la plus faible viscosité du P13FSI assure une meilleure conductivité ionique et des coefficients de diffusion plus élevés. L'ajout du LiTFSI abaisse la conductivité ionique du mélange. Cette diminution est induite par l'apparition de nouvelles interactions au sein de l'électrolyte et par l'augmentation de la viscosité du mélange binaire. La conductivité ionique des mélanges obéit au modèle VTF qui indique un transport contrôlé par le volume libre du milieu. Par ailleurs, le nombre de transport des ions Li augmente avec la concentration de LiTFSI et atteint un maximum à 1 mol.l⁻¹ en LiTFSI. Le nombre de transport diminue ensuite pour les plus fortes concentrations en sels. Ce comportement est similaire à celui observé lors de l'évolution des coefficients de diffusion qui montre une forte association des ions aux concentrations élevées de LiTFSI ($>$ 1 mol.l⁻¹)

Les mesures de coefficients de dissociation et d'ionité montrent que l'ajout de LiTFSI provoque une augmentation des paires d'ions et des agrégats au sein de l'électrolyte. Néanmoins, ces techniques expérimentales n'indiquent pas la structure chimique de ces agrégats.

2.4 Etude des propriétés électrochimiques

Comme nous venons de le voir, le type de LI et la concentration en sel joue un rôle primordial sur les propriétés physico-chimiques des électrolytes liquides. La composition d'un mélange permet d'ajuster des propriétés bien définies telles que : les propriétés thermiques, volumétriques et de transport afin de les optimiser. A titre de rappel, les modifications de formulation d'électrolytes ont permis d'atteindre les propriétés suivantes :

- Conductivité ionique : 0.6 à 9.11 mS.cm^{-1} à 25°C
- Viscosité : 480 à 42.6 mPa.s à 25°C
- Densité : 1.35 à 1.54 g.cm^{-3} à 25°C
- Plage de température d'utilisation potentielle: -60 à 200°C
- Température de dégradation : $\geq 280^\circ\text{C}$
- $D_{\text{diff,Li}}$: 2.6×10^{-12} à $2.4 \times 10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ à 28°C
- T_{Li}^+ : 0.15 à 0.35 à $33,5^\circ\text{C}$

Le but de cette partie de la thèse est d'étudier ces électrolytes dans des systèmes de batteries au Lithium et Li-ion. Dans un premier temps, nous présenterons les cellules et les méthodes de caractérisation utilisées. Puis nous étudierons l'impact de la composition de l'électrolyte sur les performances électrochimiques des batteries utilisées.

2.4.1 Assemblage des batteries

Nous avons mené notre étude sur des batteries utilisant une électrode positive composite ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, NMC) et une électrode négative au lithium métallique. La NMC est un dérivé de la cobaltate LCO enrichie en métaux de transition (Nickel et Manganèse). Cette électrode possède une capacité théorique de 278 mAhg^{-1} , et fonctionne sur une plage de potentiel comprise entre 3 et 4.6 V [221,222].

Puis une seconde configuration de cellule de type Li-ion utilisant la titanate (LTO) comme électrode négative ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) et la NMC comme électrode positive a été étudiée. Cette première partie a permis d'identifier le comportement des électrolytes dans les systèmes de stockage étudiés en fonction de leurs compositions.

Une seconde partie de l'étude électrochimique a été réalisée en utilisant des électrodes LCO (LiCoO_2), du même type que celles utilisées dans les microbatteries. La LCO est préparée par PVD et se présente sous forme d'une couche mince dense de matière active.

Les différents assemblages réalisés pour étudier les mélanges binaires Li/LiTFSI sont décrits dans les Figure 28 et Figure 29. Lors des études en batteries, nous avons fixé la limite supérieure de la tension de la batterie à 4.2 V, ce qui correspond à une capacité de 150 à 160 mAhg^{-1} dans le cas de la NMC [47,223]. Cette valeur de tension correspond à la même tension appliquée dans les microbatteries Li/LCO.

2.4.1.1 Batterie Lithium/NMC et LTO/NMC

L'empilement du type Lithium/NMC ou LTO/NMC utilisé pour la caractérisation des électrolytes en batterie est présenté sur la Figure 28.A. L'utilisation du lithium dans la batterie Li/NMC permet de se rapprocher du dispositif final qui utilise le lithium métallique en tant qu'électrode négative. Cependant le lithium est connu pour sa grande réactivité vis à vis de l'électrolyte du fait de son bas potentiel. Par ailleurs, l'utilisation de la LTO limite la décomposition de l'électrolyte sur l'électrode négative de la batterie car celle-ci possède un potentiel d'insertion/désinsertion d'ions lithium à 1.5 V vs Li^+/Li [21]. Ce potentiel se situe en effet au dessus du potentiel de réduction de la plupart des électrolytes, ce qui atténue la formation de la SEI (Solid Electrolyte Interface) sur cette électrode [224,225]. L'intérêt du système LTO/NMC est qu'il caractérise les différents électrolytes sans réactivité importante sur les électrodes. De plus, et contrairement à la négative au lithium, la LTO n'est pas considérée comme une source illimitée en ions lithium (capacité infinie). Cette caractéristique permet d'appréhender les limitations des différents électrolytes pendant les cycles de charge et décharge de la batterie.

Les cellules ont été assemblées grâce à l'empilement d'un séparateur de type Whatman (GF/A, cat N°.1820-070, épaisseur = 260 μm) imbibé par l'électrolyte liquide sur l'électrode positive en NMC (85% de matériau actif, collecteur : Al). Pour finir, l'électrode négative est déposée sur le séparateur. Cet empilement est ensuite placé dans une cellule test hermétique de type pile bouton (CR2032, Hohsen Corp.) présentée sur la Figure 28.B.

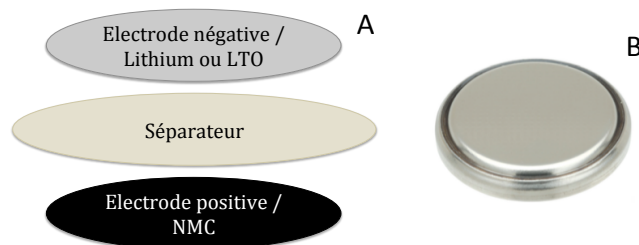


Figure 28. (A) Assemblage Lithium/Electrolyte/NMC ; (B) Pile bouton CR 2032 utilisé comme dispositif expérimental

2.4.1.2 Batterie Lithium/LCO

Après avoir défini un électrolyte qui pourrait potentiellement être utilisé en tant que phase liquide dans les GPE, il est impératif de contrôler la stabilité électrochimique en charge/décharge sur les électrodes fournies par STMicroelectronics. Le procédé de mise en forme de la microbatterie avec un électrolyte liquide est présenté sur la Figure 29. L'électrode utilisée pour cet assemblage a été fournie par la société STMicroelectronics (Ref : LCO FET). L'électrode a été réalisée par dépôts PVD successifs de platine et de LCO sur un substrat en Mica. Un séparateur (GF/A, cat N°.1820-070, Whatman, 260 μm) a été imbibé d'un mélange binaire développé précédemment puis déposé sur l'électrode LCO. La dernière étape consiste à déposer une feuille de lithium (170 μm) sur le séparateur afin de compléter l'assemblage de la microbatterie.

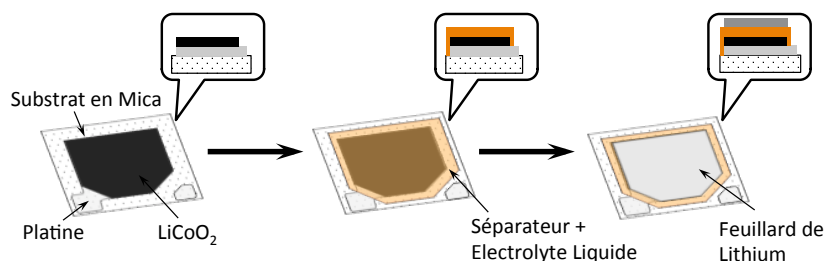


Figure 29. Assemblage sous forme de microbatterie Li/LCO avec électrolyte composé du mélange LI/LiX

2.4.1.3 Procédure de cyclage

La dernière étape dans l'évolution des matériaux pour batteries consiste à réaliser un « cyclage » en batterie complète. L'objectif est de concevoir un assemblage ou prototype d'une batterie puis de la caractériser à l'aide d'un programme électrochimique de charges et de décharges successives. Au regard des différentes publications dans le domaine des batteries Li-ion, de nombreux chercheurs utilisent le cyclage galvanostatique pour l'étude de la

cyclabilité du dispositif [21,221,226]. Le cyclage galvanostatique consiste à appliquer un courant constant sur une cellule électrochimique en limitant le temps (la capacité accumulée) et/ou le potentiel. Le courant appliqué sera défini en fonction de la capacité théorique et de la masse du matériau d'électrode testé. Dans le cas des microbatteries STM, un courant de 50 μA et 1 mA correspond respectivement à un régime de C/20 et C. C'est à dire, une charge et une décharge qui seront réalisées en 20h pour C/20 (approximativement) et 1h pour C. Les différentes batteries réalisées seront testées à température ambiante.

2.4.2 Effet de la composition de l'électrolyte sur les performances électrochimiques de dispositifs à base de NMC

Après l'étude des propriétés physico-chimiques, il est important d'observer l'effet de la composition sur les performances électrochimiques. Dans un premier temps, l'effet du type de liquide ionique et l'effet de la concentration en sel de lithium seront étudiés sur des batteries Li/NMC puis sur des batteries LTO/NMC.

2.4.2.1 Impact du type de liquide ionique utilisé sur les performances électrochimiques

La Figure 30.A et B présente l'impact de l'utilisation du P13FSI et du P14FSI à une concentration en LiTFSI de 1 mol.L⁻¹ dans une batterie Li/NMC. Les cellules seront par la suite comparées à un électrolyte de référence (EC/PC/3DMC + 1 mol.L⁻¹ en LiPF₆). Pour des régimes allant de C/20 (Figure 30.A) à C/5, les 3 électrolytes offrent des capacités en décharges similaires. A C/20 et C/5, les capacités atteintes sont respectivement de 155 et 133 mAhg⁻¹. Bien que l'électrolyte de référence possède de meilleures propriétés de transport (i.e. la plus grande conductivité ionique et la plus faible viscosité), les performances électrochimiques observées sont comparables à celles des électrolytes à base de LI dans ces conditions de cyclage.

Alors que les propriétés de transport de l'électrolyte de référence sont favorables par rapport au milieu LI, l'augmentation du régime de charge/décharge à C induit une perte rapide de la capacité spécifique avec l'électrolyte de référence. Ce phénomène a été également observé par Matsui *et al.* qui l'expliquent par la formation d'une couche de passivation épaisse et peu conductrice liée à la forte réactivité et la dégradation des alkyles carbonates sur les électrodes. Il provoque ainsi l'augmentation de la résistance à la polarisation de la cellule et induit une forte chute de capacité aux forts régimes de charge et de décharge [227]. Bien que les LI possèdent une viscosité importante et une plus faible conductivité ionique vis-à-vis

des solvants organiques, leur faible réactivité envers le lithium métallique leur permet d'obtenir de bonnes performances électrochimiques comparativement à certains électrolytes usuels [227]. Dans notre cas, les deux mélanges binaires à base de LI fournissent une capacité supérieure à celles obtenues avec le mélange EC/PC/3DMC. Par ailleurs, en examinant les valeurs de capacité à C, nous constatons que le mélange binaire à base de P14FSI présente une capacité légèrement supérieure à celle du P13FSI. Hassan et al. ont par ailleurs présenté une étude sur l'impact de la longueur du groupement alkyle sur les propriétés de cyclage de différentes cellules électrochimiques pour des liquides ioniques de types C_1C_2 IMTFSI et $C_1C_2C_3$ IMTFSI (imidazolium TFSI). L'augmentation de la chaîne alkyle améliore la capacité à un régime de C/20 et C/10 pour des cellules Graphite/LFP et LTO/LFP. Les auteurs confirment également que l'électrolyte à base de carbonate de type EC/DEC/LiPF₆ offre de moins bonnes capacités de C/D que les mélanges LI/LiTFSI [228].

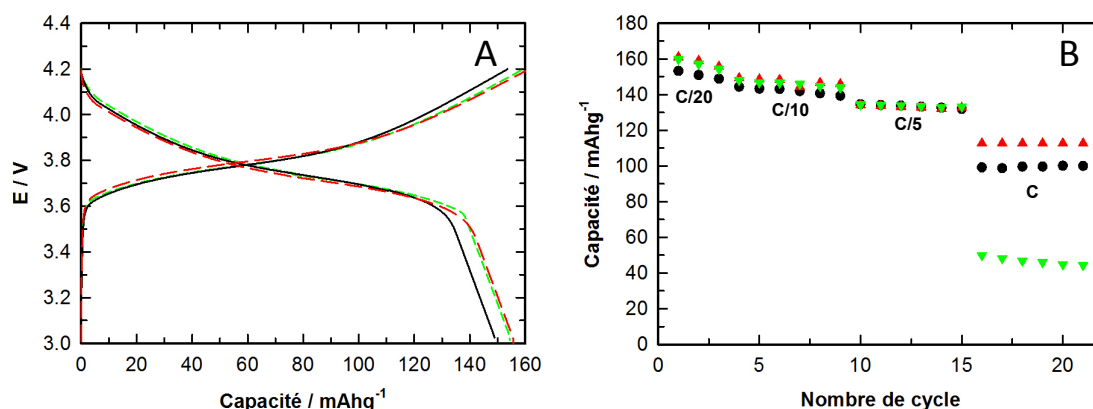


Figure 30. (A) Courbes de charge/décharge des batteries Li/NMC utilisant les électrolytes suivants : (-) P13FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI, (-) P14FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI, (-) Electrolyte de référence (B) Evolution des capacités de décharges des batteries Li/NMC à T_{amb} utilisant les électrolytes suivants : (•) P13FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI, (▲) P14FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI, (▼) Electrolyte de référence

2.4.2.2 Impact de la concentration en LiTFSI dans le P13FSI sur les performances électrochimiques

Comme nous l'avons notifié dans les parties 2 et 3, la concentration en LiTFSI joue un rôle non négligeable sur les propriétés physico-chimiques et de transport. L'objectif de cette seconde étude électrochimique consiste à observer l'effet de la concentration sur les performances en cyclage. Elle a été réalisée sur des cellules Li/NMC à différents régimes de charge/décharge en utilisant le P13FSI. Cette étude s'est portée uniquement sur le P13FSI car

dans les chapitres suivants ce LI apporte un réel intérêt à être utilisé en tant que phase liquide pour les GPE.

A un régime de charge/décharge de C/20, la concentration en LiTFSI dans le P13FSI n'a pas d'impact visible sur les performances des cellules Li/NMC, comme l'indiquent les résultats présentés dans la Figure 31. En effet, pour une concentration comprise entre 0.1 et 3.2 mol.L⁻¹, la capacité de décharge des différentes cellules testées est comprise entre 150 et 160 mAhg⁻¹. A faible régime de C/D, la viscosité du mélange n'influe pas sur les performances électrochimiques. Dans le cas contraire, l'augmentation du régime de C/D montre un impact plus important sur les performances de cyclage des batteries Li/NMC. En effet, sur la Figure 31.B, un optimum de capacité est atteint pour une concentration de 1 mol.L⁻¹ de LiTFSI. Ce phénomène est de plus en plus visible pour un régime de C/D égal à C (Figure 31.C) [212]. Ce mélange atteint une capacité de décharge de 100 mAhg⁻¹ contrairement au mélange à 0.1 et 0.6 mol.L⁻¹ qui fournissent respectivement 0 et 40 mAhg⁻¹. A plus grande concentration en LiTFSI, le passage de 1.3 à 3.2 mol.L⁻¹ provoque une diminution de la capacité de 87 à 39 mAhg⁻¹. Cet optimum pourrait être expliqué par une déplétion des ions lithium aux interfaces électrode/électrolyte à faible concentration en LiTFSI. A plus haute concentration en LiTFSI, l'augmentation de la viscosité est telle qu'elle abaisse les performances électrochimiques de la cellule. Ces résultats sont en accord avec l'optimum du nombre de transport du lithium obtenu pour cette concentration en LiTFSI (Figure 25) dans le cas du mélange P13FSI/LiTFSI. Des résultats similaires ont également été observés par Seki *et al.* avec l'impact de la concentration en LiTFSI dans un LI imidazoliumTFSI [229]. En effet, à un régime de C/D de C, la variation de la concentration en LiTFSI dans le DMPIImTFSI montre un optimum de capacité pour une cellule LCO/Li. Toutefois, il est important de signaler que la concentration en LiTFSI présente également un effet sur les résistances des interfaces puisque le sel contribue à la passivation du lithium. Dans notre étude, nous avons négligé cet aspect dans nos commentaires des résultats.

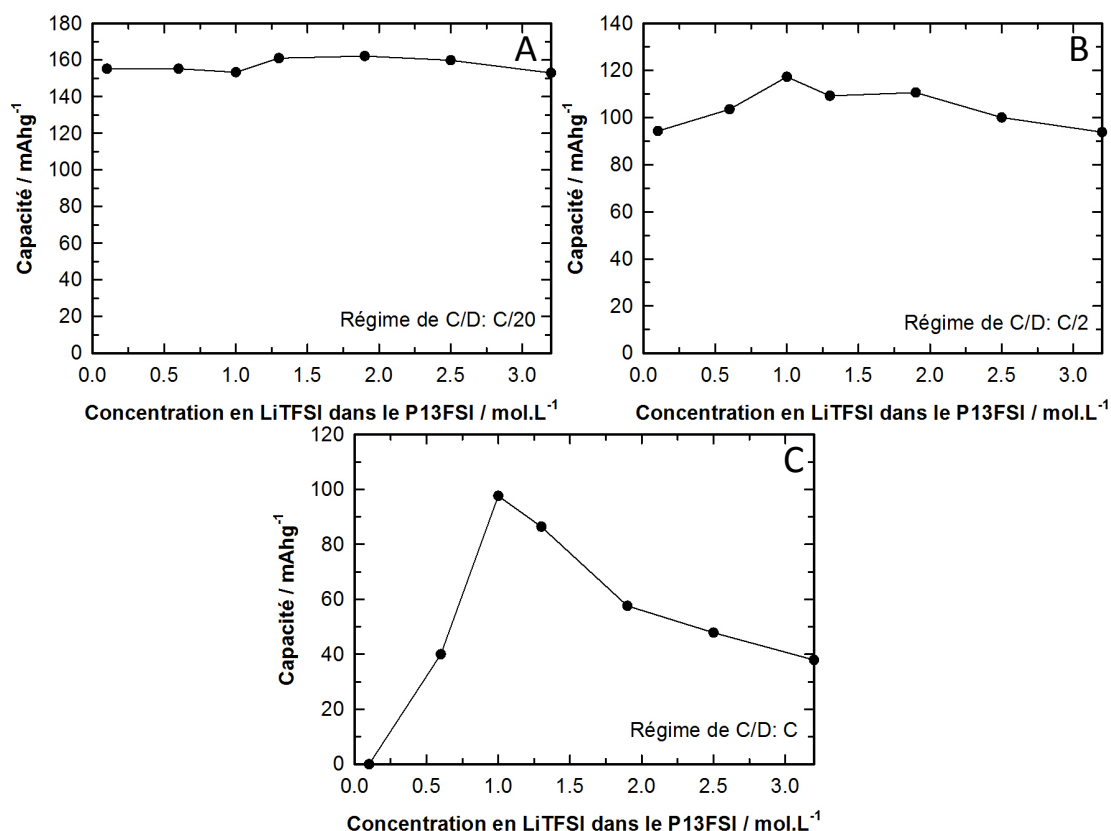


Figure 31. Evolution des performances électrochimiques en décharge de différentes cellules Li/NMC utilisant un électrolyte composé du mélange P13FSI/LiTFSI à différentes concentration en LiTFSI à T_{amb} : (A) Régime C/20, (B) Régime C/2, (C) Régime C

L'effet de la composition a également été étudié sur les cellules LTO/NMC. L'électrode négative $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) a été choisie afin de remplacer le lithium métal. Comme nous l'avons cité précédemment, du fait de son haut plateau d'insertion/désinsertion à 1.5 V vs Li^+/Li , l'utilisation de cette électrode évite la dégradation de l'électrolyte lié à la forte réactivité du lithium. En revanche, les ions Li^+ sont limités à ceux de l'électrolyte initialement introduits.

L'étude de l'évolution de la concentration en LiTFSI sur une cellule électrochimique LTO/NMC est présentée dans la Figure 32. L'utilisation de la LTO joue un rôle important sur les performances de C/D. En effet, dès l'application d'un régime de C/10 (Figure 32.A), la concentration de 0.1 mol.L⁻¹ en LiTFSI ne fournit pas assez d'ion Li^+ afin de permettre l'insertion et la désinsertion du lithium dans la LTO et la NMC. L'augmentation de la concentration à 0.6, 1, 1.9 et 3.2 mol.L⁻¹ en LiTFSI a permis d'atteindre une capacité de décharge respective de 130, 140, 145 et 124 mAhg⁻¹. La déplétion des ions lithium est plus marquée à de faibles régimes avec l'utilisation de la LTO (par rapport aux résultats obtenus

avec le dispositif Li/NMC) . En effet, même à 0.6 mol.L^{-1} , la présence d'une chute ohmique lors de la décharge traduit une résistance série plus importante par rapport à celles observées aux plus fortes concentrations. Cette résistance diminue avec l'augmentation de la concentration en LiTFSI. L'augmentation du régime à C/2, montre un optimum de capacité obtenu par la cellule utilisant l'électrolyte P13FSI à 1.9 mol.L^{-1} en LiTFSI (Figure 32.B). Cet optimum est décalé à une plus forte concentration relativement à celui déjà observé pour une cellule Li/NMC. Ce décalage pourrait être lié au remplacement de l'électrode de lithium considérée comme une source illimitée d'ions lithium. Les phénomènes de polarisation de concentration (déplétion des ions) peuvent alors être atténués par l'électrode négative en Lithium. Par ailleurs, la réactivité du lithium vis à vis de l'électrolyte conduit à une baisse de performances quand la concentration en sel est augmentée. En effet Ferrari *et al.* [230] montrent que l'augmentation de la concentration en LiTFSI dans l'électrolyte présent au sein d'une cellule Li/Li provoque l'augmentation de la résistance d'interface de la cellule et une perte de la capacité du système. L'optimum de concentration dans le cas d'une cellule Li/NMC est alors atteint plus rapidement mais un ajout plus important de sel de lithium conduit à une augmentation de la résistance interne et engendre par conséquent une perte de capacité.

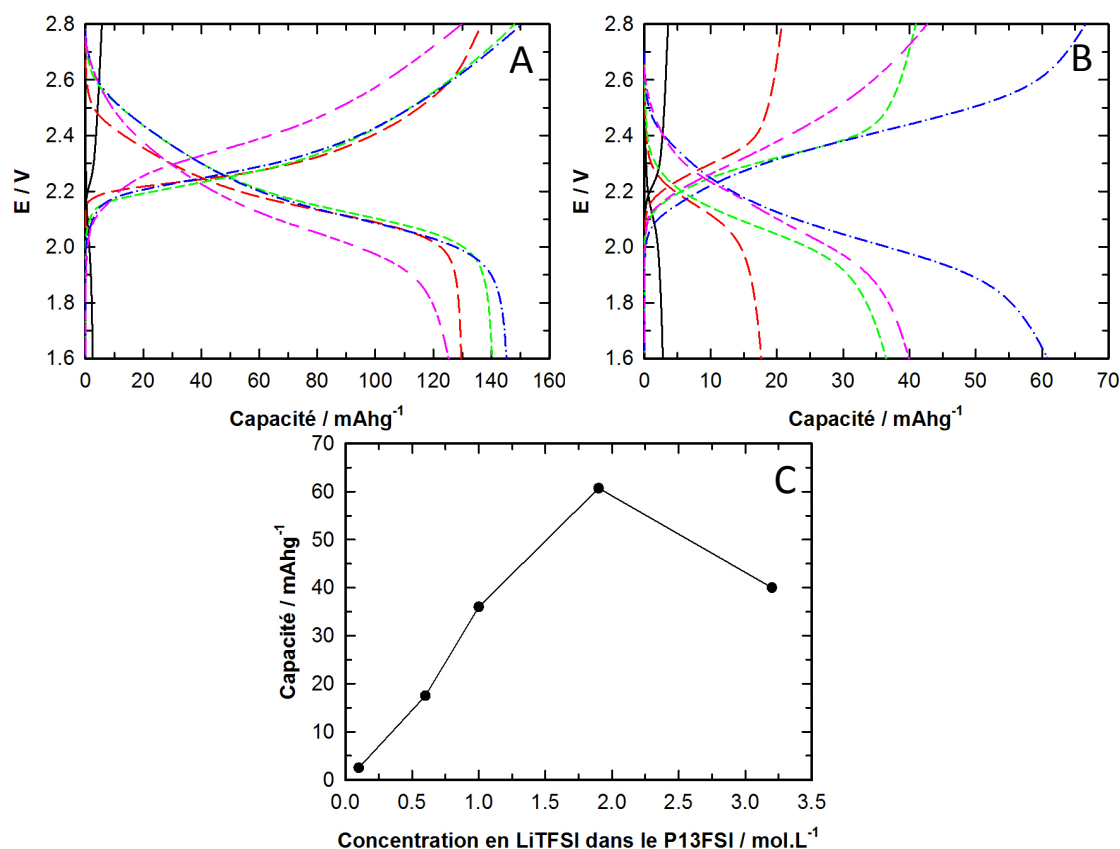


Figure 32. Impact de la concentration en LiTFSI dans l'électrolyte sur les propriétés de cyclage de cellules LTO/NMC à T_{amb} : (A) Courbe de C/D à un régime de C/10 : (—) P13FSI + 0.1 mol.L⁻¹ en LiTFSI, (— —) P13FSI + 0.6 mol.L⁻¹ en LiTFSI, (— —) P13FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI, (—•—) P13FSI + 1.9 mol.L⁻¹ en LiTFSI, (— —) P13FSI + 3.2 mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (B) Courbe de C/D à un régime de C/2 : (—) P13FSI + 0.1 mol.L⁻¹ en LiTFSI, (— —) P13FSI + 0.6 mol.L⁻¹ en LiTFSI, (— —) P13FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI, (—•—) P13FSI + 1.9 mol.L⁻¹ en LiTFSI, (— —) P13FSI + 3.2 mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (C) Evolution de la capacité de décharge en fonction de la concentration en LiTFSI à C/2

Pour résumer, l'utilisation de la LTO en tant qu'électrode négative a permis de montrer l'effet du remplacement d'une source de lithium infinie. Cette étude a permis de montrer l'impact de la concentration en LiTFSI sur la capacité à différents régimes de C/D d'une batterie, en s'affranchissant de l'effet de la décomposition irréversible de l'électrolyte sur l'électrode négative en lithium. Ces résultats ont su mettre en évidence la nécessité d'optimiser la composition de l'électrolyte en vue d'obtenir les meilleures performances électrochimiques des batteries. Nous avons également montré que cette optimisation dépendra de la nature des électrodes utilisées.

2.4.3 Effet de la composition sur les performances électrochimiques de dispositifs Li/LCO

Avant toute préparation d'électrolyte polymère gélifié, il est important de sélectionner la phase liquide du GPE par rapport à sa stabilité électrochimique en matière de tenue en cyclage. Comme nous l'avons précisé dans le Chapitre 1, l'objectif était de développer un GPE pouvant atteindre les 1000 cycles à un régime C.

Les essais de tenue en cyclage à un régime de C/D de C ont été menés à l'aide d'un assemblage de type microbatterie Li/LCO (type STMicroelectronics) (Figure 29).

La Figure 33.A présente les performances de rétention de capacité à différents régimes (C/20 à 5C) de deux électrolytes composés de P13FSI/LiTFSI à une concentration de 1 et 1.3 mol.L⁻¹ en système microbatterie type STMicroelectronics LCO/Li. La Figure 33.B montre quant à elle, la tenue en cyclage à un régime de C à température ambiante des deux cellules utilisant les électrolytes décrits précédemment. Ces deux microbatteries sont comparées à la batterie commercialisée par STMicroelectronics EFL700A32. Ces deux études ont été menées avec un programme de cyclage utilisant un courant constant en charge puis en décharge (1 mA → régime C).

Le choix des concentrations à 1 et 1.3 mol.L⁻¹ a été défini sur la base des résultats obtenus dans la Figure 31.C. En effet, ces deux concentrations atteignent de meilleures performances électrochimiques de capacité en utilisant le lithium métallique comme électrode négative. De plus, la concentration à 1 mol.L⁻¹ présente le plus grand nombre de transport T⁺_{Li} (Figure 25).

L'utilisation du mélange P13FSI/LiTFSI a permis d'obtenir de bonnes rétentions de capacité à hauts régimes de cyclage. En effet, nous observons qu'à un régime compris entre C/20 et C/2, les performances de rétention de capacité relative sont similaires pour les batteries LI et la batterie de référence. En termes de capacité initiale (régime C/D : C/2) la cellule EFL700A39 fournit une capacité de 1070 µAh alors que les batteries LI fournissent seulement 800 µAh.

A partir d'un régime de C/D > à C, la rétention de la capacité de la batterie commerciale chute drastiquement. En effet, lors de l'utilisation d'un régime de C/D de la batterie à 2C (2 mA), les microbatteries à 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI, 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI et l'EFL700A39 présentent respectivement une rétention de capacité de 75 %, 75 % et 30 %. De plus nous constatons que la forte résistance interne de la cellule de référence (Figure 34.C) entraîne une importante chute ohmique avec l'augmentation du régime de C/D. La Figure

34.A et la Figure 34.B présentent les courbes de charge/décharge à différents régimes (C/2, C et 2C). La batterie de référence montre des plateaux de décharge qui diminuent avec l'augmentation du régime. Lors du passage du régime de C/2 à 2C, le plateau de décharge de la microbatterie de référence passe de 3.9 V à 3.6 V. Dans le cas de la batterie LI, le plateau d'insertion du LCO passe de 3.9 V à 3.8 V. L'utilisation du liquide ionique abaisse la résistance globale de la cellule, améliore la rétention de capacité de la microbatterie à fort régime et limite la chute ohmique par rapport à des électrolytes inorganiques de type LiPON.

Dans le cas de la tenue en cyclage, la Figure 33.B présente les 500 premiers cycles de C/D à un régime C. La batterie de référence montre une forte chute de capacité qui est de l'ordre de 20 % après 500 cycles. La capacité passe ainsi de 930 à 750 μAh .

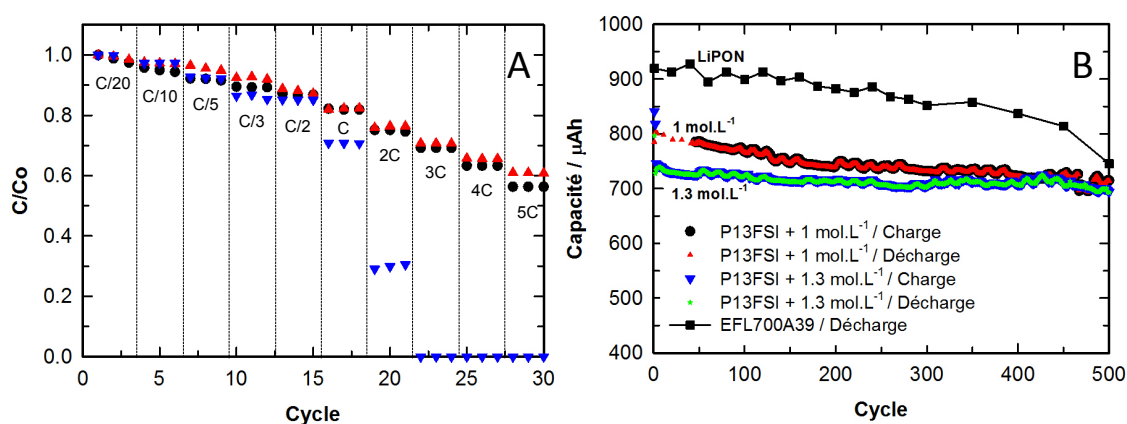


Figure 33. (A) : Evolution de la rétention de capacité d'une microbatterie LCO/Li utilisant un électrolyte à base de LI/LiTFSI en fonction du régime de C/D (●) P13FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI, (▲) P13FSI + 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI, (▼) EFL700A39 ; (B) : Tenue en cyclage d'une microbatterie LCO/Li utilisant un électrolyte à base de LI/LiTFSI à un régime de C/D de C

En ce qui concerne les microbatteries à électrolytes LI, une perte de performances électrochimiques moins importante est visible par rapport à la batterie commerciale. En effet, la solution à 1 et 1.3 mol.L⁻¹ présente respectivement une perte de capacité de 12.5 % et 6.7 %. La concentration en sel de lithium semble jouer un rôle important dans la stabilité au cyclage de la batterie.

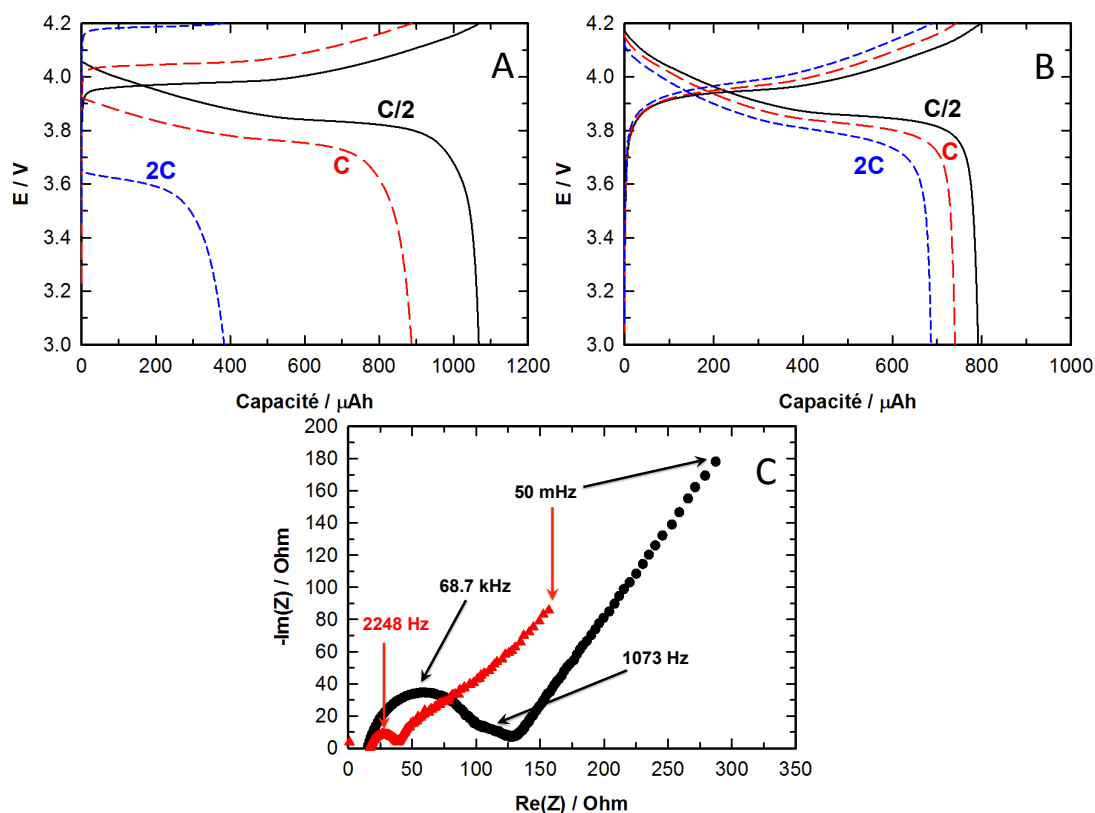


Figure 34. (A) Courbes de C/D de la microbatterie de référence EFL700A39 à différents régimes (—) C/2, (---) C, (- -) 2C ; (B) Courbes de C/D de la microbatterie Lithium/P13FSI + 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI/LCO à différents régimes (—) C/2, (---) C, (- -) 2C ; (C) : Mesure EIS d'une cellule LCO/Lithium à circuit ouvert après 1 cycle de C/D à C : (•) EFL700A39, (▲) P13FSI + 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI

2.5 Discussion et Conclusion

Au cours de ce second chapitre, l'étude des mélanges LI/LiTFSI dans une perspective d'élaboration d'électrolytes polymères gélifiés a été menée. L'effet de la composition du mélange binaire sur les différentes propriétés physico-chimiques et sur les performances électrochimiques a été présenté. La composition du mélange binaire a été modifiée en fonction des paramètres suivants :

- Type de liquide ionique : P13FSI et P14FSI
- Concentration en sel de lithium LiTFSI: de 0.1 à 3.2 mol.L⁻¹

La première partie de ce chapitre consistait à étudier l'impact de l'utilisation du P13FSI et du P14FSI en présence de LiTFSI. Les différents résultats obtenus sur les propriétés physico-chimiques de deux mélanges binaires P13FSI et P14FSI avec une

concentration molaire en LiTFSI de 1 mol.L^{-1} sont explicités dans la Figure 35. Comme le résume cette figure, l'utilisation du P13FSI vis-à-vis du P14FSI a permis :

- D'accroître la conductivité ionique
- D'abaisser la viscosité du mélange
- De doubler le nombre de transport électrochimique du lithium

Paradoxalement, le mélange binaire P14FSI/LiTFSI semble présenter un volume libre plus grand que le mélange P13FSI/LiTFSI d'après nos travaux de modélisation. En termes de performances électrochimiques, les deux mélanges binaires utilisés dans une cellule de type Li/NMC atteignent à faible régime des capacités de décharges similaires. Cependant, lors de l'augmentation du régime de C/D à C, le mélange P14FSI/LiTFSI présente de meilleures performances électrochimiques. Il est possible que l'amélioration du V_{libre} ait apporté une meilleure mobilité des ions Li^+ au sein du LI et provoqué l'amélioration des performances électrochimiques.

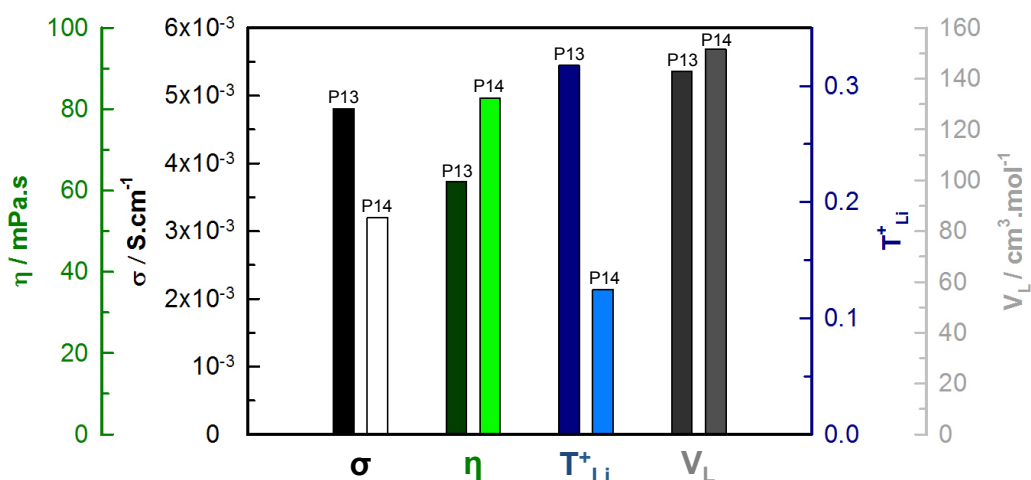
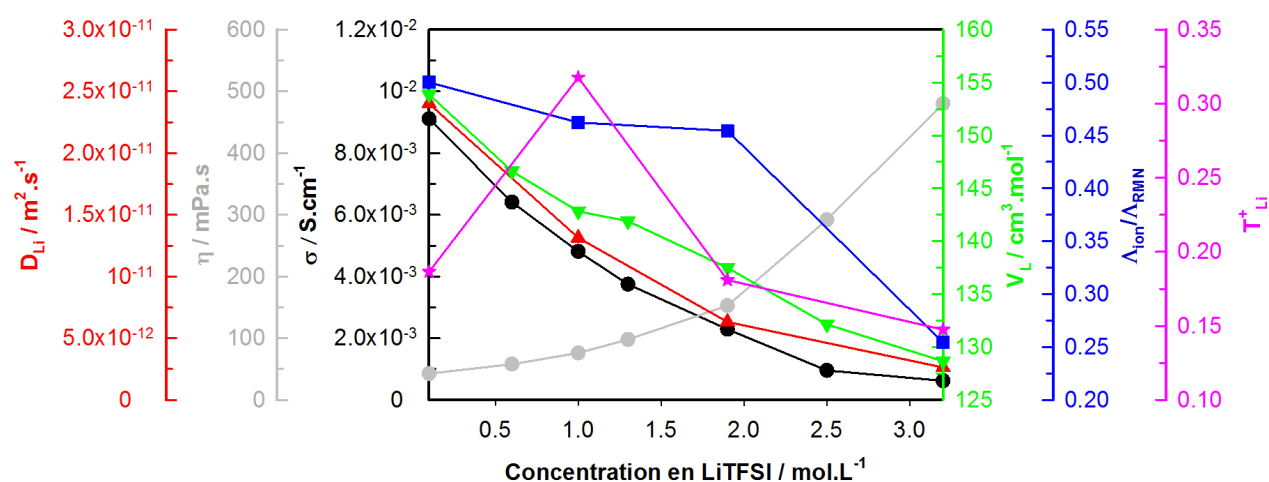


Figure 35. Résumé des propriétés physico-chimiques d'un mélange binaire IL + 1 mol.L^{-1} en LiTFSI où IL = P13FSI ou P14FSI ($T_{\sigma,T^+_{\text{Li}},V_L} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_\eta = 30 \text{ }^\circ\text{C}$)

Nous avons également étudié l'influence de la concentration en LiTFSI dans le P13FSI sur les propriétés physico-chimiques et sur les performances électrochimiques en batterie Li-ion.

La Figure 36 présente un résumé de l'impact de l'augmentation de la concentration en LiTFSI de 0.1 à 3.2 mol.L⁻¹ dans le P13FSI sur les propriétés du mélange. Ces résultats révèlent que l'augmentation de la concentration en sel provoque une forte augmentation de la viscosité du milieu, qui induit un abaissement de la conductivité ionique, du coefficient de diffusion du lithium, du volume libre et du rapport $\Lambda_{\text{ion}}/\Lambda_{\text{RMN}}$. Cette augmentation de la phase sel dans le mélange binaire provoque un accroissement des paires d'ions ou agrégats qui limite la mobilité des ions lithium. Cependant, le nombre de transport électrochimique des



ions lithium présente un optimum à 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI.

Figure 36. Résumé des propriétés physico-chimiques des mélanges binaires P13FSI/LiTFSI où la concentration de LiTFSI varie entre 0.1 et 3.2 mol.L⁻¹ ($T_{\sigma, \eta, T^+, V_L} = 25^\circ\text{C}$; $T_D, \Lambda_{\text{ion}}/\Lambda_{\text{RMN}} = 27.9^\circ\text{C}$)

Les mélanges LI/LiTFSI ont enfin été comparés à un électrolyte organique de référence dans des batteries Li-ion. Malgré une densité et une viscosité plus importante et une conductivité ionique plus faible que l'électrolyte de référence, la batterie Li/NMC a montré qu'à un régime C, le mélange à base de LI atteint de meilleures performances électrochimiques. Ce résultat confirme l'apport des LI dans une application batterie au lithium.

L'assemblage en cellule Li/NMC montre un optimum de performance électrochimique à 1 mol.L⁻¹. Dans une cellule LTO/NMC (permettant d'éviter la dégradation de l'électrolyte et de limiter la formation de la SEI sur le lithium), l'optimum de capacité se décale de 1 à 1.9 mol.L⁻¹. De plus, il semble qu'une déplétion des ions lithium à l'interface électrode/électrolyte apparaisse à haut régime de cyclage lorsque la concentration est inférieure à 1.9 mol.L⁻¹. Au dessus de cette concentration, l'importante viscosité du mélange l'emporte sur la quantité de lithium disponible et limite les performances électrochimiques.

Pour finir, les résultats de tenue en cyclage d'une cellule Li/LCO (électrodes identiques aux microbatteries étudiées ultérieurement) ont montré une excellente stabilité sur 500 cycles pour le mélange à 1.3 mol.L^{-1} en LiTFSI dans le P13FSI par rapport au mélange à 1 mol.L^{-1} et à l'électrolyte LiPON. Il serait intéressant de réaliser des études complémentaires (XPS, impédance) afin d'expliquer les phénomènes générés aux interfaces, ainsi que leur nature.

Chapitre 3

3 Confinement d'un mélange liquide ionique/ LiTFSI au sein d'une matrice polymère : Formulation, caractérisations physico-chimiques et propriétés de transport

Les électrolytes polymères sont aujourd'hui largement étudiés et décrits pour de nombreuses applications électrochimiques [8,231–233]. En tant qu'électrolyte pour batterie Li-ion ou batterie au lithium, l'utilisation du POE couplé avec un sel de lithium a été suggérée dès 1978 par Armand *et al.* [85,86]. Par la suite, de nombreuses évolutions ont été effectuées afin d'améliorer les performances de l'électrolyte telles que :

- L'ajout d'additif [112,234–236]
- La modification du sel de lithium [112,137,236]
- La modification de la structure du polymère [127]
- L'ajout de plastifiant [73–75]

Parmi les principaux plastifiants utilisés, l'ajout de solvant organique a permis d'abaisser la température de transition vitreuse des SPE (Electrolyte Polymère Solide) et d'améliorer la mobilité des chaînes polymères [111] afin d'accroître les propriétés de transport. Cependant, l'utilisation de solvants organiques pose un réel problème de sécurité (inflammabilité et volatilité du solvant). La tendance actuelle est de remplacer les solvants organiques par des liquides ioniques à température ambiante (RTIL) [51].

Pour rappel, l'objectif de la thèse était de développer un GPE permettant le remplacement du LiPON comme électrolyte pour les microbatteries au lithium. Le cahier des charges comprend:

- Une conductivité ionique supérieure à $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C, pour améliorer le fonctionnement de la Microbatterie à température ambiante.
- Un nombre de transport d'ions lithium proche de 1, c'est à dire un transport ionique réalisé uniquement par le biais des ions lithium.
- Une épaisseur comprise entre 5 et 10 μm . Ceci permet de réduire la résistivité et la taille des systèmes.

- Une compatibilité avec le procédé d'évaporation lithium. Ce procédé utilisé pour le dépôt de l'électrode négative au lithium, est réalisé directement sur l'électrolyte solide.
- Une capacité conforme à la valeur attendue (conformément à la surface de l'électrode positive), une bonne rétention de celle ci en fonction des courants de charge et décharge et enfin une stabilité en cyclage.
- Confinement optimisé de la phase liquide

Un GPE étant un électrolyte confinant une phase liquide au sein d'une matrice polymère, nous avons choisi d'étudier deux catégories de polymères : les polymères réticulés et les polymères linéaires. Au sein de la famille des polymères réticulés, notre choix s'est porté sur des oligomères de type POE méthacrylate/diméthacrylate permettant la formation d'un réseau 3D. Ce type de fonction est connu pour polymériser par voie photochimique ou thermique en présence d'un amorceur de polymérisation radicalaire. Dans la seconde famille, le PVdF-HFP a été sélectionné pour ses performances décrites dans la littérature [237–239] et son efficacité dans le domaine des batteries Li-ion et au lithium.

Les propriétés de transport et de rétention de la phase liquide des deux types de GPE ont été étudiées et comparées. Les performances en batterie et microbatterie seront présentées dans le chapitre 4.

3.1 Formulation des électrolytes

3.1.1 Produits utilisés

Les gels confinant une phase liquide ionique semblent être une solution avantageuse pour formuler des électrolytes en tant qu'alternative au LiPON. En effet, le caractère liquide des précurseurs monomères et leur bonne miscibilité au sein du liquide ionique permet une mise en forme et une réticulation sans solvant. De plus, de nombreuses techniques de dépôt peuvent être développées afin de mettre en forme le mélange réactionnel telles que : spray, impression jet d'encre, enduction laminaire, enduction centrifuge.

Une très large gamme de monomère permettant la réalisation d'électrolytes polymères gélifiés est présente sur le marché. Nous pouvons citer les polyuréthanes réticulés [146], les systèmes époxy-amine [144] entre autres. Cependant, le choix de cette étude s'est porté sur les dérivés de poly(oxyde d'éthylène) utilisant des fonctions méthacrylates réticulant par la réaction d'un amorceur thermique. Parmi les différents oligomères, nous avons utilisé le poly(éthylène glycol) méthyl éther méthacrylate (Figure 37.B, MA475, $M_n = 475 \text{ g.mol}^{-1}$,

Sigma Aldrich) et le poly(éthylène glycol) diméthacrylate (Figure 37.C, DMA550, $M_n = 550$ g.mol⁻¹, Sigma Aldrich). L'azobisisobutyronitrile (AIBN) est choisi comme initiateur de polymérisation (Sigma Aldrich). Celui-ci est purifié par recristallisation dans le méthanol avant son utilisation.

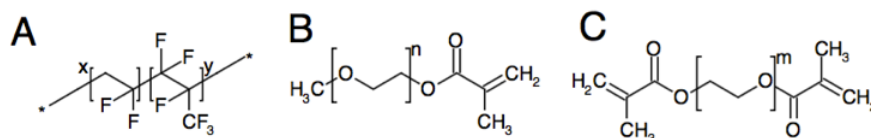


Figure 37. (A) PVdF-HFP ; (B) Poly(éthylène glycol) méthyl éther méthacrylate (MA475, $n = 8$); (C) poly(éthylène glycol) diméthacrylate (DMA550, $m = 9$)

Le poly(vinylidène fluoride-co-hexafluoropropylène) (PVdF-HFP) a été utilisé en tant que polymère linéaire et sera considéré comme l'électrolyte polymère de référence. Il est connu pour son utilisation dans les batteries Bellcore [237] et en tant que liant pour électrodes [240]. Le PVdF-HFP a été fourni par Solvay (Figure 37.A, Solef 21216, PVdF/HFP, $M = 600 \times 10^3$ g.mol⁻¹).

Les oligooxyéthylènes, le polymère linéaire perfluoré et l'AIBN ont été séchés pendant 5 jours sous vide à 40°C, puis stockés en boîte à gants ($H_2O < 1$ ppm, $O_2 < 1$ ppm).

La phase liquide est composée de P13FSI ou P14FSI (Voir chapitre 2) en présence de LiTFSI. Ils ont été fournis par Solvionic (Grade batterie, pureté : 99.9%).

3.1.2 Formulation et composition des électrolytes

Pour rappel, les électrolytes solides polymères (SPE) sont composés d'une phase polymère et d'un sel de lithium. Une troisième phase qui est liquide est uniquement présente dans le cas des électrolytes polymères dits gélifiés (GPE). Comme nous l'avons précisé précédemment, deux électrolytes polymères gélifiés ont été préparés.

Au cours de notre étude, deux types de réseaux réticulés ont été développés. La Figure 38.A et B présente les réseaux de polymères obtenus. L'utilisation unique de l'oligomère diméthacrylate dans un SPE a permis la formation d'un réseau tridimensionnel (Figure 38.A). Nous avons également préparé un réseau branché (Figure 38.B) issu du couplage radicalaire de l'oligomère difonctionnel (DMA550) avec l'oligomère monométhacrylate (MA475). Ces ramifications ont pour but d'accroître les propriétés de transport de l'électrolyte mais aussi les propriétés de confinement du liquide lors de la préparation des GPE. En effet, au cours des

différents essais réalisés, l'absence de ramifications induit un important relargage de la phase liquide.

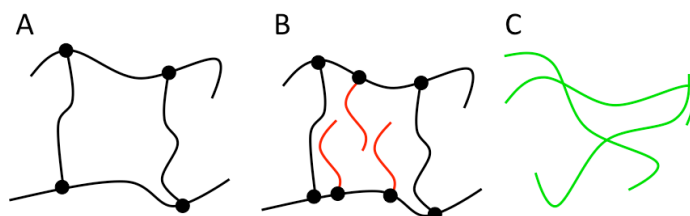


Figure 38 : Schéma des différentes structures de polymère (A): réseau réticulé 3D ; (B): Réseau réticulé 3D utilisant des ramifications ; (C): Polymère linéaire

Afin de définir un choix judicieux en termes de composition, une étude des propriétés de transport a été réalisée sur des mélanges polymère/LiTFSI (c'est-à-dire sans LI). Les mélanges polymère/LiTFSI seront appelés SPE (Solid Polymer Electrolyte) tout au long de cette étude. Le pourcentage d'oligomère difonctionnel (DMA550) et la concentration en LiTFSI ont été modifiés. Le Tableau 18 regroupe les différentes compositions de SPE réalisées.

Les mélanges binaires sont préparés par polymérisation radicalaire des oligomères comprenant la fonction méthacrylate et/ou diméthacrylate. L'AIBN est utilisé en tant qu'initiateur de polymérisation. Le LiTFSI est solubilisé dans la solution d'oligomère (liquide à température ambiante). Le mélange est ensuite dégazé pendant 30 min sous argon puis déposé entre deux lames de verre. Une feuille de téflon de 250 μm d'épaisseur joue le rôle de séparateur et fixera l'épaisseur de la membrane résultante. Le système est ensuite placé dans une enceinte thermique pendant 2 heures à 90°C puis 24 heures à 65°C. Un réseau transparent et autosupporté de POE réticulé est obtenu à la fin de l'étape de polymérisation.

Tableau 18. Formulation des différents SPE

SPE	DMA550/MA475	DMA550	MA475	LiTFSI	OE/Li
	w/w	% _{wt}	% _{wt}	% _{wt}	
0	20/80	20	80	0	-
1	5/95	2.8	54.4	42.8	8.7
2	10/90	5.7	51.5	42.8	8.7
3	20/80	11.5	45.7	42.8	8.7
4	40/60	22.8	34.4	42.8	8.7
5	50/50	28.6	28.6	42.8	8.7
6	20/80	9.1	36.4	54.5	5.4
7	20/80	12.5	50	37.5	10.9
8	20/80	14.3	57.1	28.6	16.3
9	20/80	16.7	66.6	16.7	32.5
10	20/80	18.2	72.7	9.1	65.2

Les propriétés mécaniques et de transport des différents mélanges binaires définiront le pourcentage entre le MA475, DMA550 et le LiTFSI à choisir lors de la préparation d'un électrolyte polymère gel (GPE).

Au cours de la préparation des GPE, le mélange d'oligomères et de LiTFSI est solubilisé dans un liquide ionique (P13FSI ou P14FSI). Notons qu'aucune séparation de phase n'est visible lors du mélange des différents composants réactionnels ce qui indique une bonne miscibilité des différents précurseurs liquides (MA475 et DMA550) et du sel de lithium. Après homogénéisation, le mélange est déposé sur un substrat (verre ou électrode) par enduction laminaire puis placé dans une enceinte thermique sous vide pendant 2 heures à 90°C et 24 heures à 60°C. A la fin de la réaction de polymérisation, un film transparent, homogène et autosupporté est obtenu. L'aspect sec d'une membrane indique l'encapsulation de la phase liquide au sein de la matrice polymère.

A titre comparatif, un deuxième polymère a été utilisé dans la réalisation d'électrolyte polymère gélifié. Cet électrolyte fait partie de la famille des polymères linéaires gels (Figure 38.C). Il s'agit du poly(vinylidène fluoride-hexafluoropropylène) (PVdF-HFP). Pour rappel, aucune étape de polymérisation n'est nécessaire pour mettre en forme cette catégorie

d'électrolyte. Par ailleurs, la formulation de cet électrolyte nécessite la solubilisation du polymère linéaire (PVdF-HFP - solide à température ambiante) dans l'acétone. Après solubilisation du polymère, le liquide ionique et le LiTFSI sont ajoutés au mélange réactionnel. La solution est ensuite déposée par enduction laminaire sur un substrat. Après évaporation du solvant, la membrane est séchée sous vide pendant 24 heures [241]. Les différents GPE réalisés sont regroupés dans le Tableau 19.

Tableau 19. Formulation des différents GPE

GPE	DMA550/ MA475	DMA 550	MA 475	PVdF- HFP	P1xFSI	LiTFSI	[LiTFSI] dans le LI		OE/Li
	w/w	%wt	%wt	%wt	%wt	%wt	mol.L ⁻¹	mol.kg ⁻¹	
0	1/4	10	40	-	41.2 (x=4)	8.8	1	0.76	37
1	1/4	4	16	-	70.8 (x=4)	9.2	0.6	0.45	14.3
2	1/4	4	16	-	65.8 (x=4)	14.2	1	0.76	9.3
3	1/4	4	16	-	66 (x=3)	14	1	0.74	9.3
4	-	-	-	20	66 (x=3)	14	1	0.74	-

Dans un premier temps, la morphologie des électrolytes polymères (linéaires et réticulés) a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB). Ensuite, l'impact de la composition de l'électrolyte sur les propriétés de transport (conductivité ionique et coefficient de diffusion) a été comparé à l'électrolyte polymère à base de PVdF-HFP. Le confinement du liquide ionique a été caractérisé sur les électrolytes les plus conducteurs. Pour finir, les propriétés thermiques et mécaniques seront présentées.

3.2 Les électrolytes polymères

3.2.1 Morphologie des gels

3.2.1.1 Etude du taux de réticulation

Après l'élaboration du réseau polymère tridimensionnel de POE, il est primordial de caractériser son degré de réticulation/polymérisation afin de garantir une stabilité électrochimique, thermique et chimique. La réticulation est caractérisée par Soxhlet.

Le Soxhlet détermine le pourcentage d'oligomères n'ayant pas été greffés sur le réseau polymère. Pour rappel, cette étape consiste à réaliser des « rinçages » successifs du SPE ou du

GPE à l'aide d'un solvant (Annexe1-7). Les chaînes non réticulées sont solubles dans le solvant, ce qui n'est pas le cas du réseau. Une mesure de masse est réalisée avant et après « rinçage » afin de déterminer la perte de masse. Cette perte correspond aux chaînes n'ayant pas réticulé.

Le Tableau 20 présente les résultats de fractions solubles obtenues après extraction avec du dichlorométhane pendant 24 heures dans le cas des SPE. La présence d'oligomères de courtes chaînes non réticulés au réseau et étant solubles dans le solvant est indiquée par une valeur non nulle de la fraction soluble. Au cours de cette étude, il est important de prendre en compte le fait que les études par Soxhlet ont été réalisées sur des SPE et GPE n'utilisant pas de LiTFSI. En effet, les différents types de solvants étudiés ne retirent pas l'intégralité de ce sel au sein de la matrice, ce qui fausse les masses lors du calcul de rendement de polymérisation. Les SPE ne contiennent que du polymère tandis que les GPE sont constitués uniquement de polymère et de liquide ionique. Le lavage du GPE par le dichlorométhane retire complètement la phase LI afin de déterminer correctement la fraction de polymère/oligomère soluble.

Au cours de cette étude, nous avons regardé l'impact du pourcentage en précurseur radicalaire (AIBN) sur la fraction soluble de polymère de différentes formulations (voir Tableau 18 et Tableau 19). La masse d'AIBN est définie par rapport à la masse d'oligomère. La fraction soluble est déterminée grâce à la relation suivante : $100 - (\text{masse après lavage} / \text{masse avant lavage}) * 100$. Dans le cas des SPE, la masse avant lavage ne comprend que la masse d'oligomères réticulables ajoutée au cours de la synthèse. La masse après lavage ne prend en compte que le polymère réticulé.

Tableau 20. Evolution de la fraction soluble dans les SPE

	Fraction soluble	
	%wt	
AIBN/%wt	2	10
SPE 0	1	5.5
SPE 1*	2.5	6
SPE 3*	2	4

* sans LiTFSI

Pour 2%wt d'AIBN utilisé, la fraction soluble générée par les SPE est inférieure à 3%. Ce résultat confirme la bonne formation du réseau tridimensionnel. L'augmentation du

pourcentage en AIBN dans le mélange réactionnel augmente la fraction soluble après traitement au Soxhlet.

Par la suite, l'étude des propriétés de transport des SPE a été réalisée uniquement sur des matériaux utilisant 2% en masse d'AIBN par rapport à la masse de polymère réticulable (DMA/MA).

L'effet de l'incorporation du liquide ionique (sans LiTFSI) lors de la synthèse des GPE a ensuite été étudié par Soxhlet.

Pour rappel, dans le cas des GPE, la masse avant lavage ne comprend que la masse d'oligomères réticulables ajoutée au cours de la synthèse. La masse après lavage ne prend en compte que le polymère réticulé et nous estimons que la phase liquide ionique a été complètement extraite. Une mesure de conductivité ionique a été réalisée sur les membranes après soxhlet pour s'assurer que le liquide ionique a été parfaitement retiré.

Le Tableau 21 présente les résultats de fraction soluble des GPE étudiés en fonction du pourcentage d'AIBN utilisé.

Tableau 21. Evolution de la fraction soluble dans les GPE

	Fraction soluble	
	%wt	
	AIBN / %wt	
	2	10
GPE0*	4	3
GPE2*	9	6
GPE3*	/	6.5

* sans LiTFSI

L'ajout du liquide ionique lors de la synthèse augmente la fraction soluble des GPE par rapport au SPE. Pour un rapport massique DMA/MA = 1/4, la fraction soluble respective du SPE0, GPE0 et GPE3 augmente en augmentant la fraction en liquide ionique ajoutée. En effet, elle passe de 1, 4 et 9%wt pour SPE0, GPE0 et GPE2 pour un pourcentage en AIBN de 2%wt. L'ajout du liquide ionique va diluer le milieu et abaisser l'efficacité de la réaction de polymérisation. Afin de contrer ce phénomène de dilution du milieu, le pourcentage en AIBN a été augmenté à 10%wt. L'augmentation de la fraction en AIBN a permis de diminuer la fraction soluble obtenue. Dans GPE2, la fraction soluble passe de 9 à 6% lorsque la concentration en AIBN est augmentée. Cet effet diluant sur le taux d'extractible de polymérisation radicalaire a déjà été observé par l'équipe de Kubo *et al.* [242].

Pour finir, le remplacement du P14FSI par le P13FSI donne des taux d'extractible similaires.

Cette étude nous a permis de définir un pourcentage de 10% en masse d'AIBN (vs masse de POE réticulable) à utiliser pour la formation des GPE à base de POE réticulable.

3.2.1.2 Etude morphologique par Microscopie Electronique à Balayage

Les SPE et GPE préparés au cours de cette étude se présentent comme des films autosupportés, transparents et homogènes. Plusieurs compositions ont été analysées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) afin d'observer la présence éventuelle d'une séparation de phase. La Figure 39 présente respectivement plusieurs images de microscopie du SPE3 (A, x2000), GPE3 (B, x2000), PVdF-HFP seul (C, x1000), PVdF-HFP seul (D, x20000), GPE4 (E, x1000) et GPE4 (F, x3000). Le SPE3 constitué de POE réticulé et de LiTFSI ne présente pas de morphologie particulière et il ne montre pas de séparation de phase. L'ajout du liquide ionique dans la matrice POE réticulé ne modifie pas la morphologie de la membrane (GPE2). A la différence du SPE 3, le PVdF-HFP seul possède une microstructure totalement différente. Après un agrandissement (x20000), une structure poreuse est visible avec une porosité variant de 100 à 400 nm. L'ajout du liquide ionique dans le PVdF-HFP (GPE4, Figure 39. E et F) montre un aspect sous forme d'îlot. Néanmoins, il n'a pas été possible d'effectuer un grossissement sur la membrane car le faisceau d'électrons modifiait instantanément l'aspect de la surface en présence de LI.

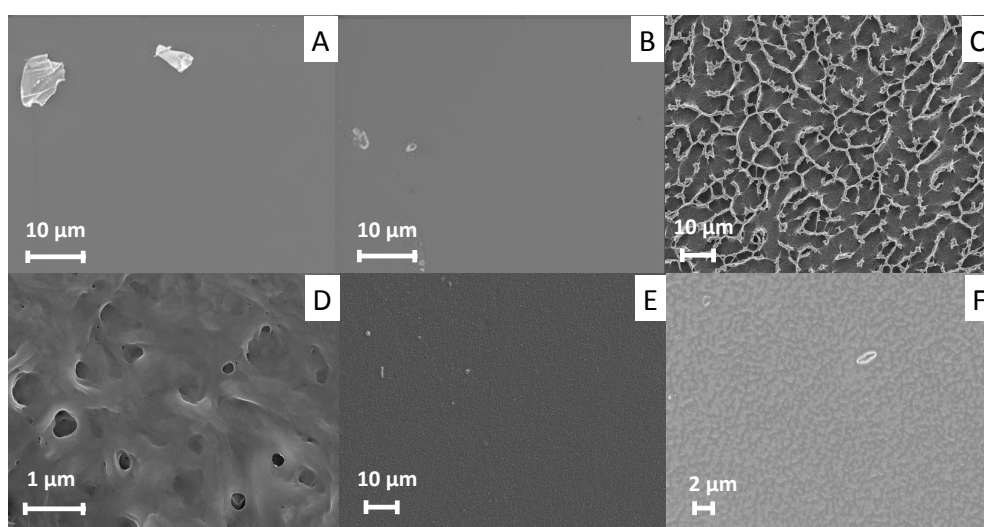


Figure 39. Analyse MEB des différents SPE/GPE : (A) SPE3 (MA/DMA/LiTFSI) x2000 ; (B) GPE3 (MA/DMA/P13FSI/LiTFSI) x2000 ; (C) PVdF-HFP seul x1000 ; (D) PVdF-HFP seul x20000 ; (E) GPE4 (PVdF-HFP/P13FSI/LiTFSI) x1000 ; (F) GPE4 (PVdF-HFP/P13FSI/LiTFSI) x3000

3.2.2 Impact de la composition sur les propriétés de transport

3.2.2.1 Les électrolytes polymères solides

L'étude des SPE avait pour objectif de définir un rapport MA475/DMA550 et Polymère/LiTFSI à utiliser pour la réalisation des GPE.

La Figure 40.A représente la dépendance de la conductivité ionique d'un SPE possédant un rapport MA475/DMA550 variable et une concentration massique en LiTFSI fixe (42.8%_{wt}). Les membranes SPE 1,2,3,4 et 5 possèdent une concentration en DMA550 allant de 2.8 à 28.6 % en masse. L'augmentation de la fraction en DMA550 provoque une diminution de la conductivité ionique. Pour un passage de 11.5 % en masse (SPE 3) à 28.6 % en masse (SPE 5), la conductivité ionique chute de 8×10^{-7} à 1.14×10^{-7} S.cm⁻¹ à 25°C. Comme, nous l'avons spécifié dans le chapitre 1, la mobilité du Li⁺ dans les SPE est liée intrinsèquement à la valeur de la T_g. Une basse T_g induira une meilleure mobilité des chaînes polymères et une meilleure conductivité ionique. L'effet de l'augmentation de la fraction en DMA550 sur la T_g est présenté sur la Figure 40.B. La membrane possédant la plus grande proportion en DMA550 possède la T_g la plus élevée et la conductivité ionique la plus faible.

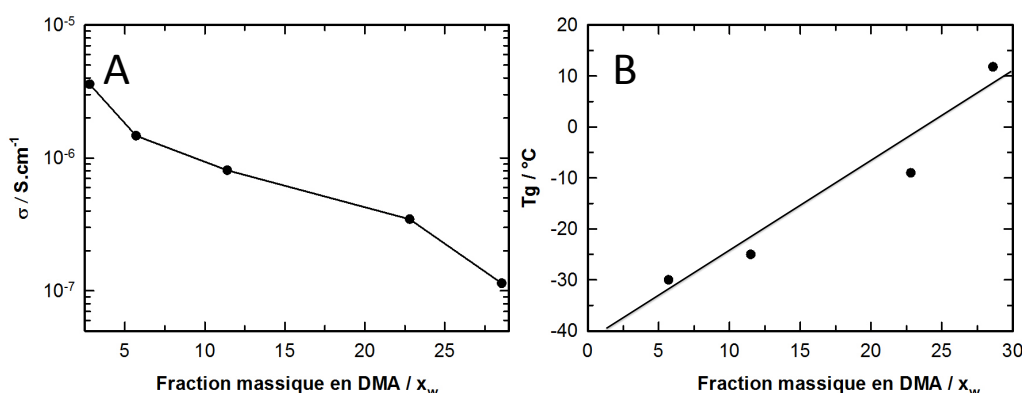


Figure 40 Evolution de la conductivité ionique (A) et de la T_g (B) en fonction de la fraction massique en DMA550 au sein du SPE (SPE 1, 2, 3, 4, 5)

Ainsi, l'utilisation d'un faible pourcentage en DMA550 est privilégiée. Cependant, lorsque la membrane possède un rapport DMA/MA inférieur à 1/9, le film n'est plus autosupporté. Pour la suite de l'étude, le rapport massique DMA/MA a été fixé à 1/4, car il offre un bon compromis entre bonnes propriétés mécaniques et de transport.

Dans un second temps, le pourcentage de LiTFSI par rapport à la phase polymère (DMA/MA = 1/4) a été étudié. Le LiTFSI est soluble à de hautes concentrations dans le mélange MA/DMA liquide (> 50%_{wt} de LiTFSI par rapport aux monomères) avant

polymérisation ($OE/Li = 5$; $\approx 4 \text{ mol.L}^{-1}$). Il s'agit d'une particularité importante car cela évite l'utilisation de solvant au cours de la phase de polymérisation. L'évolution de la conductivité par rapport au pourcentage de LiTFSI utilisé (rapport OE/Li équivaut au pourcentage de LiTFSI par rapport à la fonction oxyde d'éthylène) est présentée dans la Figure 41.A avant (●) et après la polymérisation (▲).

La dissociation du LiTFSI par le mélange de MA/DMA a été mise en évidence par l'augmentation de la conductivité ionique avec la concentration en sel de lithium (diminution du rapport OE/Li). Cependant un optimum de conductivité est atteint pour $OE/Li = 24$ dans le cas des mélanges de monomères non polymérisés ($\approx 5 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$). Ensuite, la conductivité décroît du fait de l'augmentation de la viscosité et de la formation de paires d'ions dans le mélange. Lorsque le processus de polymérisation est réalisé, les valeurs obtenues sont 100 fois plus faibles ($\approx 6 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$). Cette diminution est certainement liée aux différents mécanismes de transport mis en jeu. En effet, les monomères liquides possèdent une structure similaire aux glymes, qui assurent un transport du Li^+ par voie véhiculaire [24]. Dans le cas des SPE, le mécanisme de transport est assuré par un phénomène de « saut » du Li^+ complexé par les oxygènes voisins le long de la chaîne polymère (intrachaine) ainsi qu'entre les chaînes (interchaînes) [137]. Le mécanisme véhiculaire présente des propriétés de transport plus élevées que le phénomène de saut sur les chaînes polymères [24,34,137,243]. La conductivité ionique du mélange polymérisé reste similaire entre : $15 < OE/Li < 120$. Néanmoins, l'optimum de conductivité est atteint pour de plus faibles concentrations en LiTFSI ($OE/Li = 65.2$). Ensuite, l'augmentation de la concentration en LiTFSI dans les SPE induit un léger abaissement de la conductivité ionique jusqu'à $OE/Li = 20$, puis une forte décroissance pour des valeurs de $OE/Li < 15$. Cette chute pourrait être provoquée par une augmentation du nombre de paires d'ions et d'agrégats [244] comme nous l'avons observé sur la solution non polymérisée. De plus, la Figure 41.B montre que l'augmentation de la concentration en LiTFSI augmente la T_g du réseau, réduisant ainsi la mobilité des chaînes. Cette évolution de la T_g [244] est liée à la formation de complexes O-Li qui provoquent l'apparition de nœuds de réticulation « physiques » supplémentaires qui rigidifient le système. Cette diminution de conductivité aux fortes concentrations en LiTFSI est donc aussi relative à cette réticulation physique [73].

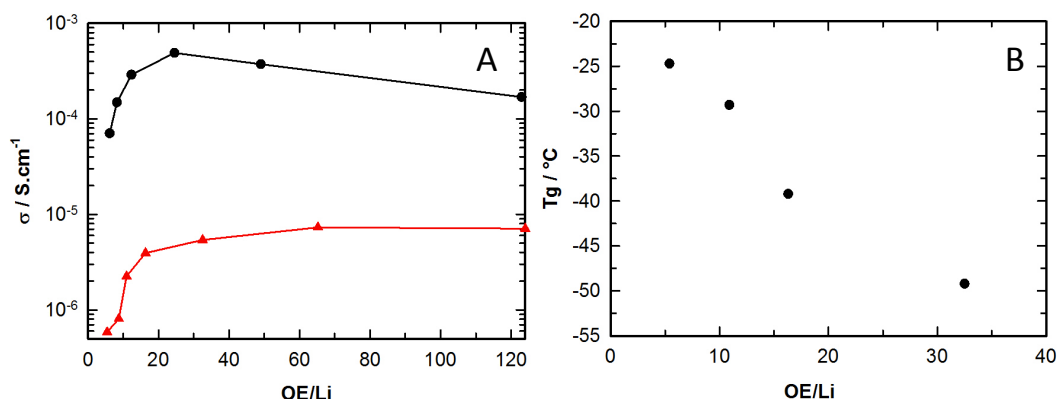


Figure 41. Evolution de la conductivité ionique (A) et de la T_g (B) en fonction du rapport OE/Li au sein du SPE (DMA/MA = 1/4); (A) (●) SPE : formulation avant polymérisation (▲) SPE : formulation après polymérisation ; (B) SPE après polymérisation

3.2.2.2 Les électrolytes polymères gélifiés

Suite à cette étude préliminaire sur les SPE, l'effet de l'incorporation de la phase liquide ionique (RTIL + LiTFSI) sur les propriétés de transport des GPE a ensuite été étudié. Le rapport MA475/DMA550 a été fixé à 1/4 afin d'obtenir un GPE flexible, sec et autosupporté. La quantité de LiTFSI a été définie en fonction de sa concentration dans le liquide ionique. La concentration minimale choisie dans le liquide ionique est de 0.6 mol.L⁻¹. Dans le chapitre 2, nous avons montré que la concentration en LiTFSI influençait grandement les performances des batteries en cyclage.

La Figure 42.A présente la conductivité ionique à 25°C des GPE0,1 et 2 composés respectivement de 50%wt de P14FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI, 80%wt de P14FSI + 0.6 mol.L⁻¹ en LiTFSI et 80%wt de P14FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI. L'ajout de phase liquide ionique a permis d'accroître la conductivité ionique par rapport aux SPE. En effet, dans le cas de GPE0 (50%_{wt} de phase IL/LiTFSI), la conductivité atteint 1 × 10⁻⁴ S.cm⁻¹, tandis que les SPE7, 8 et 9 (OE/Li du même ordre de grandeur) présentent des conductivités ioniques comprises entre 10⁻⁵ et 10⁻⁶ S.cm⁻¹ à 25°C. Le passage de 50% massique à 80% massique en P14FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI augmente la conductivité de 10⁻⁴ à 4 × 10⁻⁴ S.cm⁻¹ à 25°C.

Comme nous l'avons précisé dans le chapitre 1, le transport des ions Li⁺ est relié directement à la mobilité des chaînes polymères, ainsi qu'à la valeur de T_g [87,137,245]. Cependant, en présence d'une forte phase liquide au sein de la matrice polymère, la mobilité est également induite par la phase liquide. Afin d'interpréter l'impact de l'ajout de liquide

ionique sur la mobilité des ions, la Figure 42.B présente l'évolution de la conductivité ionique en fonction de la température et du pourcentage de fraction liquide dans le GPE. Le SPE8 (sans phase liquide), le GPE0 (50%_{wt} de phase P14FSI/1M LiTFSI) et le GPE2 (80%_{wt} de phase P14FSI/1M LiTFSI) sont comparés au mélange P14FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI (phase liquide seule). La courbe de conductivité en fonction de la température montre un changement de comportement lors de l'augmentation du pourcentage de phase liquide au sein de la matrice. Le GPE2 montre un comportement similaire au mélange P14FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI sur la gamme de température considérée même si la conductivité du GPE diminue d'un ordre de grandeur environ (3.6×10^{-3} à 4×10^{-4} S.cm⁻¹). Ce résultat indique la modification du mécanisme de transport des ions lors de l'ajout de la phase liquide au sein de la matrice. Une concentration importante de LI au sein de la matrice tendrait à modifier le mécanisme de conduction vers un mécanisme de type liquide (véhiculaire + échange d'anions entre les couronnes de solvation). En revanche, la diminution du pourcentage de phase liquide dans la matrice polymère (GPE0) provoque une forte chute de conductivité ionique dans les GPE à basse température. A -10°C, la conductivité de GPE2 et GPE0 passe de 6.7×10^{-5} et 2.7×10^{-6} S cm⁻¹ respectivement. Des résultats similaires ont été observés par Stepniak *et al.* avec l'utilisation d'un GPE à base de Bisphénol A éthoxylate diacrylate et de P13TFSI en présence de LiTFSI [147]. Signalons que des taux élevés de LI dans le réseau polymère ne compromettent pas la tenue mécanique de la membrane. A 80%_{wt} de phase liquide, le GPE reste autosupporté (épaisseur ≈ 100 μ m) et ne présente pas de synérèse (exsudation du LI). Néanmoins il reste fragile à la compression menant à des déchirements lors d'une étape de laminage (voir Figure 49.A2).

Le passage d'une concentration de 1 mol.L⁻¹ (GPE2) à 0.6 mol.L⁻¹ (GPE1) n'influence que très peu la conductivité ionique. Elle passe respectivement de 4×10^{-4} à 4.7×10^{-4} S.cm⁻¹ à 25°C pour le GPE2 et le GPE1. La chute de conductivité ionique provoquée par l'augmentation de la concentration en LiTFSI peut être induite par l'augmentation de la viscosité du mélange IL/LiTFSI (voir Chapitre 2 – Etude de la viscosité) mais aussi par l'augmentation des interactions O-Li au sein de la matrice polymère comme discuté précédemment pour le SPE.

Finalement, le P14FSI a été remplacé par le P13FSI du fait de sa meilleure conductivité ionique induit par sa plus faible viscosité [195]. De plus, nous avons montré dans le chapitre précédent que le P13FSI en présence de LiTFSI à 1 mol.L⁻¹ génère un nombre de transport plus grand que le P14FSI à la même concentration en LiTFSI. La Figure 42.C représente la conductivité ionique du GPE2 (80%_{wt} P14FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI) et du

GPE3 (80%_{wt} P13FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI) en fonction de la température. La conductivité atteint 4×10^{-4} et 9×10^{-4} S.cm⁻¹ à 25°C, respectivement. L'utilisation du P13FSI améliore donc sensiblement les propriétés de conductivité ionique dans le GPE. Nous avons décidé de poursuivre l'étude en remplaçant le P14FSI par le P13FSI au sein de la matrice GPE. Néanmoins, il est intéressant de comparer les performances électrochimiques des GPE utilisant le P13FSI et le P14FSI.

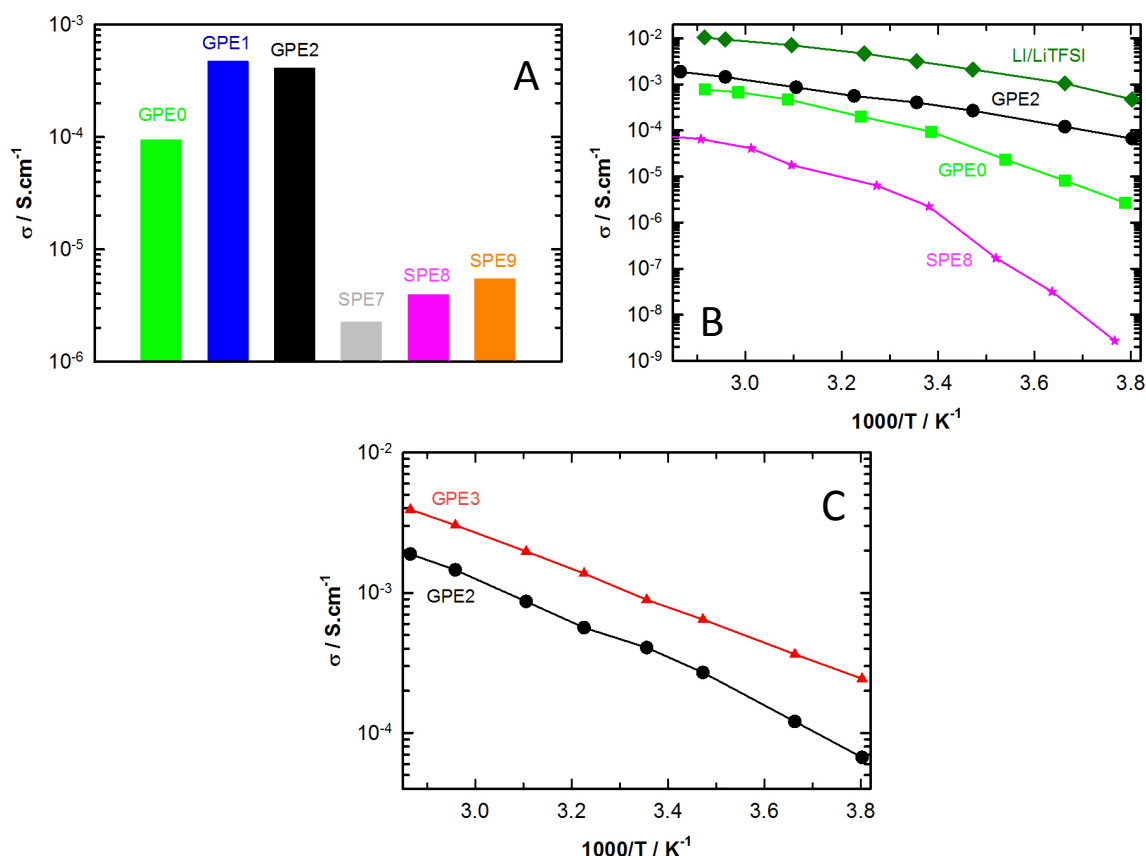


Figure 42. (A) : Conductivité ionique à 25°C pour différents électrolytes GPE/SPE ; (B) et (C): Evolution de la conductivité ionique en fonction de la température

A titre de comparaison, un GPE à base de PVdF-HFP (GPE4) a été réalisé. Le même rapport entre la phase polymère/P13FSI/LiTFSI présent dans le GPE3 a été conservé pour mettre en forme ce nouvel électrolyte. L'impact du polymère utilisé dans le GPE sur la conductivité ionique en fonction de la température est présenté sur la Figure 43.A. Le GPE4 à base de PVdF-HFP présente une conductivité de 1.88×10^{-3} S.cm⁻¹ [241] tandis que le GPE3 (POE réticulé) atteint seulement 9×10^{-4} S.cm⁻¹ à 25°C. Dans le cas du PVdF-HFP, l'augmentation de la température améliore la conductivité ionique en abaissant la viscosité de la phase liquide.

Le mécanisme de conduction des ions au sein de ce type d'électrolyte a été présenté dans le chapitre 1. Les polymères linéaires gels tels que le PVdF-HFP, le PAN, ou encore le PMMA ne possèdent pas ou que de très faibles interactions avec la phase liquide en comparaison des systèmes utilisant le POE [55]. A cause des faibles interactions ions-polymères, le mécanisme de transport se produit exclusivement par la phase liquide (mécanisme véhiculaire et échange de l'anion de la 1^{ère} couronne de solvation vers la couronne suivante [79]). L'utilisation du PVdF-HFP permet d'obtenir une conductivité plus proche de l'électrolyte liquide (P13FSI + 1 mol.L⁻¹: 4.8 x 10⁻³ S.cm⁻¹ [47]) que le GPE à base de POE réticulé.

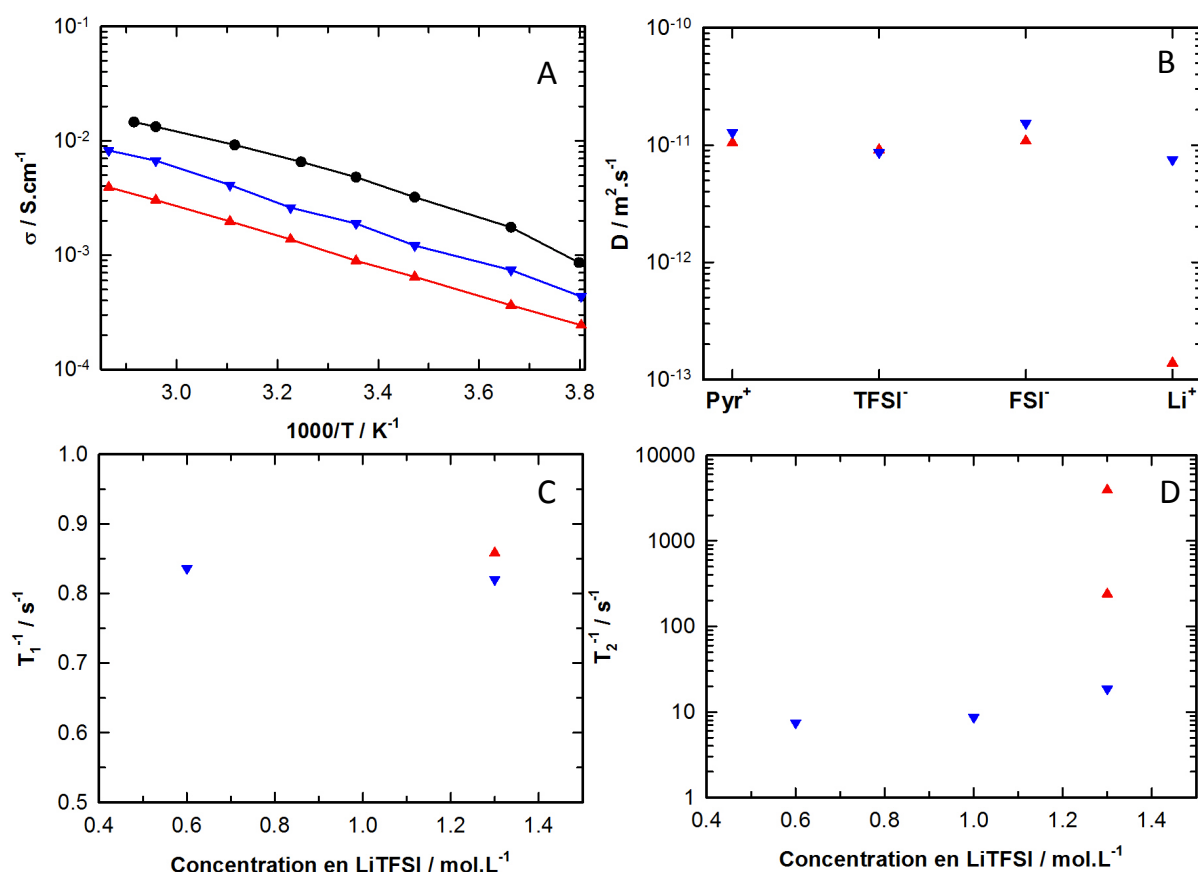


Figure 43. (A) : Evolution de la conductivité ionique en fonction de la température (•) P13FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (▼) GPE4 ; (▲) GPE3 ; (B) : Coefficient de diffusion des ions à 33.5 °C (▼) GPE4 ; (▲) GPE3 ; (C) : Temps de relaxation longitudinal (T_1) de Li⁺ (▼) GPE4 ; (▲) GPE3 ; (D) : Temps de relaxation transverse (T_2) de Li⁺ (▼) GPE4 ; (▲) GPE3 (collaboration M. Deschamps - CEMTHI)

Les coefficients de diffusion des ions ont été mesurés sur le GPE3 (POE réticulé) et le GPE4 (PVdF-HFP) par RMN à gradient de champ pulsé dans le cadre d'une collaboration avec le CEMTHI d'Orléans (M. Deschamps et Than-Vu HUYNH) (Annexe1-6). Il est possible d'observer sur la Figure 43.B que le Li^+ diffuse plus vite dans l'échantillon à base de PVdF-HFP (GPE4) que dans le POE réticulé (GPE3) d'un facteur 100, tandis que le FSI⁻, le TFSI⁻ et le P13⁺ diffusent de manière similaire dans les deux GPE. Cela s'explique par la non coordination du Li^+ par le PVdF-HFP qui interagit seulement avec les ions de la phase liquide. De plus, le PVdF-HFP possède une structure poreuse qui offre une meilleure diffusion des ions [55]. Pour le POE réticulé, le transport est réalisé à travers l'interaction des oxygènes des chaînes polymères avec le Li^+ et par la phase liquide ionique/ sel de lithium. Les interactions du Li^+ avec les chaînes polymères abaissent le coefficient de diffusion du Li^+ . D'après les résultats de thèse de Than-Vu HUYNH, un électrolyte à base de POE/LiTFSI présente un coefficient de diffusion du Li^+ compris entre 10^{-13} et $10^{-14} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ à 25°C [243]. L'ajout de liquide ionique accroît le coefficient de diffusion du Li^+ à une valeur supérieure à $10^{-13} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

Les temps de relaxation du lithium ont ensuite été tracés en fonction de la concentration en LiTFSI. Les temps de relaxation transverse (T_2) et longitudinale (T_1) de ces deux échantillons sont présentés dans la Figure 43C et D.

Il est important de rappeler, que lorsque l'on applique une impulsion Radiofréquence sur un système de spin dans un champ magnétique, cela place le système dans un état thermodynamique instable. Le temps de relaxation longitudinale T_1 est le temps caractéristique qui va permettre au système de spin de revenir à son état d'équilibre selon l'axe z [243]. Il s'agit de la relaxation spin-réseau.

La relaxation transverse T_2 ou spin-spin correspond à la destruction de l'aimantation transversale dans le plan xy. Le retour à zéro de l'aimantation est induit par le déphasage des spins. La décroissance de l'aimantation dans le plan xy pendant le temps d'écho t est caractérisée par le temps de relaxation transversale T_2 (Annexe1-6).

D'un côté, nous observons un comportement mono-exponentiel pour le temps de relaxation longitudinale tandis que le temps de relaxation transverse est bi-exponentiel pour le réseau de POE. D'un autre côté, un comportement mono-exponentiel est observé pour le temps de relaxation transverse et longitudinale dans le PVdF-HFP. Huynh *et al.* montrent que le lithium dans le POE/LiTFSI possède un temps de relaxation transverse avec un comportement bi-exponentiel au-dessous de la température de fusion à cause de la mobilité réduite du lithium [243]. Par conséquent, il semble que l'environnement local du Li^+ soit

différent entre le PVdF-HFP et le POE réticulé, avec une moindre mobilité en présence de POE. De plus, l'ajout de liquide ionique ne modifie pas complètement l'environnement du Li^+ au sein de l'électrolyte POE réticulé. Ce résultat confirme la présence des interactions entre les chaînes POE et le Li^+ même en présence d'un fort taux de liquide ionique.

3.2.3 Caractérisation du confinement

La caractérisation du confinement est un paramètre critique dans le développement et l'utilisation des électrolytes polymères confinant une phase liquide. Dans le cadre des microbatteries, le caractère « sec » de l'électrolyte est primordial. Que ce soit d'un point de vue sécuritaire mais aussi d'un point de vue technique. Lors de l'assemblage d'une microbatterie, après avoir déposé l'électrolyte sur l'électrode positive, le lithium métal est déposé sur l'électrolyte en tant qu'électrode négative. La présence d'une synérèse sur l'électrolyte polymère gélifié empêche le dépôt du lithium métallique (Annexe1-9). Une synérèse se définit comme étant la séparation d'un liquide de son gel.

La Figure 44 présente le premier test qualitatif de rétention réalisé après la synthèse des GPE. Il consiste à déposer le GPE sur un papier sec pendant 30 secondes, puis d'observer la présence de liquide. Les Figure 44.A et B représentent la caractérisation de la synérèse après la synthèse du GPE3 (POE réticulé) et 4 (PVdF-HFP). Aucune forme de synérèse n'apparaît après la synthèse des deux électrolytes.

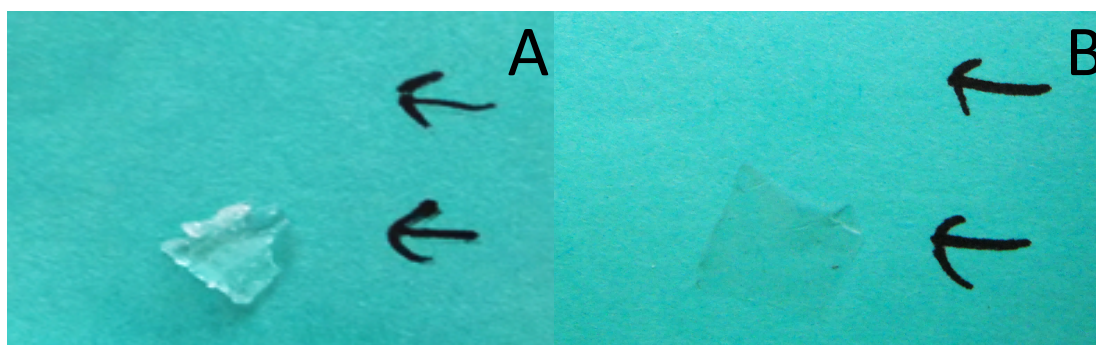


Figure 44. Caractérisation qualitative de la synérèse: (A) GPE3; (B) GPE4

N'étant qu'un test visuel, nous avons utilisé le caractère corrosif du FSI⁻ et du TFSI⁻ envers l'aluminium [246] afin de caractériser plus quantitativement la synérèse du liquide ionique en dehors de la matrice polymère. Pour cela, nous avons assemblé des cellules Li/Al. Au cours du cyclage, la présence du pic de corrosion de l'aluminium met en évidence la présence d'une expulsion du liquide hors de la phase polymère dans le GPE.

Le signal électrochimique de la corrosion de l'aluminium par le P13FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI est représenté sur la Figure 45. Les essais de corrosion sont réalisés par voltammétrie cyclique à 1 mV.s⁻¹ entre 2.5 et 4.5 V. La Figure 45 montre un signal caractéristique de corrosion de l'aluminium qui débute à 3.7 V vs Li⁺/Li avec cette gamme de liquide ionique. Cho *et al.* ont également étudié la corrosion de l'aluminium avec le même mélange (P13FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI) à 10 mV.s⁻¹. Au cours du premier cycle, le courant de corrosion est négligeable du fait de la présence d'une couche d'Al₂O₃ qui protège l'aluminium. L'augmentation du nombre de cycles génère une amplification du courant de corrosion. Le mélange FSI/TFSI provoque des piqûres sur l'aluminium qui augmentent avec le nombre de cycles comme cela a déjà été décrit dans la littérature [246].

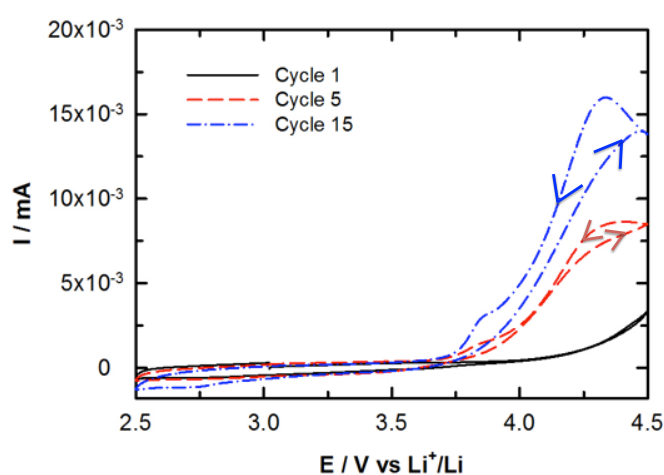


Figure 45. Voltammétrie cyclique à 1 mV.s⁻¹ entre 2.5 et 4.5 V sur une cellule Li/P13FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI/Al

Ne montrant pas de synérèse après la synthèse, un test en température et un test mécanique ont été réalisés. Le test en température consiste à appliquer pendant 2 heures une température X °C (60 à 140 °C). Ensuite les tests qualitatifs (dépôt sur papier) et quantitatifs (voltammétrie cyclique sur Li/Al) sont réalisés. Dans le cadre de la caractérisation de la synérèse par stimulation mécanique, la membrane subit un laminage (Thermalaminating – Model 5000T) afin de voir sa résistance à la pression.

3.2.3.1 Effet d'une sollicitation mécanique sur la synérèse

Les résultats de la caractérisation de la synérèse obtenus *via* la sollicitation mécanique sont présentés sur la Figure 46. Comme nous l'avons cité précédemment, l'ajout de 80%_{wt} de liquide ionique en présence de sel dans le GPE à base de POE réticulé n'empêche pas l'obtention d'un film autosupporté. Néanmoins, les propriétés de compression restent

limitées. La Figure 46.A1-A2 présente le GPE3 avant et après l'étape de laminage. L'électrolyte à base de POE réticulé se retrouve totalement déstructuré après le processus de laminage. Le test électrochimique n'a donc pas pu être réalisé. Ce résultat est en accord avec la courbe de DMA présentée dans la Figure 58. En effet le POE sans présence d'une phase liquide possède une faible résistance à la sollicitation mécanique. L'ajout du liquide ionique, le rend d'autant plus sensible à ce type de caractérisation. Le GPE4 composé de PVdF-HFP est de P13FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI montre une synérèse après passage à la lamineuse (Figure 46.B). Un signal de corrosion est obtenu par voltammétrie cyclique après assemblage de la membrane dans une cellule Li/Al (Figure 46.C). Le signal obtenu est similaire à celui obtenu en milieu liquide avec le P13FSI/LiTFSI. Ce résultat confirme la présence d'une synérèse avec l'électrolyte à base de PVdF-HFP après le protocole de sollicitation mécanique.

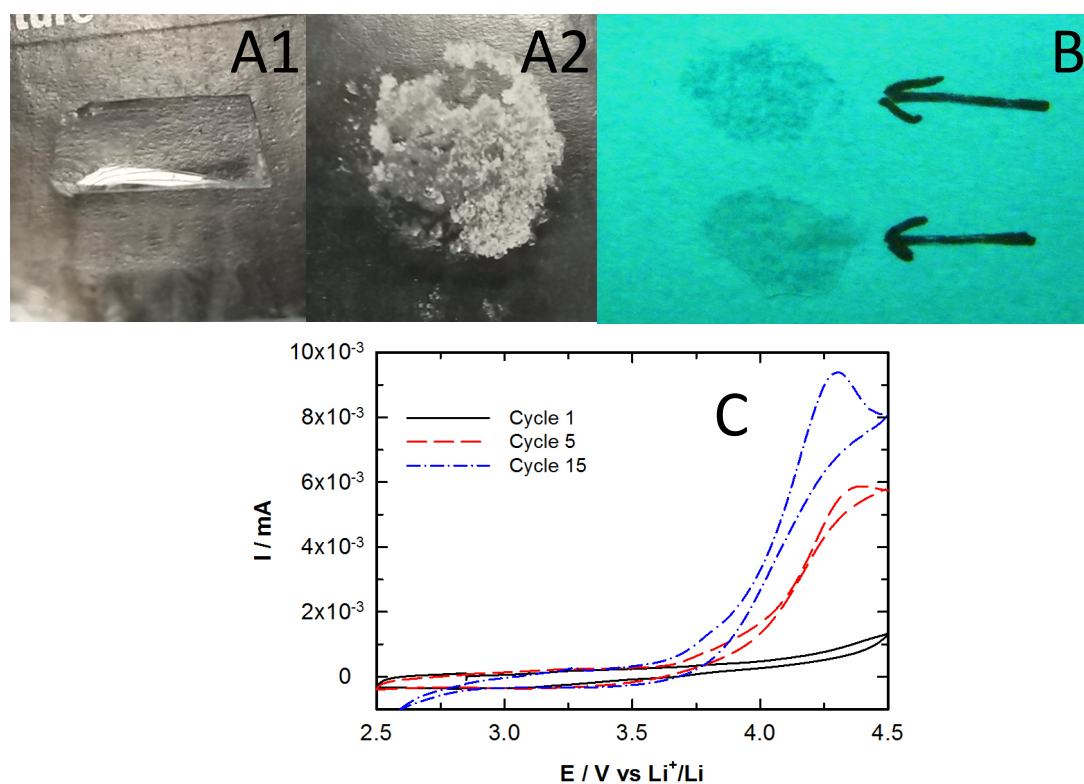


Figure 46. Impact du laminage sur la synérèse (A1) : GPE3 avant laminage ; (A2) : GPE3 après laminage ; (B) : GPE4 après laminage ; (C) : Voltammétrie cyclique à 1 mV.s⁻¹ entre 2.5 et 4.5 V sur une cellule Li/GPE4/Al

3.2.3.2 Effet de la température sur la synérèse

La seconde caractérisation de la synérèse en fonction de la température a ensuite été réalisée. Différents programmes de température allant de 60 à 90°C pendant 2 heures ont été appliqués sur les membranes GPE3 et 4. La membrane GPE3 ne présente aucune synérèse

visible entre 60 et 90 °C (test papier). A l’opposé, la membrane à base de PVdF-HFP montre une légère synérèse dès 60 °C. Ce premier résultat qualitatif révèle les moins bonnes propriétés de confinement lorsque la membrane polymère n’est constituée que de PVdF-HFP. La Figure 47.A montre l’importante synérèse du PVdF-HFP à 90 °C. La température active le phénomène de relargage de la phase liquide. En effet, à l’opposé des réseaux de POE, le PVdF-HFP ne possède que de très faibles interactions avec la phase liquide ionique. La Figure 47.B présente le test de voltammétrie cyclique réalisé sur le GPE3 et le GPE4 après un programme de température à 90 °C pendant 2 heures. Aucun signal de corrosion n’est visible après 15 cycles dans le cas du GPE3. A l’opposé, le GPE4 montre un phénomène de corrosion visible dès le 1^{er} cycle à 3.7 V. Le courant de corrosion augmente au cours des cycles de balayage en potentiel.

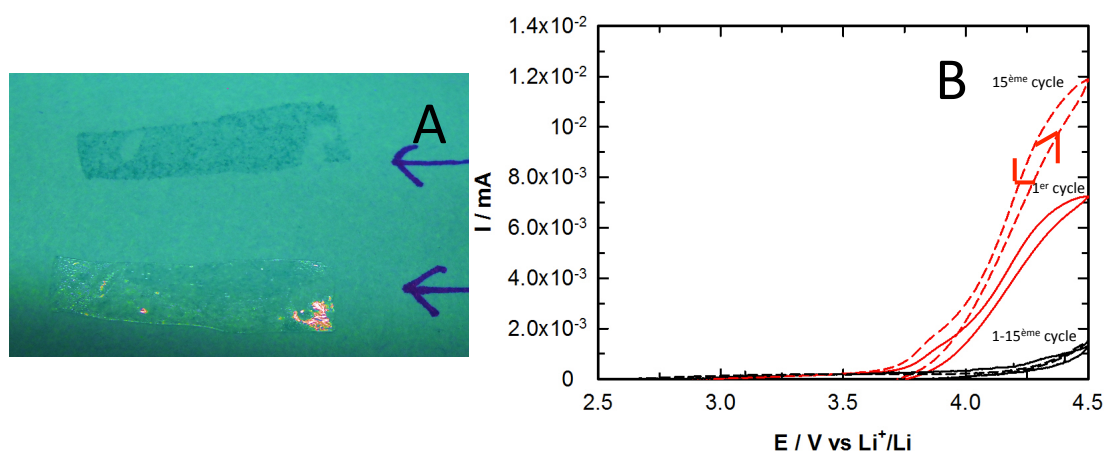


Figure 47. Impact de la température sur la synérèse (A) : GPE4 après passage à 90 °C pendant 2 heures ; (B) : Voltammétrie cyclique à 1 mV.s⁻¹ entre 2.5 et 4.5 V sur une cellule (-) Li/GPE3/Al ; (-) Li/GPE4/Al (passage des électrolytes à 90°C pendant 2 heures)

Le PVdF-HFP (GPE4) a des propriétés de transport plus intéressantes que le réseau de polymère réticulé (GPE3). Cependant, ce résultat valide l’intérêt du réseau de POE réticulé vis-à-vis du PVdF-HFP en termes de propriété d’encapsulation de la phase liquide. Ce paramètre étant essentiel au cours de la fabrication des microbatteries.

3.2.4 Compatibilité avec l’évaporation thermique du lithium métallique

Les premiers travaux menés sur l’évaporation thermique du lithium sur un polymère pour la mise en forme de microbatteries ont été présentés en 1991 par Takehara *et al.* [247]. Cette équipe présentait l’élaboration d’une microbatterie à partir de la polymérisation par plasma d’un électrolyte composé de tris(2-methoxyethoxy)vinylsilane (TMVS) et de LiClO₄

sur une électrode de TiS₂ (tricouche : TMVS/LiClO₄/TMVS). L'électrode négative en lithium était ensuite déposée par évaporation thermique. Depuis ces résultats aucune autre publication n'est apparue sur le dépôt de lithium métallique sur SPE ou GPE à notre connaissance.

L'évaporation du lithium métal est la dernière étape permettant de vérifier la compatibilité de la membrane polymère avec le procédé de fabrication des microbatteries. Le procédé de dépôt du lithium métal est décrit dans l'annexe 1-9. Afin de valider la conformité du dépôt de lithium sur l'électrolyte gel, les électrolytes sont déposés sur un substrat de mica composé d'un collecteur de platine. A la fin du dépôt, le potentiel à circuit ouvert (OCV) de l'empilement Pt/GPE/Li est mesuré afin de confirmer l'absence d'un court-circuit.

L'évaporation de 1 µm de lithium a été réalisée sur 3 électrolytes gels, ainsi que sur un substrat de référence:

- Substrat de Mica
- 4%_{wt} DMA550 / 16%_{wt} MA475 / 80%_{wt} P13FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI (GPE3)
- 20%_{wt} PVdF-HFP / 80%_{wt} P13FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI (GPE4, séchage à 60°C)
- 20%_{wt} PVdF-HFP / 80%_{wt} P13FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI (GPE4, séchage à température ambiante)

D'après la Figure 48.A, un dépôt de lithium efficace doit posséder un aspect gris clair « métallique » et ne présenter aucun défaut (dépôt de lithium sur substrat de Mica). La Figure 48.B représente le dépôt de lithium réalisé sur le GPE3 (POE réticulé). Bien qu'il ne présente pas de synérèse, ses faibles propriétés mécaniques ne permettent pas le dépôt du lithium métal à sa surface (OCV = 0V). En effet, le dépôt provoque la fissure de la membrane et une hétérogénéité importante dans le dépôt. Le dépôt suivant (Figure 48.C) a été réalisé sur le GPE4 séché à 60°C. L'expulsion de la phase liquide par le PVdF-HFP provoque une incapacité à déposer le lithium sous sa forme métallique.

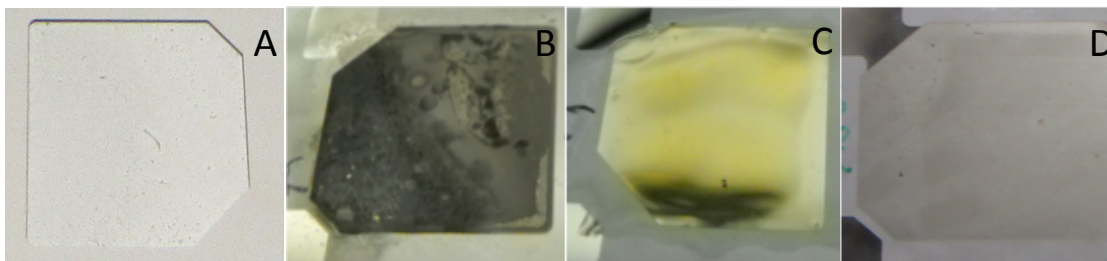


Figure 48. Photographies des échantillons de polymère après l'étape d'évaporation thermique de 1μm de lithium (A) Substrat de Mica (B) GPE3 (C) GPE4 après séchage à 60°C, (D) GPE4 après séchage sous vide sans température

Pour finir, un dépôt a été réalisé sur une membrane de PVdF-HFP ayant subi un protocole de séchage à température ambiante sous vide pendant 24 heures afin de limiter l'activation de l'expulsion de la phase liquide. L'utilisation d'un séchage de la membrane non thermique offre un dépôt du lithium homogène (Figure 48.D). L'assemblage Pt/GPE4/Li génère un OCV de 3 V, ce qui montre l'absence d'un court-circuit.

3.2.5 Conclusion

La comparaison des propriétés de transport et de confinement de la phase liquide entre un polymère linéaire et un polymère réticulé a été réalisée. L'objectif était de développer un électrolyte polymère présentant une conductivité ionique importante à température ambiante, une encapsulation efficace de la phase liquide et une compatibilité avec l'évaporation lithium. Les deux électrolytes étaient composés d'une phase liquide à base de liquide ionique et de LiTFSI. Nous avons choisi de comparer un électrolyte polymère gélifié de type réseau utilisant des dérivés de POE-méthacrylate et réalisé par polymérisation radicalaire avec un électrolyte polymère gélifié de type linéaire à base de PVdF-HFP. Ce dernier est connu pour être un polymère semi-cristallin possédant une structure poreuse avec une tortuosité variable (qui dépend du procédé de mise en forme). Le dérivé de POE réticulé permet d'obtenir un polymère amorphe où le transport des ions est assuré par le mouvement des chaînes polymères et par la phase liquide (à un fort pourcentage en phase liquide).

Dans le cas des réseaux de POE, l'optimisation de la proportion de LI dans la membrane a permis d'atteindre des conductivités de $4 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante tout en gardant un film autosupporté. Une limite de 80% en masse en liquide ionique + LiTFSI a été fixée afin de garder une intégrité solide.

L'utilisation du PVdF-HFP permet d'obtenir un GPE possédant une meilleure conductivité ionique et un Li^+ diffusant plus rapidement que dans le cas du polymère réticulé.

D'un point de vue mécanique, le PVdF-HFP montre une plus grande élasticité par rapport au réseau réticulé. Ce résultat s'est vu confirmé lors du laminage des électrolytes. En effet, lors de la caractérisation de l'encapsulation de la phase liquide, un test de laminage a été réalisé. Le POE a été complètement déstructuré après le test. S'il est vrai que le gel à base de PVdF-HFP présente de meilleures propriétés de transport et de meilleures propriétés mécaniques, l'application d'une température $\geq 60^{\circ}\text{C}$ active un phénomène de synérèse. Ce phénomène n'est pas visible dans le cas du POE réticulé, même à des températures supérieures à 90°C .

Pour finir, les essais d'évaporation lithium ont été menés sur les 2 électrolytes sélectionnés (GPE3 et 4). Le réseau réticulé montre une mauvaise compatibilité avec l'évaporation lithium induit par ses faibles propriétés mécaniques. Il est possible de déposer du lithium métallique sur l'électrolyte à base de PVdF-HFP uniquement si celui-ci est séché à température ambiante sous vide.

Suite aux différents résultats présentés, il est nécessaire de développer un nouvel électrolyte polymère ne présentant pas de synérèse (même à 60°C) tout en étant compatible avec l'évaporation du lithium métallique.

3.3 Optimisation des réseaux réticulés : Développement de réseaux semi-interpénétrés

L'utilisation du réseau de POE ou du polymère linéaire de type PVdF-HFP a montré une limitation en termes de propriétés physico-chimiques pour une application dans le domaine des microbatteries au lithium. Afin de répondre aux différentes problématiques observées précédemment, un nouvel électrolyte a été développé en combinant un réseau de POE réticulé avec le PVdF-HFP (polymère linéaire). La réticulation d'un réseau en présence d'un polymère linéaire porte le nom de réseau Semi-interpénétré (sRip).

3.3.1 Les réseaux (semi-)interpénétrés

Les réseaux interpénétrés de polymères (Rip) sont définis comme étant la combinaison de deux ou plusieurs réseaux de polymères, dont l'un est réticulé en présence de l'autre [108,186–190] sans lien chimique entre les deux. Dans le cas du réseau semi-interpénétré (sRip), la réticulation du réseau polymère se fera en présence d'un polymère linéaire [108,189,190]. L'objectif de cette association de polymère est d'obtenir de meilleures

propriétés physico-chimiques par rapport aux deux réseaux pris indépendamment, autrement dit une synergie des propriétés.

Notre étude s'est portée sur le couplage du POE réticulé en présence de PVdF-HFP et de liquide ionique. Indépendamment, chaque polymère présente des propriétés intéressantes pour le développement des batteries au lithium à température ambiante telles que :

- POE réticulé : + : Bonne encapsulation de la phase liquide
 - : Propriétés mécaniques et de transport limitées, non compatible avec l'évaporation lithium
- PVdF-HFP : + : Bonnes propriétés mécaniques et de transports,
 - « compatible avec l'évaporation lithium »
 - : Mauvaise encapsulation de la phase liquide en température

L'objectif serait de palier les différents points négatifs observés pour chaque électrolyte (pris indépendamment l'un de l'autre) en les couplant ensemble. La Figure 49 présente le type de combinaison réalisé afin d'obtenir le sRip. Dans la première partie, l'électrolyte à base de POE réticulé (Figure 49.A) est composé d'un réseau en DMA550 (traits noirs) greffé avec des chaînes pendantes en MA475 (traits rouges). L'électrolyte à base de PVdF-HFP est représenté dans la Figure 49.B comme étant un enchevêtrement de chaînes polymères linéaires. La Figure 49.C représente le sRip. Dans le cas d'un parfait enchevêtrement entre les deux polymères, le POE réticulable doit être polymérisé en présence du PVdF-HFP sans séparation de phase.

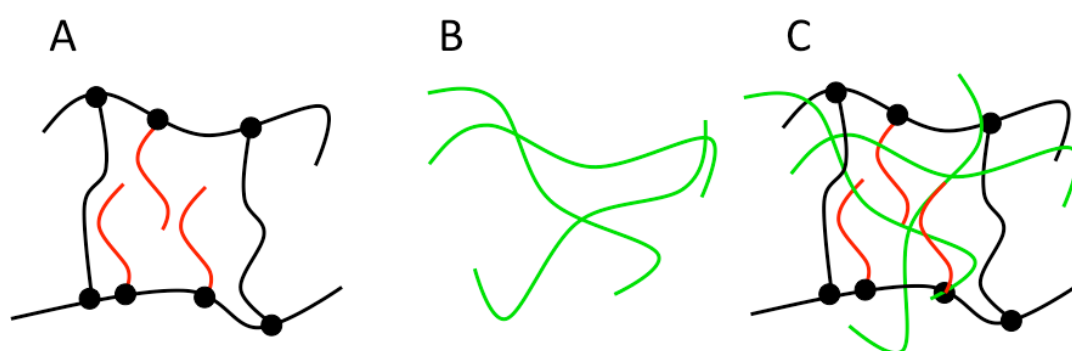


Figure 49. Schéma des différentes structures de polymère (A): Réseau réticulé 3D utilisant des ramifications ; (B): Polymère linéaire ; (C): Réseau Semi-interpénétré (sRip)

3.3.2 Protocole de synthèse

Au cours de cette étude, un réseau semi-interpénétré à base d'un mélange de DMA550/MA475 en présence de PVdF-HFP et en milieu P13FSI/LiTFSI a été synthétisé. Etant composé de 5 éléments, une étude des propriétés de transport a été réalisée en fonction de différentes compositions de sRip faisant intervenir et varier chaque composant. Les différentes compositions sont regroupées dans le Tableau 22 (incluant les deux références qui seront le GPE3 (réseau POE réticulé/P13FSI/LiTFSI) et le GPE4 (PVdF-HFP/P13FSI/LiTFSI).

Tableau 22. Formulation des différents GPE-sRip

GPE	DMA550/ MA475	DMA 550	MA 475	PVdF -HFP	P13FSI	LiTFSI	[LiTFSI] dans le LI		OE/Li
	w/w	%wt	%wt	%wt	%wt	%wt	mol.L ⁻¹	mol.kg ⁻¹	
3	1/4	4	16	-	66	14	1	0.74	9.3
4	-	-	-	20	66	14	1	0.74	-
5	1/4	3	12	5	66	14	1	0.74	6.9
6	1/4	2	8	10	66	14	1	0.74	4.6
7	1/4	1	4	15	66	14	1	0.74	2.3
8	1/4	1	4	15	70.9	9.1	0.6	0.44	3.6
9	1/4	1	4	15	62.6	17.4	1.3	0.96	1.9
10	1/4	1	4	15	59.6	20.4	1.6	1.18	1.6
11	1/4	1	4	15	56.9	23.1	1.9	1.41	1.4
12	1/4	1	4	15	50	30	2.8	2.07	1.1
13	1/4	1	4	15	47.5	32.5	3.2	2.37	1
14	1/4	1.7	7	26.3	50.9	14.1	1.3	0.96	4
15	1/4	1.5	6	22.5	54.8	15.2	1.3	0.96	3.2
16	1/4	1.2	5	18.8	58.7	16.3	1.3	0.96	2.5
17	4/1	4	1	15	66	14	1	0.74	2.3
18	4/1	4	1	15	62.6	17.4	1.3	0.96	1.9
19	/	5	0	15	62.6	17.4	1.3	0.96	1.9

Les gels sRip sont obtenus par polymérisation radicalaire des oligomères méthacrylates et diméthacrylates en présence de PVdF-HFP et du mélange P13FSI/LiTFSI. Initialement, le PVdF-HFP est solubilisé en présence d'acétone. Après l'étape d'homogénéisation, le mélange binaire P13FSI/LiTFSI à la concentration désirée en LiTFSI est ajouté. La dernière étape consiste à ajouter les oligomères réticulables avec l'initiateur de radicaux libres (10%_{wt} AIBN vs masse d'oligomères réticulables). Le mélange obtenu est homogène et transparent. La solution est ensuite déposée sur un substrat (lame de verre, Mica, électrode de batterie). Après évaporation de l'acétone, la membrane est placée dans une enceinte thermique sous vide pendant 2 heures à 90°C puis 24 heures à 60°C. A la fin de la réaction de polymérisation, un film transparent et autosupporté est obtenu. L'aspect sec d'une membrane indique l'incorporation de la phase liquide au sein de la matrice polymère. La transparence indique l'absence de ségrégation de phase sur la gamme du spectre visible.

3.3.3 Morphologie des sRip

3.3.3.1 Etude du taux de réticulation

Avant de déterminer les fractions solubles des sRip confinant une phase liquide ionique, la vérification de la qualité du réseau tridimensionnel en présence de PVdF-HFP et sans l'influence du liquide ionique a été réalisée (étude sur SPE). Un mélange utilisant le même rapport MA475/DMA550/PVdF-HFP que dans le GPE7 a été synthétisé. Le SPE est composé de 20%_{wt} MA475/5%_{wt} DMA550/75%_{wt} PVdF-HFP (1/4 POE réticulable/3/4 PVdF-HFP). Comme dans l'analyse précédente, l'extraction par soxhlet a été réalisée avec le dichlorométhane (retrait de la fraction soluble d'oligoxyéthènes non réticulés) puis avec l'acétone (retrait du PVdF-HFP).

En présence de 2 et 10% en masse d'AIBN, les pourcentages d'extractible sont respectivement de 2 et 4%. Les fractions solubles restent faibles dans les deux cas, ce qui confirme la bonne formation du réseau réticulé en présence de PVdF-HFP.

Après la vérification de la bonne formation du réseau réticulé de POE en présence de PVdF-HFP, les fractions solubles ont été mesurées dans les GPE de type sRip en présence de liquide ionique (P13FSI) sans LiTFSI.

La fraction soluble est déterminée grâce à la relation suivante : $100 - (\text{masse après 2 lavages} / \text{masse avant lavage}) * 100$.

La masse avant lavage ne tient compte que de la masse d'oligomères réticulables ajoutée lors de la synthèse du GPE. La masse après les 2 lavages ne prend en compte que le

polymère réticulé et nous estimons que la phase liquide ionique et PVdF-HFP ont été complètement extraites. Une mesure de conductivité ionique a été réalisée sur les membranes après soxhlet pour s'assurer que le liquide ionique a été parfaitement retiré. Une mesure d'infrarouge confirme dans un second temps le retrait du PVdF-HFP par le lavage à l'acétone (non présenté).

Le Tableau 23 présente les résultats de fractions solubles obtenues après extraction au dichlorométhane pendant 24 heures dans les sRip (GPE). Au cours de cette étude, nous avons regardé l'impact du pourcentage en précurseur radicalaire (AIBN) et le pourcentage de DMA550 sur la fraction soluble. La masse d'AIBN est définie par rapport à la masse d'oligomères. De plus le pourcentage de la phase DMA550 varie entre 1 et 4 % en masse entre le GPE7 et le GPE17.

Le plus fort pourcentage en AIBN abaisse le pourcentage de fraction soluble comme dans le cadre des GPE uniquement à base de POE réticulé. L'augmentation de la masse d'AIBN lutte contre l'effet de dilution du milieu par le liquide ionique.

Dans le second cas, la plus grande concentration en DMA550 présente dans le GPE17 améliore le degré de réticulation du réseau.

Tableau 23. Evolution de la fraction soluble dans les GPE-sRip

	Fraction soluble	
	%wt	
AIBN/%wt	2	10
GPE7*	8	5
GPE17*	6	4

* sans LiTFSI

Pour la suite de l'étude, nous avons décidé d'utiliser un pourcentage de 10% en masse d'AIBN par rapport à la masse de POE réticulé.

3.3.3.2 Etude morphologique par Microscopie Electronique à Balayage

Dans un premier temps, la morphologie du sRip a été observée par MEB et comparée aux GPE de référence (POE réticulé (GPE3) et PVdF-HFP (GPE4)). La présence du liquide ionique dans les GPE ne permet pas de visualiser la morphologie des matériaux. La phase liquide des différents GPE a été retirée par extraction au Soxhlet (utilisation unique du dichlorométhane pour garder le PVdF-HFP). Après le retrait de la phase liquide, les différents

polymères sont séchés puis analysés. La Figure 50 A et B présente le GPE3 après retrait du liquide ionique de la structure (grossissement : x3000 et x10000). Le réseau de POE réticulé ne présente pas de porosité apparente. Dans le cas du sRip (GPE7 ; Figure 50 C, D, E et F ; différents grossissements), il est possible de voir la présence d'une microstructure poreuse de taille inférieure à 300 nm.

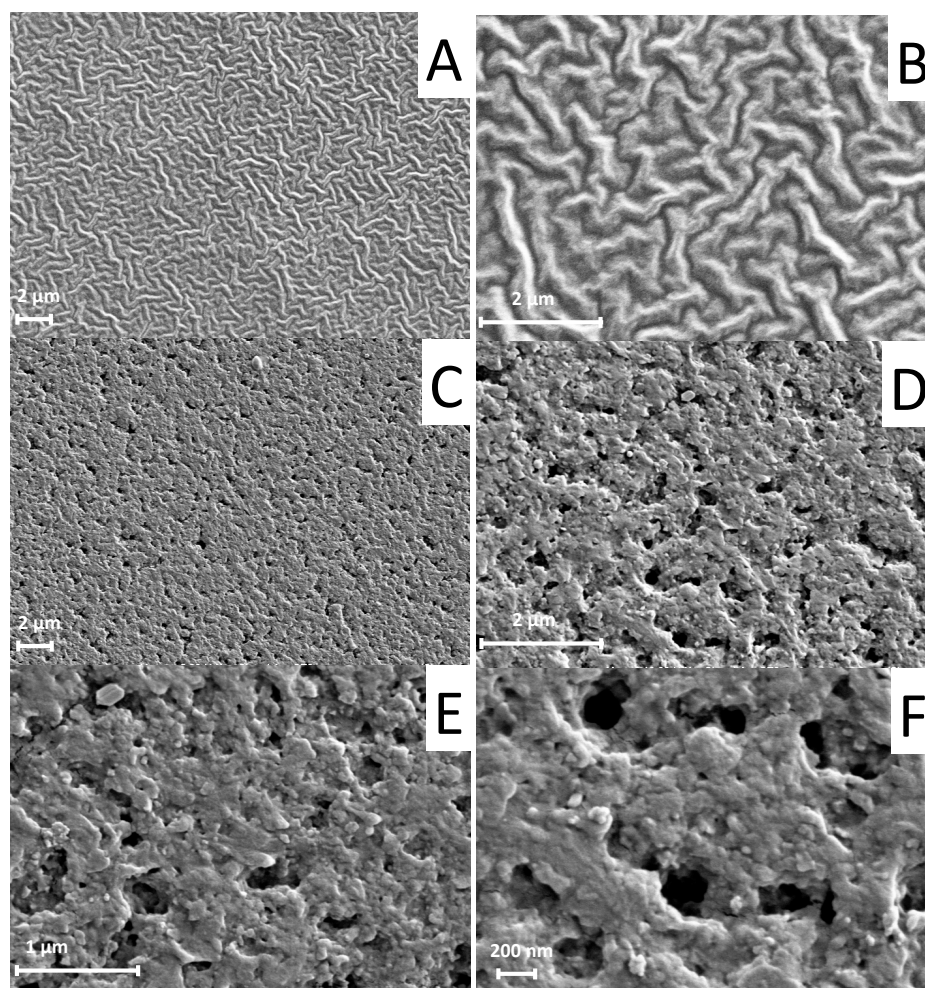


Figure 50. Analyse MEB des différents GPE après extraction au dichlorométhane : (A) GPE3 x3000 ; (B) GPE3 x10000 ; (C) GPE7 x3000 ; (D) GPE7 x10000 ; (E) GPE7 x20000 ; (F) GPE7 x30000

3.3.4 Impact de la composition sur les propriétés de transport

La composition joue un rôle important sur les propriétés de transport de l'électrolyte mais aussi sur les performances électrochimiques lors de l'assemblage des batteries au lithium. La Figure 51 présente l'impact de la variation de compositions des sRip sur les propriétés de transport. Les différentes compositions sont regroupées dans le Tableau 22. Pour rappel, les sRip sont composés de 5 éléments:

- MA475
- DMA550
- PVdF-HFP
- P13FSI
- LiTFSI

La conductivité ionique a été optimisée en jouant sur le pourcentage des différents éléments de l'électrolyte. En se basant sur l'étude précédente, le rapport de monomère DMA550/MA475 a été fixé à ¼ en masse. Le pourcentage de phase liquide a été fixé initialement à 80 % en masse (par rapport à la masse de l'ensemble des polymères) avant d'être modifié.

La Figure 51.A présente l'évolution de la conductivité ionique en fonction du pourcentage de POE réticulé (DMA550/MA475 = 1/4) dans la phase polymère de l'électrolyte par rapport au PVdF-HFP à 25°C. L'augmentation de la phase POE réticulé provoque une diminution de la conductivité ionique. En effet, pour une phase polymère constituée uniquement de PVdF-HFP, la conductivité atteint $1.89 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ (GPE4). L'ajout de 25 % (GPE7), 50 % (GPE6) et 75 % (GPE5) de POE réticulé dans la phase polymère abaisse la conductivité à 1.22×10^{-3} à 1.02×10^{-3} et $0.95 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ respectivement. L'augmentation de la phase POE abaisse la mobilité des espèces en accentuant les interactions présentes entre les ions et les chaînes polymères. L'ajout de PVdF-HFP par rapport à un polymère utilisant uniquement une phase POE réticulé apporte une porosité supplémentaire (Figure 50). Pour la suite de l'étude, nous avons fixé un pourcentage de 25% en POE réticulable avec 75 % en PVdF-HFP. Les résultats présentés sont en accord avec ceux de Song *et al.* [248]. Ils montrent que l'augmentation du pourcentage de polyéthylèneglycole diacrylate (PEGDA) dans l'électrolyte composé de PEGDA/PVdF-HFP/EC/DMC/LiPF₆ abaisse la conductivité ionique.

La Figure 51.B représente l'impact de la concentration en LiTFSI dans la phase liquide à base de P13FSI dans le sRip. Pour cette étude, le sRip constitué de 15%_{wt} PVdF-HFP/1%_{wt} DMA550/4%_{wt} MA475/80%_{wt} P13FSI + x mol.L⁻¹ avec x compris entre 1 à 1.9 a été étudié. Comme prévu, l'augmentation de la concentration en LiTFSI abaisse la conductivité ionique. La conductivité ionique passe de 1.22×10^{-3} à $0.84 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ pour une concentration allant de 1 à 1.9 mol.L⁻¹ en LiTFSI dans le P13FSI. Ce comportement est similaire à un électrolyte à base de liquide ionique en présence de LiTFSI (voir Chapitre 2). La diminution de la conductivité ionique est induite par l'augmentation de la viscosité du

mélange P13FSI/LiTFSI. De plus, du fait de l'augmentation de la fraction en LiTFSI et de la présence d'hétéroatomes sur les chaînes polymères, le système voit le nombre de points de réticulation physique de type O-Li augmenter.

Le coefficient de diffusion du Li^+ en fonction de la concentration en LiTFSI a été mesuré par RMN-PGSE (collaboration M. Deschamps CEMTHI (voir annexe1-6)). La concentration en LiTFSI a été modulée sur une plus large gamme de concentration allant de 0.1 à 3.2 mol.L⁻¹ dans le P13FSI. Un optimum de diffusion est visible sur la Figure 51.C. En effet, le coefficient de diffusion du Li^+ augmente jusqu'à une concentration de 1.3 mol.L⁻¹, ensuite il diminue jusqu'à 3.2 mol.L⁻¹. Pour rappel, l'augmentation de la concentration en LiTFSI dans le P13FSI abaisse le coefficient de diffusion du Li^+ (voir chapitre 2). Dans le cas des sRip, cet optimum peut être expliqué par la présence des fonctions OE sur les chaînes polymères dans la structure. Pour une faible concentration en Li^+ , la plupart des ions sont coordonnés avec les oxygènes du polymère et cela ralentit leur diffusion. L'ajout de LiTFSI jusqu'à 1.3 mol.L⁻¹ augmente le nombre de Li^+ non couplé avec le polymère pouvant diffuser au sein de la phase liquide ionique via la porosité du PVdF-HFP. Pour des concentrations supérieures à 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI, la viscosité du mélange P13FSI/LiTFSI est telle qu'elle abaisse le coefficient de diffusion du Li^+ . Grâce à ce résultat, la concentration en LiTFSI au sein de la phase liquide du sRip a été fixée à 1.3 mol.L⁻¹.

Le troisième paramètre optimisé a été le pourcentage de phase liquide dans la phase solide. Comme le montre la Figure 51.D, la proportion de phase liquide a été étudiée pour des compositions comprises entre 65 et 80%_{wt} en P13FSI/ LiTFSI (1.3 mol.L⁻¹). Comme dans le cas des réseaux réticulés de POE (GPE0 et 1), l'augmentation de la proportion en phase liquide accroît la conductivité ionique de l'électrolyte. Pour une fraction massique de 65% (GPE14), 70 % (GPE15) et 75 % (GPE16), la conductivité ionique passe respectivement de 0.77×10^{-3} à 0.88×10^{-3} et 0.98×10^{-3} S.cm⁻¹.

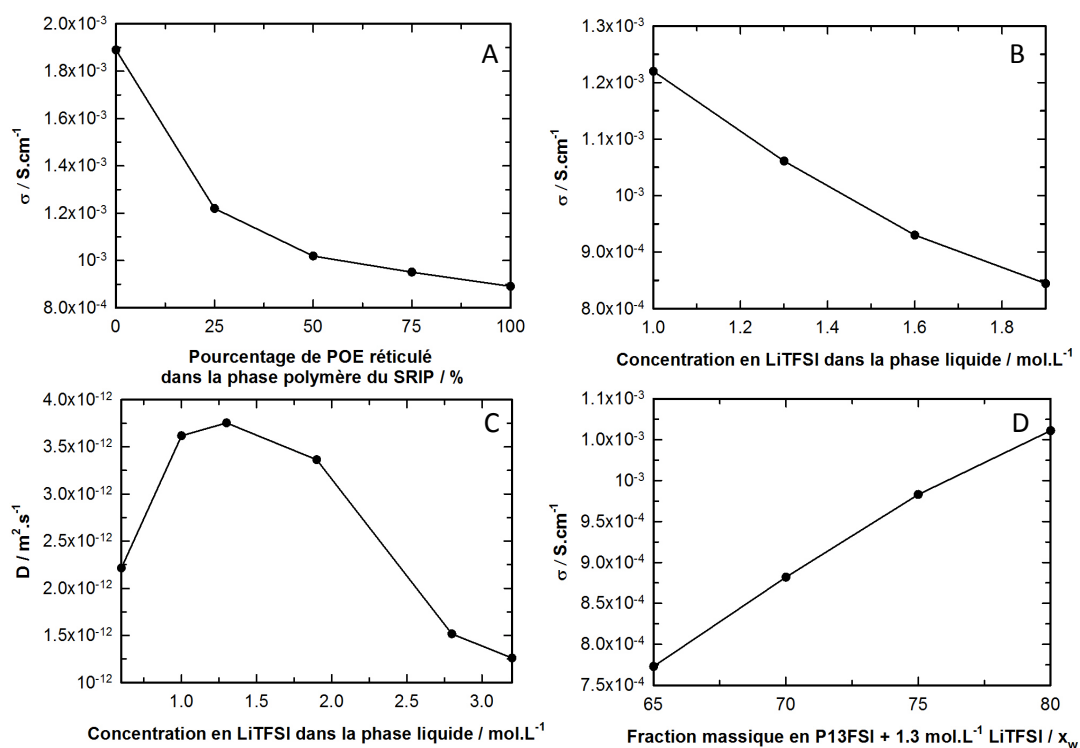


Figure 51. (A) : Evolution de la conductivité ionique en fonction du pourcentage de POE réticulé dans la phase polymère du sRip comprenant une phase liquide de 80%wt en P13FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI (GPE3,4,5,6,7) ; (B) : Impact de la concentration en LiTFSI dans la phase liquide sur la conductivité ionique dans les sRip (GPE7,9,10,11) ; (C) Evolution du coefficient de diffusion du Li⁺ au sein d'un sRip en fonction de la concentration en LiTFSI dans la phase liquide (GPE7,8,9,11,12,13) à 33.5°C ; (D) Impact du pourcentage de phase liquide (P13FSI + 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI) sur la conductivité ionique au sein du sRip (GPE9,14,15,16)

Pour finir, le rapport massique DMA550/MA475 a été changé dans la membrane. Initialement et d'après l'étude menée sur les réseaux de POE réticulé, le rapport était fixé à 1/4. Cependant ce sRip présente une synérèse à une température de 70°C/80°C et ne permet pas de confiner correctement la phase liquide à cette température. Nous avons opté pour l'augmentation de la phase en DMA550 au sein du réseau sRip. Le rapport DMA550/MA475 a été fixé à 4/1 (GPE17). Après le protocole de recuit, le sRip ne présentait plus de synérèse visible à « l'œil nu ». Le confinement sera ensuite caractérisé dans la partie suivante (3.3.5).

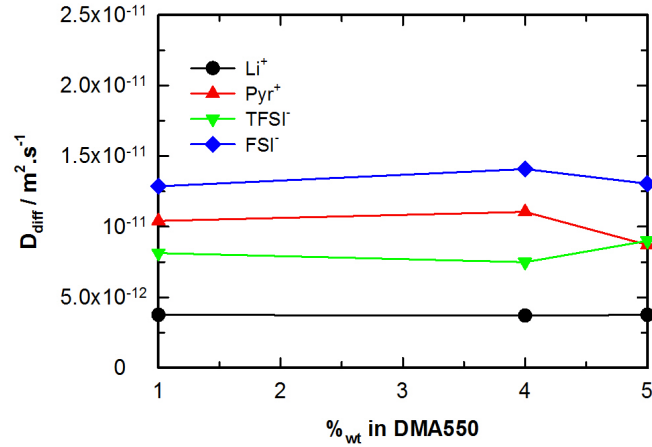


Figure 52. Evolution des coefficients de diffusion des ions au sein d'un sRip voyant son pourcentage en DMA550 varier de 1 à 5 %wt dans la phase polymère (GPE9, 18, 19) à 33.5°C

D'après la Figure 52, la modification du rapport massique DMA550/MA475 dans le GPE9 (DMA550/MA475 = 1/4) et le GPE18 (DMA550/MA475 = 4/1) ne semble pas influencer les valeurs des coefficients de diffusion des ions. De plus, la conductivité ionique reste très proche pour les deux électrolytes. Elle atteint $1.06 \times 10^{-3} S.cm^{-1}$ pour le GPE9 et $1.02 \times 10^{-3} S.cm^{-1}$ pour le GPE18 à 25°C. Cependant, cette modification de rapport massique DMA550/MA475 modifie réellement le caractère de confinement de la phase liquide dans le polymère.

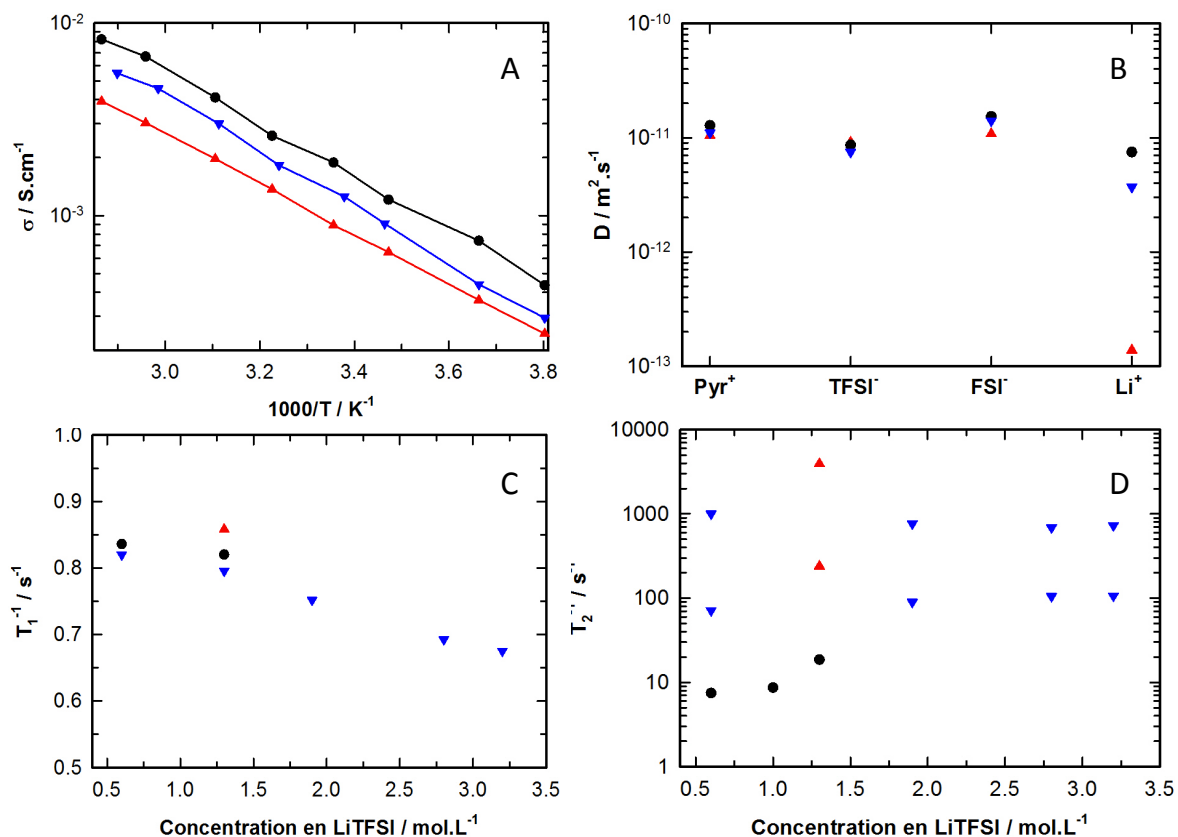


Figure 53. Comparaison des propriétés de transport dans les trois différents GPE : (•) GPE4 ; (▼) GPE17 ; (▲) GPE3 (A) : Evolution de la conductivité ionique en fonction de la température (B) : Coefficient de diffusion du Li^+ à 33.5°C ; (C) : Temps de relaxation longitudinal (T_1) à 33.5°C ; (D) : Temps de relaxation transverse (T_2) à 33.5°C

La conductivité ionique en fonction de la température et les coefficients de diffusion des différents ions présents dans l'électrolyte à base de POE réticulé (GPE3), de PVdF-HFP (GPE4) et pour le sRip (GPE17) sont présentés sur la Figure 53.A et la Figure 53.B. Comme attendu, l'augmentation de la température améliore la conductivité ionique. Il est possible de réaliser un classement du polymère permettant la formation de l'électrolyte le plus conducteur ionique: PVdF-HFP > sRip > POE réticulé.

Dans le cas des coefficients de diffusion des ions, le Pyr^+ , TFSI^- et FSI^- diffusent à la même vitesse dans les 3 électrolytes. Dans le cas du Li^+ , il a été montré précédemment (Figure 43) qu'il diffusait plus vite dans le GPE4 (PVdF-HFP) par rapport au GPE3 (POE réticulé). Nous avons expliqué que la structure poreuse du PVdF-HFP permettait d'améliorer les coefficients de diffusion, tandis que le réseau réticulé engendrait des interactions O-Li qui réduisent la valeur du coefficient de diffusion. Le Li^+ diffuse plus rapidement dans le sRip (GPE17) par rapport au réseau réticulé (GPE3). En effet le Li^+ diffuse à une vitesse respective

de $3.7 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $1.89 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour le GPE17 et le GPE3. L'ajout de PVdF-HFP au sein de la phase polymère apporte une porosité et diminue le nombre d'interactions O-Li ce qui améliore les propriétés de transport. Comme indiqué dans la Figure 43, le sRip présente des propriétés similaires au réseau de POE. Le temps de relaxation longitudinal est mono exponentiel, tandis que le temps de relaxation transverse est bi-exponentiel (deux temps de relaxation). L'ajout du POE réticulé au sein de la membrane PVdF-HFP dans le sRip modifie l'environnement local du Li^+ . Cela suggère que deux types d'espèces lithiées seraient mises en jeu dans le système. Une espèce couplée et une espèce non-couplée avec les oxygènes du réseau de POE. Ce résultat confirme la présence d'interactions entre les oxygènes des chaînes et le Li^+ [249].

Cette étude a permis de définir l'impact de la composition sur les propriétés de transport et de définir une composition optimisée pour la suite. Parmi les différents constats, nous remarquons que :

- La phase solide contenant 25%_{wt} en PVdF-HFP et 75%_{wt} en POE réticulé semble être un bon compromis en termes de conductivité ionique
- Le passage du rapport massique DMA/MA de 1/4 à 4/1 améliore les propriétés de rétention tout en gardant les mêmes propriétés de transport
- La conductivité décroît avec l'augmentation de la concentration en LiTFSI dans la phase liquide
- La concentration à $1.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en LiTFSI dans la phase montre un optimum de diffusion pour le Li^+
- Un électrolyte limité à 80%_{wt} de phase liquide semble être un optimum en termes de conductivité ionique et d'intégrité mécanique

3.3.5 Caractérisation du confinement

Après le développement d'un nouvel électrolyte de type sRip à base de POE réticulé et de PVdF-HFP, l'efficacité de l'encapsulation a été déterminée en utilisant la méthode décrite dans la partie 2.3 de ce chapitre. Dans la partie 2, le PVdF-HFP a montré des propriétés d'encapsulation limitées. En effet, l'application d'une contrainte mécanique (laminage) ou d'une température supérieure ou égale à 60°C induit une expulsion de l'électrolyte en dehors de la phase polymère. Dans le cas du réseau réticulé de POE, une résistance quasi nulle au procédé de laminage a été observée (déstructuration totale après laminage). Cependant, aucune synergie n'est observée lors de l'application d'un programme de température.

L'effet de la température et de la sollicitation mécanique sur les propriétés de rétention de l'électrolyte ont été menées sur l'électrolyte GPE17 composé de 1%_{wt} MA475/4%_{wt} DMA550/15%_{wt} PVdF-HFP/66%_{wt} P13FSI/14%_{wt} LiTFSI (1 mol.L⁻¹). Ce résultat a été comparé au GPE3 (POE réticulé) et au GPE4 (PVdF-HFP).

Premièrement, l'effet d'une sollicitation mécanique extérieure sur la synérèse a été étudié. A la différence du PVdF-HFP (Figure 46), le GPE17 ne montre pas d'expulsion de liquide visible après l'étape de laminage (Figure 54.A). De plus, il garde son intégrité physique par rapport au GPE3 (Figure 46). La Figure 54.B présente la voltammétrie cyclique de deux cellules Al/Li utilisant le GPE4 (PVdF-HFP) et le GPE17 (sRip). Après 15 cycles de balayage en potentiel entre 2.5 et 4.5 V à 1 mV.s⁻¹, le sRip n'active pas la corrosion de l'aluminium à la différence du PVdF-HFP. Ce résultat confirme l'intérêt du sRip pour améliorer l'encapsulation d'une phase liquide et limitant la synérèse sous processus de laminage.

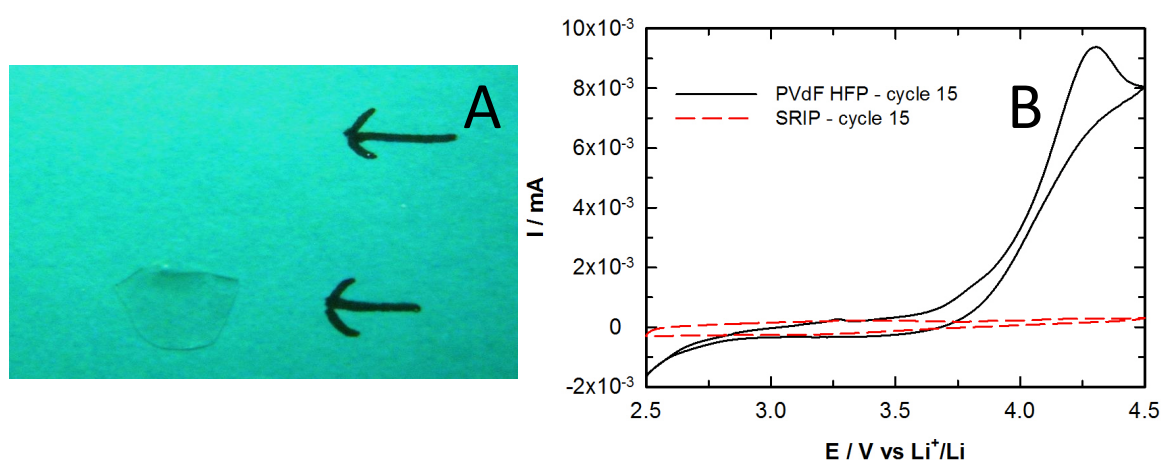


Figure 54. Impact du laminage sur la synérèse (A) : GPE17 après laminage ; (B) : Voltammétrie cyclique à 1 mV.s⁻¹ entre 2.5 et 4.5 V sur une cellule Li/GPE/Al (GPE4 et 17)

L'effet de la température sur la synérèse a ensuite été étudié sur le sRip pour une plage allant de 60 à 150°C. La Figure 55.A présente la membrane GPE17 après application d'un programme de 2 heures à 90°C. Visuellement, aucune perte de liquide n'apparaît. Afin de confirmer ce résultat, l'électrolyte est assemblé dans une cellule Li/Al, puis un balayage de potentiel est appliqué entre 2.5 et 4.5 V à 1 mV.s⁻¹. La Figure 55.B présente les résultats de voltammétrie cyclique. Nous n'observons pas de courant anodique lors des balayages successifs en oxydation. L'utilisation du sRip dans la cellule permet d'éviter le phénomène de

corrosion et confirme que le LI n'est pas expulsé de la membrane dans le dispositif électrochimique.

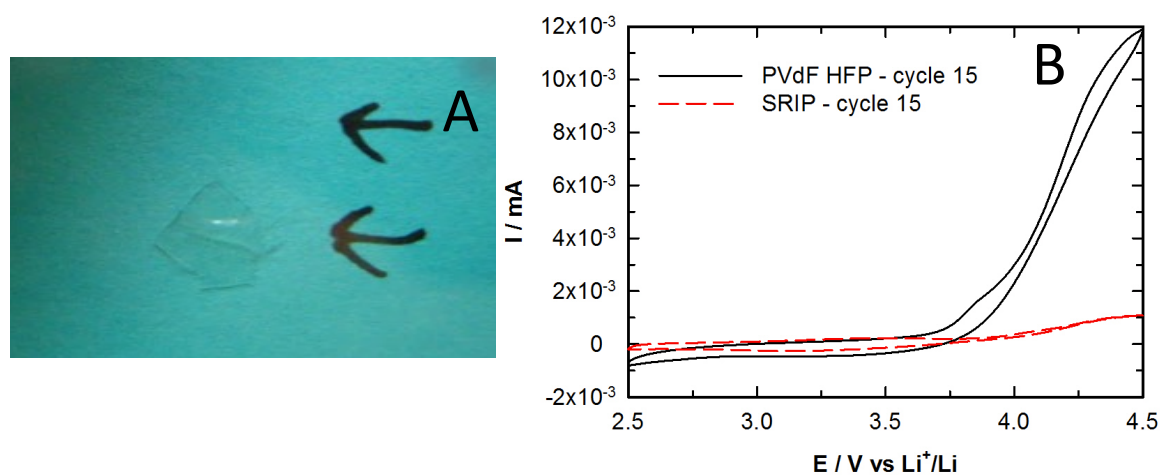


Figure 55. Impact de la température sur le synérèse (A) GPE17 après un passage à 90 °C pendant 2 heures ; (B) : Voltammétrie cyclique à 1 mV.s⁻¹ entre 2.5 et 4.5 V sur une cellule Li/GPE/Al (GPE4 et 17) (-) Li/GPE4/Al ; (-) Li/GPE17/Al (traitement thermique des électrolytes à 90°C pendant 2 heures avant cyclage)

Par la suite, le sRip a été évalué en utilisant plusieurs programmes de 2 heures utilisant une température de 110, 130 et 150°C. Jusqu'à 130°C, le film conserve son aspect transparent, homogène et aucune synérèse n'est visible. Cependant L'augmentation de la température à 150°C dégrade la membrane. Un changement de couleur est alors visible (orangé) avec l'apparition d'une importante synérèse.

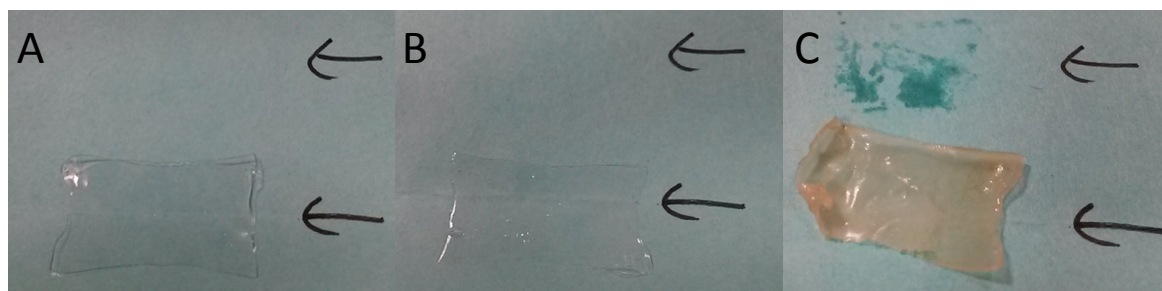


Figure 56. Impact de la température sur le GPE17 (A) : 110°C pendant 2 heures ; (B) : 130°C pendant 2 heures ; (C) : 150°C pendant 2 heures

Les résultats montrent l'intérêt du sRip par rapport au réseau de POE réticulé et du PVdF-HFP. L'ajout de monomère réticulable au sein du PVdF-HFP a permis d'améliorer les propriétés d'encapsulation de la phase liquide.

3.3.6 Evolution des propriétés thermiques

3.3.6.1 Calorimétrie différentielle à balayage

L'analyse DSC a pour objectif de déterminer la présence ou non de transitions de phase solide/solide ou solide/liquide dans le sRip. Il est important pour un électrolyte d'avoir la plage de température la plus large possible et l'absence d'une phase cristalline. Au sein d'un électrolyte polymère dérivé du POE, il est décrit que la diffusion est plus efficace dans les zones amorphes que cristallines [88].

Pour cette étude, le programme de température suivant a été utilisé afin de déterminer les différentes transitions présentes :

$$(A) \ 25\ ^\circ C \xrightarrow{20^\circ C/min} -150\ ^\circ C \xrightarrow{15\ min} -150\ ^\circ C \xrightarrow{5^\circ C/min} 50\ ^\circ C$$

Le Tableau 24 présente les différents résultats de T_g et de T_f obtenus par DSC. Le PVdF est connu pour être un polymère semi-cristallin. L'ajout de HFP réduit la cristallinité du polymère. Le PVdF-HFP présente une T_g à $-26.8^\circ C$ et une T_f à $136.6^\circ C$ (Fiche technique solvay : $T_f = 130-136^\circ C$; $T_g = -30^\circ C$). A la différence, le réseau MA475/DMA550 sans LI/LiTFSI montre seulement une T_g à $-55^\circ C$. Le sRip sans LI/LiTFSI (75%_{wt} PVdF-HFP) possède une seule T_g à $-36.3^\circ C$ se situant entre les T_g respectives des deux polymères pris séparément. Ceci indique la parfaite interpénétration des polymères menant à la formation du sRip [186].

L'effet de l'encapsulation de la phase liquide (P14FSI/LiTFSI 1 mol.L⁻¹) au sein de la matrice polymère sur les propriétés thermiques a été évalué. Le mélange binaire P14FSI/LiTFSI 1 mol.L⁻¹ possède une T_g à $-95.8^\circ C$ (voir chapitre 2). L'introduction d'une phase liquide au sein de la matrice POE réticulé plastifie le système et abaisse la T_g de $-55^\circ C$ à $-87.3^\circ C$. Le liquide ionique joue un rôle de plastifiant et améliore la mobilité des chaînes polymères.

Ce phénomène sera présent dans le sRip en présence de P14FSI/LiTFSI 1 mol.L⁻¹. En effet, l'ajout du liquide ionique abaisse la T_g de $-36.3^\circ C$ à $-95.4^\circ C$. De plus, aucun pic de fusion d'une quelconque phase cristalline n'apparaît grâce à l'ajout d'une phase liquide ionique + LiTFSI (présente à 80% en masse dans le GPE).

Tableau 24. Evolution des températures caractéristiques mesurée par DSC des différents électrolytes réalisés

Electrolyte	T _g / °C	T _f / °C
PVdF-HFP	-26.8	-136.6
75%wtPVdF-HFP/5%wtDMA550/20%wtMA475	-36.3	-140
20%wtDMA550/80%wtMA475	-55	/
P14FSI + 1 mol.L ⁻¹ LiTFSI	-95.8	/
20%wtPVdF-HFP/80%wt P14FSI+1 mol.L ⁻¹ LiTFSI	-98.3	/
15%wtPVdF-HFP/1%wtDMA550/4%wtMA475/80%wtP14FSI+1 mol.L ⁻¹ LiTFSI	-95.4	/
4%wtDMA550/16%wtMA475/80%wtP14FSI+1 mol.L ⁻¹ LiTFSI	-87.3	/

3.3.6.2 Stabilité thermique des GPE

La stabilité thermique des GPE a été déterminée par une analyse thermogravimétrique (voir annexe1-2). Les mesures ont été réalisées grâce à une rampe de température de 5°C/min jusqu'à 950°C sous flux d'azote. La stabilité des GPE a été définie pour une perte de masse de 5% (T_{d5}). La Figure 57 présente les courbes d'ATG des GPE3, 4 et 17. Pour les 3 électrolytes, les valeurs de T_{d5} sont supérieures à 200°C, ce qui montre la très bonne stabilité en température des électrolytes polymères.

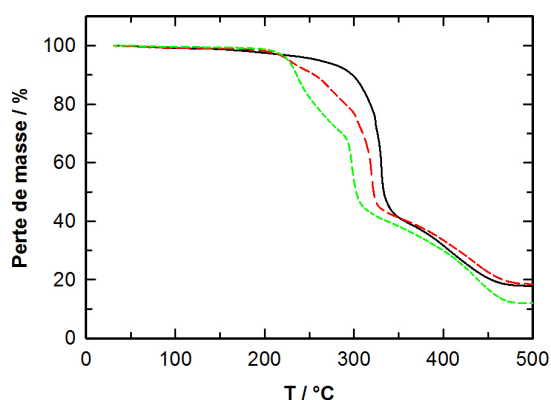


Figure 57. Evolution de la perte de masse en fonction de la température (-) GPE4 ; (—) GPE17 ; (—) GPE3 sous N₂ (5°C/mn)

3.3.7 Propriétés mécaniques des GPE

Au cours de cette étude, les propriétés mécaniques des différents SPE et GPE ont été étudiées.

Les différents essais ont été menés à l'aide d'un analyseur mécanique dynamique (référence TA Instruments DMA 2980) (collaboration F. Lacroix - S. Méo - MP Deffarges-CERMEL-U. Tours)- Les essais ont été réalisés sur des éprouvettes de dimensions prédéfinies (longueur utile : 10 mm ; largeur : 10 mm ; épaisseur : 0.1 mm) et à 23°C.

Essais statiques (jusqu'à la rupture) :

Vitesse de déplacement : 0.5 N/min

Paramètres mesurés :

Contrainte et déformation à la rupture, E (module élastique à 2 % de déformation défini grâce à la loi de Hooke $\sigma=E\varepsilon$). E définit le module élastique du matériau, σ représente la contrainte reçue par le matériau et ε définit le pourcentage de déformation du matériau.

Pour chaque type d'essai, 3 éprouvettes identiques ont été testées afin de confirmer la bonne répétabilité des mesures.

Les essais en statiques ont permis de déterminer le module élastique, la résistance et la déformation à la rupture des électrolytes (Annexe1-11). Tout d'abord, les essais ont été réalisés sur les sRip pour lesquels l'effet de l'introduction du PVdF-HFP au sein du POE réticulé (DMA/MA = 1/4) a été étudié (Figure 58.A). Ensuite l'effet de la phase liquide dans la matrice polymère sur les propriétés mécaniques des GPE a été analysé (Figure 58.B).

Dans le cas des membranes sans LI+sel (Figure 58.A), le mélange composé uniquement de POE réticulé (DMA/MA = 1/4) présente une mauvaise tenue mécanique. En effet le module élastique E, la résistance et l'allongement à la rupture sont faibles.

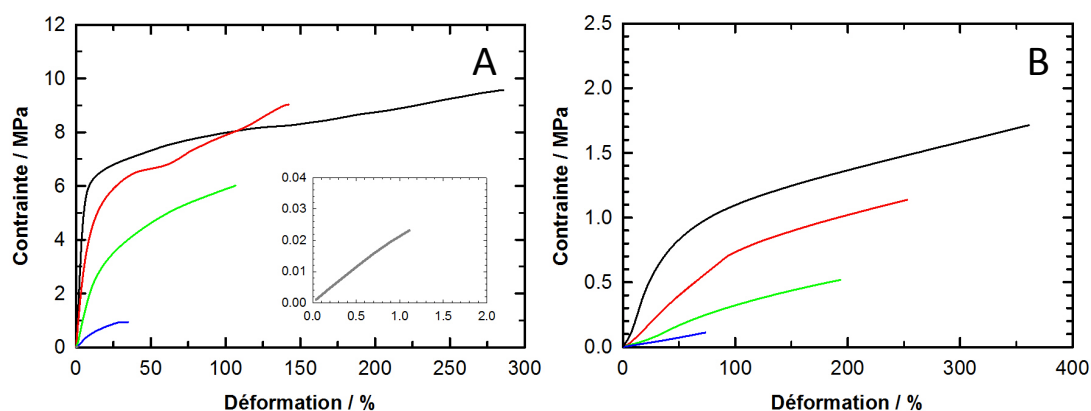


Figure 58. Essais de traction statique sur : (A) : (-) PVdF-HFP ; (-) 75%wt PVdF-HFP / 25%wt POE ; (-) 50%wt PVdF-HFP / 50%wt POE ; (-) 25%wt PVdF-HFP / 75%wt POE ; inset : POE réticulé ; (B) : (-) 20%wt PVdF-HFP / 80%wt P13FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (-) 15%wt PVdF-HFP/5%wt POE/80%wt P13FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (-) 10%wt PVdF-HFP/10%wt POE/80%wt P13FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI ; (-) 5%wt PVdF-HFP/15%wt POE/80%wt P13FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI

Pour le POE réticulé (DMA/MA = 1/4), la valeur du module est égale à 2.2 MPa, contre 97.2 MPa pour le PVdF-HFP seul. Donc, le PVdF-HFP possède une plus grande rigidité que le réseau de POE. La formation du sRip avec un pourcentage massique de PVdF-HFP variant de 25, 50 à 75% augmente le module E (de 4.9, 26.3 à 61.5 MPa respectivement) et la résistance à la rupture (de 1, 6 et 9 MPa respectivement). Enfin l'ajout du PVdF-HFP améliore l'allongement à la rupture jusqu'à 140% pour une concentration massique de 75% comparativement à l'allongement à la rupture du POE réticulé limité à 1%.

Tableau 25. Valeurs de E, de la contrainte et de l'allongement à la rupture mesuré sur les SPE (d'après la Figure 58.A)

SPE	E	Contrainte	Déformation
	MPa	MPa	%
PVdF-HFP	97.2	9.6	288
75%wt PVdF-HFP / 25%wt POE réticulé	61.5	9	140
50%wt PVdF-HFP / 50%wt POE réticulé	26.3	6	110
25%wt PVdF-HFP / 75%wt POE réticulé	4.9	1	37
POE réticulé	2.2*	0.024	1

* 1 seul essai réalisé compte tenu de la difficulté de la mise en place de l'échantillon entre les mors

L'incorporation du PVdF-HFP dans le réseau POE pour la formation du sRip a donc permis l'amélioration de la tenue mécanique du matériau.

Ensuite, l'effet de l'encapsulation de la phase liquide (P13FSI + 1 mol.L⁻¹) au sein de la matrice polymère sur les propriétés mécaniques a été étudié. Le liquide ionique encapsulé joue généralement un rôle de plastifiant dans le polymère. Pour rappel, un plastifiant est un additif qui a pour objectif de diminuer les interactions entre les chaînes polymères afin d'abaisser la température de transition vitreuse (T_g). L'ajout de plastifiant abaisse aussi le module d'élasticité du matériau [250].

Pour l'étude des propriétés mécaniques des gels, nous avons utilisé les mêmes rapports POE réticulé/PVdF-HFP que ceux présentés dans le Tableau 25 avec une composition massique de LI/LiTFSI de 80%_{wt}.

Le Tableau 26 résume les propriétés mécaniques des différentes compositions de gels.

Tableau 26. Valeurs de E mesurées sur les GPE (d'après la Figure 58.B)

GPE	E	Contrainte	Déformation
	MPa	MPa	%
20% _{wt} PVdF-HFP / 80% _{wt} P13FSI + 1 mol.L ⁻¹ en LiTFSI	2.6	1.7	370
15% _{wt} PVdF-HFP/5% _{wt} POE/80% _{wt} P13FSI + 1 mol.L ⁻¹ en LiTFSI	0.9	1.1	250
10% _{wt} PVdF-HFP/10% _{wt} POE/80% _{wt} P13FSI + 1 mol.L ⁻¹ en LiTFSI	0.4	0.5	195
5% _{wt} PVdF-HFP/15% _{wt} POE/80% _{wt} P13FSI + 1 mol.L ⁻¹ en LiTFSI	0.1	0.15	75
20% _{wt} POE / 80% _{wt} P13FSI + 1 mol.L ⁻¹ en LiTFSI	-	-	-

L'ajout du liquide ionique au sein de la matrice polymère modifie fortement les propriétés mécaniques des matériaux. En effet d'après les courbes présentées dans la Figure 58.B et les données indiquées dans le Tableau 26, l'ajout du mélange P13FSI/LiTFSI dans la matrice réduit considérablement la rigidité du matériau. En effet, en comparant les valeurs des tableaux 25 et 26, le mélange PVdF-HFP/P13FSI/LiTFSI possède un module E de 2.6 MPa contre 97.2 MPa pour le PVdF-HFP seul. De plus, l'élongation à la rupture est augmentée de 80% avec l'ajout de la phase liquide. L'augmentation de la quantité de POE couplée à une diminution de la quantité de PVdF provoque également une baisse de la contrainte et de l'allongement. L'encapsulation de la phase liquide par le polymère abaisse donc le module E et la contrainte à la rupture; cependant elle améliore l'allongement à la rupture. Ces résultats confirment l'effet plastifiant de la phase liquide sur la matrice polymère, ce caractère étant en

accord avec les résultats obtenus par DSC qui montrent l'abaissement de la T_g lors de l'ajout du liquide ionique au sein de la matrice polymère.

D'après une étude menée par Song *et al* [248], dans un électrolyte composé de PVdF-HFP/PEGDA/EC/DMC/1M LiPF_6 , l'augmentation de la part de PVdF-HFP a permis d'améliorer l'élongation avant rupture. Pour un mélange comprenant 10/0 et 5/5 en PEGDA/PVdF-HFP (wt/wt) + le mélange en EC/DMC/ LiPF_6 (100%_{wt}), l'élongation passe de 2% à 32%. A la différence de cet article, les mesures d'élongation présentées dans ce chapitre sont beaucoup plus importantes.

Afin d'étudier l'effet de la nature du LI sur les propriétés mécaniques des membranes, une étude comparative a été réalisée sur un GPE à base de PVdF-HFP utilisant le mélange P13FSI/LiTFSI (1 mol.L⁻¹) ou le mélange P14FSI/LiTFSI (1 mol.L⁻¹ - GPE4). Les résultats de traction jusqu'à rupture sont présentés dans la Figure 59 et les différents paramètres sont développés dans le Tableau 27.

A titre de rappel, les résultats présentés dans le chapitre 2 ont montré que le P13FSI possédait une viscosité plus basse que le P14FSI ($\eta_{\text{P13FSI}} = 40.3 \text{ mPa.s} < \eta_{\text{P14FSI}} = 51.9 \text{ mPa.s}$) et l'ajout du LiTFSI provoquait une augmentation de la viscosité dans le mélange LI/LiTFSI ($\eta_{\text{P13FSI}+1\text{M LiTFSI}} = 76.2 \text{ mPa.s} < \eta_{\text{P14FSI}+1\text{M LiTFSI}} = 90 \text{ mPa.s}$). Le P14FSI présentait un volume libre plus important et une T_g plus basse ($T_{g\text{P14FSI}+1\text{M LiTFSI}} = -95.8^\circ\text{C}$) que le que le P13FSI ($T_{g\text{P13FSI}+1\text{M LiTFSI}} = -92.2^\circ\text{C}$) (chapitre 2).

L'utilisation du P13FSI par rapport au P14FSI améliore la tenue mécanique de l'électrolyte. En effet, le mélange PVdF-HFP/P13FSI/LiTFSI présente une meilleure rigidité (module E plus grand) que le mélange PVdF-HFP/P14FSI/LiTFSI ainsi qu'une résistance à la rupture et une élongation avant rupture plus grandes (Tableau 27). Un résultat similaire est visible avec l'utilisation du sRip (non représenté ici).

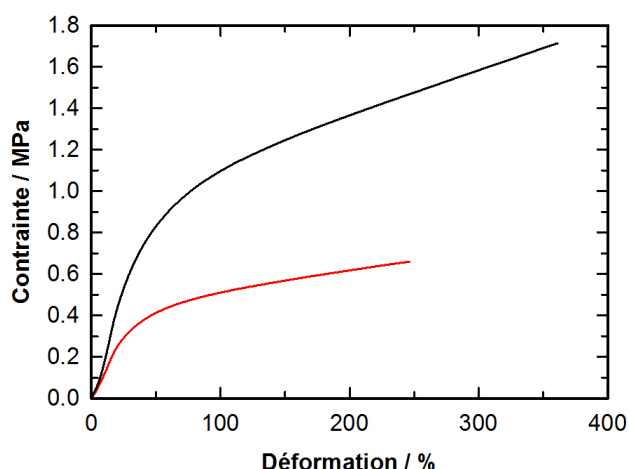


Figure 59. Essais de traction statique sur (-) 20%_{wt} PVdF-HFP / 80%_{wt} P13FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI – GPE4; (-) 20%_{wt} PVdF-HFP / 80%_{wt} P14FSI + 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI

L'amélioration de ces paramètres induite par l'utilisation du P13FSI pourrait être provoquée par la présence d'un plus petit volume libre dans ce LI par rapport au P14FSI. Comme nous l'avons précisé précédemment, un plastifiant diminue les interactions entre les chaînes en se plaçant entre elles, ce qui permet d'abaisser la valeur de la T_g et le module E. L'utilisation du P14FSI serait susceptible de provoquer une plus forte augmentation de l'espace entre les chaînes induisant ainsi une plus faible tenue mécanique. La présence d'un plus grand volume libre dans la phase liquide pourrait donc provoquer la moins bonne cohésion de la structure.

A notre connaissance, aucune étude ne présente des résultats similaires. Ces hypothèses restent donc à confirmer.

Tableau 27. Influence du liquide ionique utilisé dans le PVdF-HFP sur le paramètre mécanique

GPE	E	Contrainte	Déformation
	MPa	MPa	%
PVdF-HFP/P13FSI + 1mol.L ⁻¹ en LiTFSI	2.6	1.7	370
PVdF-HFP/P14FSI + 1mol.L ⁻¹ en LiTFSI	1.1	0.65	250

3.3.8 Compatibilité avec l'évaporation thermique du lithium métallique

Ayant défini une composition optimale en termes de propriété de transport ionique, de stabilité thermique et d'efficacité d'encapsulation de la phase liquide, un essai de dépôt de lithium métallique par évaporation thermique a été réalisé sur le GPE17. L'objectif était de confirmer la compatibilité du sRip avec cette technique de dépôt. Dans la Figure 48, le GPE à base de POE réticulé montre une incapacité à déposer du lithium métallique par évaporation. Quant au PVdF-HFP, le dépôt est réalisable si l'électrolyte ne subit pas de séchage en température auparavant.

Le GPE17 a subi une étape de polymérisation à 90°C pendant 2 heures puis une étape de séchage à 60°C pendant 24 heures. L'électrolyte est ensuite placé dans l'évaporateur. Après une mise au vide à 2×10^{-7} mbar, un dépôt de 1 μm de lithium est réalisé (Annexe1-9). D'après la Figure 60.B, le GPE17 montre un aspect similaire à l'échantillon de référence Figure 60.A. Un OCV de 3 V est obtenue pour la cellule Pt/GPE17/Li (Figure 60.B).

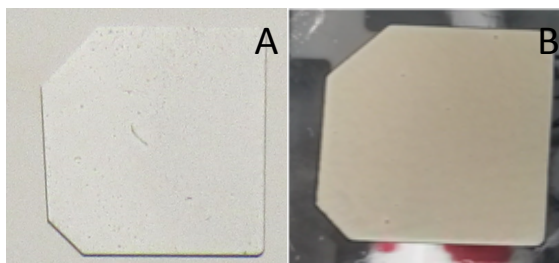


Figure 60. Photographies des échantillons de polymère après l'étape d'évaporation thermique de 1 μm de lithium (A) Substrat de Mica (B) GPE17 après séchage à 60°C

Ce résultat montre la compatibilité des sRip confinant la phase liquide (LI+sel) à 80% massique avec le procédé d'évaporation thermique du lithium (même après un traitement thermique à 60°C).

3.4 Discussion et Conclusion

Ce troisième chapitre porte sur le développement d'un électrolyte polymère gélifié confinant un mélange binaire (LI/LiTFSI) étudié au cours du chapitre précédent. Deux types de polymères ont été sélectionnés :

- Oligomères réticulable mono et difonctionnels : MA475 et DMA550
- Polymère linéaire : PVdF-HFP

La comparaison des propriétés de transport et d'encapsulation de la phase liquide entre un polymère linéaire et un polymère réticulé a été réalisée.

Le premier électrolyte fait partie de la famille des polymères réticulés gélifiés. Il est synthétisé grâce à la réaction de polymérisation/réticulation du DMA550 et MA475 en présence du mélange P1xFSI/LiTFSI ($x = 3$ ou 4). Le caractère liquide des précurseurs réticulables et leur haute miscibilité avec le liquide ionique évite l'utilisation de solvant secondaire pour leur solubilisation. Après une mise en forme en couche mince, l'électrolyte a subi un programme thermique permettant sa polymérisation ($90^{\circ}\text{C}/2\text{hrs} + 60^{\circ}\text{C}/24\text{hrs}$ / Taux d'extractible : 6.5%). L'électrolyte GPE3 offre une conductivité de $9 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C . Ce résultat est nettement inférieur à l'électrolyte liquide (P13FSI/LiTFSI 1 mol.L^{-1}) dont la conductivité ionique est de $4.8 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C . De plus, ses faibles propriétés mécaniques le rendent non compatible avec le procédé d'évaporation du lithium. En effet, lors du dépôt, la membrane s'est fissurée, provoquant ainsi un dépôt non homogène.

L'électrolyte à base de polymère linéaire a été réalisé grâce à la solubilisation du PVdF-HFP en présence d'acétone et du mélange LI/LiTFSI. Après dépôt sous forme de film mince et évaporation du solvant, l'électrolyte est séché pendant 24 heures sous vide. L'électrolyte GPE4 présente de très bonnes propriétés de transport par rapport au mélange binaire P13FSI/LiTFSI que ce soit en termes de conductivité ionique ($1.88 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C) et de diffusion ionique. Cependant, cet électrolyte présente une synérèse lors de la montée en température du système (dès 60°C). Néanmoins, il a été possible de déposer du lithium par évaporation à la surface de la membrane, n'ayant pas subi de programme de température supérieur à 60°C antérieurement.

Afin d'être compatible avec l'application microbatterie, il est nécessaire que l'électrolyte encapsule efficacement la phase liquide sur une large plage de température et soit compatible avec les technologies de dépôt telles que l'évaporation thermique.

La mise en place d'un réseau semi-interpénétré a été motivée par l'incompatibilité du réseau réticulé avec le procédé d'évaporation du lithium et la présence d'une synérèse activée

thermiquement dans le GPE à base de PVdF-HFP. Le principe du sRip est d'obtenir une synergie des propriétés des deux matériaux. Après dissolution du PVdF-HFP dans l'acétone en présence de monomère réticulable (MA475/DMA550) et de phase liquide (P1xFSI/LiTFSI), la solution est mise en forme par coulée évaporation. La membrane ainsi formée est recuite à l'aide d'un programme de température (90°C/2hrs + 60°C/24hrs). Pour un fort taux en PVdF-HFP dans la phase solide (75%wt de la phase solide), le sRip a montré des propriétés de transport similaires au GPE4 (PVdF-HFP). Cependant, la présence d'oxygènes sur le réseau de POE induit la présence de deux environnements différents pour le Li^+ , ce qui abaisse le coefficient de diffusion du lithium au sein du sRip.

L'analyse morphologique a montré la présence d'une porosité lors de l'introduction du PVdF-HFP dans le POE réticulé. Ce résultat laisse apparaître la possibilité d'une conduction de deux types au sein du matériau:

- Conduction par complexation/décomplexation avec les oxygènes (POE réticulé)
- Conduction véhiculaire (PVdF-HFP)

Les essais en statique jusqu'à rupture ont montré que l'ajout du PVdF-HFP au sein de la matrice POE permettait d'améliorer la tenue mécanique du matériau et sa rigidité. Dans un second temps, le caractère plastifiant du P13FSI au sein de la matrice polymère a été validé. L'utilisation du P13FSI/LiTFSI améliore la rigidité, la résistance à la rupture, ainsi que l'élongation avant rupture par rapport au P14FSI/LiTFSI dans les gels. Les propriétés intrinsèques du mélange P13FSI/LiTFSI limitent l'effondrement de la tenue mécanique de l'électrolyte par rapport au mélange P14FSI/LiTFSI (plus grand volume libre).

Le développement d'un sRip permet d'améliorer l'efficacité de l'encapsulation de la phase liquide jusqu'à 130°C (PVdF-HFP : synérèse dès 60°C). Pour finir, même après un passage en température à 110°C, il est possible de déposer du lithium par évaporation thermique.

L'optimisation des propriétés physico-chimiques atteinte par le sRip par rapport aux électrolytes à base de PVdF-HFP ou de POE réticulé en fait un bon candidat pour l'application microbatterie.

Le chapitre 4 est basé sur l'utilisation du sRip en tant qu'électrolyte en batterie et microbatterie au lithium.

Chapitre 4

4 Réalisation de batteries et microbatteries couches minces intégrant un électrolyte polymère gélifié

L'objet de ce chapitre consiste en l'étude électrochimique des différents électrolytes présentés au cours du chapitre 3 dans des dispositifs électrochimiques de type batterie et microbatterie au lithium.

Dans un premier temps, des batteries $\text{Li/LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) utilisant un électrolyte à base de réseau de POE ou à base de PVdF-HFP ont été assemblées et leurs performances évaluées comme systèmes de référence.

Dans un second temps, l'influence de la composition des électrolytes sRip sur les performances des cellules Li/NMC a été étudiée afin de confirmer en condition de dispositif la composition optimisée définie lors du chapitre précédent.

Enfin, cet électrolyte a été utilisé avec l'électrode de LiCoO_2 dans une configuration microbatterie. L'objectif est de se rapprocher au maximum du prototype STMicroelectronics final tout en gardant une forte épaisseur de polymère (60 μm) et une feuille de lithium en tant qu'électrode négative.

La dernière étape consiste à réaliser un prototype de microbatterie utilisant l'électrolyte polymère sous forme de film mince et une électrode négative en lithium déposé par évaporation. Les performances en termes de capacité, de puissance et de tenue en cyclage ont ensuite été déterminées.

4.1 Assemblages électrode/électrolyte

4.1.1 Réalisation de batteries Li/NMC

L'empilement permettant la caractérisation des différents électrolytes développés en fonction de leur composition est présenté dans la Figure 61.A. Cet empilement est composé d'une électrode positive composite NMC (85% de matériau actif, collecteur : Al, Sigma Aldrich). L'électrolyte polymère est déposé sur l'électrode positive par enduction laminaire avec une épaisseur de 60 μm (voir annexe1-10).

Une fois le dépôt de l'électrolyte réalisé, une feuille de lithium est rajoutée à la surface de l'électrolyte. Dans le cas du sRip et du PVdF-HFP, l'assemblage est laminé afin

d'améliorer le contact entre le polymère et le lithium tandis que dans le cas du POE, il est impossible de laminer à cause de ses faibles propriétés mécaniques.

Les batteries sont cyclées entre 3 et 4.2V à température ambiante. Nous avons limité le potentiel à 4.2V afin de rester dans la même gamme de potentiel que le LCO utilisé pour les microbatteries. La limitation de ce potentiel permet d'atteindre une capacité de 150 à 160 mAhg⁻¹ [251].

Dans un second temps, la cyclabilité est évaluée dans une cellule de type LCO/Lithium (Figure 61.B). La cyclabilité est étudiée avec cette électrode positive afin de se rapprocher de l'assemblage microbatterie final. De plus, la NMC montre une limitation en matière de régimes de cyclage avec les électrolytes polymères (maximum C/3, C/2) sans doute à cause de son épaisseur (50 µm) et de sa porosité. L'utilisation d'une électrode LCO en couche mince (type EFL700A39-STMicroelectronics) permet de cycliser les batteries à des régimes relativement plus élevés sans pertes significative de capacité. Dans la seconde configuration, l'électrode positive est composée d'un empilement platine/LCO déposé par PVD sur un substrat en Mica (type EFL700A39-STMicroelectronics).

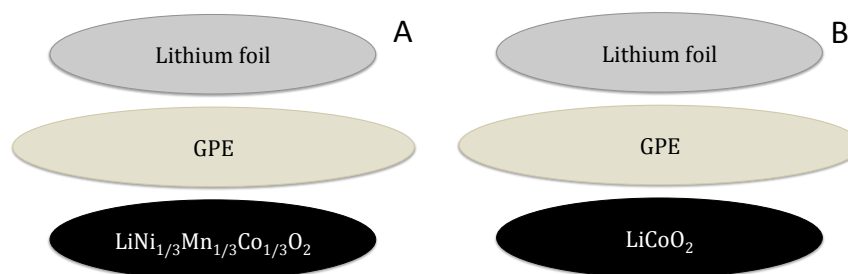


Figure 61. Dispositifs de batteries au lithium utilisés pour évaluer l'effet de la composition des électrolytes développés sur les performances électrochimiques

4.1.2 Réalisation de microbatteries Li/LCO

Les microbatteries lithium sont réalisées grâce aux dépôts successifs des différentes couches actives (électrolyte, électrode négative) sur l'électrode positive de LCO (Figure 62). L'électrolyte polymère gélifié d'épaisseur contrôlée est tout d'abord déposé sur le LCO par enduction laminaire. A la différence de l'assemblage présenté dans la Figure 61.B, l'électrolyte déposé possède une épaisseur de 20 µm (Figure 62 - Validation de l'épaisseur par des mesures au profilomètre). Nous avons fixé l'épaisseur à 20 µm pour faciliter les essais en microbatteries. Une étude a été réalisée avec de plus faibles épaisseurs (<10 µm), cependant les résultats ne seront pas présentés dans ce manuscrit. Pour finir, l'électrode négative de

lithium est déposée sur l'électrolyte par évaporation thermique (épaisseur du dépôt 5-10 μm ; voir annexe1-9). La microbatterie est ensuite testée électrochimiquement en boîte à gants afin d'éviter toute dégradation du lithium au contact de l'atmosphère ambiant.

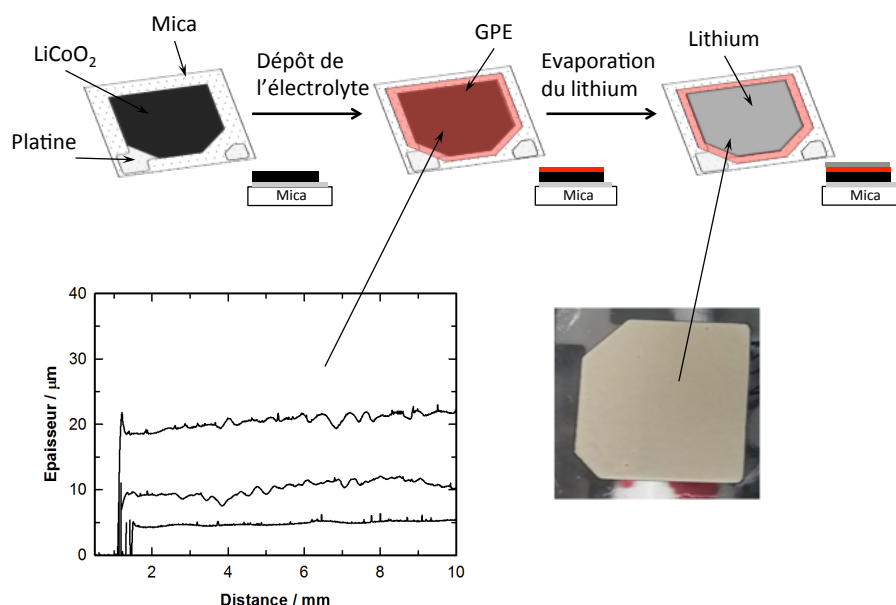


Figure 62. Présentation du protocole de mise en forme des microbatteries et exemple d'épaisseurs de films déposés (evalu  par profilométrie)

4.1.3 Protocole de cyclage

La charge et la décharge des batteries ont été réalisées par voie galvanostatique. Dans le cadre des microbatteries, un régime C (charge ou décharge en 1h) sera défini avec un courant de 1 mA.

4.2 Performances électrochimiques des batteries

4.2.1 Résumé des différents électrolytes étudiés

Les différents électrolytes préparés pour réaliser cette étude électrochimique sont présentés dans le Tableau 28. Dans un premier temps, l'objectif est d'observer l'impact de la composition des électrolytes sur les performances de cyclage des batteries Li/NMC. Voici les différents paramètres susceptibles de modifier ces performances:

- Effet de la concentration en LiTFSI dans l'électrolyte à base de POE réticulé
- Comparaison entre le P14FSI et le P13FSI dans l'électrolyte à base de POE réticulé

- Comparaison entre le POE réticulé et le PVdF-HFP en tant que matrice polymère de l'électrolyte
- Comparaison des matrices de référence avec la composition optimale du sRip défini dans le chapitre 3
- Effet de la composition du sRip

Tableau 28. Formulation des différents GPE étudiés

GPE	DMA550/ MA475	DMA 550	MA 475	PVdF- HFP	P13FSI	LiTFSI	[LiTFSI] dans le LI		OE/Li
	w/w	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	mol.L ⁻¹	mol.kg ⁻¹	
1	1/4	4	16	0	70.8*	9.2	0.6	0.45	14.3
2	1/4	4	16	0	65.8*	14.2	1	0.76	9.3
3	1/4	4	16	0	66	14	1	0.74	9.3
4	1/4	4	16	0	62.6	17.4	1.3	0.96	7.57
5	/	0	0	20	62.6	17.4	1.3	0.96	-
6	4/1	4	1	15	66	14	1	0.74	2.3
7	4/1	4	1	15	62.6	17.4	1.3	0.96	1.9
8	4/1	4	1	15	59.6	20.4	1.6	1.20	1.6
9	4/1	4	1	15	56.9	23.1	1.9	1.41	1.4
10	4/1	7	1.7	26.3	50.9	14.1	1.3	0.96	4
11	4/1	6	1.5	22.5	54.8	15.2	1.3	0.96	3.2
12	4/1	5	1.2	18.8	58.7	16.3	1.3	0.96	2.5
13	4/1	8	2	10	62.6	17.4	1.3	0.96	3.7

*P14FSI

4.2.2 Impact de la phase liquide et de la phase solide utilisées dans le GPE sur les performances électrochimiques

L'impact de la concentration en LiTFSI sur la capacité fournie par une batterie Li/NMC utilisant le GPE1 et GPE2 (POE réticulé / P14FSI + 0.6 et 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI) a été étudié. D'après la Figure 63.A, les deux batteries montrent une capacité de décharge plus faible que la valeur attendue pour des électrodes de NMC (160 mAhg⁻¹). A un régime de C/20, les cellules utilisant le GPE1 et le GPE2 présentent respectivement une capacité en décharge de 87 et 130 mAhg⁻¹. Les capacités plus faibles par rapport à celles attendues ou même à celles obtenues en milieu liquide ionique, (voir Chapitre 2) peuvent être expliquées

par les effets de confinement de la phase liquide dans le réseau polymère et son impact sur les propriétés de transports. En effet, les électrolytes polymères à base de POE réticulé possèdent une conductivité ionique de 4×10^{-4} et $4.7 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C pour GPE 1 et GPE 2 respectivement tandis que celle de l'électrolyte à base de liquide ionique (P14FSI + 1 mol.L^{-1} en LiTFSI) est de $5 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C . Cela se traduit par une diminution importante de la capacité pour des régimes de C/D plus important. Le réseau de POE ne permet pas de fonctionner à des courants de C/D élevés.

La Figure 63.A et la Figure 63.B montrent également l'effet de la concentration en sel de lithium sur la cinétique de charge/décharge de la batterie. Nous observons clairement la nécessité d'optimiser cette concentration pour augmenter la puissance des dispositifs. En outre, l'utilisation du GPE2 permet d'atteindre un rendement faradique plus élevé et qui se stabilise plus rapidement (Figure 3G).

Les Figures C et D présentent respectivement les courbes de C/D des batteries incorporant les GPE1 et GPE2 à un régime de C/10 au 1^{er}, 2^{ème} et 3^{ème}. Dans les deux cas, une augmentation de la capacité de décharge est visible après quelques cycles. En raison de la porosité de l'électrode de NMC, un phénomène d'activation pourrait se produire à l'interface conduisant à une lithiation/délithiation progressive des matériaux actifs au cours du cyclage. Cette observation pourrait être aussi reliée à la stabilisation de l'interface électrode/électrolyte. En effet, il est connu qu'une SEI se forme sur l'électrode de lithium pendant les premiers cycles de charge/décharge et que cette interface électrode/électrolyte se stabilise à la fin de l'opération [252]. Nous pouvons constater sur la Figure 63.G que le rendement coulombique est inférieur à 90% lors des premiers cycles de C/D, cependant, il augmente et tend vers 100% au cours des cycles suivants. Par ailleurs, il est intéressant de rappeler que le GPE1 (0.6 mol.L^{-1} , $4.7 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$) possède une conductivité ionique supérieure au GPE2 (1 mol.L^{-1} , $4 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$), néanmoins, la batterie utilisant le GPE2 montre une plus faible polarisation et chute ohmique au cours de la charge et de la décharge (Figure 63.C et D). En outre, la capacité de décharge est plus élevée et augmente plus rapidement lorsque le GPE 2 est utilisé en tant qu'électrolyte. Les Figures E et F présentent respectivement l'évolution des courbes de C/D à C/10 aux 10^{ème}, 20^{ème} et 50^{ème} cycles pour le GPE1 et le GPE2. Après 50 cycles de C/D, la cellule composée du GPE1 montre une forte augmentation de la chute ohmique (Chute ohmique : 10^{ème} : 0.25 V ; 50^{ème} : 0.45 V) et de la polarisation. Ces phénomènes sont plus restreints dans le cas de la cellule NMC/GPE2/Li. Autrement dit, la plus forte concentration en LiTFSI a permis d'améliorer la capacité de décharge de la cellule électrochimique. De telles observations peuvent être liées à

l'amélioration des propriétés de transport du Li^+ par l'augmentation de la concentration des porteurs de charges libres évitant ainsi une déplétion des ions Li^+ à l'interface électrode/électrolyte lors du processus de charge/décharge.

Des résultats similaires ont déjà été observés dans les milieux LI. En effet, Seki *et al.* montrent que dans une cellule Li/LCO utilisant un électrolyte à base d'ImidazoliumTFSI/LiTFSI, une diminution de la concentration en sel va jouer un rôle limitant sur les performances électrochimiques de la cellule surtout à haut régime de C/D [229]. A 0.16 et 0.32 mol.kg⁻¹, les cellules présentent respectivement une capacité en décharge de 30 et 105 mAhg⁻¹ à un régime C. Les auteurs ont relié ce phénomène à un manque d'ion Li^+ aux interfaces lorsque la concentration en sel est trop limitée. Ceci malgré l'amélioration des propriétés de transport de l'électrolyte (viscosité plus faible et conductivité plus élevée). Dans notre cas, l'effet de la concentration est visible dès l'application de régimes de C/D faibles (C/20, C/10) lors de l'utilisation de GPE à base de POE réticulé.

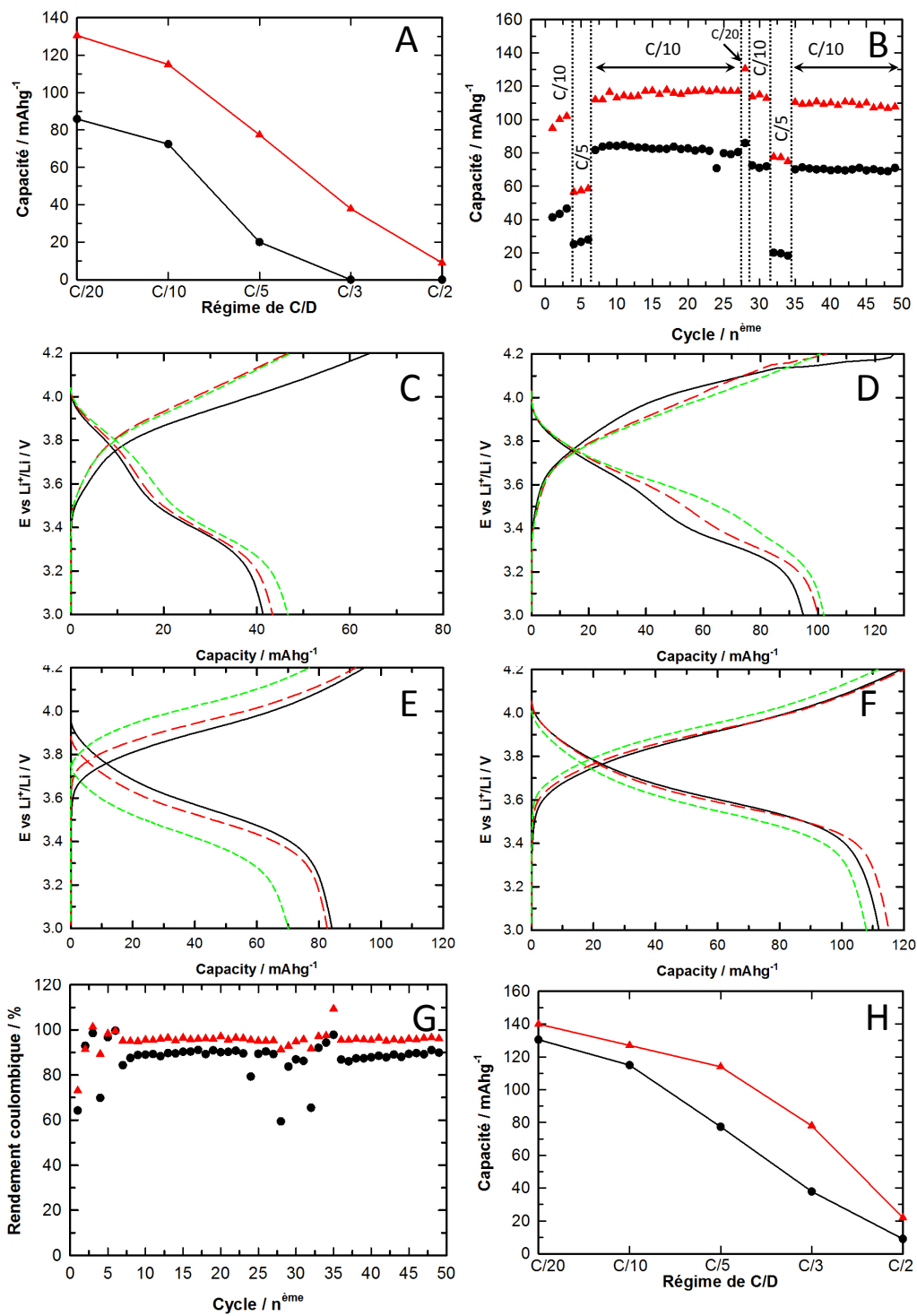


Figure 63. Résultats présentés pour une cellule Li/NMC (A) Capacité de décharge en fonction du régime de C/D (•) GPE1, (▲) GPE2 ; (B) Capacité de décharge sur 50 cycles (•) GPE1, (▲) GPE2 ; (C) Courbe de C/D d'une batterie Li/GPE1/NMC à C/10 (—) 1st cycle, (— —) 2nd cycle, (— · —) 3rd cycle ; (D) Courbe de C/D d'une batterie Li/GPE2/NMC à C/10 (—) 1st cycle, (— —) 2nd cycle, (— · —) 3rd cycle ; (E) Courbe de C/D d'une batterie Li/GPE1/NMC à C/10 (—) 10th cycle, (— —) 20th cycle, (— · —) 50th cycle ;

(F) Courbe de C/D d'une batterie Li/GPE2/NMC à C/10 (—) 10th cycle, (---) 20th cycle, (---) 50th cycle ; (G) Rendement coulombique sur 50 cycles (●) GPE1, (▲) GPE2 ; (H) Capacité de décharge en fonction du régime de C/D (●) GPE2, (▲)GPE3

Par la suite, le liquide ionique P14FSI a été remplacé par le P13FSI au sein de la matrice polymère en POE réticulé. Dans le chapitre 2, nous avons montré que le P13FSI possède une viscosité plus faible que le P14FSI, mais aussi une meilleure conductivité ionique (respectivement 9.9 et 6.4 mS.cm⁻¹ et 40.3 et 51.89 mPa.s⁻¹ à 25°C [47]). Néanmoins, nous avons constaté qu'en tant qu'électrolyte liquide pour batterie, l'utilisation du P14FSI permettait d'atteindre des performances électrochimiques relativement améliorées par rapport au P13FSI notamment à haut régime de C/D (Figure 30) [47].

La Figure 63.H présente les capacités de décharge à différents régimes de C/D des batteries Li/NMC utilisant le GPE 2 (80%_{wt} en P14FSI à 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI) et le GPE 3 (80%_{wt} en P13FSI à 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI). Dans le cas des électrolytes polymères, le remplacement du P14FSI par le P13FSI a permis d'améliorer la capacité de décharge de la cellule Li/NMC. A un régime de C/5, pour les batteries utilisant le GPE 2 et le GPE 3, la capacité de décharge atteint respectivement 78 et 115 mAhg⁻¹. Dans ce cas, l'abaissement de la viscosité et l'augmentation de la conductivité ionique de la phase liquide au sein de la matrice impactent grandement les performances électrochimiques de la batterie. Il a donc été décidé pour toute la suite de l'étude d'utiliser uniquement le P13FSI en tant que phase liquide pour les batteries utilisant un GPE. Par ailleurs, ce choix nous permet de limiter l'étude à la composition de la phase polymère.

L'incompatibilité du POE réticulé avec le procédé d'évaporation lithium a conduit à changer le type de matrice de confinement de la phase liquide. Le remplacement du réseau de POE par le PVdF-HFP a été présenté dans le chapitre 3 et avait permis d'augmenter la conductivité ionique et le coefficient de diffusion du lithium. L'électrolyte gel à base de PVdF-HFP a été utilisé dans une batterie Li/NMC, à différents régimes de C/D et comparé au gel de POE réticulé contenant la même proportion de P13FSI+LiTFSI (80% en masse avec une concentration de 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI). Pour cette étude, la concentration en LiTFSI a été fixée à 1.3 mol.L⁻¹ afin d'être comparée par la suite au sRip optimisé décrit dans le chapitre précédent. La Figure 64.A présente les valeurs de capacité de décharge de la batterie Li/NMC utilisant le GPE4 (POE réticulé/P13FSI/LiTFSI 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI) et le GPE5 (PVdF-HFP/P13FSI/LiTFSI 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI).

Tout d'abord, on peut aisément remarquer sur les courbes de décharge de la figure 64.B que les tensions nominales des deux batteries (GPE4 et GPE5) sont différentes. La batterie au GPE4 présente un effet de polarisation sans doute plus important qui conduit à la baisse de la tension. Ce phénomène est également observé lors de la charge des batteries. Aux régimes de C/5 et C/3, la capacité de décharge de la batterie utilisant le GPE5 est respectivement de 132 et 123 mAhg⁻¹. Ces valeurs sont supérieures à celles obtenues avec le GPE4: 118 et 88 mAhg⁻¹. En outre, on peut constater que la rétention de la capacité (C/C₀) est bien plus importante dans le GPE5 (67 % à C/2) par rapport au GPE4 au même régime (seulement 28 % à C/2). L'effet de la polarisation augmente en effet avec le courant de charge et de décharge.

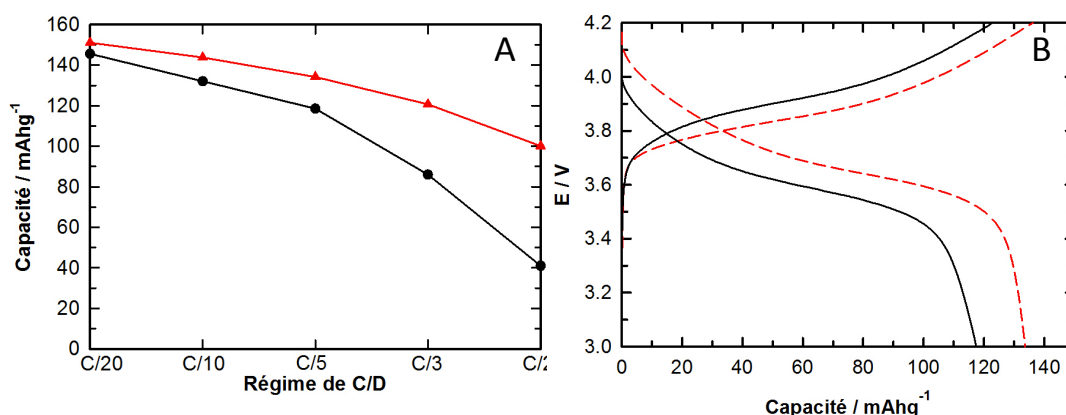


Figure 64. Résultats pour une batterie Li/NMC (A) Capacité de décharge en fonction du régime de C/D : (•) GPE4, (▲) GPE5 ; (B) Courbe de charge/décharge à C/5 (—) GPE4, (---) GPE5

Dans la section suivante, l'utilisation du sRip en tant qu'électrolyte dans les batteries Li/NMC est proposée et comparée aux deux matériaux de référence décrits ci-dessus.

4.2.3 Utilisation du sRip dans les batteries Li/NMC

Au cours du chapitre 3, une mauvaise rétention de la phase liquide dans le PVdF-HFP provoquée par les faibles interactions polymère-ions et polymère-polymère qui limite un confinement efficace a été démontrée [55]. En effet, l'expulsion du liquide de la phase polymère apparaît si celui-ci est traité à des températures supérieures ou égales à 60°C. En outre, l'application d'une contrainte mécanique sur le film d'électrolyte conduit à l'expulsion d'une partie du liquide. Dans cette partie de la thèse, nous avons mis au point un nouvel électrolyte polymère combinant les propriétés de rétention de la phase liquide dans le POE réticulé et les propriétés mécaniques et de conductivité du PVdF-HFP. Cet électrolyte est

réalisé par le confinement de la phase liquide dans une combinaison de ces deux polymères sous forme de réseau semi-interpénétrés de polymères sRip (voir chapitre 3).

L'impact de la composition de l'électrolyte sRip utilisé sur les performances électrochimiques d'une batterie Li/NMC a été étudié. Trois paramètres ont été optimisés dans le sRip:

- La concentration en LiTFSI dans la phase liquide
- Le rapport POE réticulé (DMA550/MA475 = 4)/PVdF-HFP
- Le rapport phase solide/phase liquide

Pour la réalisation de cette étude, le sRip sera composé d'un rapport fixe de DMA550/MA475 = 4. Ce rapport permet d'avoir les meilleures propriétés de rétention de la phase liquide tout en gardant de bonnes propriétés de transport (Chapitre 3).

4.2.3.1 Effet de la concentration en LiTFSI dans la phase liquide du sRip sur les performances électrochimiques en cellule Li/NMC

Dans un premier temps, l'effet de la concentration en LiTFSI dans la phase liquide P13FSI a été étudié et les résultats sont présentés dans la Figure 65. Dans cette figure, la composition de l'électrolyte est:

- 4 %_{wt} DMA550
- 1 %_{wt} MA475
- 15 %_{wt} PVdF-HFP
- 80 %_{wt} P13FSI + x mol.L⁻¹ en LiTFSI

La concentration en LiTFSI dans le P13FSI varie entre x = 1, 1.3, 1.6 et 1.9 mol.L⁻¹. Ce panel de concentration a été choisi par rapport aux résultats de transports obtenus dans le chapitre 3.

Les performances électrochimiques obtenues en cellule Li/NMC semblent suivre la même tendance que les propriétés de transport déterminées précédemment par RMN (chapitre 3/Figure 51). L'électrolyte sRip (GPE7) utilisant une concentration à 1.3 mol.L⁻¹ permet d'atteindre le coefficient de diffusion du lithium le plus élevée. Dans le cas de l'étude électrochimique, jusqu'à C/10, les 4 électrolytes (GPE6 (• ; 1 mol.L⁻¹), GPE7 (▲ ; 1.3 mol.L⁻¹), GPE8 (▼ ; 1.6 mol.L⁻¹) et GPE9 (■ ; 1.9 mol.L⁻¹)) présentent une capacité de décharge de 140 mAhg⁻¹. Ensuite, l'augmentation du régime de C/D montre clairement l'optimum de performance obtenu avec une concentration de 1.3 mol.L⁻¹. Pour des concentration supérieures, l'augmentation de la viscosité du mélange abaisse les performances

électrochimiques de la cellule LCO/Li. Néanmoins, à la différence de la Figure 63 (utilisation des POE réticulés), l'utilisation d'un plus grand panel de concentration en LiTFSI ($1-1.9 \text{ mol.L}^{-1}$) dans le sRip a permis de montrer la présence d'un optimum de concentration en LiTFSI dans l'électrolyte.

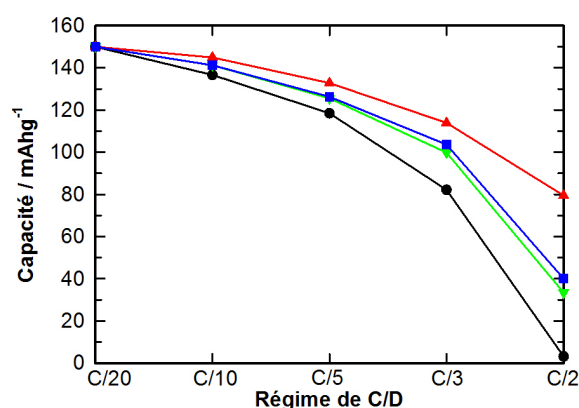


Figure 65. Effet de la concentration en LiTFSI dans la phase liquide du sRip sur la capacité de décharge d'une cellule Li/NMC en fonction du régime de C/D : (•) GPE6 - 1 mol.L^{-1} , (▲) GPE7 - 1.3 mol.L^{-1} , (▼) GPE8 - 1.6 mol.L^{-1} , (■) GPE9 - 1.9 mol.L^{-1}

4.2.3.2 Effet du rapport POE réticulé/PVdF-HFP dans le sRip sur les performances électrochimiques d'une batterie Li/NMC

Dans un second temps, le rapport POE réticulé/PVdF-HFP a été modifié afin d'observer l'impact de ce paramètre sur les performances électrochimiques de la batterie. La composition de l'électrolyte est:

- 80 %_{wt} en P13FSI + 1.3 mol.L^{-1} en LiTFSI
- x %_{wt} en PVdF-HFP
- y %_{wt} en POE réticulé (rapport DMA550/MA475 = 4)

Les valeurs de x et y sont comprises entre 0 et 20%_{wt}. Les résultats sont présentés dans la Figure 66. Dans cette figure, le GPE 5 (• ; x = 20%_{wt}, y = 0%_{wt}), le GPE 7 (▲ ; x = 15%_{wt}, y = 5%_{wt}), le GPE 13 (▼ ; x = 10%_{wt}, y = 10%_{wt}) et le GPE 4 (■ ; x = 0%_{wt}, y = 20%_{wt}) sont représentés. Le plus fort pourcentage en PVdF-HFP permet d'atteindre les meilleures capacités en décharge et améliore la rétention de capacité lors de l'augmentation du courant de C/D. Ces résultats suivent la tendance obtenue avec les propriétés de transport (Figure 53). En effet, l'augmentation du pourcentage de PVdF-HFP dans le sRip permet d'améliorer la conductivité ionique et le coefficient de diffusion du Li^+ . Cette amélioration

des propriétés de transport peut être liée directement à l'apparition d'une porosité dans l'électrolyte suite à l'augmentation de la phase PVdF-HFP (Figure 50). Nous avons également montré que la présence d'oxygènes sur les chaînes polymères DMA550 et MA475 génèrent des interactions O-Li⁺ et modifient l'environnement chimique des ions Li⁺ et par conséquent leur transport au sein de l'électrolyte [79,137] (Figure 53).

L'utilisation de 15 %_{wt} en PVdF-HFP et 5 %_{wt} en POE réticulé semble être un bon compromis en termes de performances électrochimiques, propriétés de transport et de propriétés mécaniques.

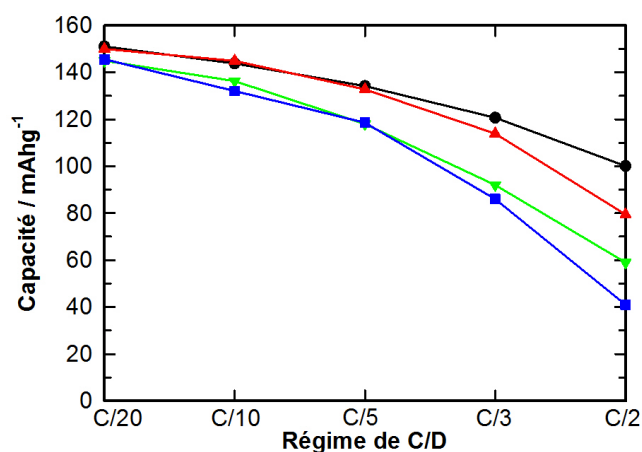


Figure 66. Effet du pourcentage de PVdF-HFP (x) et de POE réticulé (y) dans la phase solide du sRip sur la capacité de décharge d'une batterie Li/NMC en fonction du régime de C/D: (●) GPE5 - x = 20%_{wt}, y = 0%_{wt}, (▲) GPE7 - x = 15%_{wt}, y = 5%_{wt}, (▼) GPE13 - x = 10%_{wt}, y = 10%_{wt}, (■) GPE4 - x = 0%_{wt}, y = 20%_{wt}

4.2.3.3 Effet du rapport phase polymère/phase liquide dans le sRip sur les performances électrochimiques d'une batterie Li/NMC

Pour finir, la proportion de la phase solide composée de 75 %_{wt} de PVdF-HFP, 20 %_{wt} en DMA550 et 5%_{wt} en MA475 et la phase liquide composée de P13FSI + 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI a été étudiée. Quatre compositions ont été réalisées au cours de cette étude avec un pourcentage de phase liquide variant entre 80 %_{wt} (● ; GPE 7), 75 %_{wt} (▲ ; GPE 12), 70 %_{wt} (▼ ; GPE 11) et 65 %_{wt} (■ ; GPE 10). L'utilisation d'un plus grand pourcentage de phase liquide permet d'accroître la mobilité des ions. Les résultats de la Figure 67 montrent clairement que les capacités en décharge sont améliorées en augmentant le pourcentage de la phase liquide. Pour un régime de C/5 la capacité en décharge atteint respectivement 130, 123,

115 et 85 mAhg⁻¹ lorsque la fraction massique en phase liquide diminue. Cette évolution est similaire à celle des propriétés de transport. En effet, l'augmentation du pourcentage de phase liquide permet d'améliorer la conductivité ionique (Figure 51).

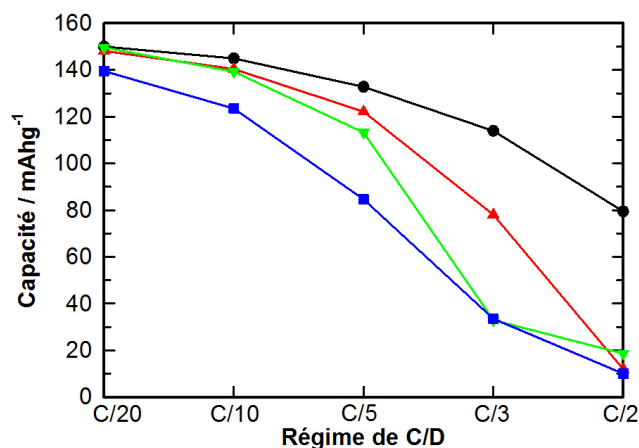


Figure 67. Effet du rapport pourcentage de phase liquide au sein du SRIP sur la capacité de décharge d'une batterie Li/NMC en fonction du régime de C/D: (•) GPE7 - 80%_{wt}, (▲) GPE12 - 75%_{wt}, (▼) GPE11 - 70%_{wt}, (■) GPE10 - 65%_{wt}

4.2.3.4 Comparaison de l'électrolyte sRip optimisé avec le PVdF-HFP et le POE réticulé

Les différentes études physico-chimiques et de transports menées au cours du chapitre III, ainsi que l'étude électrochimique ont permis d'atteindre un optimum de composition alliant bonnes propriétés de transport, taux de rétention important de la phase liquide, compatibilité avec l'évaporation lithium, bonnes propriétés mécaniques et bonne performance électrochimique. Comme le montre le Tableau 28, l'optimum (GPE7) est composé de :

- 4%_{wt} en DMA550
- 1%_{wt} en MA475
- 15%_{wt} en PVdF-HFP
- 80%_{wt} en P13FSI + 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI

La Figure 68 présente les capacités de décharge d'une batterie Li/NMC utilisant le GPE4 (• ; POE réticulé/P13FSI + 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI), le GPE 5 (▲ ; PVdF-HFP/P13FSI + 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI), le GPE 7 (▼ ; sRip/P13FSI + 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI). Pour tous les électrolytes, la capacité de décharges décroît avec l'augmentation du régime de C/D.

Le GPE 7 permet d'atteindre des capacités similaires au GPE 5, jusqu'à un régime de C/5 grâce à la structure poreuse du sRip apportée par la présence du PVdF-HFP. Pour des vitesses de C/D plus importantes ($\geq C/3$) la présence du POE dans le sRip semble limiter les performances du dispositif par rapport à la membrane PVdF-HFP (GPE5). La présence de chaînes POE permet d'améliorer la rétention du liquide ionique mais limite les propriétés de transport. En effet, l'ajout de POE réticulé avec le PVdF-HFP modifie les interactions de la matrice polymère avec les ions. Les plus faibles propriétés de transport induites par la présence du réseau de POE provoquent l'apparition d'une plus forte polarisation :

- Figure 68.B: GPE4 (POE) 0.2V > GPE7 (sRip) 0.15V > GPE5 (PVdF-HFP) 0.1V

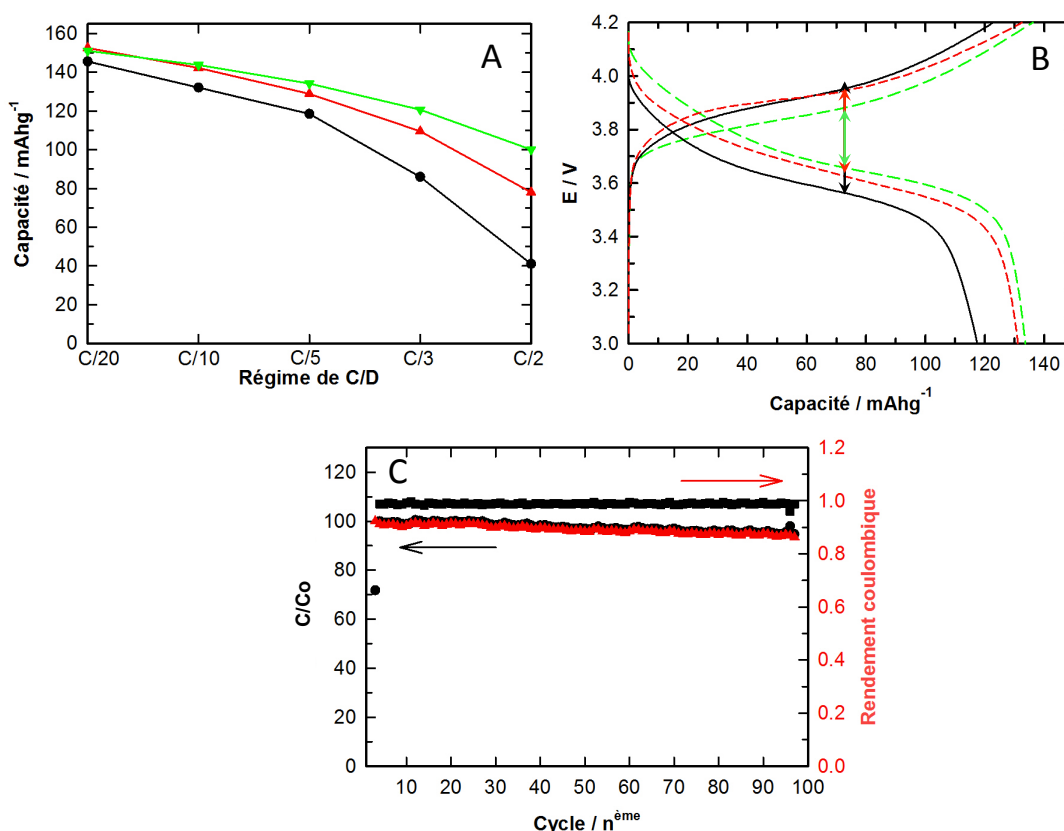


Figure 68. Comparaison des performances électrochimiques en cellule Li/NMC entre le GPE4, GPE5 et le GPE7 (A) : Effet du régime de C/D sur la capacité de décharge (●) GPE4 - POE réticulé/P13FSI + 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI, (▲)GPE7 sRip/P13FSI + 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI, (▼) GPE5 - PVdF-HFP/P13FSI + 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI; (B) : Courbe de charge/décharge à C/5 (—) GPE4, (---) GPE7, (---) GPE5 ; (C) : Capacité de décharge sur 100 cycles à C/5 pour une cellule NMC/GPE7/Li (●) Charge, (●) Décharge, (■) Rendement coulombique

La tenue en cyclage du GPE 7 a ensuite été étudiée sur la batterie Li/NMC à un régime de C/5 à 25°C. La Figure 68.C présente l'évolution de la capacité normalisée de charge et de décharge et le rendement coulombique en fonction du nombre de cycles. Après 100 cycles de C/D, la batterie montre une bonne stabilité en cyclage avec une perte de seulement 5% par rapport à la capacité initiale (130 mAhg⁻¹). Le rendement coulombique affiche par ailleurs une valeur proche de 100%, ce qui traduit la bonne réversibilité du processus d'insertion du Li⁺ dans l'électrode positive.

4.2.4 Etude de l'électrolyte sRip dans une batterie Li/LiCoO2

Afin de se rapprocher du système microbatterie final, le GPE7 a été testé en tant qu'électrolyte dans le système Li/LCO. Pour cette étude, l'épaisseur de 60 µm d'électrolyte et l'utilisation d'une feuille de lithium en tant qu'électrode négative seront conservées.

Tout d'abord, l'impact du régime de C/D sur la capacité et sur le rendement coulombique a été étudié (Figure 69.A). Comme dans la batterie Li/NMC, l'augmentation du régime de C/D provoque une diminution de la capacité. Pour un régime allant de C/20 à 3C, la batterie utilisant le GPE7 produit une capacité de décharge de 940 à 375 µAh. A la différence, la microbatterie de référence utilisant le LiPON (épaisseur LiPON : 5 µm ; épaisseur stack actif : < 15 µm) comme électrolyte présente une capacité de décharge de 1250 à 0 µAh pour les mêmes régimes de C/D. Cette forte chute de capacité de la batterie commerciale lors de l'augmentation du courant de C/D est liée à la forte résistance interne de la cellule ($R_{int} = 100$ ohm [149]) comme l'indique les résultats de la Figure 69.B. Pour un régime de 2C (courant de C/D: 2 mA), une forte polarisation est observée sur la microbatterie de référence de STMicroelectronics qui se traduit par une grande séparation des plateaux de charge et décharge. Notons aussi, que le rendement coulombique reste relativement faible (0.9) avec l'utilisation du GPE7 lors des premiers cycles (Figure 69.A) et tend à se stabiliser (> 0.98) au cours des cycles suivants.

Le test de stabilité à un régime C est présenté dans la Figure 69.C. La microbatterie de référence EFL700 présente un rendement coulombique stable ; cependant, une chute de capacité est observée au bout de 500 cycles de C/D (19%). La batterie utilisant uniquement le mélange P13FSI/LiTFSI (1.3 mol.L⁻¹) montre une excellente stabilité électrochimique sur 500 cycles de C/D. En effet, la perte de capacité n'est que de 3% avec une capacité de 725 µAh après 500 cycles. Néanmoins, le confinement du liquide ionique dans le sRip (GPE7) ne produit pas le même résultat. Malgré un rendement coulombique stable au cours des premiers cycles, une perte de 6% est observée au bout de 150 cycles de C/D. La capacité chute ensuite

rapidement à partir du 150^{ème} et au 300^{ème} cycle une perte d'environ 75% de la capacité est observée.

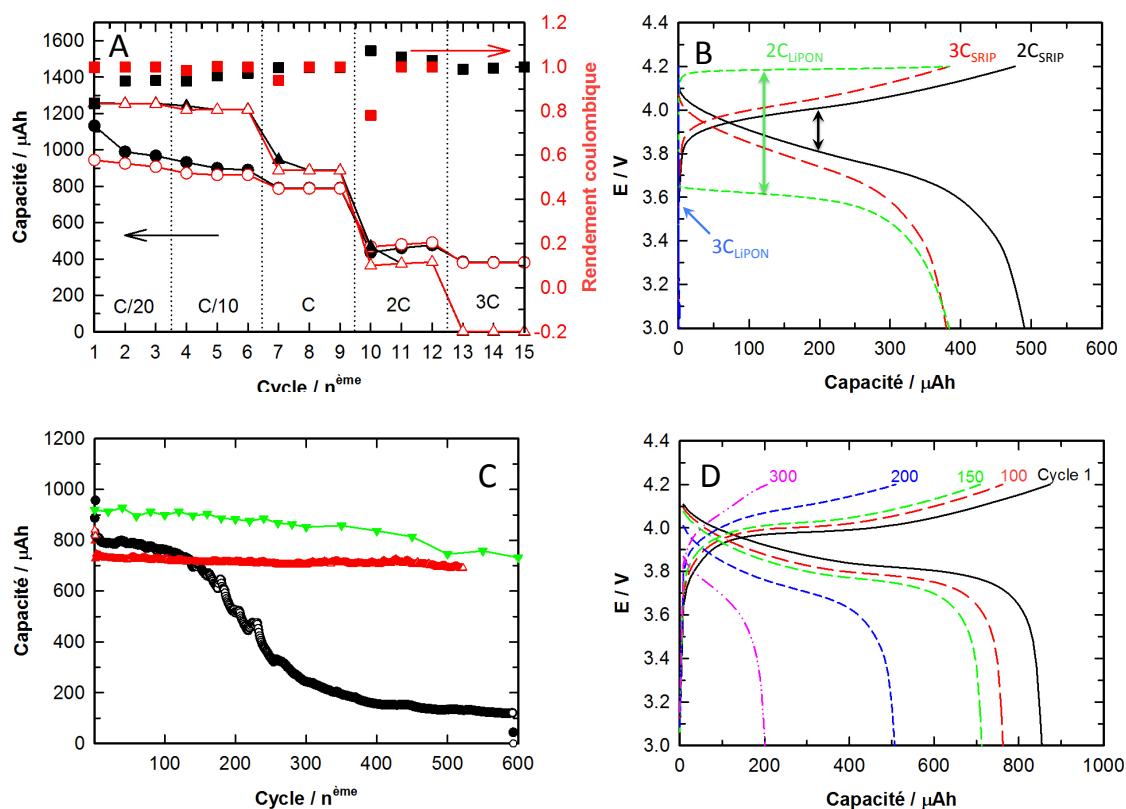


Figure 69. (A) Evolution de la capacité en Charge, en décharge et du rendement coulombique en fonction du régime pour : (•) Charge LCO/GPE7/Li, (o) Décharge LCO/GPE7/Li (▲) Charge EFL700, (△) Décharge EFL700, (■) LCO/GPE7/Li, (■) EFL700 ; **(B)** courbes de C/D pour un régime de 2C et 3C : (—) GPE7 – 2C, (— —) GPE7 – 3C, (—) EFL700 – 2C, (—) EFL700 – 3C; **(C)** Evolution de la capacité de charge et de décharge sur 600 cycles à C : (•) Charge LCO/GPE7/Li, (o) Décharge LCO/GPE7/Li (▲) Charge - P13FSI + 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI, (△) Décharge - P13FSI + 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI, (▼) Charge EFL700, (▼) Décharge EFL700; **(D)** Evolution des courbes de C/D à C pour la batterie LCO/GPE7/Li en fonction du nombre de cycle

Les courbes de C/D en fonction du nombre de cycles présentés dans la Figure 69.D montre une importante évolution de la polarisation qui est l'origine d'une baisse de la tension nominale de décharge et une augmentation de la tension en charge. L'augmentation de la résistance interne de la batterie pourrait être à l'origine de ce phénomène. L'origine de cette résistance pourrait être liée à :

- l'interface électrode/électrolyte qui devient de plus en plus résistive

- la diminution du nombre de porteurs Li^+ libre dans l'électrolyte
- la dégradation des électrodes
- La dégradation de l'électrolyte

Différents procédés ont été mis en place afin d'appréhender l'origine de cette défaillance.

4.2.5 Etude du phénomène de chute de capacité dans la batterie

Li/sRip/LCO

Plusieurs essais ont été réalisés afin d'identifier la cause de chute de capacité de la batterie Li/GPE7/LCO. Tout d'abord, la batterie a été de nouveau cyclée à un régime de C/D plus lent afin de limiter l'effet de l'augmentation de la R_{int} de la batterie. L'utilisation d'un courant plus faible permet de limiter les effets de polarisation de la cellule. Après 590 cycles à un régime C (1 mA), la capacité de la batterie n'est que de 110 μAh (Figure 70.A). La diminution du courant de C/D à 200 μA (C/5) permet de récupérer une capacité en charge et en décharge de 680 μAh (Figure 70.A). Ce résultat indique que la diminution des performances à forts régimes ne sont pas induites par la dégradation de la matière active de l'électrode positive. Les courbes de C/D présentées dans la Figure 70.B montrent cependant l'importante chute de la tension de la batterie bien que le régime de C/D soit abaissé. Les différents résultats obtenus peuvent être expliqués par l'augmentation des résistances d'interfaces au cours du cyclage. Ainsi, la diminution du courant de charge va limiter l'effet de cette augmentation de la résistance interfaciale et permet une récupération de la capacité plus importante en décharge.

Afin d'évaluer l'interface limitante et l'effet éventuel d'une dégradation de l'électrolyte polymère (et/ou de l'électrode de LCO), ce dernier a été remplacé par un électrolyte liquide (P13FSI + 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI) imbibant un séparateur Whatman après un cyclage prolongé.

Dans la Figure 70.D, la courbe pleine noir (—) et la courbe rouge (— —) représente l'électrolyte GPE 7 avant la perte de capacité aux régimes respectifs de C/5 et C. Après la chute de capacité (plus de 590 cycles de C/D avec le GPE7), la batterie a été désassemblée puis rincée à l'acétone et au DMC afin d'éliminer les résidus éventuels (solubles) de dégradation de l'électrolyte. Ensuite, l'électrode de LCO a été re-assemblée avec une nouvelle électrode négative au Li et un électrolyte liquide P13FSI/LiTFSI à 1.3 mol.L⁻¹. La courbe bleue (— —) et la courbe rose (— —) représentent les courbes de C/D de la nouvelle batterie

utilisant l'électrolyte liquide à un régime de C/5 et C, respectivement. La batterie donne des performances similaires à la batterie initiale. En effet à C/5 et C, la batterie fournit une capacité respective de 790 et 600 μAh . Initialement, l'utilisation du GPE 7 permettait d'atteindre une capacité de 835 et 770 μAh aux mêmes régimes soit une perte de capacité de 5% et de 22% à des régimes de C/5 et C, respectivement par rapport à la batterie initiale. Bien que le LCO se dégrade légèrement au cours des cycles, ce résultat montre qu'il n'est pas responsable de la perte majoritaire de la capacité observée dans la Figure 69.C. La stabilité de l'électrode positive est donc à exclure des raisons qui provoquent une forte chute de capacité. Seuls les phénomènes aux interfaces (LCO et/ou Li) semblent influencer la stabilité au cyclage de la batterie.

Pour finir, un dernier essai consistait à remplacer le lithium métallique de la batterie utilisant le LCO/GPE7/Li après 600 cycles à un régime C (après la chute de la capacité) afin de comparer l'effet du remplacement de l'électrode négative. Cependant, lors du retrait de la feuille de lithium, une épaisse couche était visible sur l'électrolyte polymère. Dû à sa forte adhésion, il est difficile d'interpréter les résultats obtenus.

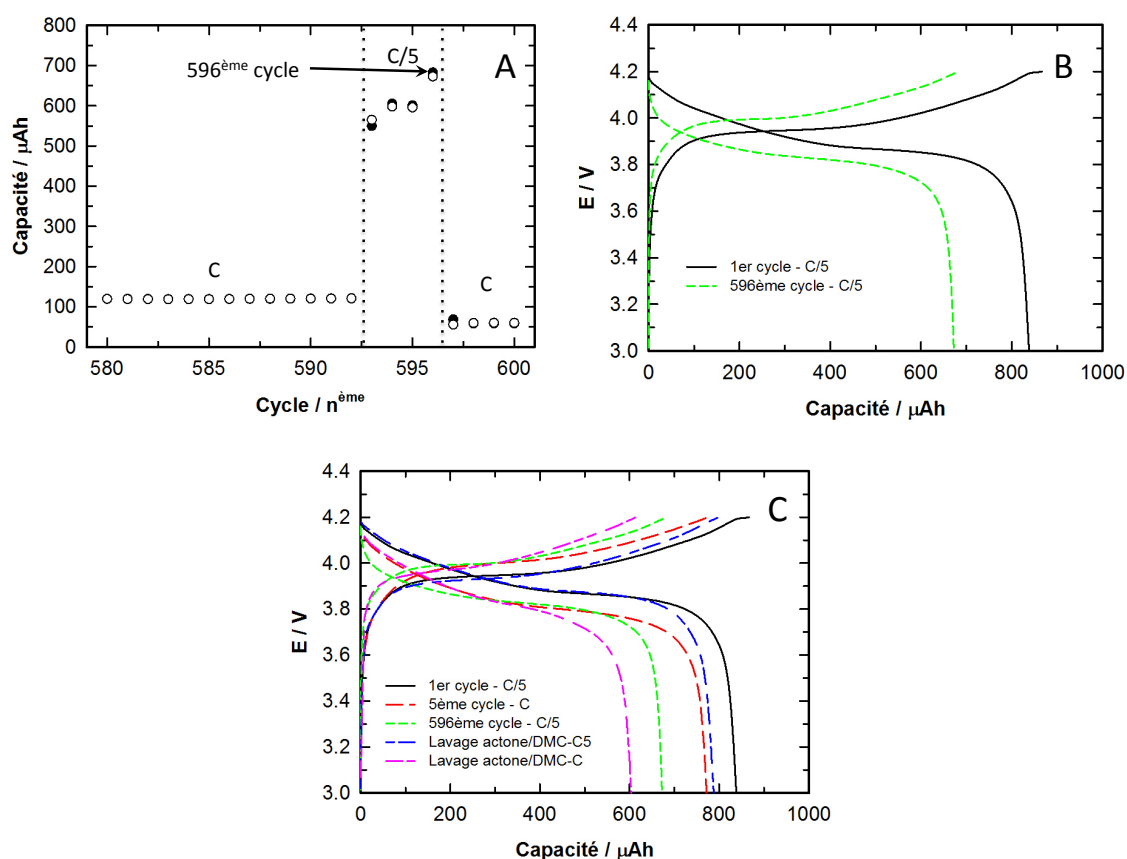


Figure 70. (A) Evolution de la capacité à C/5 après 590 cycles à C pour la cellule LCO/GPE7/Li (•) Charge, (o) Décharge ; (B) Evolution des courbes de C/D à C/5 après

590 cycles à C pour la cellule LCO/GPE7/Li; (C) Evolution des courbes de C/D à C/5 après 590 cycles à C pour la cellule LCO/GPE7/Li réassemblé (après lavage de la LCO, changement de l'électrode de lithium, remplacement de l'électrolyte GPE7 par P13FSI + 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI)

Les résultats précédents semblent montrer que l'interface polymère/lithium et/ou une modification de la composition de l'électrolyte génèrent une défaillance de la tenue en cyclage d'une batterie Li/LCO utilisant le GPE7. Afin de confirmer ces observations, un séparateur imbibé du mélange P13FSI + 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI a été rajouté entre le lithium métallique et le GPE7. Cette configuration nous permet d'éviter le contact direct entre l'électrolyte sRIP et l'électrode de Li. En outre, le liquide ionique utilisé est compatible avec le lithium métal. En effet, l'utilisation de cet électrolyte montre une stabilité supérieure à 500 cycles (Pas de chute brutale de la capacité) de C/D à C sur une cellule Li/LCO (Figure 33).

Comme il est possible de le voir dans la Figure 71, l'utilisation d'un séparateur imprégné entre le sRip et le lithium métallique a permis d'atteindre plus de 600 cycles de charge et de décharge à un régime C, avec une perte de capacité de seulement 10% et un rendement coulombique proche de 1.

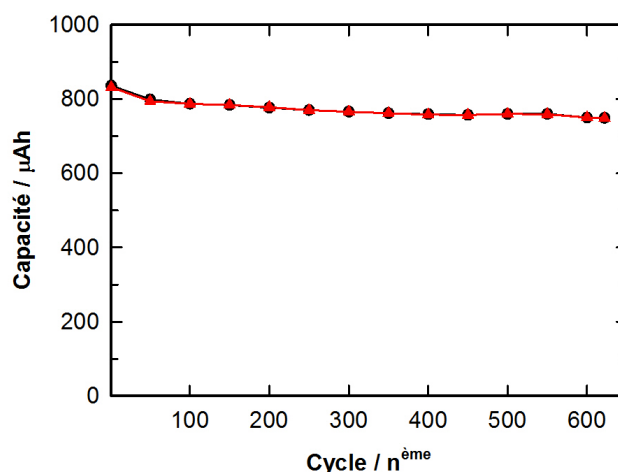


Figure 71. Evolution de la capacité de C/D à C pour une cellule LCO/GPE7/P13FSI + 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI + séparateur/Li

Ce résultat semble confirmer qu'en présence de l'électrolyte sRip, une interface peu favorable au fonctionnement de la batterie se forme entre le lithium métal et l'électrolyte. Cette interface, probablement due à une forte réactivité de l'électrolyte limite le passage du Li⁺ provoquant ainsi une forte perte de capacité au cours des cycles de C/D.

Par la suite, nous avons souhaité étudier l'impact du protocole de cyclage sur la formation de l'interface polymère/Lithium. L'équipe de Lu *et al.* ont montré que le protocole de cyclage pouvait influencer la tenue en cyclage de leur batterie Li/EC-EMC-1mol.L⁻¹ LiPF₆/LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ [253]. En effet l'utilisation d'un régime de charge de 0.2C avec une décharge à C montre une excellente stabilité en cyclage. A l'opposé, l'augmentation du régime de charge provoque une forte diminution de la cyclabilité.

Dans un premier temps, la tension, lors de l'étape de charge de la batterie a été limitée à 4 et 4.1 V afin de voir l'impact du potentiel sur la tenue en cyclage (Figure 72.A). Le courant utilisé lors de l'étape de charge et de décharge reste néanmoins à 1 mA. La limitation de la tension de charge à 4.1 V n'a pas d'influence sur la perte de capacité générée par la formation d'une SEI bloquante à l'interface électrolyte/Lithium. Seule une diminution de la capacité totale est observée (680 et 800 µAh selon le potentiel de charge - Figure 72.A). A la différence, la limitation du potentiel à 4 V permet de ne pas avoir de perte de capacité au bout de 300 cycles de C/D (100-150 µAh). Les résultats obtenus montrent que la limitation de la tension lors de la charge n'influence pas la formation de la SEI sur le lithium métal au cours du cyclage.

Dans un second temps, sur des cellules similaires (Li/GPE7/LCO), la tension a été limitée ainsi que le courant lors de l'étape de charge. En effet, le potentiel supérieur a été limité à 4 et 4.1 V avec un courant appliqué de 0.2 mA au cours de la charge. Cependant le courant de décharge reste fixé à 1 mA. D'après la Figure 72.B, l'abaissement du courant lors de l'étape de charge a permis de limiter le paramètre bloquant de la SEI à l'interface électrolyte/lithium. En effet, pour une limitation à 4 et 4.1 V et un courant de charge à 0.2 mA, le système perd 11 et 19% de capacité au bout de 300 cycles. De plus, dans le cas de la limitation à 4V, la batterie ne perd plus que 4% de capacité au cours des 200 cycles suivants.

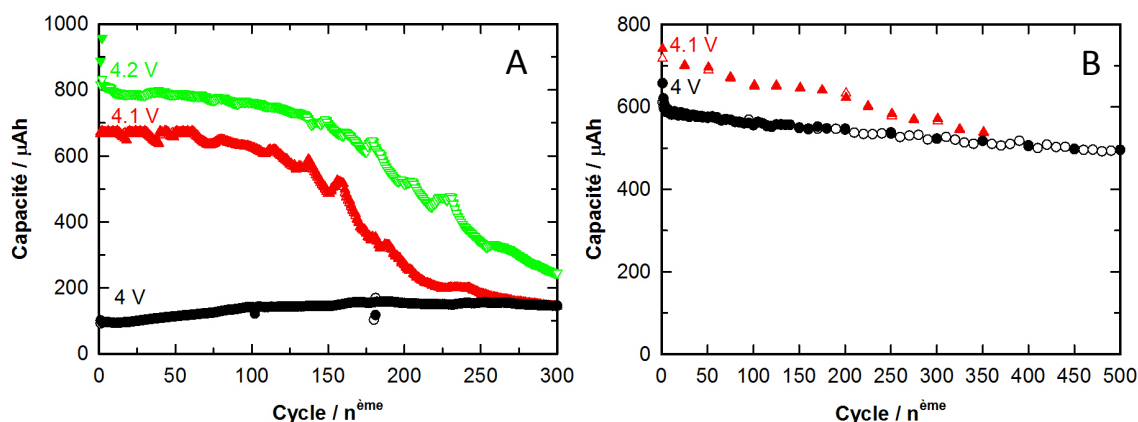


Figure 72. Evolution de la capacité de C/D sur une cellule LCO/GPE7/Li en fonction du nombre de cycle (A) Charge/décharge à C – Limitation du potentiel de charge à (•) 4V, (▲) 4.1V, (▼) 4.2V ; (B) Charge à C/5 - Décharge à C – Limitation du potentiel de charge à (•) 4V, (▲) 4.1V

Ces résultats indiquent clairement l'effet du courant de charge sur le processus de formation de la SEI sur le lithium métallique au cours des cycles de C/D. Les différents résultats présentés dans cette partie corroborent ceux obtenus par Lu *et al.* [253]. A l'aide d'une étude XPS sur une batterie Li/EC-EMC-1mol.L⁻¹ LiPF₆/LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂, ils montrent que plus le courant de charge est grand et plus la taille des grains de lithium qui se redéposent est petite [253,254]. Au cours des cycles de C/D, de plus en plus de composants de la SEI se forment. L'accumulation de ces composants sur la surface des grains empêche l'agglomération de ces grains entre eux pour reformer l'électrode de lithium initiale, ce qui augmente la porosité du lithium. Finalement, une partie du lithium métal sera considérée comme inactif et l'augmentation de cette couche abaissera la conductivité électronique et ionique de l'interface. Ce phénomène amènera à l'augmentation de la R_{int} de la cellule et provoquera une chute de capacité. Cependant, dans cet article, la capacité chute au bout de 30 cycles seulement.

4.2.6 Etude comparative du sRip ou PVdF-HFP en tant qu'électrolyte pour la batterie Li/sRip/LCO

L'électrolyte GPE7 semble montrer une limitation en termes de tenue en cyclage. La modification du potentiel et du courant de charge a permis d'améliorer la cyclabilité ; cependant l'utilisation de cet électrolyte ne permet pas d'atteindre les 0.7 mAh après 1000 cycles de C/D comme décrit dans le cahier des charges. La Figure 69.C montre que le mélange P13FSI + 1.3 mol.L⁻¹ possède une très bonne tenue en cyclage avec seulement 3%

de perte de capacité après 500 cycles avec un courant de 1 mA en charge et en décharge. Ce résultat indique que la perte de capacité dans la cellule LCO/GPE7/Li serait générée par la présence de la phase polymère. Afin de discriminer l'effet de la phase POE réticulé et de celle du PVdF-HFP lors de la dégradation du sRip, une étude similaire a été réalisée sur des cellules LCO/Li utilisant un électrolyte composé de 20%_{wt} en PVdF-HFP et 80%_{wt} en P13FSI+1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI (GPE5). Les résultats de tenue en cyclage pour les cellules Li/LCO utilisant le GPE5 (PVdF-HFP) et le GPE 7 (sRip) sont présentés dans la Figure 73.A. L'électrolyte à base de PVdF-HFP présente une meilleure tenue en cyclage que le sRip. En effet, après 500 cycles avec un courant de charge et de décharge de 1 mA, la batterie montre une perte de capacité de 17% avec le PVdF-HFP et 85% avec le sRip. Ce résultat montre que la présence du POE réticulé dans le sRip induit la forte chute de capacité.

Bien que le GPE5 à base de PVdF-HFP soit plus stable après 500 de C/D à 1 mA, nous remarquons qu'un nouveau phénomène apparaît au cours du cyclage. En effet, comme le présente la Figure 73.D, le rendement coulombique de la cellule utilisant le GPE5 passe de 0.99 à 0.95 au bout de 200 cycles puis 0.85 à partir de 300 cycles. Les courbes de C/D des cellules utilisant le GPE7 et le GPE5 sont respectivement représentées en Figure 73.B et C. Dans le cas du sRip (GPE7 ; Figure 73.B), la capacité décroît très fortement à partir du 200^{ème} cycle et la polarisation de la cellule augmente avec le nombre de cycles. A l'opposé, l'utilisation du GPE5 provoque une diminution constante et relativement limitée de la capacité de décharge au cours des cycles ; cependant la capacité de charge augmente anormalement à partir du 200^{ème} cycle (Figure 73.A - courbe rouge). En revanche, aucune augmentation de la polarisation de la cellule n'est visible avec l'augmentation du nombre de cycles (Figure 73.C).

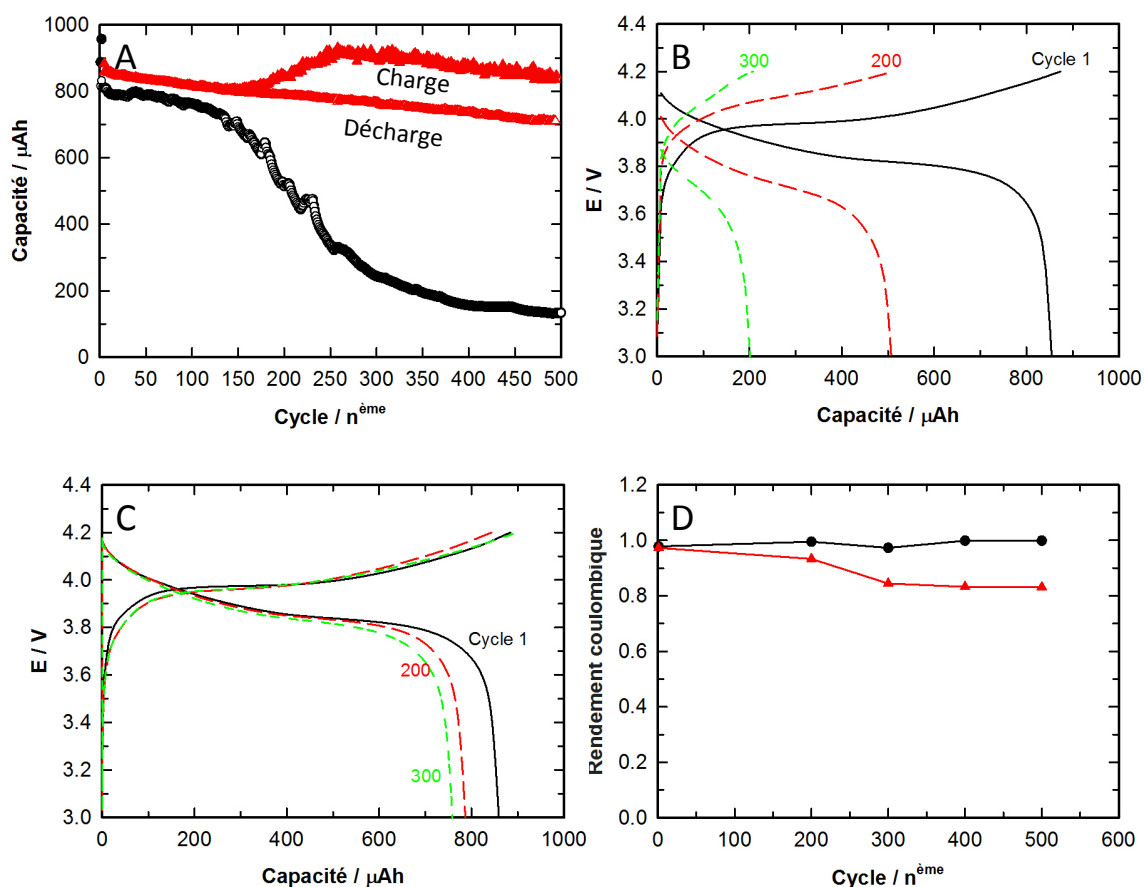


Figure 73. (A) Tenue en cyclage d'une batterie LCO/Li à C utilisant l'électrolyte (●) GPE7 (▲) GPE5; (B) Courbe de charge/décharge à C pour la batterie LCO/GPE7/Li ; (C) Courbe de charge/décharge à C pour la batterie LCO/GPE5/Li ; (D) Rendement coulombique des batteries LCO/Li utilisant l'électrolyte (●) GPE 7, (▲) GPE5

Nous avons émis l'hypothèse que cette surcapacité lors de la charge observée sur la Figure 73.A obtenue lors de la charge pourrait être provoquée par la formation de microdendrites qui génèreraient un courant de fuite au cours de la charge. Afin de confirmer la présence de dendrite de lithium au cours du cyclage, une cellule symétrique Li/GPE5/Li a été assemblée puis cyclée à l'aide d'un processus de charge et de décharge à courant constant [252,255]. La présence de microdendrites est révélée par l'apparition de pic de potentiel puis par l'apparition d'une forte polarisation du signal au cours du cyclage ce qui abaisse le rendement coulombique du cyclage[255].

D'après les résultats de dépôt/dissolution du lithium présentés dans la Figure 74 pour une cellule symétrique Li/GPE5/Li, aucun pic de potentiel n'apparaît et le signal reste stable pendant le cyclage. Cela confirme que les dendrites ne se forment pas et ne court-circuitent pas le système pendant le cyclage. Bhatt *et al.* ont étudié ce phénomène avec un mélange

P13FSI/LiTFSI dans une cellule symétrique Li/Li. La réalisation de nombreux cycles de C/D (dépôt/dissolution) montre l'absence de pic de potentiel au cours du cyclage. Les sauts de potentiels observés au début du cyclage de la cellule sont liés au passage du courant sur les électrodes provoquant le dépôt du lithium sur une électrode et sa dissolution sur la deuxième (de polarité différente). On peut remarquer que les deux polarisations sont quasiment identiques (potentiels négatifs et positifs symétriques). Après quelques cycles, la polarisation des deux électrodes diminue du fait du changement de la morphologie des électrodes et une baisse de la densité de courant qui les traverse. La polarisation ne s'annule pas, indiquant une absence de court-circuit pouvant être provoqué par une croissance importante des dendrites. Ce résultat confirme la compatibilité du liquide ionique avec les systèmes au lithium (absence de dendrites)[256]. Il est possible que l'effet du potentiel et du système complet (Li/LCO) jouent un rôle important sur la formation des dendrites.

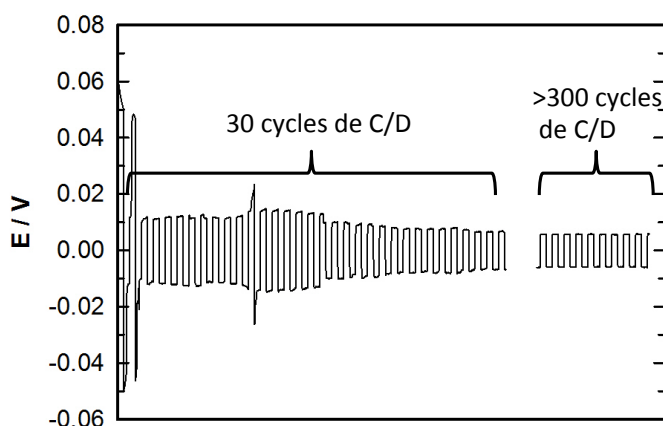


Figure 74. Evolution du potentiel d'une cellule symétrique LI/GPE5(PVdF-HFP/P13FSI+1.3mol.L⁻¹ LiTFSI)/Li pour un courant de C/D de 1 mA

Afin d'évaluer et de résoudre ce phénomène qui n'est visible que dans le cas du PVdF-HFP, plusieurs essais de modifications de composition ont été réalisés tels que:

- Augmentation du pourcentage de phase polymère (PVdF-HFP) par rapport à la phase liquide ionique (15, 20, 25 et 30%_{wt} en PVdF-HFP dans le GPE par rapport à la phase P13FSI + 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI)
- Augmentation de la concentration en LiTFSI dans la phase liquide (0.6, 1 et 1.3 mol.L⁻¹ dans le P13FSI)

Puis des essais électrochimiques ont été réalisés tels que:

- Limitation de la capacité au cours de la charge (700, 800, 900 et 1000 μ Ah)

- Limitation du potentiel de charge à 0.2 mA (4, 4.1 V), puis décharge à 1 mA

4.2.6.1 Effet du pourcentage phase polymère (PVdF-HFP) / phase liquide (P13FSI+1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI) sur les phénomènes de dissymétrie entre la charge et la décharge dans les batteries LCO/PVdF-HFP/Li

Comme nous l'avons expliqué dans la partie précédente, le phénomène observé dans la Figure 73.A pourrait être provoqué par la formation de dendrites de lithium qui viendraient se former au cours de la charge de la batterie. Il a été montré que les propriétés mécaniques de l'électrolyte pouvaient interférer dans la formation et la propagation des dendrites de lithium [257]. Afin de comprendre comment limiter ce phénomène, le pourcentage de phase polymère a été modifié par rapport à la phase liquide. La Figure 75 représente respectivement en A, B, C et D l'évolution de la capacité de charge et décharge en fonction du nombre de cycles pour des compositions de GPE comprenant 15, 20, 25 et 30% en masse de PVdF-HFP par rapport à la phase P13FSI/LiTFSI (1.3 mol.L⁻¹). D'après les résultats de cette figure, il semblerait que pour un faible taux en PVdF-HFP (15%wt), le phénomène soit accentué. Au bout de 100 cycles, la capacité en charge est en effet 2 fois plus grande que la capacité en décharge (Figure 75.A). L'utilisation de 20 et 25%wt de PVdF-HFP montre un comportement similaire au bout de 250 cycles. En effet, la capacité de charge augmente d'environ 20% par rapport à la décharge (Figure 75.B et C). Cependant, le mélange comprenant 30% de PVdF-HFP ne présente pas de dissymétrie entre la charge et la décharge (Figure 75.D).

L'augmentation du pourcentage en PVdF-HFP jusqu'à 25%_{wt} dans le GPE n'influence pas les valeurs de capacité. Néanmoins, nous remarquons que cette augmentation atténue le phénomène de dissymétrie entre la charge et la décharge au cours du cyclage à un régime C. Nous soupçonnons que le renforcement mécanique lors de l'augmentation du pourcentage de la phase PVdF-HFP limite le phénomène de dissymétrie. Cette interprétation est possible car nous négligeons le très faible effet de polarisation lors des C/D successives (non présentées) pour les compositions 15, 20 et 25%_{wt} en PVdF-HFP dans l'électrolyte. Tatsuma *et al.* ont montré l'impact de l'ajout du polyacrylonitrile (PAN) au sein d'un électrolyte PC/EC/1mol.L⁻¹ en LiClO₄ sur la formation des dendrites. L'ajout de 5 à 10%_{wt} de PAN dans l'électrolyte limite la formation des dendrites de lithium. L'amélioration de la résistance mécanique de l'électrolyte pourrait être l'un des paramètres clés qui limiterait la formation des dendrites [258].

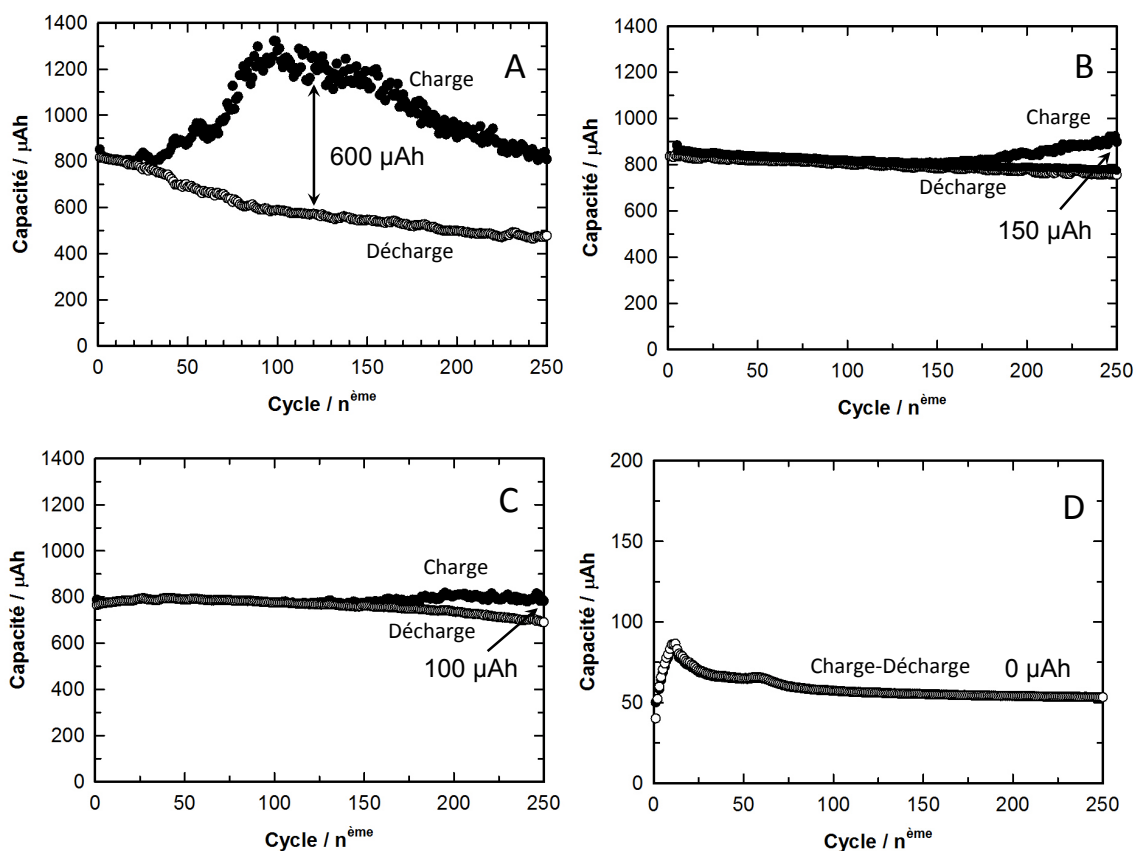


Figure 75. Effet du pourcentage de phase polymère dans le GPE5 (PVdF-HFP/P13FSI + 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI : (A) 15%_{wt}, (B) 20%_{wt}, (C) 25%_{wt}, (D) 30%_{wt}

4.2.6.2 Effet de la concentration en LiTFSI dans la phase liquide (P13FSI) sur les phénomènes de dissymétrie entre la charge et la décharge dans les batteries LCO/PVdF-HFP/Li

Dans un second temps, l'impact de la concentration en LiTFSI au sein de la phase liquide sur la formation de ce phénomène a été étudié. Pour cette étude, un électrolyte composé de 20%wt en PVdF-HFP et de 80%wt de P13FSI + x mol.L⁻¹ en LiTFSI a été utilisé. Le résultat est présenté dans la Figure 76. Les figures A, B et C représentent respectivement les concentrations en LiTFSI dans le P13FSI de x = 0.6, 1 et 1.3 mol.L⁻¹. D'après les résultats de la Figure 76, la concentration en LiTFSI au sein de la phase liquide semble jouer un rôle important sur l'apparition de ce phénomène. Pour une concentration respective de 0.6, 1 et 1.3 mol.L⁻¹, la surcharge diminue de 600, 420 et 150 μAh. Qian *et al* ont montré que la concentration en LiFSI dans le 1,2-diméthoxyéthane (DME) impacte fortement le processus de dépôt/dissolution du lithium lors des phénomènes de charge et de décharge sur une cellule Li/Cu [259]. Pour une concentration inférieure à 4 mol.L⁻¹ en LiFSI dans le DME,

l'apparition de dendrites est visible sur les courbes de C/D de cellules Li/Cu. Cependant l'augmentation de la concentration à 4 mol.L^{-1} et plus permet de supprimer la formation des dendrites de lithium. D'après cette équipe, la formation d'agrégats et de cluster ionique provoqué par l'augmentation de la concentration en sel de lithium défavorise la formation des dendrites de lithium. Ce résultat conforte l'hypothèse d'une formation de dendrites dans les cellules LCO/Li utilisant un électrolyte à base de PVdF-HFP.

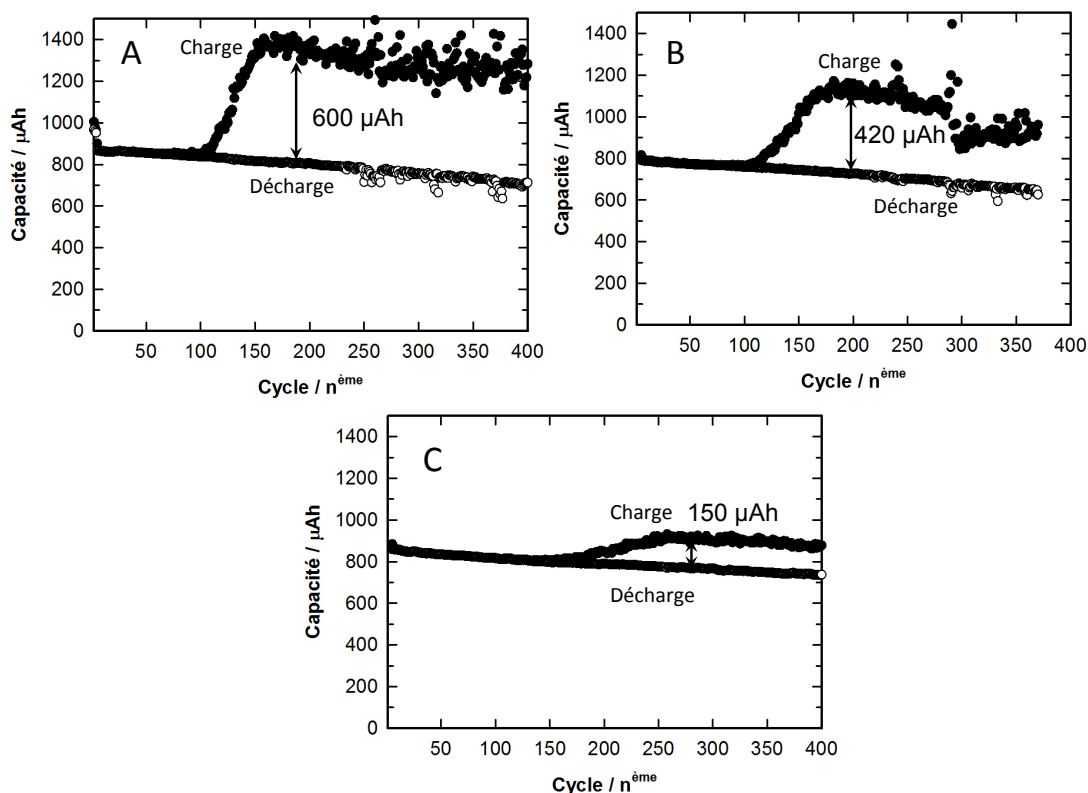


Figure 76. Effet de la concentration en LiTFSI dans la phase liquide ionique du GPE5 (PVdF-HFP/P13FSI + $x \text{ mol.L}^{-1}$ en LiTFSI : (A) $x = 0.6 \text{ mol.L}^{-1}$ en LiTFSI , (B) $x = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ en LiTFSI , (C) $x = 1.3 \text{ mol.L}^{-1}$ en LiTFSI

4.2.6.3 Effet du protocole de charge/décharge sur les phénomènes de dissymétrie entre la charge et la décharge dans les batteries LCO/PVdF-HFP/Li

Après avoir étudié l'impact de la composition sur le phénomène de dissymétrie entre la charge et la décharge, l'effet du programme de cyclage a été examiné. Dans un premier temps, la tension de charge a été limitée à 4V, 4.1 et 4.2V. Avec un courant de C/D de 1 mA, le phénomène est toujours observé après 100 cycles de C/D quelle que soit la valeur de la tension.

Dans un second temps, la tension et le courant au cours de la charge ont été limités (Figure 77). La tension de charge a été limitée à 4 et 4.1 V pour un courant de 0.2 mA. Un courant de 1 mA est utilisé pour décharger la batterie. A la différence des modifications électrochimiques réalisées précédemment, la diminution du courant de charge permet d'éviter l'apparition de cette dissymétrie au cours du cyclage. En effet, quel que soit le potentiel appliqué (4 V ou 4.1 V), un rendement coulombique proche de 1 est visible. De plus, la batterie limitée à 4V présente une excellente tenue en cyclage sur 500 cycles. Comme décrit dans l'article d'Aurbach [254] et de Bhatt [256], la diminution du courant de charge permet en effet de limiter la formation de dendrites de lithium en améliorant l'homogénéité de la surface lors du dépôt du lithium. Cet aspect est particulièrement important dans le cas des électrolytes polymères. En effet, la croissance de dendrite ou des changements morphologiques sur l'électrode peuvent engendrer des contraintes importantes à l'interface polymère/électrode qui peuvent conduire à des pertes de contact et à la destruction de l'interface.

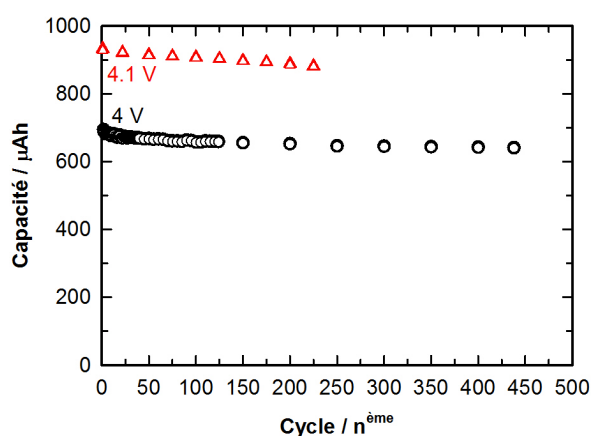


Figure 77. Evolution de la capacité de C/D sur une cellule LCO/GPE5/Li en fonction du nombre de cycles: Charge à C/5 (Symbole plein) - Décharge à C (Symbole vide) – Limitation du potentiel de charge à (•) 4V, (▲) 4.1V

4.3 Performances électrochimiques des microbatteries

Après avoir étudié le sRip en film épais (60 µm) et en utilisant une feuille de lithium en tant qu'électrode négative pour batterie, un prototype de microbatterie utilisant un film mince d'électrolyte sRip (20 µm) a été mis en place. A titre de rappel, les précurseurs de l'électrolyte polymère ont été déposés sur l'électrode positive de LCO par enduction laminaire (Figure 62) puis la réticulation a été réalisée sur l'électrode. Cette technique de formation du sRip directement sur l'électrode permet d'optimiser l'interface

électrolyte/électrode. Ensuite, l'empilement LCO/Electrolyte est placé dans un réacteur d'évaporation du lithium métallique à très basse pression (2×10^{-7} mbar). Le lithium est déposé par évaporation sur l'électrolyte polymère (Annexe1-9) à une épaisseur désirée.

Dans le chapitre 3, nous avons montré l'incapacité de déposer du lithium métallique par évaporation thermique sur l'électrolyte à base de POE réticulé (GPE3 - Figure 78.B). A la différence, le PVdF-HFP (GPE4 non traité thermiquement) et le sRip (GPE17) montrent une compatibilité avec ce procédé de dépôt (Figure 78.C et D). A noter que les couleurs du lithium métallique varient en fonction du dépôt dans l'évaporateur. Nous n'avons pas réussi à expliquer ce phénomène, cependant nous soupçonnons l'effet du temps d'attente avant de retirer les échantillons du réacteur.

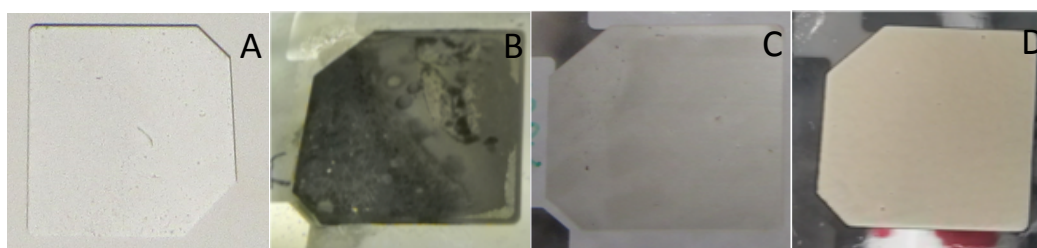


Figure 78. Dépôt de 1 μm lithium par évaporation thermique sur différents substrats : (A) Référence en Mica ; (B) GPE3; (C) GPE4 après séchage sous vide à température ambiante; (D) GPE7 après séchage à 60°C

Tout d'abord nous présenterons le prototype utilisant le PVdF-HFP (GPE5) en tant qu'électrolyte pour microbatterie avec un dépôt de 5 μm de lithium à sa surface. La batterie a été testée par voie galvanostatique à différents régimes de C/D. Ensuite, les mêmes essais seront menés en remplaçant le PVdF-HFP par le sRip (GPE7).

4.3.1 Microbatteries utilisant le PVdF-HFP en tant qu'électrolyte

Les essais de microbatterie LCO/Li utilisant le PVdF-HFP (GPE5) en tant qu'électrolyte et une électrode de 5 μm de lithium sont présentés dans la Figure 79. Les courbes de C/D présentées dans la Figure 79.A pour la microbatterie commerciale EFL700 et celle utilisant le GPE5 montrent un profil de charge et de décharge similaire à C/20, les deux microbatteries délivrent une capacité de 1250 μAh en accord avec les valeurs attendues (Figure 79.A). A un régime de C, la microbatterie EFL700 délivre une capacité supérieure (900 μAh avec le LiPON et 800 μAh avec le PVdF-HFP) mais une tension de décharge plus basse. En effet, le plateau de décharge se situe à 3.8V pour la batterie de référence et à 3.85 pour la microbatterie polymère. L'augmentation du régime de C/D à C (Figure 79.B)

provoque l'apparition d'une forte chute de ce potentiel dans la cellule commerciale (300 mV) probablement induite par sa forte résistance interne.

Des essais de tenue en cyclage présentés dans la Figure 79.C, il apparaît clairement que la stabilité au cyclage est insuffisante. En effet, pour une épaisseur d'électrolyte (GPE5) de 20 μm et une épaisseur de lithium de 5 μm , la batterie perd 50% de sa capacité après seulement 20 cycles de C/D à un régime de C. Pour comprendre cette perte rapide de capacité, la microbatterie a été désassemblée et examinée après le cyclage. Nous avons alors constaté qu'une partie de l'électrode de lithium a été partiellement consommée, tandis que le reste de l'électrode n'adhère plus à l'électrolyte polymère (Figure 79.E et F). Le phénomène ressemble fortement à celui présenté dans le sRip au début de ce chapitre, ainsi que celui présenté par Lu *et al.* [253]. Il montre que plus le courant de charge est grand, plus la taille des grains de lithium qui se redéposent sera petite. Au cours des cycles de C/D, de plus en plus de composants de la SEI se forment. L'accumulation de ces composants sur la surface empêche l'agglomération de ces grains entre eux pour reformer l'électrode de lithium initiale, ce qui augmente la porosité du lithium. Au final, une partie du lithium métal sera considérée comme inactif et l'augmentation de cette couche abaissera la conductivité électronique et ionique de l'interface. Comme dans le cas précédent (Figure 73.A - utilisation d'une feuille de lithium), ou l'augmentation du courant de charge semble accentuer la formation d'une épaisse SEI qui limite la cyclabilité, un phénomène similaire pourrait apparaître ici. Une SEI pourrait effectivement se former à l'interface électrolyte/Lithium qui limiterait la re-formation de l'électrode de lithium initiale. Cependant, dans le cas des microbatteries, la faible épaisseur du lithium (5 μm) pourrait donc provoquer sa consommation quasi-totale et limiter ainsi la cyclabilité de la batterie.

Afin d'expliquer la délamination du lithium sur le polymère présenté dans la Figure 79.D et E, nous avons émis l'hypothèse que ce phénomène pourrait être lié à un phénomène de tension de surface entre le polymère et le lithium. Au cours de la mise en forme des films, le PVdF-HFP seul (sans liquide ionique+ sel) a montré une capacité de mise en forme médiocre. En effet, pour mettre en forme ce type de film, le PVdF-HFP est solubilisé dans l'acétone. Après homogénéisation, la solution est déposée par enduction laminaire. Après évaporation du solvant, la membrane possède un aspect inhomogène ainsi qu'une forte rugosité. L'ajout d'une phase liquide (LI + sel) menant à la formation du GPE permet de corriger ces défauts et d'obtenir une membrane homogène, flexible et transparente. A titre de rappel, le GPE5 utilisé dans la Figure 79.E est composé de 20%_{wt} de PVdF-HFP. Si nous

suivons ce résonnement, l'abaissement du taux de phase liquide (LI + sel) dans le GPE devrait augmenter la rugosité du matériau.

Afin de confirmer ce résultat, un dépôt 5 μm d'épaisseur de lithium métallique a été réalisé sur un film composé de 30%_{wt} de PVdF-HFP et 70%_{wt} en P13FSI + 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI. Comme présenté dans la Figure 79.F et la Figure 79.G, le lithium métallique n'adhère pas à la surface de l'électrolyte. Après dépôt, l'électrode de lithium se décolle directement de la surface de l'électrolyte. Cette augmentation de la rugosité du GPE liée à l'augmentation de la fraction massique en polymère pourrait donc être liée à la mauvaise adhésion du PVdF-HFP avec le lithium métallique. La seconde hypothèse suggère que le mauvais confinement de la phase liquide par le PVdF-HFP pourrait générer un décollement du lithium métallique après quelques cycles de C/D dans le cas du GPE5.

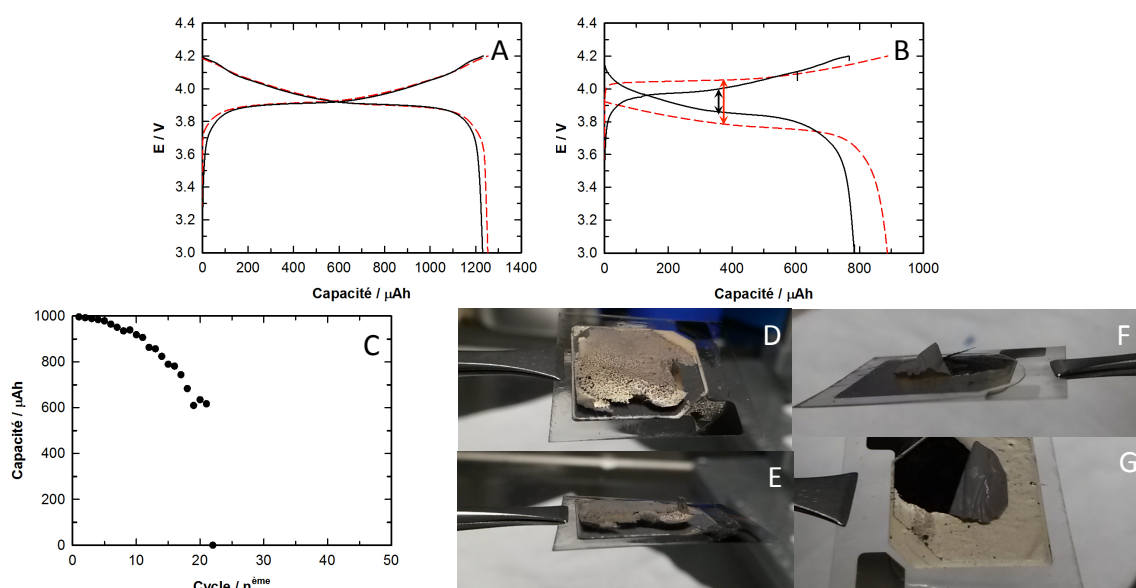


Figure 79. (A) Courbes de charge/décharge à C/20 (–) LCO/GPE5/Li, (– –) EFL700; (B) Courbes de charge/décharge à C (–) LCO/GPE5/Li, (– –) EFL700 ; (C) Capacité de décharge à C de la cellule LCO/GPE5/Li en fonction du nombre de cycle ; (D) et (E) Aspect de l'électrolyte de lithium après 30 cycles à C pour une cellule LCO/GPE5/Li ; (F) et (G) Aspect de l'électrolyte de lithium après 30 cycles à C pour une cellule LCO/Li utilisant un électrolyte composé de 30%_{wt} en PVdF-HFP et 70%_{wt} en P13FSI + 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI

4.3.2 Remplacement de l'électrolyte à base de PVdF-HFP par l'électrolyte à base de sRip

Suite aux résultats obtenus avec la PVdF-HFP (GPE5), le sRip (GPE7) a été étudié en tant qu'électrolyte pour microbatterie et les résultats sont comparés avec ceux de la microbatterie à base de PVdF-HFP. A un régime de C/D de C/20 (Figure 80.A), la batterie utilisant le GPE7 donne une capacité de 1000 μAh ; cette valeur est relativement faible par rapport à la microbatterie utilisant le GPE5 (PVdF-HFP – 1230 μAh). Cependant, à un régime C, les deux batteries montrent des courbes de C/D et des capacités similaires (Figure 80.B – 800 μAh). Ce résultat est assez surprenant puisque l'effet de l'augmentation du régime C/D semble avoir un effet plus marqué sur la batterie avec le PVdF-HFP pourtant de même composition en sel, liquide ionique et en phase polymère par rapport à l'électrolyte sRip. Par ailleurs, on constate une légère augmentation de la polarisation dans l'électrolyte à base de PVdF qui ne pourrait pas être liée simplement à la conductivité ionique. La conductivité ionique étant comparable entre ces deux électrolytes. Nous pensons alors que l'ajout de POE dans le sRip contribue à l'amélioration des interfaces électrodes/électrolytes.

Afin de comparer la tenue en cyclage du GPE7 (sRip) par rapport au GPE5 (PVdF-HFP), une cellule LCO/GPE7/Li a été assemblée (Lithium évaporé sur le GPE7: 5 μm). Le résultat de cyclage de cette cellule à un régime C est présenté dans la Figure 80.C (•). L'utilisation du GPE7 montre une chute de capacité à partir de 15 cycles de C/D à C. Dans la Figure 79.C, le PVdF-HFP montrait une chute de capacité dès le 8^{ème} cycle.). Néanmoins, la perte totale de la capacité est observée après 35 cycles de C/D.

Après plusieurs cycles à un régime de C/D de C, la microbatterie utilisant le GPE7 (sRip) indique la consommation d'une partie de l'électrode de lithium similaire au GPE5 (PVdF-HFP) (Figure 80.D et E). A la différence que, aucun décollement de l'électrode de lithium n'est visible. Ce résultat semble indiquer une meilleure adhésion du sRip par rapport au PVdF-HFP avec le lithium métal. Ce résultat a été confirmé lors de l'utilisation du sRip dans la phase polymère en proportion 25, 30 et 35% en masse dans l'électrolyte (Figure 80.C.). Effectivement, aucun décollement du lithium n'est visible après dépôt de celui-ci. Les microbatteries ont été testées à un régime de C/D de C. L'augmentation du pourcentage de phase polymère a provoqué une diminution de la capacité restituée en décharge, cependant la tenue en cyclage de la batterie a été améliorée. L'amélioration de la cyclabilité de la microbatterie avec l'augmentation de la phase polymère pourrait être provoquée par l'amélioration des propriétés mécaniques de l'électrolyte. En effet, il est connu dans le cas des

SPE qu'une bonne tenue mécanique limite la croissance dendritique et donc le changement de morphologie du lithium métal. Dans notre cas, il est possible que le renforcement de l'électrolyte limite le changement de structure du lithium métallique lors des étapes de dépôt/dissolution.

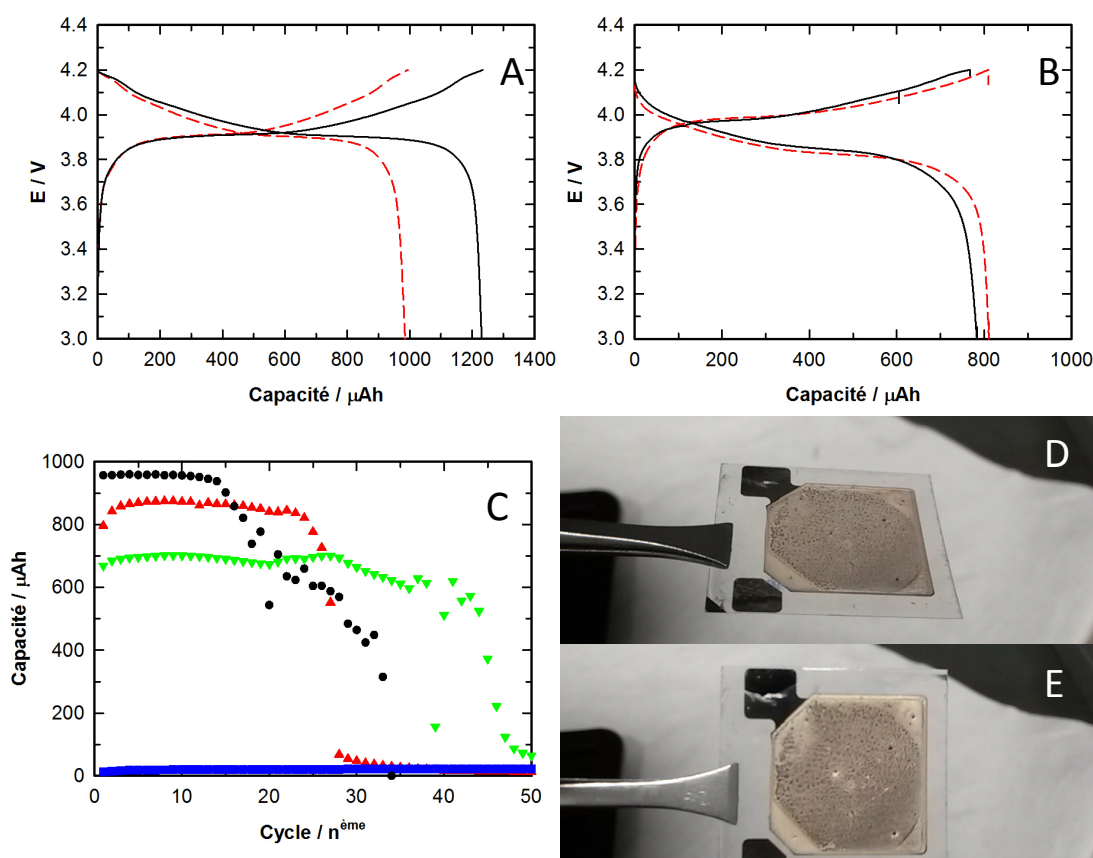


Figure 80. (A) Courbes de charge/décharge à C/20 (–) LCO/GPE5/Li, (– –) LCO/GPE7/Li ; (B) Courbes de charge/décharge à C (–) LCO/GPE5/Li, (– –) LCO/GPE7/Li ; (C) Impact du pourcentage de phase solide dans le GPE sur la capacité de décharge à C en cellule LCO/Li utilisant (•) GPE7, (▲) GPE12, (▼) GPE11, (■) GPE10; (D) et (E) Aspect de l'électrolyte de lithium après 30 cycles à C pour une cellule LCO/GPE7/Li

Afin de confirmer cette consommation de l'électrode négative, l'épaisseur de lithium déposée par évaporation a été augmentée de 5 à 10 μm . Dans le cadre de l'utilisation du GPE 5 (Figure 81.A), une meilleure rétention de capacité est observée au cours des 10 premiers cycles de C/D. Néanmoins, toute la capacité générée disparaît après 30 cycles. De plus, l'électrode de lithium se retrouve également décollée après cyclage de la batterie. A l'opposé, l'augmentation de l'épaisseur de lithium modifie plus nettement les propriétés de rétention de

capacité pour une microbatterie utilisant le GPE 7 en tant qu'électrolyte (Figure 81.B). Alors que l'utilisation de 5 μm de lithium provoque une perte totale de capacité après 30 cycles de C/D, le passage à 10 μm d'épaisseur de lithium métallique permet d'augmenter la rétention de capacité de la microbatterie avec 60% de rétention de capacité après 40 cycles sans décollement du lithium métallique.

Ces résultats posent une importante question sur la façon de contrôler cette diminution/disparition de l'électrode négative au cours des cycles.

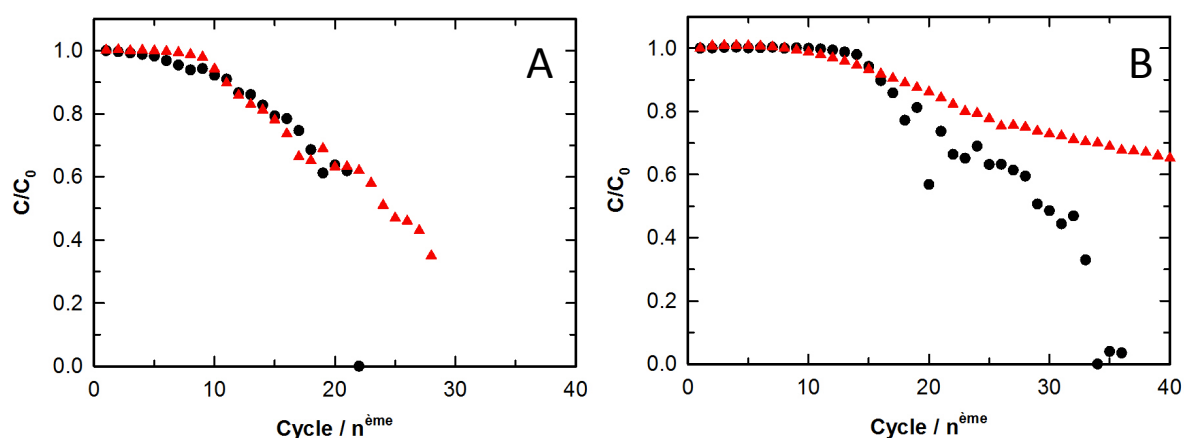


Figure 81. Impact de l'épaisseur du lithium métallique déposé ((•) 5 μm (▲) 10 μm) dans la cellule LCO/Li utilisant l'électrolyte: (A) GPE5, (B) GPE7

4.3.3 Impact du rapport phase solide/phase liquide dans le sRip sur les performances de la microbatterie Li/LCO

Ayant montré l'impact du changement de composition (rapport phase polymère/phase liquide) dans la Figure 80.D et l'épaisseur de lithium métallique sur la tenue en cyclage de la microbatterie (Figure 81.D), un dernier prototype a été réalisé en utilisant :

- Electrode positive : LiCoO_2
- Electrolyte : 5%_{wt} en DMA550/1.25%_{wt} en MA475/18.75%_{wt} en PVdF-HFP/75%_{wt} en P13FSI + 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI
- Electrode négative : 10 μm de lithium métallique

Le choix s'est porté sur le GPE12 qui est une composition similaire au GPE7. Il contient un rapport 75 %_{wt} de PVdF-HFP et 25 %_{wt} en réseau de POE au sein de la phase solide du GPE. Cependant la phase solide est de 25 %_{wt} dans le GPE12 tandis qu'elle était de 20 %_{wt} dans le GPE7.

Le résultat de la tenue en cyclage de la microbatterie est présenté dans la Figure 82. L'augmentation du pourcentage de la phase solide au sein du GPE et l'utilisation de 10 μm de lithium métallique ont permis d'augmenter les performances de tenue en cyclage de la microbatterie. En effet, la microbatterie montre une très bonne rétention de capacité jusqu'à 100 cycles, ensuite la capacité décroît jusqu'à 0. Après 100 cycles de C/D à C, l'électrode de lithium semble avoir été consommée en partie. Malheureusement, la microscopie optique n'a pas permis de donner plus d'information sur ce phénomène.

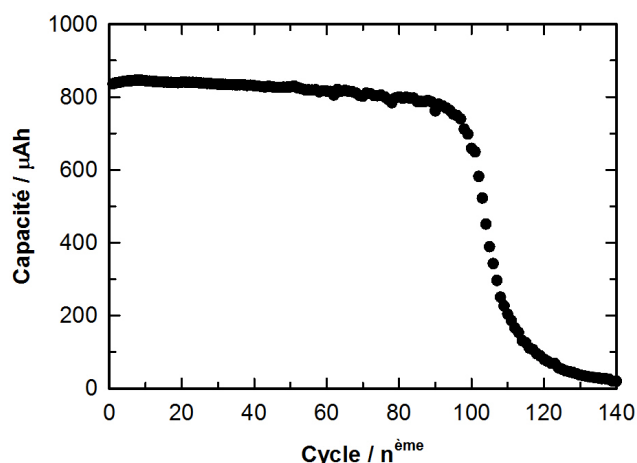


Figure 82. Evolution de la capacité de décharge après 100 cycles de charge/décharge à C pour le système LCO/GPE12/Li

La batterie a ensuite été relancée à un régime plus lent (C/5 et C/10), mais aucune capacité n'a pu être récupérée.

N'ayant pu faire d'analyses plus poussées pour interpréter le phénomène observé, il serait intéressant dans la suite de ce projet d'évaluer l'état et l'épaisseur de la SEI Lithium/électrolyte sur ce dispositif. De plus, le suivi par impédance de la microbatterie permettrait de contrôler l'évolution des interfaces en cours de cyclage.

4.4 Discussion et Conclusion

Ce quatrième chapitre porte sur la caractérisation électrochimique en système batterie et microbatterie au lithium utilisant les différents électrolytes polymères développés au cours du chapitre 3.

Le premier électrolyte ayant été développé fut à base d'un réseau simple de POE issu de la polymérisation d'un mélange MA475/DMA550 en présence de P14FSI/LiTFSI. Le passage de la concentration de 0.6 à 1 mol.L^{-1} en LiTFSI au sein de la phase liquide a montré une amélioration de la capacité de 40% fournie par la batterie Li/NMC à C/10. Puis le P14FSI

a été remplacé par le P13FSI. La plus faible viscosité du P13FSI a permis d'améliorer les performances de la batterie Li/NMC de 50% à un régime de C/5 ce qui a donc logiquement conduit à privilégier ce LI pour l'élaboration des microbatteries.

Dans un second temps, le PVdF-HFP a été envisagé du fait de ses bonnes propriétés de transports et mécaniques. Cependant, comme décrit au cours du chapitre 3, cet électrolyte pose un problème en termes de confinement de la phase liquide. Il a donc été décidé d'associer un POE réticulé au PVdF-HFP afin de former un réseau semi-interpénétré de polymère.

Différentes compositions ont été réalisées en suivant le plan de composition présenté au cours du chapitre 3. L'utilisation de l'électrolyte composé de :

- 4 %_{wt} DMA550
- 1 %_{wt} MA475
- 15 %_{wt} PVdF-HFP
- 80 %_{wt} P13FSI + 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI

La concentration à 1.3 mol.L⁻¹ a été choisie car celle-ci offre l'optimum de diffusion dans les sRip.

Cet électrolyte (GPE7) a montré les meilleures performances électrochimiques et une excellente tenue en cyclage sur 100 cycles (perte de 5% par rapport à la capacité initiale (130 mAhg⁻¹) à un régime de C/5 dans une cellule Li/GPE7/NMC.

L'électrode NMC a ensuite été remplacée par l'électrode positive LCO déposée par PVD sur un substrat en Mica recouvert d'un collecteur de platine. La batterie Li/GPE7/LCO a montré une défaillance au bout de 150 cycles, et la capacité s'écroule presque en totalité après 400 cycles. Les différentes études menées sur cet assemblage ont montré que l'instabilité serait essentiellement provoquée par la forte évolution d'une couche à l'interface GPE7/Lithium. Afin de limiter cette forte chute de capacité, le courant de charge a été diminué afin d'obtenir une très bonne tenue en stabilité sur 500 cycles pour une capacité initiale de 600 μ Ah (perte de 11% de capacité). Le PVdF-HFP a également été étudié en termes de tenue en cyclage afin de déterminer qui du POE réticulé ou du PVdF-HFP provoquait la chute de capacité lors de l'utilisation du sRIP. Le PVdF-HFP montre une excellente stabilité électrochimique. Le POE réticulé semble être le polymère limitant la stabilité en cyclage. Néanmoins, un autre phénomène apparaît lors de l'utilisation du PVdF-HFP en tant qu'électrolyte: une dissymétrie entre la charge et la décharge à partir de 150 cycles (charge > décharge) que nous avons attribué à la formation de dendrites. Les

différentes études menées pour mieux comprendre ce phénomène ont montré qu'il était possible de le diminuer en augmentant le pourcentage de phase solide dans l'électrolyte et en augmentant la concentration en LiTFSI dans l'électrolyte. De plus, la modification du courant de charge a permis de supprimer la présence de ces dendrites.

La troisième partie a porté sur le développement de prototype microbatterie composé d'un électrolyte de 20 μm d'épaisseur et une électrode négative en lithium métal de 5 μm . Il est possible d'utiliser le PVdF-HFP avec cette technologie ; néanmoins l'électrolyte présente une mauvaise adhésion avec le lithium évaporé. A la différence, l'électrolyte à base de sRip a montré une bonne compatibilité avec le lithium déposé par évaporation. La tenue en cyclage est ainsi améliorée. Cependant, nous constatons que l'électrode de lithium a totalement disparu au bout de 30 cycles pour une épaisseur de lithium de 5 μm . Afin de limiter ce phénomène, l'augmentation de la phase polymère (25 ou 30%wt vs phase liquide) ou l'augmentation de l'épaisseur de lithium permet de limiter la disparition du lithium. Il est possible que l'augmentation du pourcentage en polymère dans le GPE favorise la réorganisation du lithium métallique au cours des étapes de dépôt/redissolution. Ce phénomène est connu dans les SPE, car la rigidification de l'électrolyte limite la formation de lithium dendritique.

Le meilleur résultat obtenu en termes de tenue en cyclage est présenté dans la Figure 82. En effet, la présence du sRip à 25% en masse dans l'électrolyte et le dépôt d'une couche de lithium de 10 μm permet de faire cycliser la batterie pendant 100 cycles avant la consommation de l'électrode de lithium.

Au cours de ce chapitre, nous avons montré la limite d'utilisation des sRip avec le système LCO/Lithium du fait de l'instabilité du GPE avec le lithium métal. Il serait intéressant pour la suite de l'étude de remplacer l'électrode de lithium par une électrode de LTO. La LTO est connue pour sa très faible réactivité avec les électrolytes du fait de son haut potentiel d'insertion et de désinsertion d'ions lithium (1.5 V vs Li^+/Li).

Conclusion générale

Le développement d'un électrolyte polymère confinant une phase liquide composée de liquide ionique et d'un sel de lithium a été entrepris. L'objectif était d'étudier un électrolyte alternatif à l'électrolyte actuel des microbatteries EFL700A39 : « le LiPON » ; afin d'améliorer les performances à basse température, ainsi que le coût de fabrication.

Dans un premier temps, avant de présenter l'utilisation des électrolytes polymères dans les systèmes microbatteries, nous avons étudié le comportement de la phase liquide indépendamment, afin d'optimiser celle-ci avant son encapsulation. Une comparaison des propriétés physico-chimiques entre le P13FSI et le P14FSI avec une concentration en LiTFSI variable a été menée. Cette étude a montré que l'utilisation d'une chaîne plus courte sur le cation (P13) permettait d'améliorer les propriétés de transport (meilleure conductivité ionique, coefficient de diffusion plus grand et nombre de transport électrochimique du Li^+ plus élevée) et abaisse la viscosité par rapport au P14FSI. Nous avons également mis en évidence qu'un optimum en terme de T_{Li}^+ (0.32) est atteint pour 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI dans le P13FSI bien que ce mélange ne possède pas les meilleures conductivités ioniques et les plus faibles viscosités par rapport à des formulations de moindre concentration en sel.

Une étude électrochimique en système batterie Li/NMC ou LTO/NMC utilisant un électrolyte composé de P13FSI et de LiTFSI a montré que la concentration optimisée en sel en matière de propriétés physico-chimiques (1 mol.L⁻¹) n'était pas celle assurant les meilleures performances en dispositif. En effet , il s'avère qu'en termes de stabilité en cyclage, le mélange P13FSI + 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI présente la meilleure rétention de capacité (93%) après 500 cycles de charge et de décharge à C dans une batterie Li/LCO . Le mélange P13FSI + 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI a donc été défini comme la formulation de choix en tant que phase liquide pour l'électrolyte GPE.

Le troisième chapitre porte sur la mise en forme et la caractérisation des électrolytes GPE. Deux types de polymères ont été sélectionnés :

- Oligomères réticulables : MA475 et DMA550
- Polymère linéaire : PVdF-HFP

L'électrolyte à base de dérivé de POE réticulé montre des propriétés de transport plus faibles par rapport à l'électrolyte à base de PVdF-HFP mais une encapsulation plus efficace de la phase liquide. Cependant, les faibles propriétés mécaniques du réseau réticulé le rendent

non compatible avec le procédé d'évaporation du lithium. En effet, lors du dépôt, la membrane se fissure et provoque un dépôt de métal non homogène. L'électrolyte à base de PVdF-HFP, quant à lui, montre une compatibilité avec l'évaporation lithium si la membrane ne subit pas de programme de température supérieure à 60°C préalablement au dépôt.

Afin d'être compatible avec l'application microbatterie, il est nécessaire, d'une part que l'électrolyte encapsule efficacement la phase liquide sur une large plage de température et d'autre part qu'il soit compatible avec les technologies de dépôt telles que l'évaporation thermique.

La mise en place d'un réseau semi-interpénétré a été motivée par l'incompatibilité du réseau réticulé avec le procédé d'évaporation du lithium et la présence d'une synérèse activée thermiquement dans le GPE à base de PVdF-HFP. L'étude des propriétés de transport a montré comme attendu que le sRip ($1.2 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) possède une conductivité ionique inférieure au PVdF-HFP ($1.88 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) mais supérieure au POE réticulé ($9 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$). L'étude des coefficients de diffusion par RMN à gradient de champs pulsé montre que la présence d'oxygènes sur le réseau de POE induit la présence de deux environnements différents pour le Li^+ , ce qui abaisse le coefficient de diffusion du lithium au sein du sRip. Un optimum de diffusion est visible pour la concentration en sel de lithium de 1.3 mol.L^{-1} en LiTFSI ($3.75 \times 10^{-12} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$).

Les essais mécaniques en statique jusqu'à la rupture ont montré que l'ajout du PVdF-HFP au sein de la matrice POE permettait d'améliorer la tenue mécanique du matériau ainsi que sa rigidité ($E_{\text{POE réticulé}} = 2.2 \text{ MPa} < E_{\text{SRIP}(75\%\text{PVdF-HFP}/25\%\text{POE réticulé})} = 69.5 \text{ MPa}$). Dans un second temps, le caractère plastifiant du P13FSI au sein de la matrice polymère a été observé. Le liquide ionique abaisse la T_g du polymère et accroît l'élongation avant rupture du matériau. Les propriétés intrinsèques du mélange P14FSI/LiTFSI (T_g plus basse, plus grand volume libre) induisent une perte en tenue mécanique du gel par rapport à celui composé d'un mélange P13FSI/LiTFSI.

Le développement d'un sRip améliore l'efficacité de l'encapsulation de la phase liquide jusqu'à 130°C (PVdF-HFP : synérèse dès 60°C). Pour finir, même après un passage en température à 110°C, il est possible de déposer du lithium par évaporation thermique.

Le quatrième et dernier chapitre présente l'utilisation du sRip optimisé en tant qu'électrolyte pour batterie et microbatterie au lithium. L'effet de la composition du sRip sur les performances électrochimiques en cyclage sur une cellule Li/NMC a été observé. Cette étude a permis de valider les résultats obtenus au cours du chapitre 3. La composition optimale est:

- 4 %_{wt} DMA550
- 1 %_{wt} MA475
- 15 %_{wt} PVdF-HFP
- 80 %_{wt} P13FSI + 1.3 mol.L⁻¹ en LiTFSI

Cet électrolyte a montré dans le chapitre 3 d'excellentes propriétés physico-chimiques telles que :

- Une conductivité ionique de 1.3×10^{-3} S.cm⁻¹ à 25°C
- Une haute rétention de la phase liquide jusqu'à 130°C
- Une compatibilité avec le procédé d'évaporation du lithium métal

Il a ensuite été testé en assemblage Li/LCO avec une épaisseur de 60µm. En cyclage à un régime C, une importante chute de capacité est observée au bout de 150 cycles (avec perte quasi totale de la capacité après 400 cycles). Nous suggérons que l'instabilité serait essentiellement provoquée par la forte évolution d'une couche à l'interface électrolyte/Lithium lié à la présence du POE réticulé. En réduisant le courant de charge (C/5) et le potentiel limite supérieur (4V), la microbatterie peut être cyclée sur 500 cycles pour une capacité fournie de 600 µAh.

A titre de comparaison, l'électrolyte à base de PVdF-HFP a également été testé en terme de tenue en cyclage et il montre une excellente stabilité électrochimique.

Néanmoins, un phénomène apparaît lors de l'utilisation du PVdF-HFP en tant qu'électrolyte: une dissymétrie entre la charge et la décharge à partir de 150 cycles (charge > décharge). Les différentes études menées afin d'appréhender le phénomène tendent à montrer que celui-ci serait induit par la formation de dendrites de lithium au cours du cyclage qui généreraient une fuite de courant lors de la charge de la batterie. Cependant, ce phénomène a pu être corrigé en abaissant le courant de charge (C/5) de la batterie tout en gardant le courant de décharge à C.

La dernière partie de ce chapitre 4 porte sur le développement de prototype microbatterie composé d'un électrolyte de 20 µm d'épaisseur et d'une électrode négative en lithium métal de 5 µm. L'utilisation du sRip en tant qu'électrolyte par rapport au PVdF-HFP a montré une légère amélioration des performances en cyclage. La microbatterie utilisant le PVdF-HFP montre une cyclabilité ne dépassant pas 10 cycles de C/D à un régime C et l'électrode négative se décolle après le cyclage, tandis que l'utilisation du sRip atteint 15 cycles de C/D à un régime C sans observer de décollement du lithium. Néanmoins, dans les deux cas, une perte totale de la capacité apparaît après seulement 30 cycles de C/D à C pour

une épaisseur de lithium de 5 μm . De plus, visuellement, l'électrode de lithium métal déposé par évaporation semble s'être consommée irréversiblement (pour le sRip et le PVdF-HFP).

Afin de limiter cette consommation, l'épaisseur de lithium métallique déposée a été augmentée à 10 μm . La microbatterie utilisant le PVdF-HFP ne montre pas d'amélioration de la stabilité et le lithium se retrouve décollé après le cyclage. A la différence de cela, la microbatterie utilisant le sRip montre une rétention de capacité de 60% après 40 cycles sans décollement du lithium métallique.

Pour finir, nous avons constaté que l'augmentation du pourcentage de phase polymère dans le sRip (25%_{wt} de phase polymère) a permis de limiter la disparition du lithium métallique et augmente la tenue en cyclage à 100 cycles de C/D pour un régime C. Il est possible que l'amélioration des propriétés mécaniques de la membrane par l'augmentation de la phase polymère limite les phénomènes d'interfaces entre le lithium et l'électrolyte.

Cette étude a permis de valider l'utilisation et l'intérêt des sRip par rapport aux électrolytes à base de réseau réticulé ou de polymère linéaire. La compatibilité de l'électrolyte avec le procédé d'évaporation lithium a pu être vérifiée. Une microbatterie complète a été assemblée et testée sur 100 cycles de C/D. Par la suite, il serait intéressant de pousser la compréhension des phénomènes observés en microbatteries à l'aide d'un suivi réalisé par spectroscopie d'impédance électrochimique pour contrôler l'évolution des interfaces au cours du cyclage.

Les perspectives de ce travail de thèse sont multiples, néanmoins une voie prometteuse porte sur l'amélioration de la tenue en cyclage du sRip sans utilisation de lithium évaporé. Il serait intéressant de remplacer le lithium métal par une électrode de LTO. En effet, celle-ci est connue pour ne pas former de SEI avec l'électrolyte du fait de son haut potentiel d'insertion et de désinsertion (1.5 V vs Li^+/Li). Dans un second temps, l'objectif serait de réaliser des empilements de type Li/LiPON/GPE/LCO afin de contrôler l'interface avec le lithium métallique. En effet, dans le cas des batteries EFL700, le LiPON montre une excellente stabilité envers le lithium métallique.

Il existe également d'autres dérivés de polymères qu'il serait intéressant de tester afin de modifier le réseau réticulé du sRip pour améliorer la tenue en cyclage.

Bibliographie

- [1] K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauchi, T. Kudo, Thin film solid electrolyte and its application to secondary lithium cell, *Solid State Ion.* 9–10, Part 2 (1983) 1445–1448. doi:10.1016/0167-2738(83)90192-3.
- [2] J. Bates, Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films, *Solid State Ion.* 53–56 (1992) 647–654. doi:10.1016/0167-2738(92)90442-R.
- [3] J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury, C.F. Luck, J.D. Robertson, Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries, *J. Power Sources.* 43 (1993) 103–110. doi:10.1016/0378-7753(93)80106-Y.
- [4] J.B. Bates, N.J. Dudney, D.C. Lubben, G.R. Gruzalski, B.S. Kwak, X. Yu, R.A. Zuhr, Thin-film rechargeable lithium batteries, *J. Power Sources.* 54 (1995) 58–62. doi:10.1016/0378-7753(94)02040-A.
- [5] <http://ntechresearch.com>, (n.d.).
- [6] www.cancer-environnement.fr, (n.d.).
- [7] R. Yazami, P. Touzain, A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators, *J. Power Sources.* 9 (1983) 365–371. doi:10.1016/0378-7753(83)87040-2.
- [8] J.-M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature.* 414 (2001) 359–367. doi:10.1038/35104644.
- [9] M.S. Whittingham, The Role of Ternary Phases in Cathode Reactions, *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976) 315. doi:10.1149/1.2132817.
- [10] M.S. Whittingham, Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry, *Science.* 192 (1976) 1126–1127. doi:10.1126/science.192.4244.1126.
- [11] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, LiCoO_2 (0<x<1): A new cathode material for batteries of high energy density, *Mater. Res. Bull.* 15 (1980) 783–789. doi:10.1016/0025-5408(80)90012-4.
- [12] www.csst.qc.ca, (n.d.).
- [13] <http://investir.lesechos.fr/>, (n.d.).
- [14] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1188–1194. doi:10.1149/1.1837571.
- [15] M. Takahashi, H. Ohtsuka, K. Akuto, Y. Sakurai, Confirmation of Long-Term Cyclability and High Thermal Stability of LiFePO_4 in Prismatic Lithium-Ion Cells, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A899. doi:10.1149/1.1874693.
- [16] K. Amine, Olivine LiCoPO_4 as 4.8 V Electrode Material for Lithium Batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.* 3 (1999) 178. doi:10.1149/1.1390994.
- [17] J.M. Lloris, C. Pérez Vicente, J.L. Tirado, Improvement of the Electrochemical Performance of LiCoPO_4 5 V Material Using a Novel Synthesis Procedure, *Electrochem. Solid-State Lett.* 5 (2002) A234. doi:10.1149/1.1507941.
- [18] C.M. Julien, A. Mauger, Review of 5-V electrodes for Li-ion batteries: status and trends, *Ionics.* 19 (2013) 951–988. doi:10.1007/s11581-013-0913-2.
- [19] <https://www.blue-solutions.com>, (n.d.).
- [20] <http://www.frontedgetechnology.com>, (n.d.).

- [21] P. Prosini, Li₄Ti₅O₁₂ as anode in all-solid-state, plastic, lithium-ion batteries for low-power applications, *Solid State Ion.* 144 (2001) 185–192. doi:10.1016/S0167-2738(01)00891-8.
- [22] S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R. Proietti Zaccaria, C. Capiglia, Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries, *J. Power Sources.* 257 (2014) 421–443. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.11.103.
- [23] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G.B. Less, A.M. Sastry, A review of conduction phenomena in Li-ion batteries, *J. Power Sources.* 195 (2010) 7904–7929. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.06.060.
- [24] O. Borodin, G.D. Smith, Li + Transport Mechanism in Oligo(Ethylene Oxide)s Compared to Carbonates, *J. Solut. Chem.* 36 (2007) 803–813. doi:10.1007/s10953-007-9146-1.
- [25] K. Xu, Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4303–4418. doi:10.1021/cr030203g.
- [26] K. Xu, Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond, *Chem. Rev.* 114 (2014) 11503–11618. doi:10.1021/cr500003w.
- [27] H. Duncan, N. Salem, Y. Abu-Lebdeh, Electrolyte Formulations Based on Dinitrile Solvents for High Voltage Li-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A838–A848. doi:10.1149/2.088306jes.
- [28] M. Dahbi, F. Ghamouss, M. Anouti, D. Lemordant, F. Tran-Van, Electrochemical lithiation and compatibility of graphite anode using glutaronitrile/dimethyl carbonate mixtures containing LiTFSI as electrolyte, *J. Appl. Electrochem.* 43 (2013) 375–385. doi:10.1007/s10800-012-0522-1.
- [29] J.S. Gnanaraj, E. Zinigrad, M.D. Levi, D. Aurbach, M. Schmidt, A comparison among LiPF₆, LiPF₃(CF₂CF₃)₃ (LiFAP), and LiN(SO₂CF₂CF₃)₂ (LiBETI) solutions: electrochemical and thermal studies, *J. Power Sources.* 119–121 (2003) 799–804. doi:10.1016/S0378-7753(03)00256-8.
- [30] H.-B. Han, S.-S. Zhou, D.-J. Zhang, S.-W. Feng, L.-F. Li, K. Liu, W.-F. Feng, J. Nie, H. Li, X.-J. Huang, Lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) as conducting salt for nonaqueous liquid electrolytes for lithium-ion batteries: Physicochemical and electrochemical properties, *J. Power Sources.* 196 (2011) 3623–3632. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.12.040.
- [31] L. Niedzicki, G.Z. Żukowska, M. Bukowska, P. Szczeciński, S. Grugeon, S. Laruelle, M. Armand, S. Panero, B. Scrosati, M. Marcinek, W. Wieczorek, New type of imidazole based salts designed specifically for lithium ion batteries, *Electrochimica Acta.* 55 (2010) 1450–1454. doi:10.1016/j.electacta.2009.05.008.
- [32] L. Niedzicki, E. Karpierz, A. Bitner, M. Kasprzyk, G.Z. Zukowska, M. Marcinek, W. Wieczorek, Optimization of the lithium-ion cell electrolyte composition through the use of the LiTDI salt, *Electrochimica Acta.* 117 (2014) 224–229. doi:10.1016/j.electacta.2013.11.134.
- [33] V. Aravindan, P. Vickraman, A. Sivashanmugam, R. Thirunakaran, S. Gopukumar, Comparison among the performance of LiBOB, LiDFOB and LiFAP impregnated polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene nanocomposite membranes by phase inversion for lithium batteries, *Curr. Appl. Phys.* 13 (2013) 293–297. doi:10.1016/j.cap.2012.08.002.
- [34] H. Yoon, A.S. Best, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, P.C. Howlett, Physical properties of high Li-ion content N-propyl-N-methylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide based ionic liquid electrolytes, *Phys Chem Chem Phys.* 17 (2015) 4656–4663. doi:10.1039/C4CP05333H.

- [35] A.A.J. Torriero, ed., *Electrochemistry in Ionic Liquids*, Springer International Publishing, Cham, 2015. <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-13485-7> (accessed April 12, 2016).
- [36] T. Takekawa, K. Kamiguchi, H. Imai, M. Hatano, Physicochemical and Electrochemical Properties of the Organic Solvent Electrolyte with Lithium Bis(fluorosulfonyl)Imide (LiFSI) As Lithium-Ion Conducting Salt for Lithium-Ion Batteries, *ECS Trans.* 64 (2015) 11–16. doi:10.1149/06424.0011ecst.
- [37] Z. Zeng, W.-I. Liang, H.-G. Liao, H.L. Xin, Y.-H. Chu, H. Zheng, Visualization of Electrode–Electrolyte Interfaces in $\text{LiPF}_6/\text{EC}/\text{DEC}$ Electrolyte for Lithium Ion Batteries via in Situ TEM, *Nano Lett.* 14 (2014) 1745–1750. doi:10.1021/nl403922u.
- [38] M. Nie, D. Chalasani, D.P. Abraham, Y. Chen, A. Bose, B.L. Lucht, Lithium Ion Battery Graphite Solid Electrolyte Interphase Revealed by Microscopy and Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 1257–1267. doi:10.1021/jp3118055.
- [39] L. Lombardo, S. Brutti, M.A. Navarra, S. Panero, P. Reale, Mixtures of ionic liquid – Alkylcarbonates as electrolytes for safe lithium-ion batteries, *J. Power Sources.* 227 (2013) 8–14. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.11.017.
- [40] S.J. Dillon, K. Wook Noh, In-situ EM Characterization of Li-ion Battery through Multiple Cycles, *Microsc. Microanal.* 20 (2014) 968–969. doi:10.1017/S1431927614006564.
- [41] G.G. Eshetu, S. Grugeon, G. Gachot, D. Mathiron, M. Armand, S. Laruelle, LiFSI vs. LiPF_6 electrolytes in contact with lithiated graphite: Comparing thermal stabilities and identification of specific SEI-reinforcing additives, *Electrochimica Acta.* 102 (2013) 133–141. doi:10.1016/j.electacta.2013.03.171.
- [42] C.L. Berhaut, P. Porion, L. Timperman, G. Schmidt, D. Lemordant, M. Anouti, LiTDI as electrolyte salt for Li-ion batteries: transport properties in EC/DMC, *Electrochimica Acta.* 180 (2015) 778–787. doi:10.1016/j.electacta.2015.08.165.
- [43] M. Gu, L.R. Parent, B.L. Mehdi, R.R. Unocic, M.T. McDowell, R.L. Sacci, W. Xu, J.G. Connell, P. Xu, P. Abellan, X. Chen, Y. Zhang, D.E. Perea, J.E. Evans, L.J. Lauhon, J.-G. Zhang, J. Liu, N.D. Browning, Y. Cui, I. Arslan, C.-M. Wang, Demonstration of an Electrochemical Liquid Cell for Operando Transmission Electron Microscopy Observation of the Lithiation/Delithiation Behavior of Si Nanowire Battery Anodes, *Nano Lett.* 13 (2013) 6106–6112. doi:10.1021/nl403402q.
- [44] L. Zhang, L. Chai, L. Zhang, M. Shen, X. Zhang, V.S. Battaglia, T. Stephenson, H. Zheng, Synergistic effect between lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) and lithium bis-oxalato borate (LiBOB) salts in LiPF_6 -based electrolyte for high-performance Li-ion batteries, *Electrochimica Acta.* 127 (2014) 39–44. doi:10.1016/j.electacta.2014.02.008.
- [45] G. Yan, X. Li, Z. Wang, H. Guo, W. Peng, Q. Hu, Lithium difluoro(oxalato)borate as an additive to suppress the aluminum corrosion in lithium bis(fluorosulfonyl)imide-based nonaqueous carbonate electrolyte, *J. Solid State Electrochem.* 20 (2016) 507–516. doi:10.1007/s10008-015-3069-3.
- [46] M. Dahbi, F. Ghamouss, F. Tran-Van, D. Lemordant, M. Anouti, Ester based electrolyte with lithium bis(trifluoromethane sulfonyl) imide salt for electrochemical storage devices: Physicochemical and electrochemical characterization, *Electrochimica Acta.* 86 (2012) 287–293. doi:10.1016/j.electacta.2012.02.080.
- [47] V. Chaudoy, F. Ghamouss, J. Jacquemin, J.-C. Houdbert, F. Tran-Van, On the Performances of Ionic Liquid-Based Electrolytes for Li-NMC Batteries, *J. Solut. Chem.* 44 (2015) 769–789. doi:10.1007/s10953-015-0315-3.
- [48] J. Pires, A. Castets, L. Timperman, J. Santos-Peña, E. Dumont, S. Levasseur, C. Tessier, R. Dedryvère, M. Anouti, Tris(2,2,2-trifluoroethyl) phosphite as an electrolyte

- additive for high-voltage lithium-ion batteries using lithium-rich layered oxide cathode, *J. Power Sources*. 296 (2015) 413–425. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.07.065.
- [49] S.S. Zhang, K. Xu, T.R. Jow, Tris(2,2,2-trifluoroethyl) phosphite as a co-solvent for nonflammable electrolytes in Li-ion batteries, *J. Power Sources*. 113 (2003) 166–172. doi:10.1016/S0378-7753(02)00537-2.
- [50] F. Maier, J.M. Gottfried, J. Rossa, D. Gerhard, P.S. Schulz, W. Schwieger, P. Wasserscheid, H.-P. Steinrück, Surface Enrichment and Depletion Effects of Ions Dissolved in an Ionic Liquid: An X-ray Photoelectron Spectroscopy Study, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 7778–7780. doi:10.1002/anie.200602756.
- [51] M. Armand, F. Endres, D.R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future, *Nat. Mater.* 8 (2009) 621–629. doi:10.1038/nmat2448.
- [52] <http://fr.solvionic.com>, (n.d.).
- [53] T. Torimoto, T. Tsuda, K. Okazaki, S. Kuwabata, New Frontiers in Materials Science Opened by Ionic Liquids, *Adv. Mater.* 22 (2010) 1196–1221. doi:10.1002/adma.200902184.
- [54] A. Somers, P. Howlett, D. MacFarlane, M. Forsyth, A Review of Ionic Liquid Lubricants, *Lubricants*. 1 (2013) 3–21. doi:10.3390/lubricants1010003.
- [55] I. Osada, H. de Vries, B. Scrosati, S. Passerini, Ionic-Liquid-Based Polymer Electrolytes for Battery Applications, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) 500–513. doi:10.1002/anie.201504971.
- [56] S.A. Forsyth, S.R. Batten, Q. Dai, D.R. MacFarlane, Ionic Liquids Based on Imidazolium and Pyrrolidinium Salts of the Tricyanomethanide Anion, *Aust. J. Chem.* 57 (2004) 121. doi:10.1071/CH03245.
- [57] U. Domańska, A. Marciniak, Solubility of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate in Hydrocarbons [†], *J. Chem. Eng. Data*. 48 (2003) 451–456. doi:10.1021/je020145g.
- [58] S. Zhang, X. Li, H. Chen, J. Wang, J. Zhang, M. Zhang, Determination of Physical Properties for the Binary System of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate + H₂O, *J. Chem. Eng. Data*. 49 (2004) 760–764. doi:10.1021/je030191w.
- [59] Y. Yoshida, K. Muroi, A. Otsuka, G. Saito, M. Takahashi, T. Yoko, 1-Ethyl-3-methylimidazolium Based Ionic Liquids Containing Cyano Groups: Synthesis, Characterization, and Crystal Structure, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 1458–1462. doi:10.1021/ic035045q.
- [60] H. Matsumoto, H. Sakaebe, K. Tatsumi, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Kono, Fast cycling of Li/LiCoO₂ cell with low-viscosity ionic liquids based on bis(fluorosulfonyl)imide [FSI]–, *J. Power Sources*. 160 (2006) 1308–1313. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.02.018.
- [61] M. Dahbi, F. Ghamouss, F. Tran-Van, D. Lemordant, M. Anouti, Comparative study of EC/DMC LiTFSI and LiPF₆ electrolytes for electrochemical storage, *J. Power Sources*. 196 (2011) 9743–9750. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.07.071.
- [62] A. Lewandowski, A. Świdarska-Moczek, Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries—An overview of electrochemical studies, *J. Power Sources*. 194 (2009) 601–609. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.06.089.
- [63] K. Xu, Room Temperature Inorganic “Quasi-Molten Salts” as Alkali-Metal Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3548. doi:10.1149/1.1837251.
- [64] H. Sakaebe, H. Matsumoto, N-Methyl-N-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (PP13–TFSI) – novel electrolyte base for Li battery, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 594–598. doi:10.1016/S1388-2481(03)00137-1.

- [65] T. Evans, J. Olson, V. Bhat, S.-H. Lee, Effect of organic solvent addition to PYR13FSI + LiFSI electrolytes on aluminum oxidation and rate performance of Li(Ni₁/3Mn₁/3Co₁/3)O₂ cathodes, *J. Power Sources*. 265 (2014) 132–139. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.04.138.
- [66] S.-Y. Lee, H.H. Yong, Y.J. Lee, S.K. Kim, S. Ahn, Two-Cation Competition in Ionic-Liquid-Modified Electrolytes for Lithium Ion Batteries, *J. Phys. Chem. B*. 109 (2005) 13663–13667. doi:10.1021/jp051974m.
- [67] H. Nakagawa, Y. Fujino, S. Kozono, Y. Katayama, T. Nukuda, H. Sakaebe, H. Matsumoto, K. Tatsumi, Application of nonflammable electrolyte with room temperature ionic liquids (RTILs) for lithium-ion cells, *J. Power Sources*. 174 (2007) 1021–1026. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.06.133.
- [68] H. Zheng, K. Jiang, T. Abe, Z. Ogumi, Electrochemical intercalation of lithium into a natural graphite anode in quaternary ammonium-based ionic liquid electrolytes, *Carbon*. 44 (2006) 203–210. doi:10.1016/j.carbon.2005.07.038.
- [69] A. Lewandowski, A. Świdorska-Mocek, Properties of the graphite-lithium anode in N-methyl-N-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide as an electrolyte, *J. Power Sources*. 171 (2007) 938–943. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.06.005.
- [70] M. Egashira, H. Todo, N. Yoshimoto, M. Morita, J.-I. Yamaki, Functionalized imidazolium ionic liquids as electrolyte components of lithium batteries, *J. Power Sources*. 174 (2007) 560–564. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.06.123.
- [71] T. Sugimoto, Y. Atsumi, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Kono, M. Ishikawa, Ionic liquid electrolyte systems based on bis(fluorosulfonyl)imide for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*. 189 (2009) 802–805. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.07.053.
- [72] G.T. Kim, G.B. Appetecchi, M. Carewska, M. Joost, A. Balducci, M. Winter, S. Passerini, UV cross-linked, lithium-conducting ternary polymer electrolytes containing ionic liquids, *J. Power Sources*. 195 (2010) 6130–6137. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.10.079.
- [73] C. Liao, X.-G. Sun, S. Dai, Crosslinked gel polymer electrolytes based on polyethylene glycol methacrylate and ionic liquid for lithium ion battery applications, *Electrochimica Acta*. 87 (2013) 889–894. doi:10.1016/j.electacta.2012.10.027.
- [74] C. Gerbaldi, J.R. Nair, S. Ahmad, G. Meligrana, R. Bongiovanni, S. Bodoardo, N. Penazzi, UV-cured polymer electrolytes encompassing hydrophobic room temperature ionic liquid for lithium batteries, *J. Power Sources*. 195 (2010) 1706–1713. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.09.047.
- [75] C. Gerbaldi, J.R. Nair, S. Ferrari, A. Chiappone, G. Meligrana, S. Zanarini, P. Mustarelli, N. Penazzi, R. Bongiovanni, New electrolyte membranes for Li-based cells: Methacrylic polymers encompassing pyrrolidinium-based ionic liquid by single step photo-polymerisation, *J. Membr. Sci.* 423–424 (2012) 459–467. doi:10.1016/j.memsci.2012.08.057.
- [76] K. Tasaki, A. Goldberg, M. Winter, On the difference in cycling behaviors of lithium-ion battery cell between the ethylene carbonate- and propylene carbonate-based electrolytes, *Electrochimica Acta*. 56 (2011) 10424–10435. doi:10.1016/j.electacta.2011.05.112.
- [77] S. Yanase, T. Oi, Solvation of Lithium Ion in Organic Electrolyte Solutions and Its Isotopic Reduced Partition Function Ratios Studied by *ab initio* Molecular Orbital Method, *J. Nucl. Sci. Technol.* 39 (2002) 1060–1064. doi:10.1080/18811248.2002.9715294.
- [78] O. Borodin, G.D. Smith, LiTFSI Structure and Transport in Ethylene Carbonate from Molecular Dynamics Simulations, *J. Phys. Chem. B*. 110 (2006) 4971–4977. doi:10.1021/jp056249q.

- [79] O. Borodin, G.D. Smith, W. Henderson, Li^+ Cation Environment, Transport, and Mechanical Properties of the LiTFSI Doped *N*-Methyl- *N*-alkylpyrrolidinium $^+$ TFSI $^-$ Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 16879–16886. doi:10.1021/jp061930t.
- [80] Z. Li, G.D. Smith, D. Bedrov, Li^+ Solvation and Transport Properties in Ionic Liquid/Lithium Salt Mixtures: A Molecular Dynamics Simulation Study, *J. Phys. Chem. B.* 116 (2012) 12801–12809. doi:10.1021/jp3052246.
- [81] M.H. Cohen, D. Turnbull, Molecular Transport in Liquids and Glasses, *J. Chem. Phys.* 31 (1959) 1164. doi:10.1063/1.1730566.
- [82] M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stępnia, Ionic liquids as electrolytes, *Electrochimica Acta.* 51 (2006) 5567–5580. doi:10.1016/j.electacta.2006.03.016.
- [83] M. Armand, The history of polymer electrolytes, *Solid State Ion.* 69 (1994) 309–319. doi:10.1016/0167-2738(94)90419-7.
- [84] D.E. Fenton, J.M. Parker, P.V. Wright, Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide), *Polymer.* (1973).
- [85] M.B. Armand, J.M. Chabagno, M.J. Duclot, Second International Meeting on Solid Electrolytes, St Andrews Scotl. (1978) 1–4.
- [86] M.B. Armand, J.M. Chabagno, M.J. Duclot, Fast ion transport in solids, *North Holl. N.* (1979) 131.
- [87] K. Murata, S. Izuchi, Y. Yoshihisa, An overview of the research and development of solid polymer electrolyte batteries, *Electrochimica Acta.* 45 (2000) 1501–1508. doi:10.1016/S0013-4686(99)00365-5.
- [88] M.A. Ratner, D.F. Shriver, Ion transport in solvent-free polymers, *Chem. Rev.* 88 (1988) 109–124. doi:10.1021/cr00083a006.
- [89] C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M.B. Armand, J.M. Chabagno, P. Rigaud, Microscopic investigation of ionic conductivity in alkali metal salts-poly(ethylene oxide) adducts, *Solid State Ion.* 11 (1983) 91–95. doi:10.1016/0167-2738(83)90068-1.
- [90] A. Killis, J. Lenest, A. Gandini, H. Cheradame, J. Cohenaddad, Correlation among transport properties in ionically conducting cross-linked networks☆, *Solid State Ion.* 14 (1984) 231–237. doi:10.1016/0167-2738(84)90104-8.
- [91] J.F. Le Nest, A. Gandini, H. Cheradame, J.P. Cohen-Addad, Influence of lithium perchlorate on the properties of polyether networks: specific volume and glass transition temperature, *Macromolecules.* 21 (1988) 1117–1120. doi:10.1021/ma00182a044.
- [92] J.F. Le Nest, S. Callens, A. Gandini, M. Armand, A new polymer network for ionic conduction, *Electrochimica Acta.* 37 (1992) 1585–1588. doi:10.1016/0013-4686(92)80116-4.
- [93] F. Alloin, J.-Y. Sanchez, New solvating polyether networks, *Electrochimica Acta.* 40 (1995) 2269–2276. doi:10.1016/0013-4686(95)00175-E.
- [94] F. Alloin, J.-Y. Sanchez, M. Armand, New solvating cross-linked polyether for lithium batteries, *J. Power Sources.* 54 (1995) 34–39. doi:10.1016/0378-7753(94)02036-3.
- [95] F. Alloin, D. Benrabah, J.-Y. Sanchez, Comparative ion transport in several polymer electrolytes, *J. Power Sources.* 68 (1997) 372–376. doi:10.1016/S0378-7753(97)02536-6.
- [96] Q. Pan, D.M. Smith, H. Qi, S. Wang, C.Y. Li, Hybrid Electrolytes with Controlled Network Structures for Lithium Metal Batteries, *Adv. Mater.* 27 (2015) 5995–6001. doi:10.1002/adma.201502059.
- [97] J. Saunier, F. Alloin, J.-Y. Sanchez, Electrochemical and spectroscopic studies of polymethacrylonitrile based electrolytes, *Electrochimica Acta.* 45 (2000) 1255–1263. doi:10.1016/S0013-4686(99)00329-1.

- [98] T. Niitani, M. Shimada, K. Kawamura, K. Kanamura, Characteristics of new-type solid polymer electrolyte controlling nano-structure, *J. Power Sources*. 146 (2005) 386–390. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.03.102.
- [99] T. Niitani, M. Shimada, K. Kawamura, K. Dokko, Y.-H. Rho, K. Kanamura, Synthesis of Li⁺ Ion Conductive PEO-PSt Block Copolymer Electrolyte with Microphase Separation Structure, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (2005) A385. doi:10.1149/1.1940491.
- [100] D. Devaux, K.J. Harry, D.Y. Parkinson, R. Yuan, D.T. Hallinan, A.A. MacDowell, N.P. Balsara, Failure Mode of Lithium Metal Batteries with a Block Copolymer Electrolyte Analyzed by X-Ray Microtomography, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A1301–A1309. doi:10.1149/2.0721507jes.
- [101] M. Watanabe, Effects of network structures and incorporated salt species on electrochemical properties of polyether-based polymer electrolytes, *Solid State Ion.* 79 (1995) 306–312. doi:10.1016/0167-2738(95)00079-L.
- [102] M. Watanabe, M. Kanba, H. Matsuda, K. Tsunemi, K. Mizoguchi, E. Tsuchida, I. Shinohara, High Lithium Ionic Conductivity of Polymeric Solid Electrolytes, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 2 (1981) 741–744.
- [103] T. Zheng, Q. Zhou, Q. Li, L. Zhang, H. Li, Y. Lin, A new branched copolyether-based polymer electrolyte for lithium batteries, *Solid State Ion.* 259 (2014) 9–13. doi:10.1016/j.ssi.2014.02.011.
- [104] J.-C. Daigle, A. Vijh, P. Hovington, C. Gagnon, J. Hamel-Pâquet, S. Verreault, N. Turcotte, D. Clément, A. Guerfi, K. Zaghib, Lithium battery with solid polymer electrolyte based on comb-like copolymers, *J. Power Sources*. 279 (2015) 372–383. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.12.061.
- [105] J. Acosta, Structural, morphological and electrical characterization of polymer electrolytes based on PEO/PPO blends, *Solid State Ion.* 85 (1996) 85–90. doi:10.1016/0167-2738(96)00045-8.
- [106] B.K. Choi, Y.W. Kim, H.K. Shin, Ionic conduction in PEO–PAN blend polymer electrolytes, *Electrochimica Acta.* 45 (2000) 1371–1374. doi:10.1016/S0013-4686(99)00345-X.
- [107] Z. Wen, Polymer electrolytes based on poly(ethylene oxide) and cross-linked poly(ethylene oxide-co-propylene oxide), *Solid State Ion.* 175 (2004) 739–742. doi:10.1016/j.ssi.2003.10.023.
- [108] J.R. Nair, M. Destro, F. Bella, G.B. Appetecchi, C. Gerbaldi, Thermally cured semi-interpenetrating electrolyte networks (s-IPN) for safe and aging-resistant secondary lithium polymer batteries, *J. Power Sources*. 306 (2016) 258–267. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.12.001.
- [109] M.A.S. Azizi Samir, F. Alloin, W. Gorecki, J.-Y. Sanchez, A. Dufresne, Nanocomposite Polymer Electrolytes Based on Poly(oxyethylene) and Cellulose Nanocrystals, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 10845–10852. doi:10.1021/jp0494483.
- [110] M.A.S. Azizi Samir, F. Alloin, J.-Y. Sanchez, A. Dufresne, Cross-Linked Nanocomposite Polymer Electrolytes Reinforced with Cellulose Whiskers, *Macromolecules*. 37 (2004) 4839–4844. doi:10.1021/ma049504y.
- [111] H.M.J.C. Pitawala, M.A.K.L. Dissanayake, V.A. Seneviratne, B.-E. Mellander, I. Albinson, Effect of plasticizers (EC or PC) on the ionic conductivity and thermal properties of the (PEO)₉LiTf: Al₂O₃ nanocomposite polymer electrolyte system, *J. Solid State Electrochem.* 12 (2008) 783–789. doi:10.1007/s10008-008-0505-7.
- [112] S. Das, A. Ghosh, Ion conduction and relaxation in PEO–LiTFSI–Al₂O₃ polymer nanocomposite electrolytes, *J. Appl. Phys.* 117 (2015) 174103. doi:10.1063/1.4919721.

- [113] Z. Xue, D. He, X. Xie, Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries, *J Mater Chem A*. 3 (2015) 19218–19253. doi:10.1039/C5TA03471J.
- [114] I.E. Kelly, J.R. Owen, B.C.H. Steele, Poly(ethylene oxide) electrolytes for operation at near room temperature, *J. Power Sources*. 14 (1985) 13–21. doi:10.1016/0378-7753(85)88004-6.
- [115] L.R.A.K. Bandara, M.A.K.L. Dissanayake, B.-E. Mellander, Ionic conductivity of plasticized(PEO)-LiCF₃SO₃ electrolytes, *Electrochimica Acta*. 43 (1998) 1447–1451. doi:10.1016/S0013-4686(97)10082-2.
- [116] J.-H. Shin, W.A. Henderson, C. Tizzani, S. Passerini, S.-S. Jeong, K.-W. Kim, Characterization of Solvent-Free Polymer Electrolytes Consisting of Ternary PEO – LiTFSI – PYR14 TFSI, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A1649–A1654. doi:10.1149/1.2211928.
- [117] M. Wetjen, G.-T. Kim, M. Joost, G.B. Appetecchi, M. Winter, S. Passerini, Thermal and electrochemical properties of PEO-LiTFSI-Pyr14TFSI-based composite cathodes, incorporating 4 V-class cathode active materials, *J. Power Sources*. 246 (2014) 846–857. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.08.037.
- [118] R. He, M. Echeverri, D. Ward, Y. Zhu, T. Kyu, Highly conductive solvent-free polymer electrolyte membrane for lithium-ion batteries: Effect of prepolymer molecular weight, *J. Membr. Sci.* 498 (2016) 208–217. doi:10.1016/j.memsci.2015.10.008.
- [119] M. Armand, F. El Moursli, Bis perhalogenoacyl -or sulfonyl-imides of alkali metals, their solid solutions with plastic materials and their use to the constitution of conductor elements for electrochemical generators, US Pat. 4505997 A. (1985).
- [120] C. Michot, Synthesis of anhydrous imides lithium salts containing fluorosulfonyl or fluorophosphoryl substituent, Pat. CA 2527802 A1. (2007).
- [121] E. Paillard, F. Toulgoat, R. Arvai, C. Iojoiu, L. Cointeaux, M. Medebielle, F. Alloin, B. Langlois, J.-Y. Sanchez, Syntheses of a wide family of new aryl based perfluorosulfonimide lithium salts. Electrochemical performances of the related polymer electrolytes, *J. Fluor. Chem.* 132 (2011) 1213–1218. doi:10.1016/j.jfluchem.2011.06.041.
- [122] E. Paillard, F. Toulgoat, C. Iojoiu, F. Alloin, J. Guindet, M. Medebielle, B. Langlois, J.Y. Sanchez, Polymer electrolytes based on new aryl-containing lithium perfluorosulfonates, *J. Fluor. Chem.* 134 (2012) 72–76. doi:10.1016/j.jfluchem.2011.06.020.
- [123] A.A. Rojas, S. Inceoglu, N.G. Mackay, J.L. Thelen, D. Devaux, G.M. Stone, N.P. Balsara, Effect of Lithium-Ion Concentration on Morphology and Ion Transport in Single-Ion-Conducting Block Copolymer Electrolytes, *Macromolecules*. 48 (2015) 6589–6595. doi:10.1021/acs.macromol.5b01193.
- [124] A. Panday, S. Mullin, E.D. Gomez, N. Wanakule, V.L. Chen, A. Hexemer, J. Pople, N.P. Balsara, Effect of Molecular Weight and Salt Concentration on Conductivity of Block Copolymer Electrolytes, *Macromolecules*. 42 (2009) 4632–4637. doi:10.1021/ma900451e.
- [125] L. Edman, M.M. Doeff, A. Ferry, J. Kerr, L.C. De Jonghe, Transport Properties of the Solid Polymer Electrolyte System P(EO) _n LiTFSI, *J. Phys. Chem. B*. 104 (2000) 3476–3480. doi:10.1021/jp993897z.
- [126] T. Niitani, M. Amaike, H. Nakano, K. Dokko, K. Kanamura, Star-Shaped Polymer Electrolyte with Microphase Separation Structure for All-Solid-State Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A577. doi:10.1149/1.3129245.
- [127] R. Bouchet, S. Maria, R. Meziane, A. Aboulaich, L. Lienafa, J.-P. Bonnet, T.N.T. Phan, D. Bertin, D. Gigmes, D. Devaux, R. Denoyel, M. Armand, Single-ion BAB

- triblock copolymers as highly efficient electrolytes for lithium-metal batteries, *Nat. Mater.* 12 (2013) 452–457. doi:10.1038/nmat3602.
- [128] D. Benrabah, S. Sylla, F. Alloin, J.-Y. Sanchez, M. Armand, Perfluorosulfonate-polyether based single ion conductors, *Electrochimica Acta.* 40 (1995) 2259–2264. doi:10.1016/0013-4686(95)00173-C.
- [129] J. Cowie, Novel single ion, comb-branched polymer electrolytes, *Solid State Ion.* 123 (1999) 233–242. doi:10.1016/S0167-2738(99)00080-6.
- [130] M. Watanabe, Y. Suzuki, A. Nishimoto, Single ion conduction in polyether electrolytes alloyed with lithium salt of a perfluorinated polyimide, *Electrochimica Acta.* 45 (2000) 1187–1192. doi:10.1016/S0013-4686(99)00380-1.
- [131] R. Meziane, J.-P. Bonnet, M. Courty, K. Djellab, M. Armand, Single-ion polymer electrolytes based on a delocalized polyanion for lithium batteries, *Electrochimica Acta.* 57 (2011) 14–19. doi:10.1016/j.electacta.2011.03.074.
- [132] S. Feng, D. Shi, F. Liu, L. Zheng, J. Nie, W. Feng, X. Huang, M. Armand, Z. Zhou, Single lithium-ion conducting polymer electrolytes based on poly[(4-styrenesulfonyl)(trifluoromethanesulfonyl)imide] anions, *Electrochimica Acta.* 93 (2013) 254–263. doi:10.1016/j.electacta.2013.01.119.
- [133] J. Zhang, J. Zhao, L. Yue, Q. Wang, J. Chai, Z. Liu, X. Zhou, H. Li, Y. Guo, G. Cui, L. Chen, Safety-Reinforced Poly(Propylene Carbonate)-Based All-Solid-State Polymer Electrolyte for Ambient-Temperature Solid Polymer Lithium Batteries, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015). doi:10.1002/aenm.201501082.
- [134] I. Villaluenga, K.H. Wujcik, W. Tong, D. Devaux, D.H.C. Wong, J.M. DeSimone, N.P. Balsara, Compliant glass–polymer hybrid single ion-conducting electrolytes for lithium batteries, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 113 (2016) 52–57. doi:10.1073/pnas.1520394112.
- [135] Y.-C. Jung, S.-M. Lee, J.-H. Choi, S.S. Jang, D.-W. Kim, All Solid-State Lithium Batteries Assembled with Hybrid Solid Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A704–A710. doi:10.1149/2.0731504jes.
- [136] W.H. Meyer, Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries, *Adv. Mater.* 10 (1998) 439–448. doi:10.1002/(SICI)1521-4095(199804)10:6<439::AID-ADMA439>3.0.CO;2-I.
- [137] O. Borodin, G.D. Smith, Mechanism of Ion Transport in Amorphous Poly(ethylene oxide)/LiTFSI from Molecular Dynamics Simulations, *Macromolecules.* 39 (2006) 1620–1629. doi:10.1021/ma052277v.
- [138] J.L. Souquet, Ionic Transport in Glassy and Polymer Electrolytes, in: C.R.A. Catlow (Ed.), *Defects Disord. Cryst. Amorph. Solids*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1994: pp. 221–244. http://link.springer.com/10.1007/978-94-011-1942-9_10 (accessed June 30, 2016).
- [139] M. Armand, Polymer solid electrolytes - an overview, *Solid State Ion.* 9-10 (1983) 745–754. doi:10.1016/0167-2738(83)90083-8.
- [140] J. Souquet, Salt-polymer complexes: strong or weak electrolytes?, *Solid State Ion.* 85 (1996) 149–157. doi:10.1016/0167-2738(96)00052-5.
- [141] J.-H. Shin, W.A. Henderson, S. Scaccia, P.P. Prosini, S. Passerini, Solid-state Li/LiFePO₄ polymer electrolyte batteries incorporating an ionic liquid cycled at 40°C, *J. Power Sources.* 156 (2006) 560–566. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.06.026.
- [142] R. Kido, K. Ueno, K. Iwata, Y. Kitazawa, S. Imaizumi, T. Mandai, K. Dokko, M. Watanabe, Li⁺ Ion Transport in Polymer Electrolytes Based on a Glyme-Li Salt Solvate Ionic Liquid, *Electrochimica Acta.* 175 (2015) 5–12. doi:10.1016/j.electacta.2015.01.067.

- [143] A. Hofmann, M. Schulz, T. Hanemann, Gel electrolytes based on ionic liquids for advanced lithium polymer batteries, *Electrochimica Acta*. 89 (2013) 823–831. doi:10.1016/j.electacta.2012.10.144.
- [144] D. Sotta, J. Bernard, V. Sauvant-Moynot, Application of electrochemical impedance spectroscopy to the study of ionic transport in polymer-based electrolytes, *Prog. Org. Coat.* 69 (2010) 207–214. doi:10.1016/j.porgcoat.2010.04.011.
- [145] E. Mounif, Résines époxy/amine pour le rotomoulage réactif: Etude de la rhéocinétique et Simulation numérique de l'écoulement, PhD Thesis. (2008) Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers.
- [146] J. Rymarczyk, M. Carewska, G.B. Appetecchi, D. Zane, F. Alessandrini, S. Passerini, A novel ternary polymer electrolyte for LMP batteries based on thermal cross-linked poly(urethane acrylate) in presence of a lithium salt and an ionic liquid, *Eur. Polym. J.* 44 (2008) 2153–2161. doi:10.1016/j.eurpolymj.2008.04.026.
- [147] I. Stepniak, E. Andrzejewska, A. Dembna, M. Galinski, Characterization and application of N-methyl-N-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquid-based gel polymer electrolyte prepared in situ by photopolymerization method in lithium ion batteries, *Electrochimica Acta*. 121 (2014) 27–33. doi:10.1016/j.electacta.2013.12.121.
- [148] D. Diddens, A. Heuer, Lithium Ion Transport Mechanism in Ternary Polymer Electrolyte-Ionic Liquid Mixtures: A Molecular Dynamics Simulation Study, *ACS Macro Lett.* 2 (2013) 322–326. doi:10.1021/mz3006457.
- [149] STMicroelectronics, EnFilm - rechargeable solid state lithium thin film battery, EFL700A39. (n.d.).
- [150] http://www.lemonde.fr/argent/article/2015/07/09/la-fraude-a-la-carte-bancaire-a-depasse-les-500-millions-d-euros-en-2014_4677326_1657007.html, *Le Monde*. (2015).
- [151] <http://www.leparisien.fr/economie/votre-argent/fraude-a-la-carte-bancaire-une-perte-de-513-millions-en-france-22-04-2015-4714959.php>, *Le Parisien*. (2015).
- [152] <https://monetiques.wordpress.com/2015/06/12/carte-bancaire-avec-cryptogramme-dynamique/>, (2015).
- [153] <https://monetiques.wordpress.com/2016/02/16/la-carte-avec-cryptogramme-dynamique-et-clavier/>, (2016).
- [154] <http://bluesky.chicagotribune.com>, (n.d.).
- [155] http://www.micropelt.com/download/pm_stmicroelectronics.pdf, (n.d.).
- [156] <http://oakridgeglobalenergy.com>, (n.d.).
- [157] <http://www.i-ten.fr>, (n.d.).
- [158] <http://www.brightvolt.com>, (n.d.).
- [159] <http://www.excellatron.com>, (n.d.).
- [160] <http://www.cymbet.com>, (n.d.).
- [161] <http://www.cytech.com>, (n.d.).
- [162] <http://www.powerstream.com>, (n.d.).
- [163] <http://www.gmbattery.com>, (n.d.).
- [164] N.J. Dudney, Addition of a thin-film inorganic solid electrolyte (Lipon) as a protective film in lithium batteries with a liquid electrolyte, *J. Power Sources*. 89 (2000) 176–179. doi:10.1016/S0378-7753(00)00427-4.
- [165] G. Meunier, R. Dormoy, A. Levasseur, New positive-electrode materials for lithium thin film secondary batteries, *Mater. Sci. Eng. B.* 3 (1989) 19–23. doi:10.1016/0921-5107(89)90173-6.
- [166] G. Meunier, R. Dormoy, A. Levasseur, Element composite comportant une couche en chalcogénure ou oxychalcogénure de titane, utilisable en particulier comme électrode

- positive dans une cellule électrochimique en couches minces, Brev. WO 9005387. (1988).
- [167] B. Wang, Characterization of Thin-Film Rechargeable Lithium Batteries with Lithium Cobalt Oxide Cathodes, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3203. doi:10.1149/1.1837188.
 - [168] B.J. Neudecker, N.J. Dudney, J.B. Bates, "Lithium-Free" Thin-Film Battery with In Situ Plated Li Anode, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 517. doi:10.1149/1.1393226.
 - [169] C. Wang, L. Taherabadi, G. Jia, M. Madou, Y. Yeh, B. Dunn, C-MEMS for the Manufacture of 3D Microbatteries, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (2004) A435. doi:10.1149/1.1798151.
 - [170] R.W. Hart, H.S. White, B. Dunn, D.R. Rolison, 3-D Microbatteries, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 120–123. doi:10.1016/S1388-2481(02)00556-8.
 - [171] J.W. Long, B. Dunn, D.R. Rolison, H.S. White, Three-Dimensional Battery Architectures, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4463–4492. doi:10.1021/cr020740l.
 - [172] S. Ferrari, M. Loveridge, S.D. Beattie, M. Jahn, R.J. Dashwood, R. Bhagat, Latest advances in the manufacturing of 3D rechargeable lithium microbatteries, *J. Power Sources.* 286 (2015) 25–46. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.03.133.
 - [173] H. Porthault, F. Le Cras, S. Franger, Method for producing 3D-structured thin films, US 20160006016, n.d.
 - [174] N. Plylahan, M. Letiche, M.K. Samy Barr, B. Ellis, S. Maria, T.N.T. Phan, E. Bloch, P. Knauth, T. Djenizian, High energy and power density TiO₂ nanotube electrodes for single and complete lithium-ion batteries, *J. Power Sources.* 273 (2015) 1182–1188. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.09.152.
 - [175] P.-E. Delannoy, B. Riou, T. Brousse, J. Le Bideau, D. Guyomard, B. Lestriez, Ink-jet printed porous composite LiFePO₄ electrode from aqueous suspension for microbatteries, *J. Power Sources.* 287 (2015) 261–268. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.04.067.
 - [176] S. Cotte, B. Pecquenard, F. Le Cras, R. Grissa, H. Martinez, L. Bourgeois, Lithium-rich manganese oxide spinel thin films as 3V electrode for lithium batteries, *Electrochimica Acta.* 180 (2015) 528–534. doi:10.1016/j.electacta.2015.08.145.
 - [177] F.L. Cras, B. Pecquenard, V. Dubois, V.-P. Phan, D. Guy-Bouyssou, All-Solid-State Lithium-Ion Microbatteries Using Silicon Nanofilm Anodes: High Performance and Memory Effect, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015) 1501061. doi:10.1002/aenm.201501061.
 - [178] J. Mosa, M. Aparicio, K. Tadanaga, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Li₄Ti₅O₁₂ thin-film electrodes by in-situ synthesis of lithium alkoxide for Li-ion microbatteries, *Electrochimica Acta.* 149 (2014) 293–299. doi:10.1016/j.electacta.2014.10.054.
 - [179] G.F. Ortiz, I. Hanzu, P. Lavela, P. Knauth, J.L. Tirado, T. Djenizian, Nanoarchitected TiO₂/SnO: A Future Negative Electrode for High Power Density Li-Ion Microbatteries?, *Chem. Mater.* 22 (2010) 1926–1932. doi:10.1021/cm9037044.
 - [180] M. Hess, E. Lebraud, A. Levasseur, Graphite multilayer thin films: A new anode material for Li-ion microbatteries synthesis and characterization, *J. Power Sources.* 68 (1997) 204–207. doi:10.1016/S0378-7753(96)02553-0.
 - [181] P. Knauth, Inorganic solid Li ion conductors: An overview, *Solid State Ion.* 180 (2009) 911–916. doi:10.1016/j.ssi.2009.03.022.
 - [182] S. Stramare, V. Thangadurai, W. Weppner, Lithium Lanthanum Titanates: A Review, *Chem. Mater.* 15 (2003) 3974–3990. doi:10.1021/cm0300516.
 - [183] Y. Hamon, A. Douard, F. Sabary, C. Marcel, P. Vinatier, B. Pecquenard, A. Levasseur, Influence of sputtering conditions on ionic conductivity of LiPON thin films, *Solid State Ion.* 177 (2006) 257–261. doi:10.1016/j.ssi.2005.10.021.

- [184] B. Raguene, Effet de formateurs mixtes dans les verres de borophosphate de lithium. Approche structurale par RMN 1D et 2D des noyaux ^{31}P et ^{11}B , (2011) Université de Montpellier.
- [185] T.E. Sutto, M. Ollinger, H. Kim, C.B. Arnold, A. Pique, Laser Transferable Polymer-Ionic Liquid Separator/Electrolytes for Solid-State Rechargeable Lithium-Ion Microbatteries, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (2006) A69–A71. doi:10.1149/1.2142158.
- [186] L.H. Sperling, *Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials*, Springer US, Boston, MA, 1981. <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4684-3830-7> (accessed June 13, 2016).
- [187] D. Klemperer, L.H. Sperling, L.A. Utracki, eds., *Interpenetrating Polymer Networks*, American Chemical Society, Washington, DC, 1994. <http://pubs.acs.org/doi/book/10.1021/ba-1994-0239> (accessed June 13, 2016).
- [188] L.J. Goujon, A. Khaldi, A. Maziz, C. Plesse, G.T.M. Nguyen, P.-H. Aubert, F. Vidal, C. Chevrot, D. Teyssié, Flexible Solid Polymer Electrolytes Based on Nitrile Butadiene Rubber/Poly(ethylene oxide) Interpenetrating Polymer Networks Containing Either LiTFSI or EMITFSI, *Macromolecules*. 44 (2011) 9683–9691. doi:10.1021/ma201662h.
- [189] T.-X. Lav, F. Tran-Van, J.-P. Bonnet, C. Chevrot, S. Peralta, D. Teyssié, J.V. Grazulevicius, P and n dopable semi-interpenetrating polymer networks, *J. Solid State Electrochem.* 11 (2007) 859–866. doi:10.1007/s10008-006-0233-9.
- [190] F. Vidal, J.-F. Popp, C. Plesse, C. Chevrot, D. Teyssié, Feasibility of conducting semi-interpenetrating networks based on a poly(ethylene oxide) network and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in actuator design: Semi-IPNs in Actuator Design, *J. Appl. Polym. Sci.* 90 (2003) 3569–3577. doi:10.1002/app.13055.
- [191] L.H. Sperling, Phase structure and continuity in polymer blends and composites, *Polym. Eng. Sci.* 16 (1976) 87–92. doi:10.1002/pen.760160205.
- [192] A.I. Bhatt, A.S. Best, J. Huang, A.F. Hollenkamp, Application of the N-propyl-N-methyl-pyrrolidinium Bis(fluorosulfonyl)imide RTIL Containing Lithium Bis(fluorosulfonyl)imide in Ionic Liquid Based Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A66. doi:10.1149/1.3257978.
- [193] A.S. Best, A.I. Bhatt, A.F. Hollenkamp, Ionic Liquids with the Bis(fluorosulfonyl)imide Anion: Electrochemical Properties and Applications in Battery Technology, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A903–A911. doi:10.1149/1.3429886.
- [194] M. Kunze, S. Jeong, E. Paillard, M. Winter, S. Passerini, Melting Behavior of Pyrrolidinium-Based Ionic Liquids and Their Binary Mixtures, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 12364–12369. doi:10.1021/jp103746k.
- [195] Q. Zhou, W.A. Henderson, G.B. Appetecchi, M. Montanino, S. Passerini, Physical and Electrochemical Properties of N-Alkyl-N-methylpyrrolidinium Bis(fluorosulfonyl)imide Ionic Liquids: PY13FSI and PY14FSI, *J. Phys. Chem. B*. 112 (2008) 13577–13580. doi:10.1021/jp805419f.
- [196] P.C. Howlett, N. Brack, A.F. Hollenkamp, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, Characterization of the Lithium Surface in N-Methyl-N-alkylpyrrolidinium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Room-Temperature Ionic Liquid Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A595–A606. doi:10.1149/1.2164726.
- [197] A. Budi, A. Basile, G. Opletal, A.F. Hollenkamp, A.S. Best, R.J. Rees, A.I. Bhatt, A.P. O'Mullane, S.P. Russo, Study of the Initial Stage of Solid Electrolyte Interphase Formation upon Chemical Reaction of Lithium Metal and N-Methyl-N-Propyl-Pyrrolidinium-Bis(Fluorosulfonyl)Imide, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 19789–19797. doi:10.1021/jp304581g.

- [198] A. Basile, A.F. Hollenkamp, A.I. Bhatt, A.P. O'Mullane, Extensive charge–discharge cycling of lithium metal electrodes achieved using ionic liquid electrolytes, *Electrochem. Commun.* 27 (2013) 69–72. doi:10.1016/j.elecom.2012.10.030.
- [199] A. Basile, A.I. Bhatt, A.P. O'Mullane, A Combined Scanning Electron Micrograph and Electrochemical Study of the Effect of Chemical Interaction on the Cyclability of Lithium Electrodes in an Ionic Liquid Electrolyte, *Aust. J. Chem.* 65 (2012) 1534. doi:10.1071/CH12334.
- [200] H. Yoon, P.C. Howlett, A.S. Best, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, Fast Charge/Discharge of Li Metal Batteries Using an Ionic Liquid Electrolyte, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A1629–A1637. doi:10.1149/2.022310jes.
- [201] M. Dahbi, Étude d'électrolytes organiques pour la réalisation de supercondensateurs lithium-ion, PhD Thesis. (2013) Université de Tours.
- [202] M. Kerner, N. Plylahan, J. Scheers, P. Johansson, Ionic liquid based lithium battery electrolytes: fundamental benefits of utilising both TFSI and FSI anions?, *Phys Chem Chem Phys.* 17 (2015) 19569–19581. doi:10.1039/C5CP01891A.
- [203] H. Yang, G.V. Zhuang, P.N. Ross, Thermal stability of LiPF₆ salt and Li-ion battery electrolytes containing LiPF₆, *J. Power Sources.* 161 (2006) 573–579. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.03.058.
- [204] E. Paillard, Q. Zhou, W.A. Henderson, G.B. Appetecchi, M. Montanino, S. Passerini, Electrochemical and Physicochemical Properties of PY_[sub 14]FSI-Based Electrolytes with LiFSI, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A891. doi:10.1149/1.3208048.
- [205] Z. Lu, L. Yang, Y. Guo, Thermal behavior and decomposition kinetics of six electrolyte salts by thermal analysis, *J. Power Sources.* 156 (2006) 555–559. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.05.085.
- [206] K. Hayamizu, S. Tsuzuki, S. Seki, K. Fujii, M. Suenaga, Y. Umebayashi, Studies on the translational and rotational motions of ionic liquids composed of N-methyl-N-propyl-pyrrolidinium (P_[sub 13]) cation and bis(trifluoromethanesulfonyl)amide and bis(fluorosulfonyl)amide anions and their binary systems including lithium salts, *J. Chem. Phys.* 133 (2010) 194505. doi:10.1063/1.3505307.
- [207] N. Terasawa, K. Asaka, High performance polymer actuators based on single-walled carbon nanotube gel using ionic liquid with quaternary ammonium or phosphonium cations and with electrochemical window of 6V, *Sens. Actuators B Chem.* 193 (2014) 851–856. doi:10.1016/j.snb.2013.12.051.
- [208] S.S. Batsanov, Van der Waals Radii of Elements, *Inorg. Mater.* 37 (2001) 871–885.
- [209] P. Johansson, L.E. Fast, A. Matic, G.B. Appetecchi, S. Passerini, The conductivity of pyrrolidinium and sulfonylimide-based ionic liquids: A combined experimental and computational study, *J. Power Sources.* 195 (2010) 2074–2076. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.10.029.
- [210] C.R. Pope, D.R. MacFarlane, M. Armand, M. Forsyth, L.A. O'Dell, Ion Dynamics in a Mixed-Cation Alkoxy-Ammonium Ionic Liquid Electrolyte for Sodium Device Applications, *ChemPhysChem.* (2016). doi:10.1002/cphc.201600692.
- [211] F. Ghamouss, A. Brugère, J. Jacquemin, Physicochemical Investigation of Adiponitrile-Based Electrolytes for Electrical Double Layer Capacitor, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 14107–14123. doi:10.1021/jp5015862.
- [212] N. Wongittharom, T.-C. Lee, C.-H. Hsu, G. Ting-Kuo Fey, K.-P. Huang, J.-K. Chang, Electrochemical performance of rechargeable Li/LiFePO₄ cells with ionic liquid electrolyte: Effects of Li salt at 25°C and 50°C, *J. Power Sources.* 240 (2013) 676–682. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.05.014.
- [213] K. Hayamizu, S. Tsuzuki, S. Seki, K. Fujii, M. Suenaga, Y. Umebayashi, Studies on the translational and rotational motions of ionic liquids composed of N-methyl-N-

- propyl-pyrrolidinium (P₁₃) cation and bis(trifluoromethanesulfonyl)amide and bis(fluorosulfonyl)amide anions and their binary systems including lithium salts, *J. Chem. Phys.* 133 (2010) 194505. doi:10.1063/1.3505307.
- [214] J. Evans, C.A. Vincent, P.G. Bruce, Electrochemical measurement of transference numbers in polymer electrolytes, *Polymer*. 28 (1987) 2324–2328. doi:10.1016/0032-3861(87)90394-6.
- [215] S. Zugmann, M. Fleischmann, M. Amereller, R.M. Gschwind, H.D. Wiemhöfer, H.J. Gores, Measurement of transference numbers for lithium ion electrolytes via four different methods, a comparative study, *Electrochimica Acta*. 56 (2011) 3926–3933. doi:10.1016/j.electacta.2011.02.025.
- [216] S. Seki, Y. Ohno, H. Miyashiro, Y. Kobayashi, A. Usami, Y. Mita, N. Terada, K. Hayamizu, S. Tsuzuki, M. Watanabe, Quaternary Ammonium Room-Temperature Ionic Liquid/Lithium Salt Binary Electrolytes: Electrochemical Study, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) A421. doi:10.1149/1.2899014.
- [217] S. Seki, K. Hayamizu, S. Tsuzuki, K. Fujii, Y. Umebayashi, T. Mitsugi, T. Kobayashi, Y. Ohno, Y. Kobayashi, Y. Mita, H. Miyashiro, S. Ishiguro, Relationships between center atom species (N, P) and ionic conductivity, viscosity, density, self-diffusion coefficient of quaternary cation room-temperature ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 3509. doi:10.1039/b820343a.
- [218] A. Noda, K. Hayamizu, M. Watanabe, Pulsed-Gradient Spin-Echo ¹H and ¹⁹F NMR Ionic Diffusion Coefficient, Viscosity, and Ionic Conductivity of Non-Chloroaluminate Room-Temperature Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B*. 105 (2001) 4603–4610. doi:10.1021/jp004132q.
- [219] P. Walden, Organic solvents and ionization media. III. Interior friction and its relation to conductivity, *Z Phys Chem*. 55 (1906) 207–246.
- [220] P. Walden, Connection between viscosity and ionic velocity or rate of diffusion, *Z Elektrochem Angew Phys Chem*. (1906).
- [221] S.-L. Wu, W. Zhang, X. Song, A.K. Shukla, G. Liu, V. Battaglia, V. Srinivasan, High Rate Capability of Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ Electrode for Li-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A438–A444. doi:10.1149/2.062204jes.
- [222] M. Oljaca, B. Blizanac, A. Du Pasquier, Y. Sun, R. Bontchev, A. Suszko, R. Wall, K. Koehlert, Novel Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ cathode morphologies for high power Li-ion batteries, *J. Power Sources*. 248 (2014) 729–738. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.09.102.
- [223] F. Chrétien, J. Jones, C. Damas, D. Lemordant, P. Willmann, M. Anouti, Impact of Solid Electrolyte Interphase lithium salts on cycling ability of Li-ion battery: Beneficial effect of glymes additives, *J. Power Sources*. 248 (2014) 969–977. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.09.092.
- [224] A.S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, W. van Schalkwijk, Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices, *Nat. Mater.* 4 (2005) 366–377. doi:10.1038/nmat1368.
- [225] A.S. Prakash, P. Manikandan, K. Ramesha, M. Sathiya, J.-M. Tarascon, A.K. Shukla, Solution-Combustion Synthesized Nanocrystalline Li₄Ti₅O₁₂ As High-Rate Performance Li-Ion Battery Anode, *Chem. Mater.* 22 (2010) 2857–2863. doi:10.1021/cm100071z.
- [226] J. Reiter, M. Nádherná, R. Dominko, Graphite and LiCo_{1/3}Mn_{1/3}Ni_{1/3}O₂ electrodes with piperidinium ionic liquid and lithium bis(fluorosulfonyl)imide for Li-ion batteries, *J. Power Sources*. 205 (2012) 402–407. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.01.003.
- [227] Y. Matsui, S. Kawaguchi, T. Sugimoto, M. Kikuta, T. Higashizaki, M. Kono, M. Yamagata, M. Ishikawa, Charge-Discharge Characteristics of a LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂

- Cathode in FSI-based Ionic Liquids, *Electrochemistry*. 80 (2012) 808–811. doi:10.5796/electrochemistry.80.808.
- [228] H. Srour, L. Chancelier, E. Bolimowska, T. Gutel, S. Mailley, H. Rouault, C.C. Santini, Ionic liquid-based electrolytes for lithium-ion batteries: review of performances of various electrode systems, *J. Appl. Electrochem.* 46 (2016) 149–155. doi:10.1007/s10800-015-0905-1.
- [229] S. Seki, Y. Ohno, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, A. Usami, Y. Mita, H. Tokuda, M. Watanabe, K. Hayamizu, S. Tsuzuki, M. Hattori, N. Terada, Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquid for Lithium Secondary Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A173. doi:10.1149/1.2426871.
- [230] S. Ferrari, E. Quartarone, P. Mustarelli, A. Magistris, S. Protti, S. Lazzaroni, M. Fagnoni, A. Albin, A binary ionic liquid system composed of N-methoxyethyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)-imide and lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide: A new promising electrolyte for lithium batteries, *J. Power Sources*. 194 (2009) 45–50. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.12.013.
- [231] X. Yang, F. Zhang, L. Zhang, T. Zhang, Y. Huang, Y. Chen, A High-Performance Graphene Oxide-Doped Ion Gel as Gel Polymer Electrolyte for All-Solid-State Supercapacitor Applications, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 3353–3360. doi:10.1002/adfm.201203556.
- [232] A. Manuel Stephan, Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries, *Eur. Polym. J.* 42 (2006) 21–42. doi:10.1016/j.eurpolymj.2005.09.017.
- [233] M.A.K.L. Dissanayake, L.R.A.K. Bandara, R.S.P. Bokalawala, P.A.R.D. Jayathilaka, O.A. Ileperuma, S. Somasundaram, A novel gel polymer electrolyte based on polyacrylonitrile (PAN) and its application in a solar cell, *Mater. Res. Bull.* 37 (2002) 867–874. doi:10.1016/S0025-5408(02)00712-2.
- [234] W. Krawiec, L.G. Scanlon, J.P. Fellner, R.A. Vaia, S. Vasudevan, E.P. Giannelis, Polymer nanocomposites: a new strategy for synthesizing solid electrolytes for rechargeable lithium batteries, *J. Power Sources*. 54 (1995) 310–315. doi:10.1016/0378-7753(94)02090-P.
- [235] P. Sivaraman, K. Shashidhara, A.P. Thakur, A.B. Samui, A.R. Bhattacharyya, Nanocomposite solid polymer electrolytes based on polyethylene oxide, modified nanoclay, and tetraethylammonium tetrafluoroborate for application in solid-state supercapacitor, *Polym. Eng. Sci.* 55 (2015) 1536–1545. doi:10.1002/pen.24095.
- [236] T. Dam, S.N. Tripathy, M. Paluch, S.S. Jena, D.K. Pradhan, Investigations of Relaxation Dynamics and Observation of Nearly Constant Loss Phenomena in PEO20-LiCF₃SO₃-ZrO₂ Based Polymer Nano-Composite Electrolyte, *Electrochimica Acta*. 202 (2016) 147–156. doi:10.1016/j.electacta.2016.03.134.
- [237] J.-M. Tarascon, A.S. Gozdz, C. Schmutz, F. Shokoohi, P.C. Warren, Performance of Bellcore's plastic rechargeable Li-ion batteries, *Solid State Ion.* 86-88 (1996) 49–54. doi:10.1016/0167-2738(96)00330-X.
- [238] S. Ferrari, E. Quartarone, P. Mustarelli, A. Magistris, M. Fagnoni, S. Protti, C. Gerbaldi, A. Spinella, Lithium ion conducting PVdF-HFP composite gel electrolytes based on N-methoxyethyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)-imide ionic liquid, *J. Power Sources*. 195 (2010) 559–566. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.08.015.
- [239] A. Du Pasquier, Plastic PVDF-HFP electrolyte laminates prepared by a phase-inversion process, *Solid State Ion.* 135 (2000) 249–257. doi:10.1016/S0167-2738(00)00371-4.
- [240] M.. Saidi, J. Barker, H. Huang, J.. Swoyer, G. Adamson, Performance characteristics of lithium vanadium phosphate as a cathode material for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*. 119-121 (2003) 266–272. doi:10.1016/S0378-7753(03)00245-3.

- [241] V. Chaudoy, E. Luais, F. Ghamouss, T. Defforge, S. Desplombain, G. Gautier, J. Wolfman, J.-C. Houdbert, F. Tran-Van, J. Sakai, Anode Based on Porous Silicon Films Using Polymer Electrolyte for Lithium-Ion Microbatteries, *ECS Trans.* 66 (2015) 31–39. doi:10.1149/06608.0031ecst.
- [242] W. Kubo, Y. Makimoto, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell with Ionic Polymer Electrolyte, *Chem. Lett.* (2002) 948–949. doi:10.1246/cl.2002.948.
- [243] T.-V. Huynh, Etude par Résonance Magnétique Nucléaire de la Mobilité du Lithium dans les Electrolytes à base de Polymères, PhD Thesis. (2015) Université d'Orléans.
- [244] P.-H. Huh, M.-G. Choi, N.J. Jo, J.-K. Lee, J.-O. Lee, W. Yang, Effect of salt concentration on the glass transition temperature and ionic conductivity of poly(ethylene glycol)-polyurethane/LiClO₄ complexes, *Macromol. Res.* 12 (2004) 422–426. doi:10.1007/BF03218421.
- [245] W.H. Meyer, Meyer, W. H. (1998). Polymer electrolytes for lithium-ion batteries. *Advanced materials*, 10(6), 439–448., *Adv. Mater.* (1998) 439–448.
- [246] E. Cho, J. Mun, O.B. Chae, O.M. Kwon, H.-T. Kim, J.H. Ryu, Y.G. Kim, S.M. Oh, Corrosion/passivation of aluminum current collector in bis(fluorosulfonyl)imide-based ionic liquid for lithium-ion batteries, *Electrochem. Commun.* 22 (2012) 1–3. doi:10.1016/j.elecom.2012.05.018.
- [247] Z. Takehara, Thin Film Solid-State Lithium Batteries Prepared by Consecutive Vapor-Phase Processes, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 1574. doi:10.1149/1.2085836.
- [248] M.-K. Song, J.-Y. Cho, B.W. Cho, H.-W. Rhee, Characterization of UV-cured gel polymer electrolytes for rechargeable lithium batteries, *J. Power Sources.* 110 (2002) 209–215. doi:10.1016/S0378-7753(02)00258-6.
- [249] D. Sotta, Liquides Ioniques Gélifiés pour les batteries Lithium-ion, PhD Thesis. (2011) Université de Picardie Jules Verne.
- [250] S. Jacobsen, H.G. Fritz, Plasticizing polylactide?the effect of different plasticizers on the mechanical properties, *Polym. Eng. Sci.* 39 (1999) 1303–1310. doi:10.1002/pen.11517.
- [251] F. Chrétien, Étude de l'effet des sels de lithium de la couche de passivation sur la cyclabilité d'un accumulateur lithium-ion, PhD Thesis. (2015) Université de Tours.
- [252] A. Basile, Identifying the Solid-Electrolyte Interphase formed on Lithium Metal Electrodes using Room Temperature Ionic Liquid based Electrolytes, PhD Thesis. (2014) RMIT University.
- [253] D. Lu, Y. Shao, T. Lozano, W.D. Bennett, G.L. Graff, B. Polzin, J. Zhang, M.H. Engelhard, N.T. Saenz, W.A. Henderson, P. Bhattacharya, J. Liu, J. Xiao, Failure Mechanism for Fast-Charged Lithium Metal Batteries with Liquid Electrolytes, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015) n/a–n/a. doi:10.1002/aenm.201400993.
- [254] D. Aurbach, A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions, *Solid State Ion.* 148 (2002) 405–416. doi:10.1016/S0167-2738(02)00080-2.
- [255] R. Miao, J. Yang, Z. Xu, J. Wang, Y. Nuli, L. Sun, A new ether-based electrolyte for dendrite-free lithium-metal based rechargeable batteries, *Sci. Rep.* 6 (2016) 21771. doi:10.1038/srep21771.
- [256] A.I. Bhatt, P. Kao, A.S. Best, A.F. Hollenkamp, Understanding the Morphological Changes of Lithium Surfaces during Cycling in Electrolyte Solutions of Lithium Salts in an Ionic Liquid, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A1171–A1180. doi:10.1149/2.056308jes.

- [257] D. Glé, Synthèse de Copolymères à Architectures Complexes à base de POE utilisés en tant qu'Électrolytes Polymères Solides pour une application dans les Batteries Lithium-Métal-Polymère, PhD Thesis. (2012) Université de Aix-Marseille.
- [258] T. Tatsuma, M. Taguchi, M. Iwaku, T. Sotomura, N. Oyama, Inhibition effects of polyacrylonitrile gel electrolytes on lithium dendrite formation, *J. Electroanal. Chem.* 472 (1999) 142–146. doi:10.1016/S0022-0728(99)00294-6.
- [259] J. Qian, W.A. Henderson, W. Xu, P. Bhattacharya, M. Engelhard, O. Borodin, J.-G. Zhang, High rate and stable cycling of lithium metal anode, *Nat. Commun.* 6 (2015) 6362. doi:10.1038/ncomms7362.

Annexes

Annexe 1 Partie expérimentale

1. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a été réalisée sur une DSC 4000 (Perkin Elmer) et sur une Netzsch DSC F3. Les échantillons sont placés dans des creusés en aluminium. Dans le cas de la DSC Perkin Elmer, les capsules sont préparées en boîte à gants, ce qui n'est pas le cas pour les capsules de la DSC Netzsch.

Deux programmes ont été réalisés :

- (A) $25\text{ °C} \xrightarrow{20\text{ °C/min}} -150\text{ °C} \xrightarrow{15\text{ min}} -150\text{ °C} \xrightarrow{5\text{ °C/min}} 50\text{ °C}$
- (B) $25\text{ °C} \xrightarrow{5\text{ °C/min}} 200\text{ °C} \xrightarrow{15\text{ min}} -65\text{ °C} \xrightarrow{5\text{ °C/min}} 200\text{ °C}$
 $25\text{ °C} \xleftarrow{5\text{ °C/min}} -65\text{ °C} \xleftarrow{5\text{ °C/min}}$

Le programme A permettant de déterminer les températures de transition vitreuse est réalisé avec la DSC Netzsch.

Le programme B est réalisé avec la DSC Perkin Elmer. Celui-ci permet de définir la présence des différentes transitions de phases des matériaux.

2. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée sur une TGA 4000 (Perkin Elmer). L'échantillon étudié est mis dans un creuset en alumine puis déposé dans le four de l'appareil. Un programme de température allant de 30 °C à 800 °C à 5 °C.min^{-1} sous un flux d'azote gazeux est appliqué.

3. Densi-viscosimétrie

Les mesures de masse volumique et de viscosité sont obtenues à l'aide du viscosimètre Lovis 2000 M (Anton Paar) utilisant un capillaire de 1.8 ou 2.5 mm de diamètre et du densimètre DMA 4500 M (Anton Paar). Les valeurs ont été mesurées entre 20 °C et 70 °C avec un pas de 5 °C .

4. Conductimétrie

4.1. Cellule pour électrolyte liquide

La conductivité des électrolytes liquides a été réalisée à l'aide d'un conductimètre (SensIon+, EC71) entre -10°C et 70°C. Le contrôle de la température s'effectue par le biais d'un bain thermostaté JULABO. Les valeurs de conductivité sont validées après la stabilisation de la température.

4.2. Cellule pour électrolyte polymère

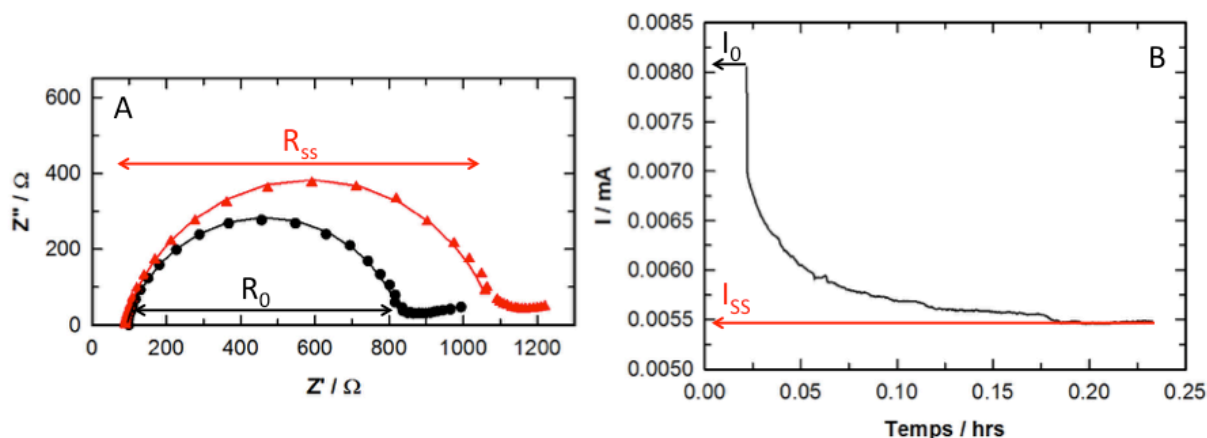
Dans le cas des électrolytes polymères, la conductivité ionique est déterminé par spectroscopie d'impédance sur des cellules symétrique inox/électrolyte polymère/inox. La mesure est réalisée en appliquant une perturbation de 50 mV à la cellule à l'OCV sur une gamme de fréquence comprise entre 500 kHz et 1 Hz. La conductivité ionique est déduite de la résistance ohmique de l'échantillon, obtenue grâce à l'interception de la courbe à basse fréquence au niveau de l'axe des abscisses sur le spectre de Nyquist. La conductivité ionique est ensuite calculée grâce à l'équation suivante :

t , R et S désigne respectivement l'épaisseur, la résistance ohmique et la surface de l'échantillon. Les mesures ont été déterminées sur une plage de température comprise entre -10°C et 70°C.

5. Nombre de transport électrochimique

Le nombre de transport électrochimique est déterminé grâce à la méthode de Bruce & Vincent [214,215]. Cette méthode compare la fraction de courant transporté par le lithium par rapport au courant total traversant une cellule symétrique Li/Li. Après l'assemblage de la cellule Li/Li avec l'électrolyte à caractériser, une mesure d'EIS (fréquence : 500 kHz - 1 Hz ; 10 mV) est tout d'abord réalisée avant le test afin de déterminer la résistance R_0 de la cellule. Un potentiel de 10mV est ensuite appliqué sur la cellule jusqu'à stabilisation du courant. Le courant de départ est appelé I_0 tandis que le courant de stabilisation est appelé I_{ss} . Après la stabilisation du courant, une mesure de la résistance (R_{ss}) de la cellule par EIS est réalisée afin d'évaluer son évolution. Les différents paramètres déterminés vont déterminer le nombre de transport du lithium avec la relation suivante :

Les différents paramètres à déterminer sont représentés sur la figure suivante :



6. RMN PFG-STE

Les mesures de diffusion à gradient de champ pulsé par stimulation écho sont réalisées sur un spectromètre Bruker 750 MHz. Le coefficient de diffusion du cation Li^+ (^7Li), du cation P_{13}^+ (^1H), de l'anion TFSI^- (^{19}F) et FSI^- (^{19}F) ont été mesurés. Tous les échantillons sont placés dans un tube RMN à l'intérieur d'une boîte à gants sous argon.

6.1 Principe succinct de la RMN

Une expérience de résonance magnétique nucléaire (RMN) consiste à évaluer la réponse d'un système de spins nucléaires suite à leur excitation par le biais d'un champ magnétique. Il est reconnu que chaque atome possède un nombre quantique de spin I . Si celui-ci est non nul, il donnera lieu à un signal RMN. Dans notre cas, les atomes suivants seront étudiés :

- L'hydrogène ^1H ($I = 1/2$) pour le cation pyrrolidinium
- Le fluor ^{19}F ($I = 1/2$) pour le FSI et le TFSI
- Le lithium ^7Li ($I = 3/2$) pour le Li du sel de lithium

En l'absence d'un champ magnétique, les moments magnétiques des noyaux seront orientés aléatoirement dans l'espace et leur somme sera nulle. L'application d'un champ magnétique B_0 les orientera dans le même sens que le champ (parallèle) ou dans le sens inverse (antiparallèle). Ils adopteront un mouvement de précession autour du champ magnétique à une certaine vitesse angulaire : l'état dans laquelle se trouve les différents moments magnétiques des noyaux est appelé état de résonance. La fréquence de résonance est appelée fréquence de Larmor.

L'orientation des spins sous l'action d'un champ magnétique correspond à une levée de dégénérescence de leurs niveaux d'énergie. L'ensemble des aimantations élémentaires formant une résultante M_0 est non nul et orienté selon la direction du champ magnétique B_0 .

L'analyse RMN consiste à fournir le quantum d'énergie nécessaire pour induire une transition entre les différents niveaux d'énergie grâce à l'application d'un champ radiofréquence B_1 perpendiculaire à B_0 et possédant une certaine fréquence angulaire qui perturbe le système de spins. L'aimantation M sera alors décalée de sa position d'équilibre (M_0). Son retour à l'état d'équilibre après la suppression du champ B_1 est enregistré et permettra de fournir un signal mesurable par la RMN.

6.2 Mesure des temps de relaxation

L'aimantation d'un système de spins sera constituée de deux composantes (longitudinale et transverse) induite par l'excitation radiofréquence. Une fois que la perturbation est arrêtée, un phénomène de relaxation va permettre au système de spins de retourner à son état thermodynamique. Le signal va décroître grâce à 2 mécanismes :

- La relaxation spin-réseau (relaxation longitudinale): elle caractérise le retour de l'aimantation longitudinale M_z selon l'axe z . Ce processus est caractérisé par le temps de relaxation T_1 . Le retour de l'aimantation correspond à un échange d'énergie entre les spins et le réseau. Le temps de relaxation T_1 est déterminé grâce à une séquence de deux impulsions :
 - Une impulsion à 180° : Inversion de l'aimantation initiale M_0 , puis au bout d'un temps t , elle revient à son état d'équilibre.
 - Une impulsion à 90° : L'aimantation est amenée dans le plan xOy et le signal de précession libre est enregistré.
- La relaxation spin-spin (relaxation transverse): Elle caractérise la destruction de l'aimantation transversale M_x et M_y dans le plan xOy . Ce processus se caractérise par un temps de relaxation T_2 . Le retour à zéro de l'aimantation se fait par un échange d'énergie entre les différents spins voisins. Le temps de relaxation T_2 est déterminé grâce à une séquence simple (impulsion 90°).

6.3 Mesure du coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion déterminé par RMN à gradient de champ pulsé est réalisé grâce à la détection du noyau souhaité avant et après un intervalle de diffusion libre. Les spins seront déphasés proportionnellement à leur déplacement dans la direction du gradient à l'aide d'un champ magnétique suivant la direction de B_0 . La séquence utilisée (séquence écho de spin) est composée de deux pulses de gradients de champ d'une durée t .

- Une impulsion de 90° va basculer l'aimantation initiale (axe z) dans le plan xOy.
- Le premier gradient de champ pulsé d'une durée de temps t selon l'axe va introduire un déphasage des spins en fonction de leur position le long de l'axe z.
- L'angle de phase des spins va être inversé à l'aide d'une impulsion de 180°.
- Le second gradient de champ pulsé sera identique au premier afin d'introduire un nouveau déphasage des spins
- Le processus se terminera par une étape d'acquisition du signal

7. Détermination du taux d'extractible

Le taux d'extractible caractérise le pourcentage de monomère ou d'oligomère n'ayant pas réticulé sur le réseau de polymère. Le taux a été déterminé pour les SPE et les GPE en utilisant la méthode d'extraction par soxhlet. Cette méthode consiste à réaliser des rinçages successifs de la membrane à l'aide d'un solvant d'extraction pendant 24 heures après avoir pesé l'échantillon. Le solvant est défini en fonction de son pouvoir solubilisant des monomères/oligomères et non solubilisant du réseau. Le choix s'est porté sur le dichlorométhane (CH_2Cl_2). Après l'extraction, la membrane est séchée à 50°C pendant 24 heures puis pesée. Ce processus est réalisé pour les électrolytes de type SPE et GPE à base de POE réticulé.

Dans le cas des sRip, un premier lavage de l'électrolyte est réalisé pendant 24 heures avec le CH_2Cl_2 afin d'extraire les chaînes non réticulées et le liquide ionique. Cependant, ne solubilisant pas le PVdF-HFP, une seconde extraction est réalisée avec de l'acétone (solubilise le PVdF-HFP). Ensuite le réseau restant est pesé et comparé avec la masse initiale de monomère (MA475 et DMA550) ajouté au cours de la préparation du GPE. Afin de confirmer le retrait total de la phase liquide, la conductivité ionique des différentes membranes est mesurée. Il est important de noter que la détermination du taux d'extractible a été réalisée sur des SPE et GPE ne contenant pas de LiTFSI. A cause des interactions polymère/LiTFSI, il était impossible de le retirer en totalité lors des différents lavages, ce qui faussait les mesures de masses.

Le taux d'extractible est déterminé en effectuant le rapport suivant :

$$100 - (\text{masse après lavage} / \text{masse avant lavage}) * 100$$

Un faible taux d'extractible indiquera la bonne polymérisation/réticulation du réseau.

8. Microscopie

Les analyses de microscopie sont réalisées sur un microscope électronique à balayage à effet de champ de marque Zeiss ULTRA plus.

9. Evaporation thermique du lithium

L'électrode négative des microbatteries est réalisé grâce au dépôt d'une couche de lithium sous sa forme métallique par évaporation thermique. Le dépôt est réalisé dans un réacteur Plassys MEB400 placé dans une boîte à gants ($O_2 < 5$ ppm ; $H_2O < 5$ ppm ; $N_2 < 80$ ppm) pour éviter toute contamination du lithium métallique et des échantillons avant et après le dépôt. Pour obtenir une épaisseur de lithium de 5 ou 10 μm , le lithium est chauffé entre 500-600°C par effet joule à une pression de 2×10^{-7} mBar. Le lithium est déposé à une vitesse de $1 nm.s^{-1}$.

10. Contrôle de l'épaisseur

L'épaisseur des différents électrolytes déposés a été contrôlée à l'aide d'un micromètre Mitutoyo et vérifiée grâce à un profilomètre DEKTAK (Bruker).

11. Tests mécaniques

Les différents essais ont été menés à l'aide d'un analyseur mécanique dynamique (référence TA Instruments DMA 2980) (collaboration F. Lacroix - S. Méo - MP Deffarges-CERMEL-U. Tours)- Les essais ont été réalisés sur des éprouvettes de dimensions prédéfinies (longueur utile : 10 mm ; largeur : 10 mm ; épaisseur : 0.1 mm) et à 23°C.

Essais statiques (jusqu'à la rupture) :

Vitesse de déplacement : 0.5 N/min

Paramètres mesurés :

Contrainte et déformation à la rupture, E (module élastique à 2 % de déformation défini grâce à la loi de Hooke $\sigma=E\epsilon$)

Pour chaque type d'essai, 3 éprouvettes identiques ont été testées afin de confirmer la bonne répétabilité des mesures.

Les essais en statiques ont permis de déterminer le module élastique, la résistance et la déformation à la rupture des électrolytes gélifiés.

- Module élastique: Il relie la contrainte à la traction avec la déformation. Il se détermine sur la zone élastique du matériau avec la loi de Hooke. Plus un module est élevé et plus le matériau sera rigide.
- Résistance à la rupture: Elle définit la contrainte à laquelle un matériau va rompre lors d'une sollicitation mécanique.
- Déformation à la rupture: Elle définit la capacité d'un matériau à s'allonger au cours d'une sollicitation mécanique avant de rompre.

Victor CHAUDOY
Electrolytes Polymères
Gélifiés pour Microbatteries
au Lithium

Résumé

Au cours de cette thèse, un nouvel électrolyte polymère gel pour la réalisation de microbatteries au lithium a été développé. Le gel a été préparé par « confinement » d'une phase de N-propyl-N-méthylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide (P13FSI) et de LiTFSI dans un réseau semi-interpénétré (sRip) de polymère (PVdF-HFP/réseau de POE). L'électrolyte gel a tout d'abord été optimisé et étudié en termes de propriétés physico-chimiques et de transport ionique en fonction de sa composition. Ensuite, des batteries Li/LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ ont été assemblées en utilisant l'électrolyte sRip. Les performances ont par ailleurs été comparées aux systèmes de références utilisant l'électrolyte à base de POE ou de PVdF-HFP. Outre ses propriétés améliorées par rapport au PVdF-HFP et au réseau de POE (propriétés mécaniques, confinement), l'électrolyte sRip est compatible avec le procédé de dépôt de l'électrode négative en lithium par évaporation sous vide. L'électrolyte sRip optimisé a donc été utilisé pour fabriquer une nouvelle génération de microbatteries en s'affranchissant de l'électrolyte céramique, le LiPON, afin d'abaisser la résistance interne. Les microbatteries Li/sRip gel/LiCoO₂ délivrent une capacité nominale stable de 850 μ Ah à C sur 100 cycles à 25°C.

Mots-clés : électrolyte polymère gélifié, liquide ionique, microbatterie au lithium, réseau semi-interpénétré de polymère, propriétés de transports, polymérisation radicalaire

Abstract

In this thesis, a new polymer gel electrolyte was prepared and optimized for Li based microbatteries. The gel consisted of an ionic liquid based phase (P13FSI/LiTFSI) confined in a semi-interpenetrating polymers (sIPN) network (PVdF-HFP/crosslinked PEO). sIPN electrolytes were prepared and optimized according to the PVdF-HFP/crosslinked PEO ratio and the liquid phase fraction. Furthermore, the sIPN electrolyte was used as an electrolyte in Li/LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ battery. The performances of the battery (specific capacity, efficiency, cyclability) were determined and compared to batteries using a crosslinked PEO or PVdF-HFP based gel. Such a thin and stable sIPN electrolyte film enabled the preparation of Li based microbatteries using thermal evaporation deposition of lithium directly conducted on the sIPN electrolyte film. This assembly (Li/sIPN) was therefore used to prepare a LiCoO₂/sIPN gel/Li quasi solid-state microbattery. This microbattery showed a stable nominal capacity of 850 μ Ah for over 100 cycles of charge and discharge under 1 C rate at 25°C.

Keywords: gel polymer electrolyte, ionic liquid, lithium microbatteries, semi-interpenetrated polymer network, transport properties, free radical polymerization