UNIVERSITÉ DE TOURS

ÉCOLE DOCTORALE : EMSTU

Laboratoire de Physico-Chimie des matériaux et des électrolytes pour l'énergie (PCM2E)

THÈSE présentée par :

Chalal TACHOUAFT

soutenue le : **12 Juin 2023**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Tours**
Discipline/ Spécialité : Chimie / Electrochimie / Chimie des matériaux

Formulation d'électrolytes pour batteries à ion sodium

THÈSE dirigée par :

Directrice : Mme DAMAS Christine	Maitre de Conférence-HDR, université de Tours
Co-encadrant : Mme NAEJUS Régine	Maitre de Conférence, université de Tours

RAPPORTEURS :

Mme IOJOIU Cristina	Directrice de Recherche CNRS, université de Grenoble-Alpes
M SAADOUNE Ismael	Professeur, université Mohammed VI polytechnique, Maroc

---

JURY :

Mme DAMAS Christine	Maitre de Conférence-HDR, université de Tours
Mme IOJOIU Cristina	Directrice de Recherche CNRS, université de Grenoble-Alpes
Mme NAEJUS Régine	Maitre de Conférence, université de Tours
M SAADOUNE Ismael	Professeur, université Mohammed VI polytechnique, Maroc
Présidente : Mme SWIATOWSKA Jolanta	Directrice de Recherche CNRS, Sorbonne université
Examinateur : M TRAN-VAN François	Professeur, université de Tours

Remerciements

Pour commencer, je tiens à remercier l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté d'examiner ce travail de thèse. Je remercie ma directrice de thèse, Madame Christine DAMAS, et ma co-encadrante, Madame Régine NAEJUS pour leur soutien, leur disponibilité et leurs encouragements qui ont rendu ce travail très enrichissant tant sur le plan scientifique que moral. Je les remercie pour la confiance qu'elles m'ont accordée en me choisissant pour travailler sur ce sujet de thèse. Je suis content d'avoir travaillé en leur compagnie car outre leur appui scientifique, elles ont toujours été là pour me soutenir et me conseiller tout au long de cette thèse. Je souhaite également remercier les deux rapporteurs, Monsieur Ismael SAADOUNE, professeur à l'université Mohammed VI polytechnique de Ben Guerir au Maroc et Madame IOJOIU Cristina, directrice de recherche au CNRS à l'université de Grenoble-Alpes pour avoir accepté d'évaluer ce travail. Mes remerciements vont aussi à Monsieur François TRAN-VAN, professeur à l'université de Tours et directeur du laboratoire PCM2E et à Madame Jolanta SWIATOWSKA, directrice de recherche au CNRS à la Sorbonne université pour l'intérêt qu'ils portent à ce travail en acceptant de le juger.

Ces travaux de thèse ont été réalisés au laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et des Électrolytes pour l'Énergie (PCM2E), je tiens donc à remercier tous les membres du PCM2E et, plus généralement, du département de chimie de l'Université de Tours, pour toutes ces années passées à leurs côtés. C'est maintenant l'ensemble des doctorants et post-doctorants que je remercie, qui ont pu être pendant toutes ces années mes collègues de bureau, mes voisins de paillasse, mes compagnons de congrès et bien plus encore. Je remercie donc John, Simon, Flavien, Badr, Marina et Carine. Un grand merci à Ouassim, Ilias et Joseph sans oublier Rida, Hajar, Fatiha, Rifka, Walaa, Wafaa, Sakina, Abir, Claire, Chayma…

Enfin, je remercie tout spécialement ma famille et mes amis pour leurs encouragements et leur soutien. Je remercie particulièrement ma femme pour son soutien indéfectible, pour sa patience et son écoute.

Résumé

L’étude menée tout au long de cette thèse concerne la formulation d’électrolytes pour batteries Na-ion. L’objectif principal est d’étudier l’effet de l’ajout de molécules organiques, de types éthers cycliques, sur les propriétés physico-chimiques et thermodynamiques de ces électrolytes. Pour cela, différents électrolytes à base de carbonates d’alkyles (EC/PC 1w:1w) en présence de sel de sodium NaFSI ont été étudiés. Dans la littérature, les études portant sur la formulation d’électrolytes pour batteries en général et pour SIBs en particulier mettent généralement l'accent sur l'optimisation de la conductivité ionique grâce aux différents systèmes sel/solvant utilisés, mais dans une moindre mesure sur l'étude de leurs propriétés physico-chimiques en termes de viscosité et de densité. Peu d'études ont donc été menées sur l'impact des molécules organiques ajoutées sur les propriétés de la solution électrolytique en termes d'interaction avec les différentes molécules organiques et sur la manière dont ces interactions peuvent être modifiées en présence de sels.

L'objectif de ce travail est aussi de fournir de nouvelles perspectives dans la compréhension du comportement en solution des molécules organiques ajoutées dans la formulation des électrolytes pour les batteries Na-ion en utilisant des concepts volumétriques. Les éthers présentent une structure de solvatation stable qui permet des réactions de co-intercalation hautement réversibles et la formation d’une SEI fine et stable. De plus la bonne stabilité de cyclage, la cinétique de sodiation rapide et la compatibilité chimique avec les électrodes ainsi que la bonne mouillabilité constituent des critères de choix pour cette catégorie de molécules. L’effet de ces molécules sur les performances électrochimiques d’une demi-pile Na/carbone dur (HC) a été étudié.

Mots clés : Stockage d’énergie, batteries Na-ion, Electrolyte, Formulation, Conductivité, Viscosité, Densité, NaFSI, SEI, carbone dur.

Summary

The study conducted throughout this thesis concerns the formulation of electrolytes for Na-ion batteries. The main objective is to study the effect of organic molecules, such as cyclic ethers, on the physicochemical and thermodynamic properties of these electrolytes. For this purpose, different alkyl carbonate electrolytes (EC/PC 1w:1w) in the presence of NaFSI sodium salt were studied. In literature, studies on the formulation of electrolytes for batteries in general and for SIBs in particular generally focus on the optimization of ionic conductivity through the different salt/solvent systems used, but to a lesser extent on the study of their physicochemical properties in terms of viscosity and density. Few studies have therefore been conducted on the impact of added organic molecules on the properties of the electrolyte solution in terms of interaction with the different organic molecules and on how these interactions can be modified in the presence of salts.

The aim of this work is also to provide new insights into the understanding of the solution behaviour of organic molecules added in the formulation of electrolytes for Na-ion batteries using volumetric concepts. Ethers exhibit a stable solvation structure that allows highly reversible co-intercalation reactions and the formation of a thin and stable IES. In addition, good cycling stability, fast sodiation kinetics and chemical compatibility with electrodes as well as good wettability are criteria for this class of molecules. The effect of these molecules on the electrochemical performance of a Na/hard carbon (HC) half-cell has been studied.

Keywords: Energy storage, Na-ion batteries, Electrolyte, Formulation, Conductivity, Viscosity, Density, NaFSI, SEI, Hard carbon.

Table des matières

Résumé.....i

Summary.....iii

Introduction générale.....1

I. Généralités sur les dispositifs de stockage de l'énergie : cas des batteries à ion sodium.....5

I.1. Le stockage d'énergie.....5

I.2. Les accumulateurs :.....6

I.2.1. Les accumulateurs Li-ion.....7

I.2.2. Les accumulateurs Na-ion.....9

I.3 Les électrolytes pour SIBs dans la littérature.....12

I.3.1 Caractéristiques majeures des électrolytes liquides.....13

I.3.2 Performances électrochimiques des SIBs impliquant des éthers et des carbonates organiques.....21

I.3.3 Les liquides ioniques (ILs).....28

I.3.4 Les électrolytes aqueux.....30

I.3.5 Autres électrolytes pour SIBs : solides et hybrides.....33

I.4 Les matériaux d'électrodes.....39

I.4.1 Electrode positive (Cathode).....40

I.4.2 Electrode négative (anode).....48

I.5 Conclusion.....54

Chapitre II : Choix du sel de sodium.....57

II.1 Introduction.....57

II.2 Choix et formulation des électrolytes.....58

II.2.1 Choix des sels de sodium.....58

II.2.2 Choix des solvants.....59

II.3 Propriétés des électrolytes.....60

II.3.1 Conductivité du sel NaFSI dans un mélange EC/PC (1w:1w).....61

II.3.2 Variation de la viscosité du sel NaFSI dans un mélange EC/PC (1w:1w).....62

II.4 Etude comparative entre les trois sels de sodium choisis (NaFSI, $NaClO_4$ et $NaPF_6$) dissous dans un mélange EC/PC (1w:1w).....64

II.4.1 Impacts de la température sur les propriétés de transport de l'électrolyte...65

II.4.2 Energies d'activation par modélisation de la viscosité et de la conductivité.70

II.4.3 Ionicité des électrolytes et coefficient de dissociation des sels.....72

II.4.4 Application de la règle de Jones-Dole-Kaminsky pour NaFSI à 1 $mol.L^{-1}$ dans EC:PC (1w:1w).....76

II.5 Conclusion.....80
Chapitre III. Etude de l'effet du tétrahydrofurane et ses dérivés sur les propriétés des solutions de carbonates d'éthylène et de propylène.....83
III.1 Introduction.....83
III.2 Choix des éthers (THF et ses dérivés).....83
III.3 Impacts du THF et de ses dérivés sur les propriétés physicochimiques de l'électrolyte.....84
III.3.1 Effet des éthers sur la conductivité ionique.....84
III.3.2 Effet des éthers sur la viscosité.....87
III.3.3 Effet des éthers sur la masse volumique.....88
III.3.4 Effet des éthers sur les énergies d'activation de la viscosité et de la conductivité.....90
III.3.5 Effet des éthers sur l'ionicité des mélanges électrolytiques et coefficient de dissociation du sel.....93
III.3.6 Comportement volumétrique des éthers à base de THF en solution.....97
III.4 Conclusion.....116
Chapitre IV. Etude de l'effet du 1,3-dioxlane et de ses dérivés sur les propriétés physico-chimiques des solutions de carbonates d'éthylène et de propylène.....121
IV.1 Introduction.....121
IV.2 Impacts de DOL et de ses dérivés sur les propriétés physicochimiques de l'électrolyte.....121
IV.2.1 Effet des éthers sur la conductivité ionique.....122
IV.2.2 Effet des éthers (DOL et dérivés) sur la viscosité.....124
IV.2.3 Effet des éthers (DOL et dérivés) sur la masse volumique.....125
IV.2.4 Effet des éthers à base de DOL sur les énergies d'activation de la viscosité et de la conductivité.....127
IV.2.5 Effet des éthers (DOL et dérivés) sur l'ionicité des mélanges électrolytiques et coefficient de dissociation du sel.....129
IV.2.6 Etude du comportement en solution de solutés organiques (DOL et dérivés) par des concepts volumétriques.....132
IV.2.7 Mesures de viscosité.....138
IV.3 Conclusion.....145
Chapitre V : Performances électrochimiques des électrolytes à base de NaFSI dissous à 1 mol.L^{-1} dans les mélanges EC:PC/éther (THF et ses dérivés).....149
V.1 Introduction.....149
V.2 Mode opératoire et techniques de caractérisation électrochimique.....150
V.3 Mécanismes d'insertion/désinsertion du sodium dans le carbone dur (HC).....151
V.4 Performances électrochimiques.....153
V.4.1 Détermination des potentiels d'insertion du sodium dans le matériau d'anode (HC).....154

V.4.2 Cyclage galvanostatique des demi-cellules Na/NaFSI 1M/HC dans les mélanges ternaires ECPC/THF et ECPC/diméthoxyTHF.....157
V.4.3 Caractérisation de l’interface par spectroscopie d’impédance électrochimique (EIS).....165
V.5 Conclusion.....171
Conclusion générale.....173
Références.....179
Annexe.....211

Introduction générale

La croissance continue de la consommation mondiale en énergie année après année s'explique par différents facteurs à la fois économiques (urbanisation et industrialisation, notamment dans les pays en développement) et sociologiques (croissance démographique). Selon British Petroleum (BP) [1], la consommation mondiale d'énergie a augmenté de 1,3% en 2019 (contre 2,8% en 2018). Les trois quarts de cette hausse concernent *les énergies renouvelables et le gaz naturel,* indique BP. Le pétrole reste de loin la principale source d'énergie consommée dans le monde représentant 33,1% de la consommation mondiale, devant le charbon (27%) et le gaz naturel en troisième position avec 24,2% [1]. En 2019, les énergies fossiles (pétrole, charbon et gaz naturel) représentaient 84,3% de l'énergie consommée dans le monde. La plus grande partie de cette énergie est donc produite en brulant des combustibles fossiles, ce qui entraine naturellement des émissions de CO_2 en très grandes quantités (34 gigatonnes en 2019), avec un impact négatif considérable sur le climat et l'environnement. En terme de production d'électricité dans le monde en 2019 (27 000 TWh), 62,8% était carbonée (36,4% par le charbon, 23,3% par le gaz naturel et 3,1% par le pétrole). En outre, ces combustibles fossiles sont sujets à des fluctuations de prix, en raison d'intérêts géopolitiques et de la concurrence entre les pays [1], [2].

Pour ces raisons, la transition énergétique est primordiale. Elle consiste à développer des énergies dites « renouvelables » plus respectueuses de l'environnement (solaire et éolien principalement). Le principal point faible de ces énergies est leur coût qui pose encore problème, en comparaison avec le prix des combustibles fossiles. L'autre problème majeur est la fluctuation de la production solaire et éolienne qui dépend notamment des conditions météorologiques. S'ajoute à cela la nécessité d'acheminer et de stocker l'énergie produite par ces deux technologies pour une gestion efficace de la production et de la consommation. Le défi de l'efficacité énergétique est, lui aussi, un facteur majeur. L'objectif est donc de fournir les mêmes services, voire plus, en consommant moins d'énergie. Ceci est possible grâce à l'utilisation d'équipements électriques de qualité et à haut rendement, et à l'installation de contrôleurs intelligents (prises et station connectées) qui permettent d'économiser de l'énergie. Il s'agit d'un moyen efficace pour limiter les émissions de CO_2, réduire la consommation d'énergie et faire des économies.

Le stockage électrochimique (accumulateurs) représente une solution fiable aux problèmes liés au stockage de l'énergie électrique. Depuis plus de deux décennies, les accumulateurs électrochimiques occupent une place de plus en plus importante dans notre vie au quotidien: téléphones et ordinateurs portables, moyens de transport personnel et collectif... De nos jours, ces technologies fonctionnent principalement grâce aux batteries d'accumulateurs Lithium-ion (LIBs). Ces dernières permettent de stocker d'importantes quantités d'énergie (entre 100 et 300 $W.h.kg^{-1}$) et possèdent une tension de fonctionnement élevée (4 à 5 V vs Li^+/Li) [3], [4]. Leur faible autodécharge et leur longue durée de vie (nombre de cycles de charge/décharge) font de cette technologie l'une des plus compétitives et des plus utilisées. Cependant, cette technologie rencontre deux problèmes majeurs : le premier est lié à la sécurité (risque d'explosion et d'incendie) et le deuxième est lié à la faible abondance naturelle du lithium (coût élevé). Ces dernières années, des travaux de recherche [5]–[7] ont permis d'apporter des solutions intéressantes au problème lié à la sécurité des LIBs, mais le second inconvénient qui est d'ordre économique incite à chercher et à développer d'autres technologies que celle au Li-ion. Les batteries à ions sodium ou Na-ion (SIBs) [8] représentent une alternative pertinente notamment au vu de son abondance naturelle et de la similitude des caractéristiques des deux métaux.

Ce travail de recherche s'inscrit dans ce contexte de développement des batteries Na-ion et a été réalisé au laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et des Electrolytes pour l'Energie (*PCM2E, Tours*). Au cours de ce travail nous nous sommes intéressés à la formulation d'électrolytes pour batteries à ion sodium. En effet, le développement d'électrolytes ayant une large fenêtre de stabilité électrochimique (ESW) et une bonne compatibilité avec les matériaux d'électrode (interface électrolyte/électrode) constitue une étape cruciale dans cette perspective. L'effet de la formulation de l'électrolyte (nature des solvants, des sels et des additifs) sur les performances d'une électrode négative en carbone dur (HC pour Hard Carbon) a été donc étudié. Dans la littérature, les études portant sur la formulation d'électrolytes pour batteries en général et pour SIBs en particulier mettent généralement l'accent sur l'optimisation de la conductivité ionique grâce aux différents systèmes sel/solvant utilisés, mais dans une moindre mesure sur l'étude de leurs propriétés physico-chimiques en termes de viscosité et de densité. Peu d'études ont donc été menées sur l'impact des molécules organiques ajoutées sur les propriétés de la solution électrolytique en termes d'interaction avec les différentes molécules organiques et sur la manière dont ces interactions peuvent être modifiées en présence de sels. L'objectif de ce travail est aussi de fournir de nouvelles perspectives dans la compréhension du comportement en solution des molécules organiques

ajoutées dans la formulation des électrolytes pour les batteries Na-ion en utilisant des concepts volumétriques.

Ce manuscrit se compose de cinq chapitres. Le premier « état de l'art des accumulateurs Na-ion » a pour but de contextualiser le sujet de thèse au regard de la littérature. Les solvants, sels et additifs d'électrolytes y seront détaillés ainsi que la nature de l'interface générée sur les matériaux d'électrodes. Ce chapitre comportera également un petit résumé des matériaux d'électrodes les plus utilisés dans la technologie SIBs. Le second chapitre sera consacré à l'étude de l'effet du sel de sodium sur les propriétés physico-chimiques des électrolytes formulés à base de carbonates cycliques. Les chapitres trois et quatre montreront l'impact de l'ajout de molécules organiques (éthers cycliques) et l'effet de leurs structures sur les propriétés physico-chimiques et thermodynamiques des électrolytes formulés. En outre, le comportement volumétrique de ces éthers dans les mélanges électrolytiques sera analysé. Les éthers cycliques seront divisés en deux groupes qui constitueront les chapitres trois et quatre. Le cinquième et dernier chapitre de ce manuscrit montrera l'impact de ces éthers sur les performances électrochimiques des demi-piles Na/HC.

I. Généralités sur les dispositifs de stockage de l'énergie : cas des batteries à ion sodium

I.1. Le stockage d'énergie.

La raréfaction des combustibles fossiles (80% des ressources énergétiques) et leur impact sur l'environnement (réchauffement climatique) ont mené les chercheurs à songer à des alternatives plus respectueuses de la planète. Dans cette perspective, de nombreux pays se sont engagés à réduire leur utilisation de combustibles fossiles. Le premier accord international est le protocole de Kyoto (1997), par lequel les pays industrialisés ont fixé des objectifs visant à réduire les émissions de gaz à effet de serre. Cet engagement a été confirmé lors de la Conférence des Parties (COP 21) en 2015 organisée en France, avec l'objectif de maintenir le réchauffement climatique sous la barre des 2°C d'ici 2100. Les objectifs de la COP21 ont été réaffirmés lors de la 26ème COP organisée en 2021 par le Royaume-Uni, en partenariat avec l'Italie. Pour atteindre de tels objectifs, des réglementations ont déjà été mises en place dans de nombreux pays, relatives à la performance énergétique, comme par exemple dans la construction. Une des solutions proposées pour diminuer les émissions de gaz à effet de serre tout en répondant aux besoins énergétiques de l'humanité et en assurant le développement économique est d'augmenter la part de l'électricité et de réduire celle des énergies fossiles [1], [2].

Dans le cadre de la transition énergétique, le stockage d'énergie est plus que nécessaire. Il consiste à stocker une quantité d'énergie en vue d'une utilisation ultérieure. Il est donc au cœur des enjeux actuels, qu'il s'agisse d'optimiser les ressources énergétiques ou d'en faciliter l'accès. Il permet de limiter les pertes énergétiques, en conservant le surplus produit pour pouvoir l'utiliser lors des périodes où la demande est importante. Il offre ainsi une solution au problème d'intermittence ou de fluctuation de production de certaines énergies. Il existe différentes méthodes de stockage d'énergie qui dépendent du type d'énergie. L'électricité, par exemple, est très difficile à stocker sous sa forme propre, elle est donc généralement transformée pour être stockée sous une autre forme (énergie mécanique, thermique ou chimique...), alors que l'énergie thermique est généralement stockée sous sa forme originale (chaleur). Ci-après quelques exemples de méthodes de stockage d'énergie thermique et électrique [2]:

Énergie thermique :

- Stockage de chaleur latente (matériaux à changement de phase (la glace));
- Stockage de chaleur sensible (eau chaude et sels fondus) ;

- Stockage sous forme chimique (réactions chimiques comme la production d'hydrogène).

Énergie électrique :

- Stockage gravitaire de masse d'eau avec les stations de transfert d'énergie par pompage (STEP) ;
- Stockage thermodynamique avec les systèmes de stockage par air comprimé (CAES) ;
- Stockage d'énergie cinétique avec les volants d'inertie ;
- Stockage électrochimique avec les accumulateurs (au plomb, lithium-ion, sodium-ion, etc.).

I.2. Les accumulateurs :

Un accumulateur est un dispositif électrochimique constitué généralement de deux électrodes (une anode et une cathode) séparées par un séparateur (permettant le transfert des ions et empêchant le contact entre les deux électrodes) imbibé d'électrolyte, et reliées par un fil conducteur via un circuit extérieur. Il sert à convertir l'énergie chimique en énergie électrique et inversement, permettant ainsi son utilisation durant un nombre important de cycles. Cette conversion s'effectue par le transfert d'électrons d'une électrode à l'autre par l'intermédiaire du fil conducteur et par la migration des ions au sein de l'électrolyte entre les deux électrodes. Ce transfert se traduit chimiquement par des réactions d'oxydoréduction : l'oxydation d'un agent réducteur à l'anode et la réduction d'un agent oxydant à la cathode.

Les performances d'un accumulateur se déterminent par plusieurs caractéristiques, comme sa tension (V) de fonctionnement, sa capacité (A.h) qui représente la quantité de charge électrique accumulée dans le dispositif, sa densité d'énergie spécifique ($W.h.kg^{-1}$) liée à l'énergie que peut délivrer le système, sa densité de puissance électrique ($W.kg^{-1}$) traduisant sa capacité à fournir rapidement de l'énergie ou encore son efficacité coulombique (%) représentant la perte de capacité au cours d'un cycle charge/décharge ($Q_{décharge}/Q_{charge}$ exprimée en %) et qui nous renseigne donc sur la perte d'énergie au cours d'un cycle charge/décharge. Un bon accumulateur doit également assurer un grand nombre de cycles de charge/décharge et donc avoir une durée de vie élevée. Le tableau (**I.1**) suivant regroupe les performances des accumulateurs les plus utilisés.

Tableau I.1 Comparaison des performances d'accumulateurs électrochimiques commerciaux [9].

Accumulateur	Pb	Ni-Cd	Ni-MH *	Na-S	Li-ion
Densité d'énergie massique ($Wh.kg^{-1}$)	30-50	30-50	60-110	100-120	100-300
Densité d'énergie volumique ($Wh.L^{-1}$)	40-100	80-150	220-330	150-200	200-400
Densité de puissance massique ($W.kg^{-1}$)	700	150	900	160	1500
Durée de vie (années)	4-5	2-3	6-8	15	5-8
Nombre de cycles	1200	2000	1000	4500	1000
Tension (V)	2,2	1,2	1,2	2,0	3,8
Efficacité (%)	85	80	90	90	99,9

* MH : hydrure métallique

Les meilleures performances en termes d'énergie, de puissance et d'efficacité sont celles des accumulateurs Li-ion qui occupent aujourd'hui une place prédominante sur le marché de l'électronique portable [10].

I.2.1. Les accumulateurs Li-ion

Tout commence au milieu des années 1970, lorsque la société Sony s'est mise à produire des piles; ses produits de base étaient des piles primaires (non rechargeables) comme celles à l'oxyde d'argent, au carbone et au zinc, et les piles alcalines au manganèse. A cette époque les piles étaient très utilisées, notamment avec l'apparition des équipements électroniques portables (baladeur Walkman, caméscope, appareil photo numérique…) dans les années 1980 [11]. Ces piles primaires ont été ensuite rapidement remplacées par les piles secondaires (rechargeables) telles que les piles plomb-acide et nickel-cadmium (Ni-Cd). À l'époque, les batteries Ni-Cd étaient la source d'énergie la plus utilisée pour ces équipements électroniques. Malgré une amélioration considérable de leurs performances au début des années 80, ces batteries souffraient de deux problèmes majeurs : leur faible densité d'énergie et leur faible densité de puissance [11]. De plus le cadmium (Cd) est un élément toxique très polluant. D'où la nécessité de trouver une alternative pour répondre aux exigences en termes d'énergie et aussi d'environnement [11].

Pour rester compétitive, Sony en collaboration avec Asahi Kasei Corporation, lance au début des années 80, un projet de développement de batteries légères, peu volumineuses et offrant de bonnes performances en terme de densité d'énergie avec une faible autodécharge [11]. C'est en se basant sur les travaux de Koichi Mizushima et John Bannister Goodenough publiés en 1981,

démontrant l'intercalation réversible du lithium dans l'oxyde lamellaire $LiCoO_2$ [12], et ceux de Rachid Yazami et Philippe Touzain mettant en évidence l'insertion réversible des ions lithium entre les feuillets de carbone graphite publiés en 1983 [13], qu'Akira Yoshino a eu l'idée d'associer les deux matériaux à un électrolyte à base de $LiBF_4$ ou de $LiPF_6$ dissous dans un solvant organique pour réaliser le premier prototype fonctionnel d'accumulateur Li-ion en 1983 [14] (**Figure I.1**), et qu'il brevette en 1985 [15].



Figure I.1 Première cellule d'accumulateur Li-ion (ou LIB) en éprouvette (1983) [15].

Après des travaux plus approfondis, la batterie à ions lithium ou Li-ion (LIB) a été commercialisée pour la première fois par Sony en 1991, puis par Asahi Kasei en collaboration avec Toshiba en 1992. Cette batterie, pouvant fournir une densité d'énergie environ deux fois supérieure à celle des batteries nickel-cadmium ou nickel-métal-hydrure (Ni-MH), tant en termes de poids que de volume, a permis de réduire considérablement la taille et le poids de l'alimentation électrique des appareils portables. De plus, en délivrant une force électromotrice de 4 V ou plus, la LIB a permis de faire fonctionner un téléphone portable avec une seule pile [14].

De nos jours les LIBs sont très largement utilisées. Ces batteries font fonctionner nos téléphones et nos ordinateurs portables et sont de plus en plus utilisées dans nos moyens de transport (trottinettes, vélos, voitures…) [16]. Malgré ses performances, la LIB possède deux inconvénients majeurs. Le premier est lié à la sécurité, avec un risque d'explosion et d'incendie, comme par exemple l'explosion de la batterie d'un ordinateur portable en 2006, obligeant Dell à rappeler plus de 4 millions de batteries Sony, la batterie Tesla qui a pris feu en 2016 [17], ou plus

récemment encore les deux bus électriques (Bluebus) qui ont pris feu à Paris en avril 2022. Le second est lié l'abondance naturelle limitée du lithium et son coût élevé. Les travaux de recherche des dernières années ont permis d'apporter des solutions et des résultats satisfaisants en terme de sécurité des LIBs, mais le second inconvénient (d'ordre économique) incite à chercher et à développer des technologies de batteries dites post-lithium-ion. Ceci nous amène à présenter les batteries à ions sodium ou Na-ion (SIBs) [8] dans la section suivante.

I.2.2. Les accumulateurs Na-ion

Le sodium est un métal alcalin qui présente des propriétés physicochimiques très proches de celles du lithium. Contrairement à ce dernier, Na est l'un des éléments les plus abondants sur Terre [18], avec une distribution quasi uniforme dans le monde entier. Le sodium métallique possède un potentiel redox de -2,71 V par rapport à l'électrode standard à hydrogène (SHE) contre -3,04 V par rapport à la SHE pour le lithium, et un rayon ionique de 1,02 Å contre 0,76 Å pour le lithium [18], [19]. Avec des performances très proches de celles des LIBs, notamment si l'on considère la capacité des matériaux d'électrode Li_xCoO_2 (274 mA.h.g^{-1}) et Na_xCoO_2 (235 mA.h.g^{-1}), les SIBs sont donc des candidats alternatifs idéaux [19]. Le tableau (**I.2**) suivant rassemble les caractéristiques les plus pertinentes des deux ions.

Tableau I.2 Comparaison des propriétés du lithium et du sodium [19]**.**

Caractéristiques	Li^+	Na^+
Masse atomique relative (uma)	6,94	23,00
Rayon ionique (Å)	0,76	1,02
E° (vs SHE) (V)	-3,04	-2,71
Capacité théorique de l'électrode métallique (mA.h.g^{-1})	3861	1166
Capacité théorique du composé $ACoO_2$ (mA.h.g^{-1})	274	235
Prix du carbonate ($/tonne)	13000	200-300
Coordination préférentielle	Octaédrique et Prismatique	Octaédrique et Tétraédrique
Abondance dans la croute terrestre (ppm)	20	23600

Le fonctionnement des accumulateurs Na-ion se base sur l'insertion réversible des ions Na^+ dans les matériaux d'électrodes. Lors de la charge et de la décharge, les réactions d'oxydoréduction libèrent des ions Na^+ qui migrent dans l'électrolyte (contenant également des ions Na^+) d'une

électrode vers l'autre. La migration des ions Na^+ est accompagnée par le passage des électrons dans le circuit extérieur via les collecteurs de courant qui doivent être des métaux non réactifs avec les électrodes et l'électrolyte. Dans le cas des SIBs les collecteurs sont en aluminium car, contrairement au lithium, le problème de formation d'alliage avec l'aluminium à bas potentiel ne se pose pas. La figure (**I.2**) suivante schématise le principe de fonctionnement d'un accumulateur Na-ion [19].

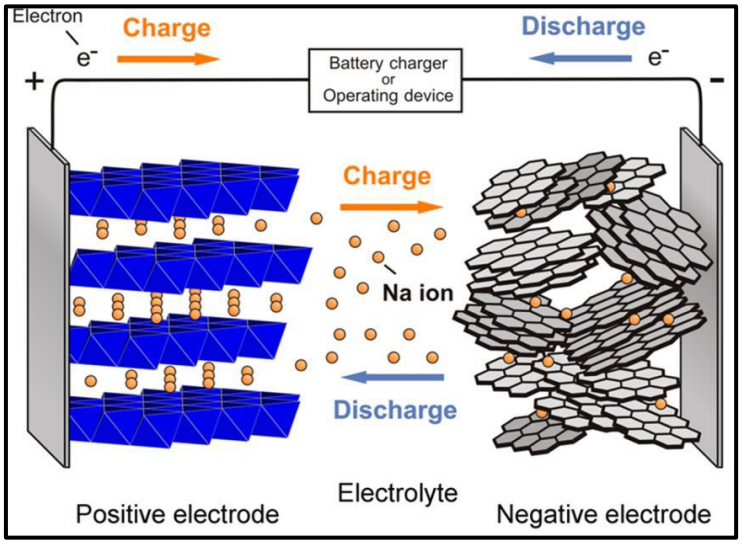


Figure I.2 Principe de fonctionnement d'un accumulateur Na-ion [19]

En fonction de la structure du matériau d'électrode, on peut distinguer trois grands types de mécanismes régissant l'insertion d'ions dans la structure du matériau hôte. Ces mécanismes dépendent donc de la structure du matériau d'électrode et plus précisément du degré d'expansion volumique et d'évolution structurale de ces matériaux. Les deux figures ci-après (I.3 et I.4) issues de la référence [20] illustrent les deux mécanismes d'insertion et de conversion dans le cas du lithium. Dans le cas du sodium, le comportement est similaire. Le plus répandu est le mécanisme d'insertion d'ions selon des réactions dites « d'intercalation ». Les ions sont intercalés dans des sites d'insertion présents dans la structure initiale et entre les feuillets de composés lamellaires (**Figure I.3**). Pour ce type de mécanisme, les modifications structurales du matériau lors de l'insertion et la désinsertion des ions sont faibles et les variations volumiques sont modérées [19], [21].

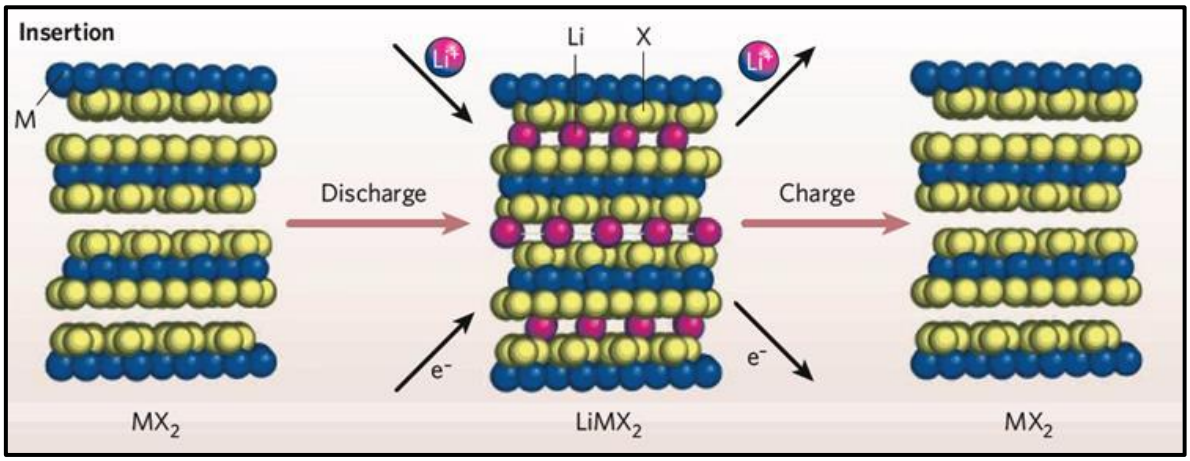


Figure I.3 Représentation du mécanisme d'une réaction d'intercalation [20]**.**

Le second est le mécanisme d'alliage. Dans ce cas, le matériau d'électrode, notamment s'il s'agit d'un métal, réagit avec le sodium selon des réactions dites « d'alliages » pour former des composés binaires (Na_xM). Le terme « alliage » est ici utilisé de manière abusive car il ne se forme pas nécessairement de solution solide. Les capacités obtenues avec ce mécanisme sont très satisfaisantes. Toutefois, les expansions volumiques sont très importantes, ce qui conduit à de fortes pertes de capacité (capacités irréversibles) et à de faibles tenues en cyclage en raison de contraintes mécaniques altérant la structure de l'électrode, et pouvant mener à sa dégradation. Etant donnée la valeur assez basse des potentiels de réaction, les matériaux permettant ce type de mécanisme (sodium métallique) sont plutôt utilisés en tant qu'électrode négative [19], [22].

Le dernier mécanisme est celui de conversion (**Figure I.4**). Dans ce cas, les ions insérés réagissent avec l'un des éléments du matériau d'électrode conduisant à la formation de nanoparticules de métal dispersées dans une matrice de Na_nX selon la réaction générale [19] :

$$\mathbf{M_aX_b + (b.n)\ Na^+ + (b.n)\ e^- \rightarrow a\ M + b\ Na_nX} \qquad (\mathbf{I.1})$$

où M est un métal de transition et X = O, N, F, S, P, H.

Avec ce type de réaction, et grâce aux degrés d'oxydation élevés des atomes de métal, ces derniers peuvent réagir avec plusieurs ions Na^+ à la fois (2 à 6 ions Na^+ par atome de métal du matériau hôte), ce qui conduit à des capacités importantes. Cependant, ces réactions sont parfois irréversibles et conduisent à la modification de la composition et de la structure du matériau d'électrode, ce qui altère ses propriétés et ses performances [19].

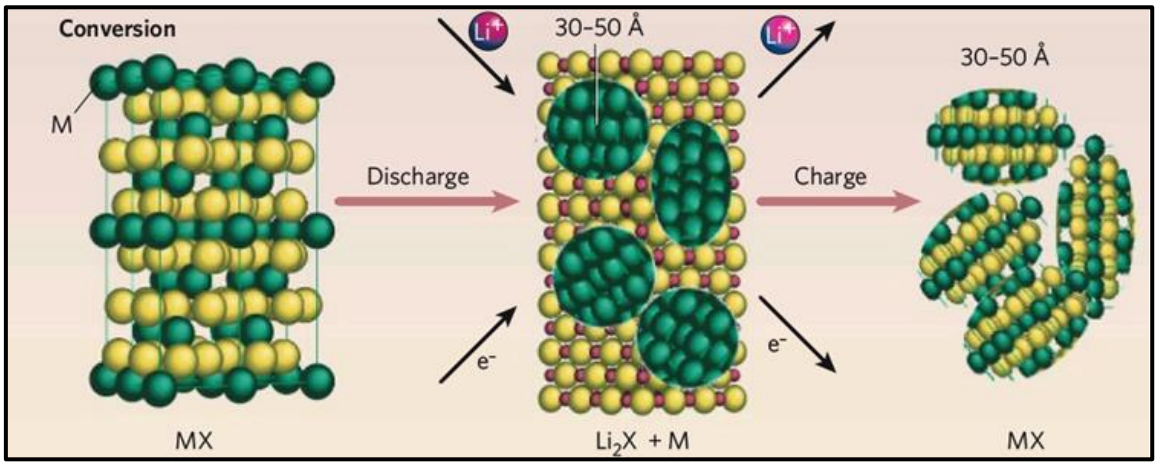


Figure I.4 Représentation du mécanisme d'une réaction de conversion [20]**.**

Les matériaux d'électrodes permettant les mécanismes d'alliage et de conversion ont été longtemps négligés à cause de leur mauvaise réversibilité, mais connaissent, ces dernières années, un regain d'intérêt, et des travaux récents ont montré que, par exemple, la nano-structuration des matériaux peut améliorer concrètement leurs performances [22]–[24]. Cependant, les principaux verrous limitant leur utilisation restent :

- la forte expansion volumique.
- l'apparition de pores due au mécanisme réactionnel pouvant être néfaste pour les performances électrochimiques.

Il est vrai que les matériaux d'électrodes utilisés déterminent le type de mécanisme d'insertion des ions, mais les performances d'une batterie notamment en termes de performances électrochimiques, de sécurité et de durée de vie dépendent très fortement de l'électrolyte choisi. Les interactions électrolyte-électrodes affectent considérablement la couche d'interphase solide-électrolyte (SEI pour Solid Electrolyte Interphase) d'où l'importance du choix de l'électrolyte. Dans les paragraphes suivants nous parlerons de manière détaillée des différents types d'électrolytes utilisés dans les systèmes SIBs, de leurs caractéristiques et de la couche de passivation SEI puis à la fin de ce chapitre nous parlerons brièvement des matériaux d'électrodes les plus utilisés dans les accumulateurs Na-ion.

I.3 Les électrolytes pour SIBs dans la littérature

Dans le domaine des SIBs, le choix de l'électrolyte est particulièrement important car ses caractéristiques peuvent affecter les performances de la batterie en termes de capacité réversible, de tension de fonctionnement, d'efficacité coulombique, de durée de vie et de sécurité de la

batterie. Il existe différents types d'électrolytes pour SIBs tels que les électrolytes liquides [25]–[28], les électrolytes à base de liquides ioniques [29]–[32], les polymères gels [33], [34], les polymères solides [35]–[37] ou encore les électrolytes inorganiques solides [38], [39]. L'électrolyte est donc l'un des principaux composants des batteries. Nous traiterons dans ce qui suit essentiellement le cas des électrolytes liquides, puis plus succinctement des autres types d'électrolytes.

I.3.1 Caractéristiques majeures des électrolytes liquides

Les électrolytes liquides sont constitués généralement d'un sel dissous dans un solvant ou un mélange de solvants. Leur rôle est d'assurer le transport ionique entre les deux électrodes de la batterie. Un bon électrolyte est celui qui présente, entre autres, une faible viscosité, une haute conductivité ionique, une bonne stabilité chimique et thermique et une large fenêtre de stabilité électrochimique (ESW). On distingue, au sein de la solution électrolytique, différents types d'interactions : les interactions entre les ions, les interactions entre les molécules de solvant et les interactions entre les ions et les molécules de solvant. Les propriétés physico-chimiques de l'électrolyte dépendent fortement de ces trois types d'interactions.

L'ionisation, la dissociation et la solubilisation du sel dans le solvant sont d'une importance majeure. En effet, dans un mélange électrolytique, le sel solubilisé peut se retrouver sous forme d'ions libres ou de paires d'ions (séparés par le solvant SSIP, à solvant partagé SIP ou de contact CIP) (**Figure I.5**) ce qui confère à l'électrolyte formulé des conductivités ioniques et des viscosités plus ou moins importantes. Selon la polarité et la permittivité du solvant, les interactions entre un sel (constitué d'espèces chargées) et un solvant (dipôle) peuvent conduire à la formation de liaisons électrostatiques dites ion-dipôle qui sont à l'origine de l'apparition d'ions entourés d'une sphère de solvatation. Cette dernière est constituée d'un nombre défini de molécules de solvant. Plus l'ion est petit et sa charge élevée, plus l'énergie de solvatation est grande. Le processus de solvatation d'un ion dépend aussi du moment dipolaire (μ) du solvant utilisé, et est d'autant plus favorisé que le moment dipolaire du solvant est élevé [40].

D'autres interactions peuvent être mises en jeu dans le processus de solvatation, c'est le cas des interactions de type donneur-accepteur de doublets électroniques qui conduisent à la formation de liaisons de coordination entre une molécule de solvant (donneur) et un cation (accepteur), ou entre une molécule de solvant (accepteur) et un anion (donneur). Un bon solvant, dans ce cas, est celui qui possède un nombre donneur et accepteur élevé pour interagir à la fois avec le cation et l'anion et permettre ainsi la dissolution et la dissociation du sel.

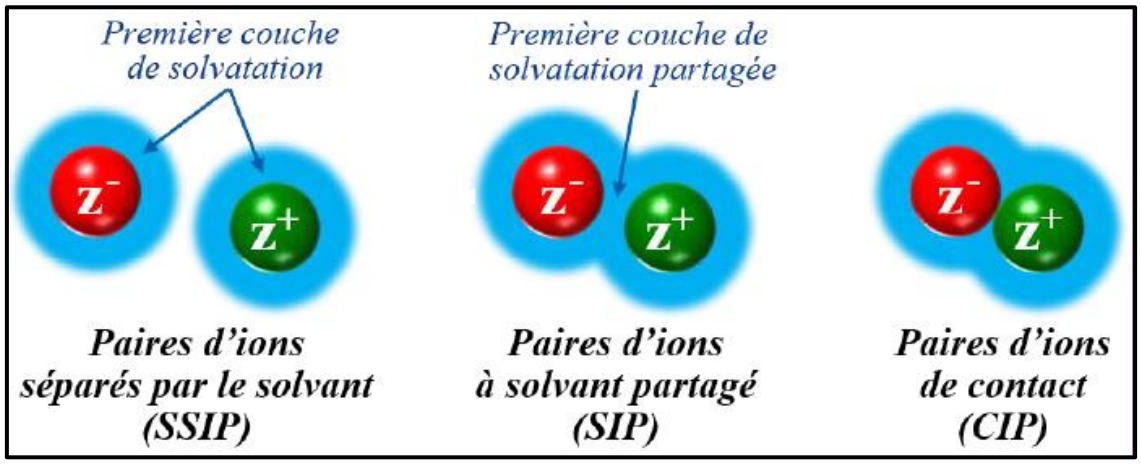


Figure I.5 Schéma des différents types de paires d'ions : SSIP paires d'ions séparées par le solvant, SIP paires d'ions à solvant partagé et CIP paires d'ions de contact [41]**.**

L'équation (**I.2**) de Born [42] représente l'énergie de Gibbs d'une interaction ion-solvant, c'est-à-dire la différence entre l'énergie de solvatation d'un ion et celle d'une molécule de solvant neutre de même taille.

$$\Delta G_{IS} = -\frac{z^2 e^2 Na}{8\pi\epsilon_0 r_{ion}}\left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right) \qquad \textbf{(I.2)}$$

Avec :

- e : charge élémentaire de l'électron
- z : valence de l'ion
- ϵ_0 : permittivité relative du vide
- ϵ_r : constante diélectrique du solvant
- Na : nombre d'Avogadro

La permittivité relative de la plupart des solvants varie entre 2 et 100. On peut alors conclure selon l'équation précédente que plus la constante diélectrique est élevée, plus l'interaction électrostatique ion-dipôle est grande en raison de l'énergie de solvatation de Gibbs d'autant plus négative.

a. L'interface électrode/électrolyte (SEI pour Solide Electrolyte Interphase)

Les performances d'une batterie dépendent bien évidemment des matériaux d'électrodes et de l'électrolyte mais aussi des propriétés d'interfaces électrode/électrolyte ainsi que des interactions entre les espèces moléculaires constituant l'électrolyte. En raison de la décomposition réductive ou oxydative de l'électrolyte, une couche de passivation se forme sur les surfaces des électrodes. Ce processus a été mis en évidence pour la première fois en 1979 [43] et depuis,

plusieurs modèles de formation de cette couche ont été proposés [44]. La solution électrolytique fait l'objet de réactions électrochimiques au niveau des électrodes menant à sa décomposition et à la formation d'un dépôt de produits de réactions sur les électrodes. Ce dépôt forme une couche dite de passivation séparant l'électrode solide de l'électrolyte liquide d'où le nom SEI (Solid Electrolyte Interphase). Dans le cas de la cathode, cette couche s'appelle CEI pour Cathode Electrolyte Interphase. La SEI joue un rôle crucial dans les batteries en constituant une barrière protectrice qui empêche l'intrusion d'espèces néfastes au bon fonctionnement de l'accumulateur et susceptibles de dégrader le matériau d'électrode.

Une bonne SEI doit remplir plusieurs critères : elle doit (i) être électroniquement isolante pour empêcher la décomposition continue de l'électrolyte, (ii) avoir une bonne conductivité ionique pour permettre le transport des ions Na^+ tout en bloquant la diffusion d'autres espèces telles que les molécules de solvant, et (iii) être insoluble et chimiquement inerte vis-à-vis des autres composants de la cellule pour empêcher des réactions indésirables [45], [46]. Idéalement, la SEI ne devrait se former qu'une seule fois au 1^{er} cycle et agir ensuite comme une couche de passivation pendant la durée de vie de la batterie, car sa formation nécessite la consommation de l'électrolyte et épuise l'approvisionnement en ions alcalins (Na^+) dans la cellule.

Dans le cas idéal, la couche de passivation (SEI) recouvrirait de manière homogène le matériau d'électrode. Cette couche serait à la fois très fine (quelques dizaines de nm) et souple [47]. La faible épaisseur permettrait de limiter la résistance interne du système et la souplesse permettrait de suivre les éventuelles variations volumiques (expansions/contractions) des matériaux d'électrode lors du fonctionnement des batteries (sodiation/désodiation). Cette souplesse empêcherait également le film de se fissurer et de conduire à la réduction de l'électrolyte à la surface du matériau lors de chaque cycle. Dans le but d'améliorer les performances et la sécurité des batteries, des additifs sont dès lors ajoutés en petites quantités (généralement entre 1 et 10 % en masse ou en volume) à l'électrolyte. La figure (**I.6**) suivante schématise la formation de la SEI/CEI dans le cas des SIBs.

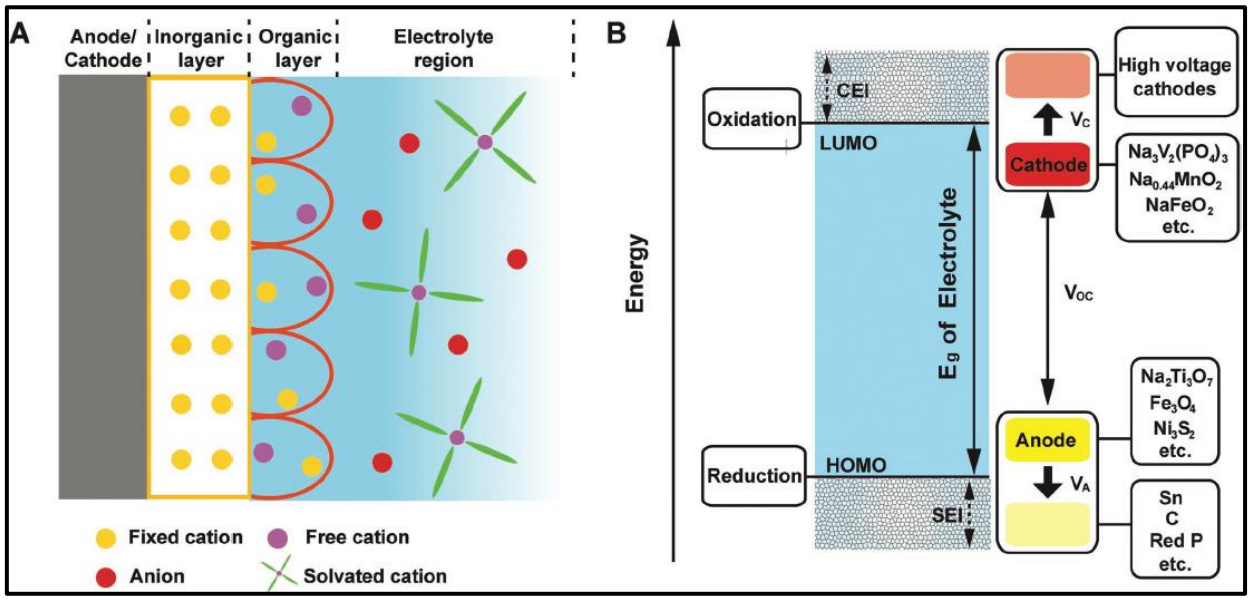


Figure I.6 A) Schéma de la SEI/CEI et du transfert d'ion. La SEI est constituée de couches inorganiques et organiques. B) Formation de la SEI/CEI (réduction/oxydation). En bleu la fenêtre électrochimique de l'électrolyte (Eg); V_C et V_A sont les tensions de fonctionnement de la cathode et de l'anode respectivement ; V_{OC} est le potentiel du circuit ouvert [47]**.**

Il existe une variété d'additifs, notamment des additifs formateurs de SEI, des inhibiteurs de surcharge, des retardateurs de flamme, des complexants d'anions et des améliorateurs de fluidité [48]–[57]. Parmi les différents types d'additifs, les formateurs de SEI sont les plus étudiés et de nombreux travaux de recherche ont été principalement axés sur ce type d'additifs [48], [50], [58]–[62].

b. Choix du sel

Les propriétés électrochimiques des électrolytes dépendent fortement du type de sels dissous dans le solvant. Les sels de sodium ont généralement un point de fusion plus élevé que celui des sels de lithium (**Tableau I.3**), ce qui leur confère une meilleure stabilité thermique et une sécurité accrue par rapport à leurs équivalents au lithium [63]. Un bon sel électrolytique doit répondre à un certain nombre de critères :

a) être soluble dans le(s) solvant(s) utilisé(s) à des concentrations suffisamment élevées (généralement au moins 1 $mol.L^{-1}$) afin d'avoir suffisamment de porteurs de charge dans la solution électrolytique.

b) avoir, une fois mélangé au solvant, une conductivité ionique la plus élevée possible et une mobilité cationique élevée pour éviter les phénomènes de surtensions de concentration.

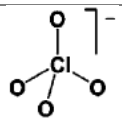
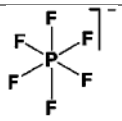
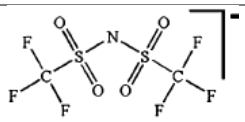
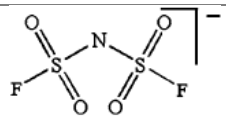
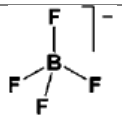
c) avoir une bonne stabilité thermique pour augmenter le domaine de température applicable.

d) avoir une large fenêtre électrochimique pour pouvoir utiliser l'accumulateur dans une large plage de tension.

e) avoir un coût et une toxicité les moins élevés possible.

f) participer à la formation d'une SEI stable : le sel de sodium peut influencer la composition, les propriétés et la stabilité de la SEI. L'anion fluorosulfonyl imide (FSI^-) par exemple est un excellent formateur de SEI [54], [64], [65].

Tableau I.3 Propriétés des sels de sodium les plus couramment utilisés pour les électrolytes SIB (T_m : température de fusion) [63]**.**

Sel (NaX)	Anion	M_w [g.mol^{-1}]	T_m [°C] (sel LiX)	σ [mS.cm^{-1}]* (sel LiX)
$NaClO_4$		122,4	468 (236)	6,4 (5,6)
$NaPF_6$		167,9	300 (200)	7,98 (5,8)
NaTFSI		303,1	257 (234)	6,2 (5,1)
NaFSI		203,3	118 (130)	8,28
$NaBF_4$		109,8	384 (293)	(3,4)

* 1 mol.L^{-1} NaX (LiX) / PC à 25 °C ; En rouge 1 mol.L^{-1} NaFSI / PC:EC (1w:1w) à 25 °C.

c. Choix du solvant

Parmi tous les solvants permettant la dissolution des sels de sodium, les solvants organiques sont les plus étudiés [65]. Les deux principales caractéristiques des solvants organiques qui déterminent la conductivité ionique de la solution électrolytique sont la constante diélectrique (ε) et la viscosité. En effet un bon solvant est celui présentant une constante diélectrique élevée (meilleure dissociation du sel) et une faible viscosité (qui induit une meilleure mobilité des ions). Mais une constante diélectrique élevée peut entraîner une augmentation de la viscosité en raison des grandes interactions entre les molécules de solvant [66]. Ce problème peut être résolu en mélangeant des solvants présentant une constante diélectrique élevée avec d'autres présentant une faible viscosité. En plus d'une constante diélectrique élevée et d'une faible viscosité, le solvant doit être à l'état liquide sur une large plage de température (point de fusion (T_m) faible et point

d'ébullition (T_b) élevé), avoir une bonne stabilité chimique, avoir une large fenêtre électrochimique et, idéalement, être non inflammable et peu toxique. Le tableau I.4 regroupe les solvants organiques couramment utilisés dans les SIBs ainsi que leurs propriétés physiques.

Comme le montre le tableau (**I.4**), les carbonates cycliques tels que le carbonate d'éthylène (EC) et le carbonate de propylène (PC) ont une constante diélectrique élevée et une viscosité élevée. En revanche, les carbonates linéaires tels que le carbonate de diméthyle (DMC) et le carbonate de diéthyle (DEC) ont une faible constante diélectrique et une faible viscosité. Ainsi, les carbonates cycliques et les carbonates linéaires sont généralement mélangés pour obtenir un bon compromis en termes de constante diélectrique et de viscosité.

Tableau I.4 Propriétés physiques des solvants organiques les plus utilisés dans la préparation des électrolytes liquides pour les SIB (T_m : température de fusion, T_b : température d'ébullition) [66]***.***

Solvants	T_m/°C	T_b/°C	Constante diélectrique (ε)	Viscosité/cP
Carbonate d'éthylène (EC)	37	248	89,6	1.86[a]
Carbonate de propylène (PC)	-49	242	64,9	2,53
Carbonate de butylène (BC)	-45	239	56,1	2,8
Carbonate de diméthyle (DMC)	5	90	3,1	0,59
Carbonate de diéthyle (DEC)	-43	127	2,8	0,75
Carbonate d'éthyle méthyle (EMC)	-55	108	2,9	0,65
Diméthoxyéthane (DME)	-58	85	7,2	0,46
Diglyme (DEGDME)	-64	162	7,4	1,06
Tétraglyme (TEGDME)	-30	275	7,8	4,05
Tétrahydrofurane (THF)	-109	65	7,3	0,46
1,3-Dioxolane (DOL)	-95	78	6,8	0,58

[a] valeur mesurée à 40 °C.

Dans les systèmes LIBs, les solvants les plus utilisés sont les esters de carbonates ; ceci a permis de les développer et de les adopter comme solvants pour SIBs. En effet, les solvants pour LIBs les plus prometteurs sont généralement basés sur deux types d'esters de carbonate : les carbonates cycliques (PC et EC) et les carbonates linéaires (EMC, DMC et DEC). Ces solvants sont généralement utilisés en mélange binaire voire ternaire en fonction des propriétés désirées. Il est rapporté qu'aucun solvant ne peut à lui seul satisfaire toutes les exigences des LIBs et des SIBs[67].

Dans le cas des LIBs et sur une anode en graphite par exemple, PC et EC, bien qu'ils possèdent des structures similaires, présentent des comportements électrochimiques bien différents. EC peut être décomposé pour former un film protecteur (SEI) à la surface du graphite pour empêcher une décomposition excessive de l'électrolyte, tandis que PC seul permet la co-intercalation des ions lithium solvatés dans les couches de graphite, ce qui entraîne l'exfoliation de la structure du graphène. En ce qui concerne les SIBs, ces deux solvants sont très utilisés en raison de leurs propriétés intéressantes telles qu'une constante diélectrique élevée et une stabilité chimique et électrochimique remarquable et puis, contrairement aux LIBs, la technologie SIB ne nécessite pas la co-insertion de PC dans le matériau anodique prédominant qui est le carbone dur (HC pour "hard carbone") [67]. Cependant, une cellule SIB utilisant des électrolytes à base de PC subit généralement une chute de capacité significative avec le temps, qui est attribuée à la décomposition continue du PC conduisant à la croissance d'une SEI épaisse [64], [68]. Par conséquent, PC est souvent utilisé avec d'autres additifs formateurs de SEI ou d'autres solvants pour des applications pratiques. Avec un point de fusion de 36 °C, EC ne convient pas comme solvant à température ambiante. Néanmoins, son utilisation comme co-solvant est très bénéfique en considérant sa participation à la formation d'une SEI stable [67], [69]–[71].

La SEI se forme généralement par réduction des solvants utilisés dans la formulation des électrolytes mais les mécanismes conduisant à la formation de cette couche protectrice sont peu rapportés. M Dubois et al ont proposé un mécanisme de réduction de EC (**équations I.3**-**I.5**) selon les deux processus suivants [68].

Etape 1 :

$$\mathbf{EC + 2\ e^- + 2\ Na^+ \longrightarrow Na_2CO_3 + CH_2{=}CH_2} \qquad \mathbf{(I.3)}$$

Etape 2 :

$$\mathbf{EC + e^- + Na^+ \longrightarrow (EC^-, Na^+)} \qquad \mathbf{(I.4)}$$

$$\mathbf{2\ (EC^-, Na^+) \longrightarrow (\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OCO_2Na)_2} \qquad \mathbf{(I.5)}$$

La couche protectrice est, dans ce cas, composée principalement de Na_2CO_3 qui se forme à un potentiel légèrement supérieur à 0,75 V (vs Na^+/Na), et d'alkylcarbonate de sodium qui se forme à un potentiel plus faible. Ce mécanisme a également été proposé par d'autres chercheurs [61], [69] qui l'ont confirmé par application de la théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory* ou DFT*).*

En utilisant une autre méthode de simulation, la méthode hybride Monte Carlo (MC)/molecular dynamics (MD) en l'occurrence, N. Takenaka et al. [48] ont pu proposer un mécanisme de réduction de PC (**équations I.6**-**I.8**) par une réaction d'ouverture de cycle. Au début du mécanisme, la molécule PC subit une réaction d'ouverture de cycle en se liant à Na^+ pour donner du propylcarbonate de sodium (NaPC). Ce dernier conduit au carbonate de sodium Na_2CO_3 en subissant une deuxième réduction, et des oligomères organiques tels que le 2,3-diméthyl butylène dicarbonate de sodium (Na_2DMBDC) à la suite de réactions de combinaison entre deux molécules de NaPC par voie radicalaire. Ces produits de réduction de PC ont été effectivement observés expérimentalement [72], [73].

$$PC + e^- + Na^+ \longrightarrow NaPC \qquad \textbf{(I.6)}$$

$$NaPC + e^- + Na^+ \longrightarrow Na_2CO_3 + C_3H_6 \qquad \textbf{(I.7)}$$

$$NaPC + NaPC \longrightarrow (\text{-}CH_3\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}OCO_2Na)_2 \qquad \textbf{(I.8)}$$

d. Choix de l'additif

Différents additifs sont utilisés dans les systèmes SIB selon les besoins (spécifiés dans le cahier des charges de l'utilisateur) et les performances que l'on souhaite améliorer (capacités, sécurité, durée de vie…). Dans la littérature, les additifs formateurs de SEI et de CEI sont les plus étudiés [50]. Ces additifs aident, par leur dégradation, à la stabilisation des interfaces électrode-électrolyte. La ESW de l'additif doit se situer entre le niveau d'énergie le plus élevé des orbitales moléculaires occupées (HOMO) et le niveau d'énergie le plus faible des orbitales vacantes (LUMO) des composants de l'électrolyte. Les additifs formateurs de SEI sont des espèces dont les niveaux d'énergie LUMO sont inférieurs à ceux des solvants de l'électrolyte (leurs potentiels de réduction sont plus élevés par rapport à ceux des solvants de l'électrolyte) (**Figure I.7**), ce qui leur permet de se réduire avant une réduction électrochimique des solvants et de former alors une SEI robuste et uniforme sur la surface de l'anode. En effet, la réduction de ces additifs et en conséquence la formation d'une SEI évite la dégradation ultérieure du solvant et du sel. En parallèle, les niveaux d'énergie HOMO plus élevés (les potentiels d'oxydation inférieurs correspondants) des additifs par rapport aux solvants permettent la formation d'une couche CEI protectrice au niveau de la cathode [52].

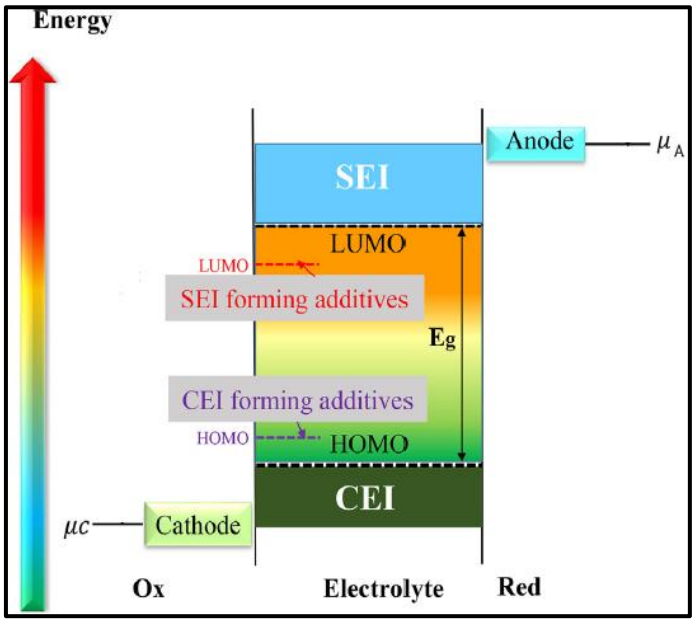


Figure I.7 Diagramme d'énergie en circuit ouvert d'électrolytes pour SIBs en présence d'additifs formateurs de SEI et de CEI. Eg est la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte. μ_A et μ_C sont respectivement les potentiels chimiques de l'anode et de la cathode [52]**.**

Le carbonate de fluoroéthylène (FEC) est l'un des additifs formateurs de SEI les plus efficaces et les plus utilisés dans les LIBs et les SIBs. Komaba et al [73] ont étudié l'effet de cet additif (à 2 et 10% en volume) sur un électrolyte à base de $NaClO_4$ dissous à 1 mol.L^{-1} dans PC. Selon cette équipe, la décomposition électrochimique du FEC se produit à un potentiel électrochimique légèrement supérieur au potentiel de décomposition du PC. Ceci permet de supprimer efficacement la décomposition réductrice du PC et par conséquent d'améliorer considérablement les performances du système. Un mécanisme de réduction de FEC a été proposé par N. Takenaka et al.[48] et les produits de cette réduction sont NaF, CO_2 et C_2H_3O comme le résume l'équation (**I.9**) suivante.

$$\mathbf{FEC + e^- + Na^+ \longrightarrow NaF + CO_2 + C_2H_3O} \qquad \mathbf{(I.9)}$$

I.3.2 Performances électrochimiques des SIBs impliquant des éthers et des carbonates organiques

Les premiers électrolytes pour SIBs étudiés sont des électrolytes organiques généralement à base de solvants tels que EC, PC, DEC, DMC, EMC, DME… [64]. Outre les esters de carbonate dont les points forts sont leur faible viscosité ou leur constante diélectrique élevée selon les carbonates linéaires ou cycliques, les éthers tels que les glymes, THF, DOL… permettent, entre autres, d'éviter la croissance de dendrites, d'améliorer la stabilité thermique et d'augmenter la ESW. Ces derniers

sont particulièrement intéressants en raison de leur ininflammabilité, de la possibilité d'intercaler les ions Na^+ solvatés par ces éthers dans les matériaux d'électrodes et du transport rapide des ions qu'offre cette famille de solvant [74], [75]. Kim et al. ont comparé les propriétés électrochimiques de différents sels de sodium ($NaPF_6$, $NaClO_4$ et triflate de sodium ($NaCF_3SO_3$)) dissous dans différents solvants à base d'éther DME, Diglyme (DEGDME) et Tétraglyme (TEGDME) en utilisant des anodes en graphite (**Figue I.8**) [76].

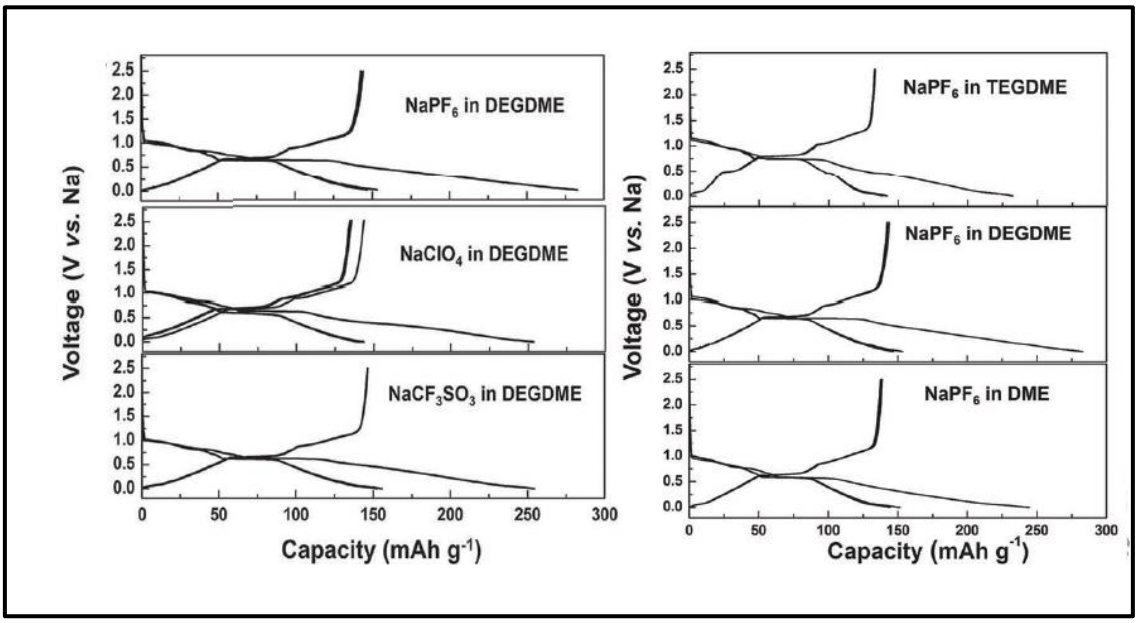


Figure I.8 Courbes de charge/décharge des anodes de graphite testées dans des électrolytes contenant $NaPF_6$, $NaClO_4$ et $NaCF_3SO_3$ dissous à 1 mol.L^{-1} dans DEGDME (gauche) et $NaPF_6$ dissous dans TEGDME, DEGDME, et DME (droite) [77]**.**

L'insertion des ions Na^+ dans le graphite est très difficile en raison du grand rayon ionique du sodium. Cependant, les ions Na^+ solvatés par les molécules d'éther sont capables de s'insérer plus au moins facilement entre les couches de graphite offrant ainsi une capacité et une stabilité intéressantes. De plus, les électrolytes à base d'éther se décomposent difficilement, ce qui entraîne la formation d'une SEI très fine sur la surface du graphite. Ces effets favorisent ainsi la stabilité chimique et la cinétique de transport de l'ion Na^+ solvaté.

Dans une étude de 2016 réalisée par P. Adelhelm et al [78] il a été démontré que le graphite peut être activé pour le stockage des ions Na^+ avec des électrolytes à base d'éther. Le mécanisme de stockage est basé sur la co-intercalation de molécules de solvant entourant les ions Na^+, formant des composés ternaires d'intercalation de graphite (t-GICs pour ternary *graphite* intercalation compounds). Pour mettre en évidence ce processus hautement réversible, les chercheurs se sont focalisés sur la formation et la stabilité des composés t-GICs en utilisant une série de solvants d'éther

: des glymes linéaires avec différentes longueurs de chaîne (mono-, di-, tri-, et tétraglyme), plusieurs dérivés avec des groupes latéraux ainsi que le THF. Ils rapportent que les potentiels d'oxydoréduction varient en fonction de la longueur de la chaîne d'éther. Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux qui montrent qu'une efficacité coulombique élevée est atteinte dans les électrolytes à base d'éther au cours des premiers cycles [75], [79]–[81].

Des études récentes montrent l'effet bénéfique des électrolytes à base d'éther, tels que le trifluorométhanesulfonate de sodium (NaOTf) dissous à 1mol.L^{-1} dans un mélange EC:DEC (1v:1v) et $NaPF_6$ dissous à la même concentration dans du diglyme, sur des anodes de HC et de carbone à surface spécifique élevée (HSSAC) tel que l'oxyde de graphène réduit (rGO) [80], [82]. L'efficacité coulombique initiale (ICE) élevée et la durée de vie obtenues témoignent de l'efficacité de cette famille d'électrolyte. Une ICE de 75 % ainsi qu'une capacité spécifique réversible de 509 mA.h.g^{-1} après 100 cycles à une densité de courant de 0,1 A.g^{-1} ont été enregistrées pour le mélange NaOTf/EC:DEC. Testé à 1 A.g^{-1} ce dernier montre une ICE de 75 % après 1000 cycles. Cyclée à une densité de courant élevée de 5 A.g^{-1}, l'électrode (rGO) fournit une capacité spécifique avoisinant les 200 mA.h.g^{-1}. Ces résultats peuvent s'expliquer par la décomposition partielle des groupes contenant de l'oxygène dans les électrolytes à base d'éther formant ainsi une SEI fine et stable. Ils permettent d'obtenir une stabilité chimique élevée et une large ESW comme le montre la figure **(I.9)**, lorsque le méthyl nonafluorobutyl éther est mélangé aux carbonates DE CET FEC :

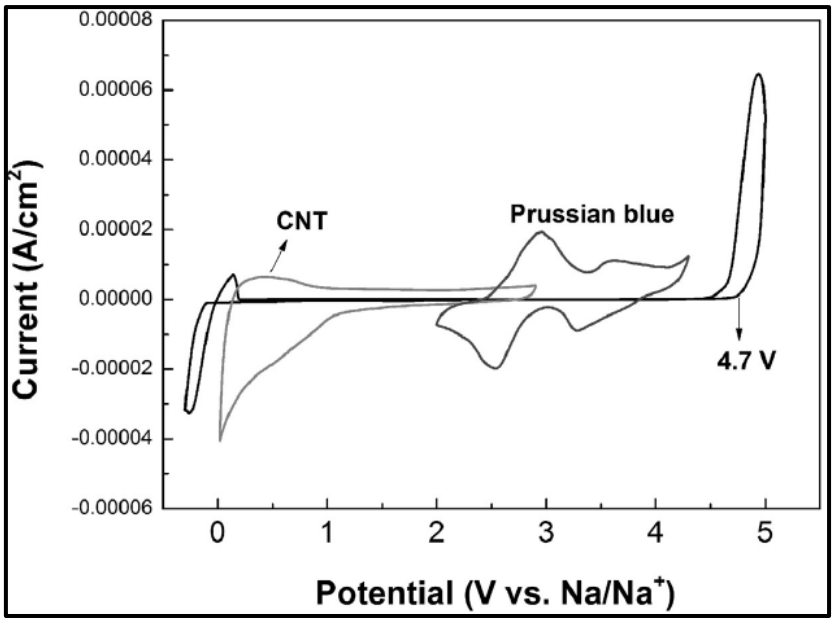


Figure I.9 Courbes de voltamétrie cyclique (CV) à 0,1 mV.s^{-1} de $NaPF_6$ dissous à 0,3 mol.L^{-1} dans un mélange méthyl nonafluorobutyl éther (MFE)/DEC/FEC (50v:40v:10v) testé sur une électrode en acier inoxydable, sur une électrode de bleu de Prusse ($Fe_7(CN)_{18}(H_2O)_x$) et sur une électrode en nanotubes de carbone (CNT) [83]**.**

Les éthers peuvent aussi être utilisés comme additifs d'électrolytes pour remédier au problème d'inflammabilité [83]. Contrairement aux éthers, les esters ont un effet néfaste sur les HSSAC à cause de la décomposition excessive de l'électrolyte conduisant à une SEI épaisse et très résistive (**Figure I.10**). Ceci se traduit par une faible efficacité coulombique initiale ainsi qu'une durée de vie très limitée [82]. La couche externe de la SEI formée dans l'électrolyte à base d'éther consiste en une couche organique (polyéthers) plus compacte et plus mince, ce qui diminue de manière significative la longueur de diffusion des ions sodium et empêche une décomposition excessive de l'électrolyte sur les surfaces de l'électrode rGO. De plus, le mélange relativement uniforme de composés organiques/inorganiques situé sous la couche externe de la SEI, favorise le transport des ions sodium. Certains composés de la SEI présentant le groupement carbone-fluor (F-C) en hybridation sp^2 peuvent probablement empêcher des réactions irréversibles de se produire et promouvoir ainsi l'activité électrochimique réversible des défauts de surface, en particulier les groupements fonctionnels oxygénés. En revanche, la partie extérieure de la SEI formée dans l'électrolyte à base d'ester est principalement constituée d'un mélange plus épais et non uniforme de matières organiques/inorganiques, qui n'est pas stable pendant le cyclage. Cette situation est aggravée par le fait que certains éléments inorganiques, provenant de la réduction de sels conducteurs, sont moins conducteurs et limitent le transfert d'ions. De plus, l'épaisseur de la SEI augmente la distance de diffusion. En conséquence, l'électrolyte à base de diglyme produit des performances nettement supérieures à celles des autres systèmes.

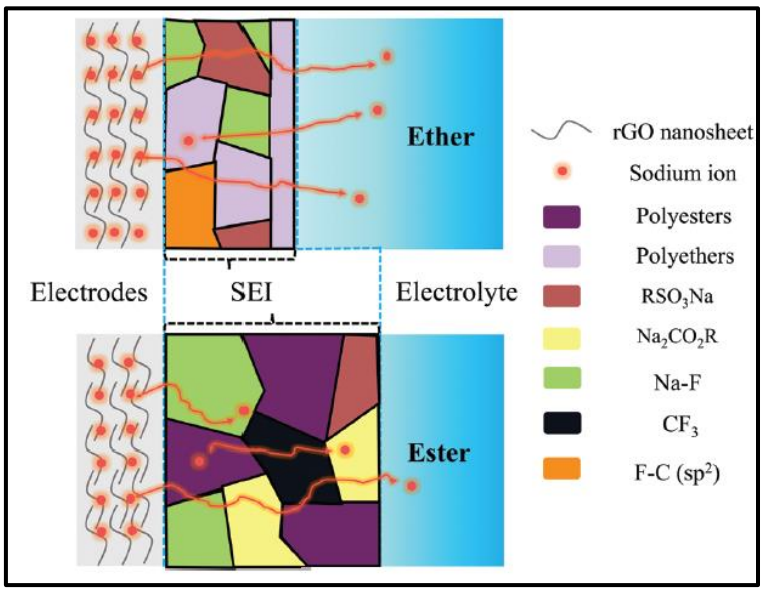


Figure I.10 Illustration des différents composants de la SEI formée par les éthers et les esters sur une électrode rGO dans un système SIB [82]**.**

Le mélange d'éthers et d'esters permet d'obtenir des solutions électrolytiques avec des caractéristiques intéressantes. En général, les électrolytes à base d'éther présentent un point de fusion plus bas, ce qui donne la possibilité de cyclage à basse température. De plus, le point d'ébullition élevé des solvants à base d'ester confère aux électrolytes une stabilité thermique plus grande [84].

L'une des premières études portant sur l'optimisation des d'électrolytes pour SIB, est celle menée par R. Alcántara et al [85]. Cette équipe a testé les performances électrochimiques d'une électrode de microsphères de carbone dans différentes solutions électrolytiques à base de $NaClO_4$ à une concentration de 1 mol.L^{-1}. Les solvants qui ont été utilisés sont le DME, le THF et les deux mélanges EC:DMC (1v:1v) et EC:THF (1v:1v). Les auteurs ont conclu que l'utilisation de THF, en particulier en combinaison avec EC, peut améliorer significativement la rétention de capacité du dispositif (**Figure I.11**). L'étroite ESW (seulement de 2 à 4 V vs Na^+/Na) et l'instabilité thermique des électrolytes à base de THF (T_b=65 °C) constituent cependant le point faible limitant l'utilisation de ces électrolytes.

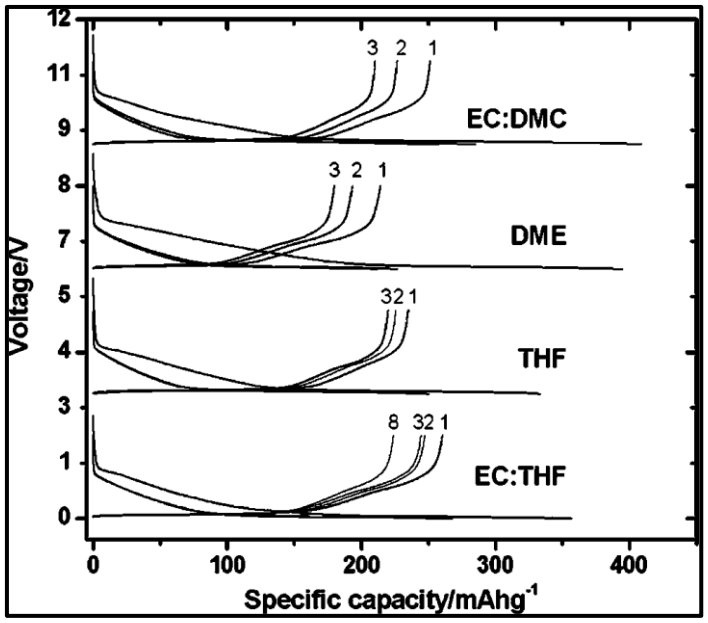


Figure I.11 Courbes de charge/décharge (décalées de 3,0 V) des microsphères de carbone dans $NaClO_4$ dissous à 1 mol.L^{-1} dans EC:DMC, DME, THF, et EC:THF comme électrolytes [85]**.**

L'équipe de A. Ponrouch [86] a étudié l'effet de différents électrolytes sur les performances électrochimiques du matériau anodique HC et du matériau cathodique $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ (NVPF). Deux sels de sodium, $NaClO_4$ et $NaPF_6$, ont été utilisés au cours de cette étude. Ces sels ont été dissous dans différents mélanges de solvants organiques à base de EC, PC, DMC et DME (les compositions

suivantes des mélanges étant indiquées en pourcentages massiques sauf indications contraires). Le choix des solvants a été orienté sur la base de certaines de leurs caractéristiques physicochimiques notamment la viscosité, la stabilité électrochimique et la stabilité thermique. Au niveau du compartiment anodique (Na/HC) le mélange EC:PC (1v:1v) est, selon ces chercheurs, le choix optimal permettant de fournir des performances acceptables en présence de $NaClO_4$ ou de $NaPF_6$. L'ajout du DMC au mélange EC:PC (1v:1v) permet d'améliorer les performances de cyclage en diminuant la viscosité et en augmentant la conductivité ionique du mélange. De manière générale, les mélanges ternaires $EC_{0.4}$:$PC_{0.4}$:$DMC_{0.2}$ et $EC_{0.4}$:$PC_{0.4}$:$DME_{0.2}$ présentent de bonnes conductivités ioniques et des viscosités plus faibles. Cependant, les systèmes constitués d'une électrode négative en HC et de ces électrolytes présentent des différences de performances significatives. Ceci est dû selon cette équipe à la résistivité des SEI formées avec les différents électrolytes. À titre d'exemple, l'utilisation du DME comme co-solvant entraîne une polarisation trop importante et une perte de capacité aux faibles potentiels. Le mélange $EC_{0.45}$:$PC_{0.45}$:$DMC_{0.1}$ présente la composition optimale pour obtenir des capacités réversibles intéressantes ainsi qu'une bonne cyclabilité des électrodes positive et négative utilisées. Par conséquent la pile complète (HC/NVPF) en présence du mélange précédent délivre une tension de fonctionnement de 3,65 V (vs Na^+/Na) avec une très faible polarisation et une bonne capacité réversible (environ 97 $mA.h.g^{-1}$ pour NVPF après plus de 120 cycles).

L'équipe de S. Komaba [73] a étudié l'effet des esters sur les performances des électrodes en HC. Le sel de sodium utilisé, dans ce cas, était $NaClO_4$ dissous à 1 $mol.L^{-1}$ dans différents solvants organiques appartenant à la famille des esters. Pour commencer, le sel de sodium a été dissous dans EC, PC et BC. Les courbes de charge/décharge (**Figure I.12**) montrent une pente entre 1,2 et 0,1 V (vs Na^+/Na) pendant la décharge initiale, suivie d'un long plateau entre 0,1 et 0 V (vs Na^+/Na) permettant d'atteindre 250-300 $mA.h.g^{-1}$. Au cours de la charge, une capacité de 100-130 $mA.h.g^{-1}$ est obtenue à très faible potentiel, puis augmente progressivement pour atteindre, en moyenne, 225 $mA.h.g^{-1}$ à 1,2 V (vs Na^+/Na), ce qui met en évidence l'insertion réversible du sodium dans HC. L'électrolyte à base de BC a montré une capacité réversible supérieure à 230 $mA.h.g^{-1}$ dans les premiers cycles ; cependant, la chute de capacité après une vingtaine de cycles témoigne de la dégradation du solvant. Contrairement à BC, les électrolytes à base de EC et de PC ont montré une rétention de capacité constante après plusieurs cycles. La deuxième étape consistait à étudier l'effet des mélanges binaires (en pourcentages volumiques) EC:DMC, EC:DEC, et EC:EMC sur les performances des anodes en HC.

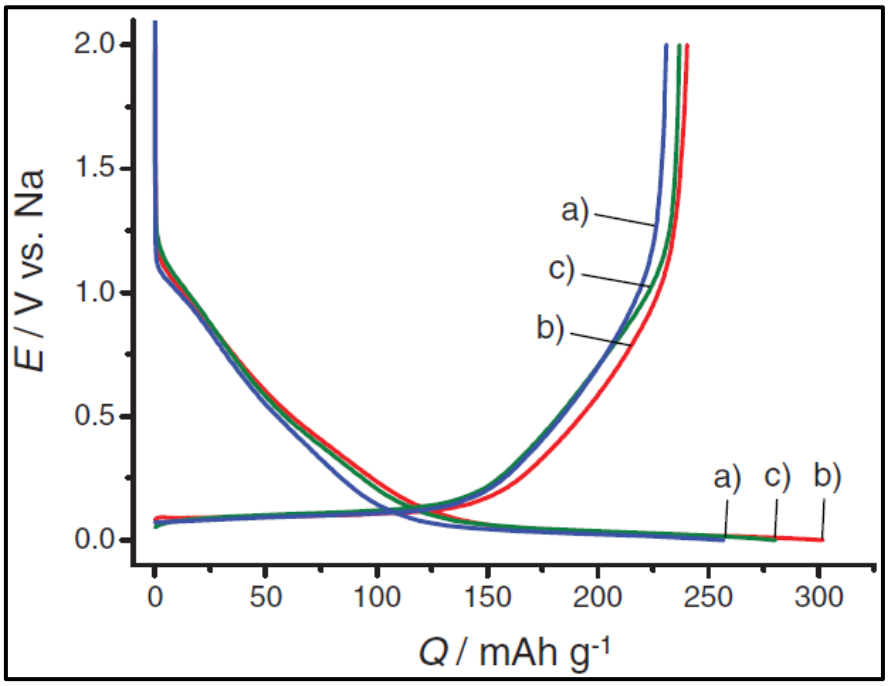


Figure I.12 Courbes de charge/décharge de HC dans 1 mol.L^{-1} $NaClO_4$ dissous dans a) EC, b) PC et c) BC à 25 mA.g^{-1} et à 25°C [73]**.**

Comme le montrent les courbes de charge/décharge (**Figure I.13**), des capacités de décharge avoisinant 300 mA.h.g^{-1} ont été obtenues avec les mélanges EC:DEC et EC:EMC. Le mélange EC:DMC quant à lui montre une capacité de décharge supplémentaire à très bas potentiel (0,2 V (vs Na^+/Na) environ) lors de la décharge initiale qui laisse suggérer une décomposition sévère de DMC, et la détérioration progressive des performances au cours du cyclage en est le résultat. Dans le cas du système $NaClO_4$/EC:EMC, la décomposition irréversible à très bas potentiel est supprimée mais la performance en terme de cyclage reste insuffisante. Le mélange EC:DEC permet de fournir une capacité élevée d'environ 240 mA.h.g^{-1} avec une rétention de capacité stable sur une centaine de cycles ainsi qu'une efficacité coulombique initiale de 78%.

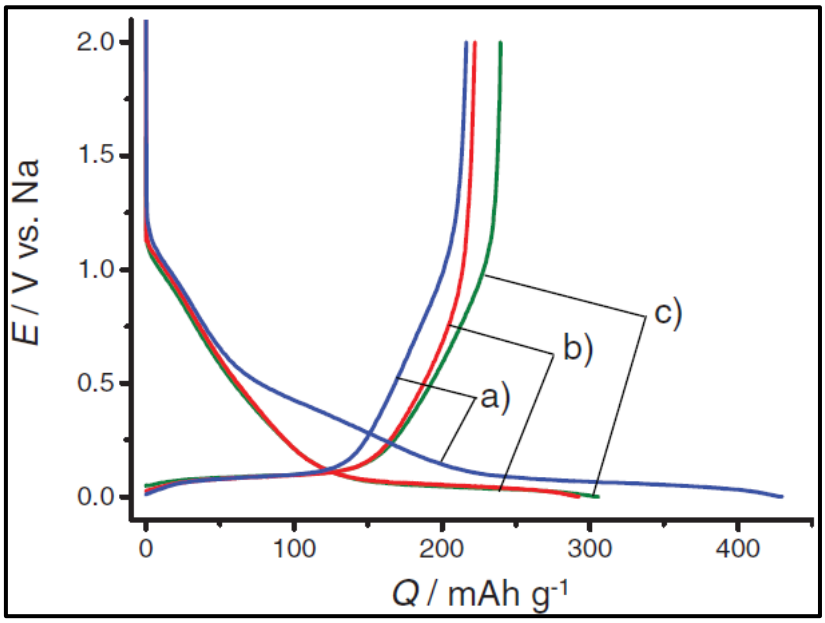


Figure I.13 Courbes de charge/décharge de HC dans $NaClO_4$ dissous à 1 mol.L^{-1} dans a) EC:DMC (1v:1v), b) EC:EMC (1v:1v), et c) EC:DEC (1v:1v) à 25 mA.g^{-1} à 25°C [73]**.**

I.3.3 Les liquides ioniques (ILs)

D'autres types d'électrolytes sont étudiés dans les systèmes SIBs, tels que les liquides ioniques (ILs), les électrolytes aqueux ou encore les électrolytes solides. Les ILs attirent de plus en plus la curiosité des chercheurs grâce à leurs caractéristiques intéressantes. Les ILs sont des sels ayant une température de fusion inférieure à 100 °C, ils sont liquides à température ambiante et sont constitués de cations et d'anions [87]. Possédant une grande stabilité thermique, une large ESW (jusqu'à 6 V) et étant non-volatiles, ces ILs s'avèrent des candidats de qualité pour les systèmes SIBs. En outre, leur contribution à la formation d'une interface fine et stable ainsi que leurs excellentes propriétés de mouillage des séparateurs sont des points forts à prendre en considération. Cependant, leur faible conductivité ionique et leur viscosité relativement élevée constituent la raison principale de leurs applications limitées.

Comme le montre la figure (**I.14**) ci-après, la plupart de ces ILs sont composés d'imidazolium, de pyrrolidinium et d'ammonium comme cations, et de tétrafluoroborate (BF_4^-), de bis(fluorosulfonyl)imide (FSI^-), de tri(fluorométhanesulfonyl)imide ($TFSI^-$) et de perchlorate ferrique ($FeCl_4^-$) comme anions [88]. En outre, les cations et les anions peuvent être indépendamment choisis et appariés afin d'optimiser les propriétés recherchées comme par exemple la viscosité, la conductivité ionique, la température de dégradation, le point de fusion et la densité.

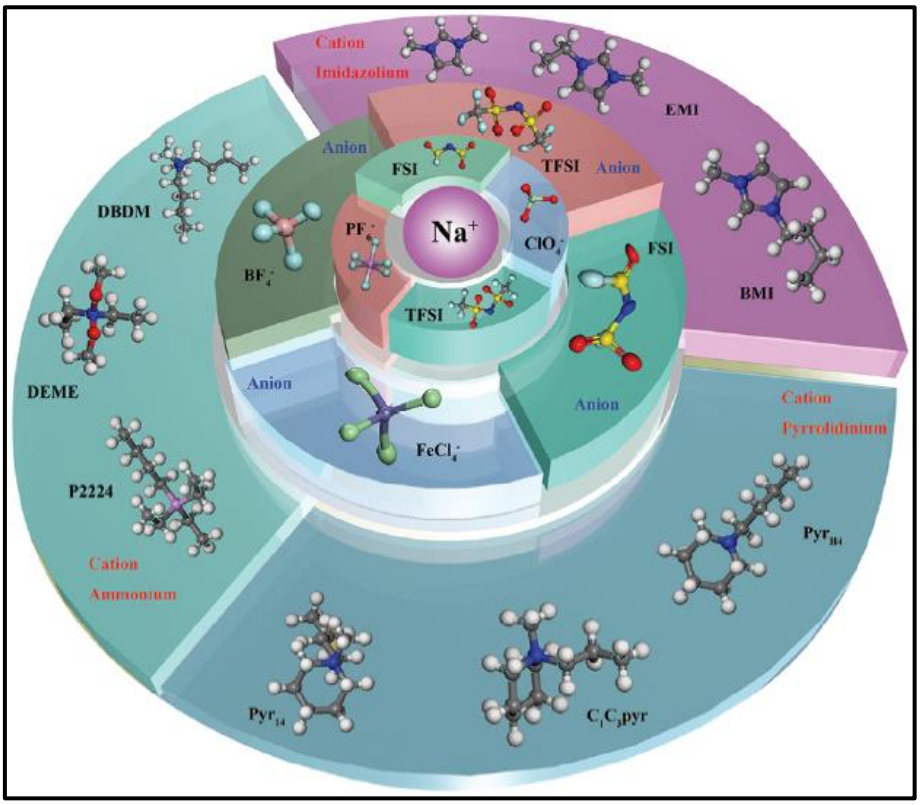


Figure I.14 Illustration de quelques liquides ioniques représentatifs composés de divers cations et anions, ainsi que de différents sels de sodium correspondants [77]**.**

Leur viscosité souvent très élevée constitue l'un des freins limitant leur utilisation courante. Les chercheurs se sont alors intéressés aux propriétés que peuvent acquérir ces ILs une fois mélangés entre eux ou avec d'autres sels. En 2005, une équipe a synthétisé puis caractérisé trois électrolytes à base de trihalogénure de 1-n-butyl-3-méthylimidazolium (Bmim). [Bmim][Br_3], [Bmim][ICl_2] et [Bmim][IBr_2] présentaient une viscosité relativement faible et une densité élevée [89]. Le composé [Bmim][IBr_2] présentait la conductivité la plus élevée de 40 $mS.cm^{-1}$ et la viscosité la plus faible de 17 cP. En revanche [Bmim][Br_3] et [Bmim][IBr_2] avaient des conductivités de 8,9 et 6,2 $mS.cm^{-1}$ et des viscosités de 92,5 et 57,3 cP respectivement. Ces deux propriétés sont fortement affectées par la formation d'agrégats d'ions qui dépend, entre autres, de la taille des ions. Par la suite, $NaBF_4$ dissous dans le tétrafluoroborate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium ($EmimBF_4$) a été utilisé comme électrolyte dans des cellules symétriques avec $Na_3V_2(PO_4)_3$ (NVP) comme électrodes [88]. Ces cellules ont montré une meilleure durée de vie que celles testées avec des carbonates organiques en raison de la faible réactivité des ILs. De plus, les systèmes NVP/ILs/NVP offrent une bonne stabilité thermique jusqu'à 400 °C. Des ILs similaires à base d'$EmimBF_4$ avec différentes concentrations de $NaBF_4$ ont également été utilisés en tant qu'électrolytes ininflammables pour SIBs

[90]. La stabilité thermique et l'ESW de ces électrolytes augmentent avec la quantité de $NaBF_4$ ajoutée, en raison de la formation d'une SEI très stable.

Monti et al. ont étudié les propriétés des électrolytes à base d'imidazolium-TFSI (Emim-TFSI et Bmim-TFSI) mélangés avec NaTFSI [91]. Parmi les différents mélanges, $Na_{0.1}Emim_{0.9}TFSI$ est celui qui a présenté la conductivité ionique la plus élevée (jusqu'à 5,5 $mS.cm^{-1}$ à température ambiante) et une large fenêtre de stabilité thermique (de -86 à 150 °C). Par ailleurs, les ILs à base de pyrrolidinium composés de N-propyl-N-méthylpyrrolidinum (C_1C_3pyr) et de N-butyl-N-méthyl-pyrrolidinium (C_1C_4pyr) ont été largement étudiés comme électrolytes pour SIBs. Une étude portant sur l'électrolyte NaFSI-$C_1C_3pyrFSI$ a montré que ce mélange offre une bonne stabilité thermique mais une conductivité ionique inférieure à celle de $C_1C_3pyrFSI$ seul, notamment pour les échantillons hautement concentrés [92]. Une étude similaire a porté sur le mécanisme de diffusion des ions Na^+ dans les électrolytes à base de ILs [93]. Il a été observé que la mobilité des ions Na^+ dépend fortement de la température et de la concentration en sel. Une température plus élevée et une concentration en sel plus faible permettraient d'augmenter la mobilité des ions Na^+. En effet, pour le mélange en question (NaFSI-$C_1C_3pyrFSI$), des conductivités de 3,2 et 15,6 $mS.cm^{-1}$ à 25 et 80 °C, respectivement, ont été obtenues [94]. Le même mélange avait été testé en demi-cellule avec $NaCrO_2$ comme cathode, et fournissait une excellente stabilité de cyclage et des performances sous large ESW (5,2 V). Du coté anodique, une électrode de HC avait été choisie. Testée avec cet électrolyte à 90 °C et à des vitesses allant jusqu'à 1 $A.g^{-1}$, elle a montré d'excellentes performances en termes de capacité réversible et d'efficacité coulombique (211 $mA.h.g^{-1}$ et 95,5 %) [95]. Une cellule complète $Na_{0,44}MnO_2$//HC avec l'électrolyte NaFSI-$C_1C_3pyrFSI$ a été préparée et testée. Une faible résistance de transfert de charge (Rct) et une bonne compatibilité électrochimique avec les électrodes ont été observées [96].

I.3.4 Les électrolytes aqueux

Les SIBs fonctionnant en milieu aqueux répondent partiellement aux exigences des applications futures de stockage d'énergie notamment grâce à leur faible coût et en terme de sécurité. Le développement d'électrolytes aqueux pour SIBs est donc très important du point de vue du mécanisme de stockage du sodium et de la stabilité interfaciale. Généralement, du sulfate ou du nitrate de sodium à 1 $mol.L^{-1}$ est utilisé comme sel de sodium et de l'eau désionisée comme solvant. Cette composition présente des avantages tels qu'une conductivité ionique élevée et une ininflammabilité intéressante [97]. Cependant, le choix des matériaux d'électrodes est limité par les

potentiels d'évolution d'hydrogène et d'oxygène (**Figure I.15**) [98]. De plus, les demi-cellules utilisées pour évaluer les propriétés électrochimiques des électrodes sont difficiles à assembler en raison de la réaction violente entre le sodium métallique et l'eau désionisée. Par conséquent, le platine, le carbone actif et le matériau $NaTi_2(PO_4)_3$ (NTP) sont généralement utilisés comme contre-électrodes ou électrodes négatives dans les cellules complètes aqueuses [99], [100]. Les oxydes à base de manganèse structurés en tunnel ($Na_{0,44}MnO_2$), le bleu de Prusse ($Fe_7(CN)_{18}(H_2O)_x$) et les composés polyanioniques sont généralement utilisés comme électrodes positives dans les cellules complètes aqueuses [101], [102].

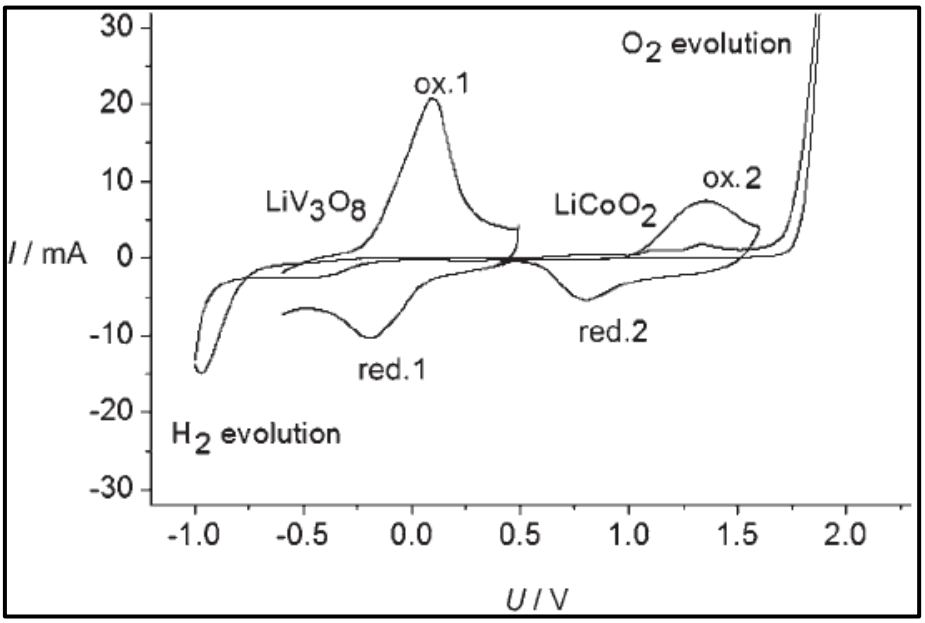


Figure I.15 Voltammogrammes cycliques de LiV_3O_8 et $LiCoO_2$ dans un électrolyte aqueux saturé à base de $LiNO_3$ à une vitesse de balayage de 2 $mV.s^{-1}$. Une électrode au calomel saturée (SCE) a été utilisée comme électrode de référence et une pastille de nickel comme contre-électrode [98]**.**

Dans le cas de LiV_3O_8, on observe une paire de pics d'oxydoréduction situés à -0,19 V (red 1) et 0,098 V (ox 1) (vs SCE), ce qui est évidemment dû à la réaction d'intercalation et de désintercalation des ions Li^+ accompagnant le gain et la perte d'un électron. Le potentiel redox moyen est de -0,046 V (vs SCE). Puisque l'évolution de l'hydrogène est observée à un potentiel plus négatif, il est clair que LiV_3O_8 est très stable dans cet électrolyte aqueux et peut être utilisé comme matériau d'électrode négative. Le composé $LiCoO_2$ présente lui aussi une paire de pics d'intercalation et de désintercalation de l'ion Li^+ à 0,8 V (red 2) et 1,35 V (ox 2) (vs SCE). Le potentiel redox moyen dans ce cas est de 1,075 V (vs SCE). Ces tensions sont clairement inférieures à celle de l'évolution de l'oxygène, qui est d'environ 1,8 V (vs SCE). Ceci illustre que l'électrode positive est également stable dans cette solution aqueuse.

Par ailleurs, les matériaux d'électrodes organiques présentant une stabilité chimique élevée dans les électrolytes aqueux constituent, en partie, une alternative sérieuse à ces matériaux cités ci-dessus [103]. La fenêtre de stabilité pratique de l'électrolyte aqueux est plus large que la limite thermodynamique en raison de la contribution cinétique ; ainsi, davantage de types de matériaux d'électrode pourraient être appliqués dans ces systèmes [104]. La compréhension du processus de transport et de stockage des ions Na^+ dans un milieu aqueux est primordiale pour améliorer les performances électrochimiques des SIBs utilisant les électrolytes aqueux. Récemment, Yun et al. ont utilisé des films minces quasi-uniformes de $Na_2Ni[Fe(CN)_6]$ comme électrode modèle pour étudier le processus d'intercalation du sodium dans un électrolyte aqueux [105]. La réaction d'insertion des ions Na^+ dans un système aqueux peut être divisée en trois étapes, comme le montre la figure (**I.16**). La première étape consiste en une oxydation avec transfert rapide d'un électron qui se produit au niveau du matériau d'électrode.

$$\mathbf{Na_2Ni[Fe^{II}(CN)_6] - e^- \longrightarrow Na_2Ni[Fe^{III}(CN)_6]^+} \qquad \mathbf{(I.10)}$$

Ensuite intervient le processus d'attraction des anions dans le système aqueux pour équilibrer la charge positive instantanée sur l'électrode. Il est rapporté que la désinsertion des ions Na^+ continue même après l'arrêt du processus de transfert de charge.

$$\mathbf{2\ Na_2Ni[Fe^{III}(CN)_6]^+ + SO_4^{2-} \longrightarrow (Na_2Ni[Fe^{III}(CN)_6])_2SO_4} \qquad \mathbf{(I.11)}$$

Enfin, les ions Na^+ et les anions sont extraits de l'électrode dans une étape électrochimiquement inactive.

$$\mathbf{(Na_2Ni[Fe^{III}(CN)_6])_2SO_4 \longrightarrow 2\ Na^+ + SO_4^{2-} + 2\ NaNi[Fe^{III}(CN)_6]} \qquad \mathbf{(I.12)}$$

Par conséquent, il peut être conclu que les anions de sels de sodium jouent un rôle important dans la cinétique de réaction à l'électrode. De plus, l'effet d'hydratation des ions et la taille des cations sont parmi les principaux paramètres qui contrôlent le potentiel d'intercalation du métal alcalin.

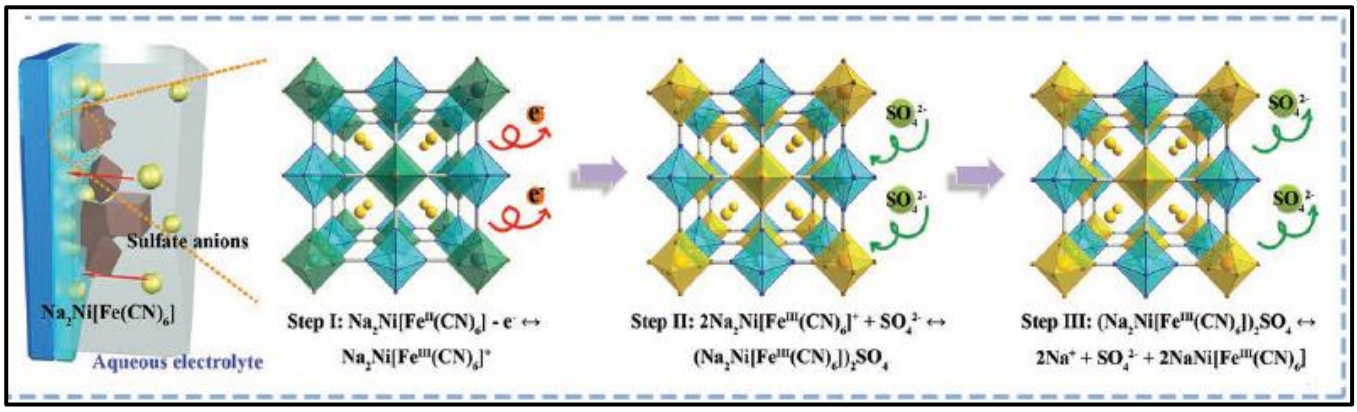


Figure I.16 Processus de stockage du sodium dans une électrode de bleu de Prusse dans un électrolyte aqueux [105]**.**

I.3.5 Autres électrolytes pour SIBs : polymères, solides et hybrides

Bien que les électrolytes liquides traditionnels à conductivité ionique élevée aient été utilisés avec succès dans les SIB, les problèmes de sécurité associés à ces électrolytes liquides volatils et inflammables ont sérieusement entravé leur utilisation à grande échelle. En raison de leur ininflammabilité, de leur bonne stabilité thermique, de leurs propriétés mécaniques et de leur large ESW, les électrolytes solides constituent une alternative très prometteuse pour remédier à ces problèmes liés à la sécurité. En général, les électrolytes solides sont classés en deux grandes catégories : les électrolytes solides polymères (ESP) et les électrolytes solides inorganiques (ESI). De nombreux travaux ont été dédiés à cette famille d'électrolyte ainsi qu'à leur application dans les SIBs [106].

Les ESP sont constitués d'une matrice polymère emprisonnant divers sels de sodium. Ils présentent souvent une bonne flexibilité, forment des SEI très stables et sont généralement sûrs. Leur inconvénient majeur reste leur faible conductivité (dans la gamme de 10^{-5} à 10^{-7} $S.cm^{-1}$). Néanmoins, les ESP composés de macromolécules sont généralement inflammables à haute température. Contrairement aux ESI et aux électrolytes liquides classiques, les ESP possèdent les propriétés mécaniques des électrolytes solides et les propriétés de diffusion des électrolytes liquides. Au sein des ESP, le liquide assure le processus de conduction ionique, tandis que la matrice polymère apporte une résistance mécanique. Toutefois, la lenteur du processus de transfert de charge et l'absence d'une SEI stable constituent les points faibles des ESPs. L'utilisation de solvants à haute viscosité est l'une des solutions proposées pour résoudre ce problème. Ainsi, les solvants les plus couramment utilisés pour les ESPs sont PC, EC, et les ILs [107]–[109].

Bella et al [107] ont étudié un électrolyte pour SIBs photopolymérisé à base de méthacrylate activé par $NaClO_4$ dans PC à 1mol.L^{-1}. Cet électrolyte présentait non seulement une bonne stabilité thermique au-dessus de 100 °C, mais aussi une conductivité ionique élevée de 5,1 mS.cm^{-1} à 20 °C ainsi qu'une large ESW (jusqu'à 4,8 V). La porosité et la mouillabilité de la membrane jouent un rôle très important dans l'amélioration de la conductivité ionique et du transfert de charge. Wu et son équipe [108] ont préparé une membrane polymère poreuse à base de polyfluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène (PVdF-HFP) en procédant par séparation de phases. En trempant cette membrane dans une solution électrolytique à base de $NaClO_4$ dissous à 1 mol.L^{-1} dans un mélange de EC/DMC/DEC (1w:1w:1w), l'électrolyte liquide se trouve piégé dans les pores de la membrane, puis pénètre dans la matrice polymère. De cette manière les éventuelles fuites du liquide absorbé sont évitées et une conductivité ionique de 0,6 mS.cm^{-1} à température ambiante a été obtenue. En plus des techniques conventionnelles de mise en solution, l'électrofilage (filature par voie électrostatique) a également été utilisé pour préparer des électrolytes polymères avec des structures hautement poreuses et à pores ouverts et interconnectés [110], [111]. Une membrane électrofilée à base de PVdF possédant une structure poreuse interconnectée a été préparée puis trempée dans un mélange $NaClO_4$ / EC:DEC (1w:1w) à une concentration de 1 mol.L^{-1} [111]. Une conductivité de 0,74 mS.cm^{-1} à température ambiante a été obtenue.

Dans la même perspective d'optimisation des propriétés de cette famille d'électrolytes, des chercheurs ont étudié l'effet des ILs, en raison de leurs propriétés uniques, telles que la non-volatilité et l'ininflammabilité, sur les membranes polymères. Un électrolyte gel à base de poly oxyde d'éthylène (PEO), de méthylsulfate de 1-butyl-3-méthylimidazolium (Bmim-MS) et de méthylsulfate de sodium a été préparé puis testé [112]. Bmim-MS aide à réduire la cristallinité de l'électrolyte et à augmenter la conductivité ionique ($1,05\times10^{-4}$ S.cm^{-1} pour 60% en poids de Bmim-MS). Dans une étude de 2016 [112] il a été démontré que l'ajout de Al_2O_3 (charge inerte) et de $NaAlO_2$ (charge active) peut améliorer les performances d'un l'électrolyte à base de PVdF-HFP activé par du trifluorométhane sulfonate de sodium (Na-triflate ou NaTf) dissous à 0,5 mol.L^{-1} dans du trifluorométhane sulfonate de 1-éthyl 3-méthyl imidazolium (EmimTf). Les conductivités ioniques ainsi obtenues étaient de 1 mS.cm^{-1}. Les nombres de transport t_{Na^+} étaient de l'ordre de 0,27 pour ESP-Al_2O_3 et de 0,42 pour la ESP-$NaAlO_2$.

Les ESI peuvent être divisés en cinq types, dont les sulfures, la bêta-alumine de sodium, le NASICON et les hydrures complexes. Ils offrent souvent une conductivité élevée supérieure à 10^{-4} S.cm^{-1}, un nombre de transport d'ions Na^+ élevé (≈1), et une large ESW (≈5 V) [77]. Lorsque ces

électrolytes solides sont appliqués aux SIBs, on peut obtenir à la fois une bonne densité d'énergie et une large fenêtre de température. Par conséquent, le développement d'électrolytes solides pour les SIBs est essentiel pour améliorer les performances électrochimiques et la sécurité des systèmes SIBs.

En raison de leurs conductivités ioniques relativement élevées, leurs propriétés mécaniques intéressantes, et plus particulièrement leurs faibles résistances aux joints de grains les sulfures suscitent l'intérêt des scientifiques. Na_3PS_4 a été étudié par Hayashi et al [113] en 2012 et a montré une conductivité de 10^{-4} $S.cm^{-1}$ à température ambiante. Depuis, ce sulfure a été largement étudié comme un ESI potentiel pour les SIBs. Na_3PS_4 a été préparé par la technique du moulin à billes (ball-milling) en utilisant Na_2S cristallin (pureté 99,1%) comme matière première. Après un broyage pendant une heure et demie suivi d'un frittage à 270 °C pendant 1h des cristaux cubiques de Na_3PS_4 avec une conductivité ionique de $4,6\times10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ à température ambiante ont été obtenus [114]. Utilisé comme électrolyte pour SIB dans une cellule complète $Na_{15}Sn_4$//$NaCrO_2$, l'ensemble fournit une capacité avoisinant 60 $mA.h.g^{-1}$ après 15 cycles.

La β-Alumine est un conducteur ionique utilisé notamment comme membrane dans les cellules électrochimiques à sel fondu. Comme le montre la figure (**I.17**) il existe deux structures cristallines principales de la β-alumine de sodium à savoir β-$NaAl_2O_3$ et β''-$NaAl_2O_3$.

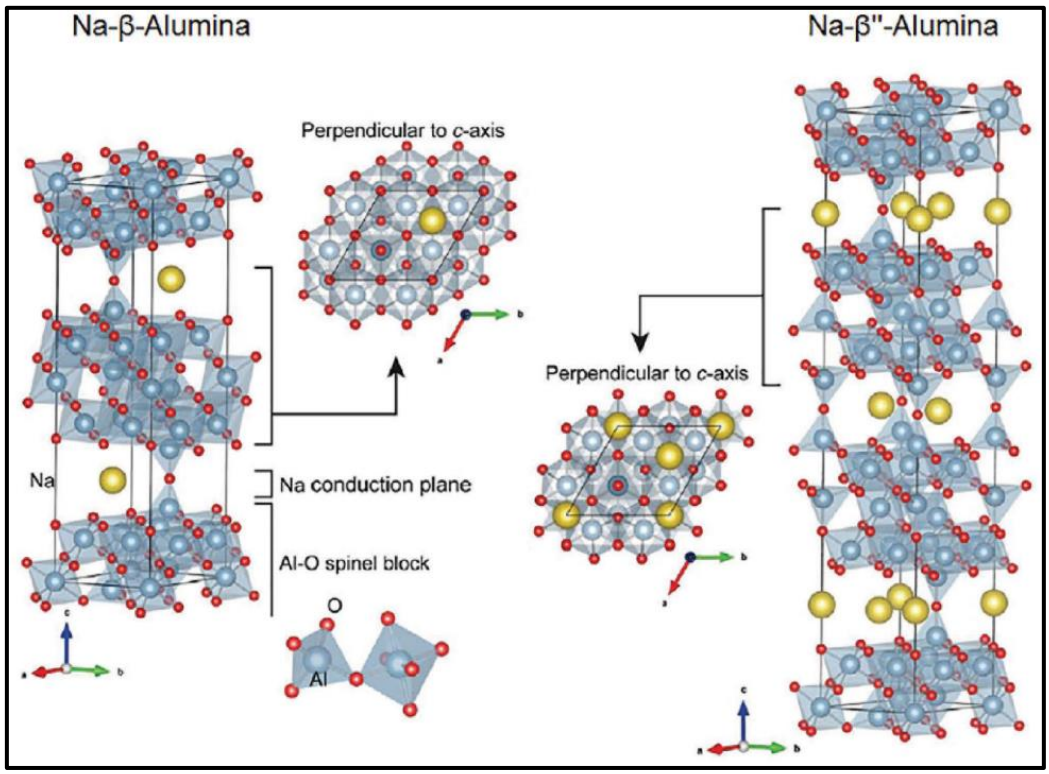


Figure I.17 Structures cristallines de Na-β/β''-alumine [106]**.**

Le matériau possède une structure en couches formant des galeries ouvertes séparées par des piliers à travers lesquels les ions Na^+ peuvent facilement migrer. La structure cristalline illustrée dans la figure (**I.17**) montre que β"-$NaAl_2O_3$ présente un empilement de quatre couches ABCA de O^{2-} avec Al^{3+}, contre trois empilements seulement pour β-$NaAl_2O_3$ ce qui conduit à une conductivité ionique plus élevée pour la première phase [106]. Cependant, comme il est difficile d'isoler une phase β" de haute pureté de son mélange avec la phase β, le rapport entre les phases β"/β joue un rôle important dans la conductivité ionique [115].

Une autre famille de solides appelée NASICON pour (sodium Super Ionic conductor) et ayant pour formule chimique générale $A_nM_2(XO_4)_3$ (A = alcalin ; M = métal de transition ; X = Si, P, S, Mo, etc.) est utilisée comme ESI. La conductivité ionique de cette céramique dépend principalement de sa concentration en sodium et de sa structure cristalline, qui sont elles-mêmes liées à sa composition et à sa méthode de préparation [116]. Des études sur différentes compositions de $Na_{3+x}Sc_2(SiO_4)_x(PO_4)_{3-x}$ utilisés comme électrolytes NASICON ont indiqué que l'équilibre entre le nombre de sites Na occupés et ceux vacants influe sur la conductivité ionique [117]. Il a été démontré que la composition optimale est $Na_{3,4}Sc_2(SiO_4)_{0,4}(PO_4)_{2,6}$ (x = 0,4) avec une conductivité ionique proche de 7×10^{-4} $S.cm^{-1}$ à 25 °C.

Les électrolytes hybrides sont des mélanges de divers électrolytes parmi ceux mentionnés jusqu'ici. Cette famille contenant donc divers types de milieux de transport ionique (Na^+), présente des propriétés physico-chimiques et électrochimiques inédites. Elle combine, par conséquent, les avantages des différentes solutions électrolytiques mentionnées ci-dessus. Il est cependant important de noter que les performances des électrolytes hybrides ne sont pas une simple superposition des caractéristiques des différents constituants mais sont généralement régies par une sorte de synergie entre divers précurseurs. L'hybride le plus représentatif est l'électrolyte mixte organique-liquide ionique, qui offre à la fois une conductivité ionique élevée, une sécurité supérieure et une SEI stable [118].

Des mélanges (EC:PC) avec différents ILs (Emim-TFSI, Bmim-TFSI et C_1C_3pyrTFSI) comme solvants et NaTFSI comme sel ont été étudiés par Monti et al [118]. Ces électrolytes hybrides ont montré des conductivités ioniques allant jusqu'à 6 $mS.cm^{-1}$ à température ambiante ainsi qu'une bonne stabilité. Dans cette étude, il a été démontré que la proportion entre le solvant organique et le solvant IL est un facteur crucial pour l'optimisation des performances. A la fois flexibles et résistants les ESP présentent une excellente stabilité structurale. Cependant, en raison de leur faible

conductivité ionique, des solvants organiques et des ILs sont ajoutés pour améliorer leurs propriétés électrochimiques. Kumar et al [119] ont rapporté un électrolyte hybride pour SIBs composé de $NaCF_3SO_3$ (NaTf) dans un liquide ionique à température ambiante, le trifluoro-méthane sulfonate de 1-éthyl 3-méthyl imidazolium (EmimTf) et de PVdF-HFP comme matrice polymère. L'électrolyte hybride a présenté une conductivité ionique de $5,74\times10^{-3}$ $S.cm^{-1}$ à température ambiante et un nombre de transport d'ions Na^+ égal à 0,23.

Les ESIs et les ILs sont stables électrochimiquement, ininflammables et très sûrs. Leur combinaison donne des électrolytes hybrides avec des propriétés très intéressantes [120]. Testé sur une électrode de $Na_{0,66}Ni_{0,33}Mn_{0,67}O_2$ le mélange β''/β-$NaAl_2O_3$/$Pyr_{14}FSI$ a montré une efficacité coulombique d'environ 100% ainsi qu'une longue durée de vie [121]. Il a été rapporté que l'utilisation de ILs dans un système tout solide améliore la qualité de l'interface en comblant les espaces entre les solides ce qui a contribué à la résolution du problème de la faible cinétique à l'interface [122]. De plus, les ILs utilisés ont compensé les principaux défauts de l'électrolyte solide sans compromettre la sécurité et la stabilité du système. Kim et al [123] ont préparé puis testé une pile complète en utilisant un électrolyte hybride à membrane solide (EHS). Il est constitué d'une céramique NASICON ($Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$) et d'un polymère PVdF-HFP qui ont été mélangés dans un solvant à base de N,N-diméthylacétamide (DMAc) et d'acétone (1v:2v) à température ambiante. La membrane ainsi obtenue a été trempée dans une solution de triflate de sodium dissous à 1 $mol.L^{-1}$ dans TEGDME. L'électrolyte obtenu possède une conductivité ionique élevée (> 10^{-4} $S.cm^{-1}$), une large ESW et une grande stabilité thermique. Testé électrochimiquement à un régime de 0,2 C en demi-pile avec une anode en HC puis une cathode NFP ($NaFePO_4$), il a présenté une capacité de décharge initiale de 330 et 131 $mA.h.g^{-1}$ respectivement. En outre, en pile complète HC/EHS/NFP, le système a présenté une haute réversibilité, une capacité spécifique élevée et une longue durée de vie [123]. Un mélange ternaire contenant un électrolyte organique, un électrolyte aqueux et un autre solide a été étudié par Kim et al [124]. Le système est constitué d'une cathode remplaçable séparée de l'anode en sodium métallique par une céramique ($Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$) (**Fig I.18**). L'électrolyte organique a été utilisé du côté anodique et l'électrolyte aqueux du côté cathodique. En utilisant une cathode d'hexacyanoferrate de nickel (NiHCF) à intercalation rapide d'ions Na^+, de bonnes performances ont été obtenues. La tension moyenne de décharge est de 3,4 V (vs Na^+/Na) et une rétention de capacité supérieure à 80% sur 100 cycles et à 60% sur 200 cycles. En remplaçant Na métallique par une anode en HC, une densité d'énergie de ~146 $Wh.kg^{-1}$ à une densité de courant

de 10 mA.g^{-1} a été obtenue ce qui est comparable aux batteries plomb-acide et beaucoup plus élevé que celle des batteries Na-ion aqueuses conventionnelles.

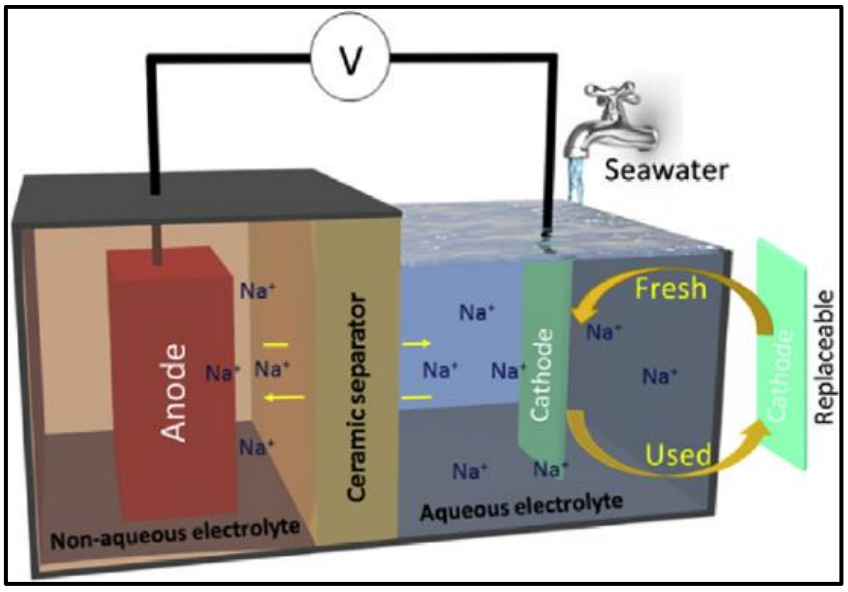


Figure I.18 Schéma du système de batterie sodium-ion à électrolyte hybride avec une cathode remplaçable [124]**.**

L'équipe de S. Passerini [125] a préparé, mélangé puis testé deux électrolytes concentrés de type "water in salt" et "solvent in salt". Le premier est préparé à partir de NaOTf dissous à 7 mol.L^{-1} dans l'eau, le second est constitué du même sel (NaOTf) dissous à 8 mol.L^{-1} dans du PC. La conductivité du mélange hybride dépend fortement de la température et diminue de 60 mS.cm^{-1} à 55 °C à 25 mS.cm^{-1} à 20 °C. Cependant, elle se maintient à 5,0 mS.cm^{-1} jusqu'à -15 °C. Testé dans une cellule $Na_3V_2(PO_4)_3/NaTi_2(PO_4)_3$ (NVP/NTP), cet électrolyte hybride offre une large ESW jusqu'à 2,8 V (vs Ag/AgCl). Les capacités de charge et de décharge initiales à 0,2 C (C = 120 mA.g^{-1}) sont de 115 et 91 mAh.g^{-1}, ce qui correspond à une efficacité coulombique initiale de 79 % et à une densité d'énergie de 45 Wh.kg^{-1} (sur la base des masses des deux électrodes). A la même densité de courant (équivalente à 0,2 C) le système aqueux a présenté une efficacité coulombique initiale plutôt faible (21 %). Les processus initialement irréversibles semblent diminuer et finissent par disparaître, ce qui est associé à la formation de la SEI et à sa stabilisation [126]. Firouzi et al [127] ont préparé un électrolyte hybride à base de $NaClO_4$ dissous à 1 mol.L^{-1} dans un mélange d'acétonitrile et d'eau (9v:1v) dans le but de résoudre les problèmes de solubilité des électrodes analogues au bleu de Prusse (PBA) à base de manganèse et de cuivre. Une cellule complète à ion sodium testée avec l'électrolyte hybride conserve 95 % de sa capacité de décharge initiale après 1000 cycles à 1C.

Pour obtenir un électrolyte hybride différentes combinaisons sont envisageables et selon les critères recherchés on peut savoir quel solvant choisir. Les solvants organiques, en tant que composants principaux, diminuent la viscosité et augmentent la conductivité ionique. Les solvants ILs, généralement en tant qu'additifs, améliorent la sécurité et optimisent la SEI. Les ESP, en tant que substrats, améliorent les propriétés mécaniques et optimisent la compatibilité interfaciale. Les EIS améliorent la sécurité et le nombre de transport des ions Na^+. Les électrolytes aqueux, en tant que composants partiels, améliorent la conductivité ionique et réduisent les coûts.

Par ailleurs, compte tenu que les performances des dispositifs sont étroitement liées également aux matériaux constituant les électrodes, nous présentons dans une dernière partie les principales avancées réalisées sur le développement de tels matériaux.

I.4 Les matériaux d'électrodes

Dans une batterie, le rôle de l'électrolyte est prépondérant mais le choix des matériaux d'électrodes est lui aussi très important. L'un des axes de recherche visant le développement de SIBs compétitives est l'ingénierie des matériaux, permettant la mise au point de meilleures électrodes avec de nouvelles morphologies. Rappelons les principaux paramètres permettant d'évaluer les performances d'un matériau d'électrode : sa densité d'énergie ($W.h.kg^{-1}$), sa capacité ($mA.h.g^{-1}$), sa cyclabilité (nombre de cycles) et sa stabilité thermodynamique [128]. Ces dernières années, les chercheurs s'intéressent de plus en plus à l'étude de ces matériaux d'électrodes pour les systèmes Na-ion et le nombre d'articles publiés, qui ne cesse de croitre, en est la preuve. La figure (**I.19**) illustre les différents types de matériaux cathodiques et anodiques les plus utilisés dans la technologie Na-ion.

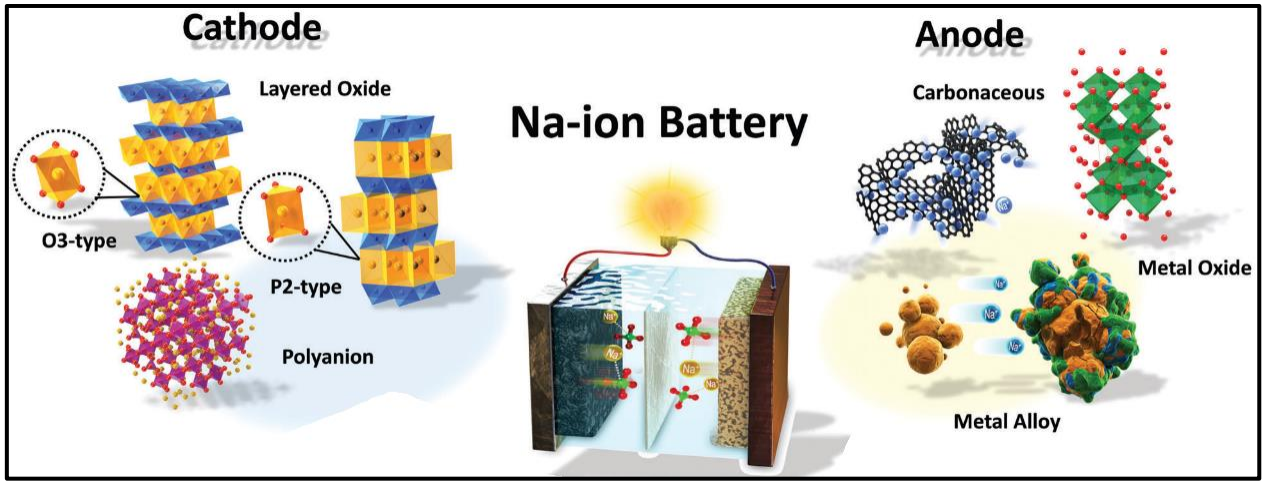


Figure I.19 Différents matériaux utilisés comme électrodes (anode et cathode) dans la technologie Na-ion [129]**.**

I.4.1 Electrode positive (Cathode)

Une variété de matériaux d'électrodes positives a été étudiée ces deux dernières décennies. L'un des matériaux les plus prometteurs est $NaCoO_2$ (NCO), en comparaison avec $LiCoO_2$ (LCO) pour les LIBs. Comme le montre la figure (**I.20**) ci-après, la tension de fonctionnement de LCO pour la région en fin de décharge (ou en début de charge) est supérieure d'environ 1,0 V par rapport à celle de NCO. Lorsque les deux cellules sont chargées (capacités supérieures à 100 $mA.h.g^{-1}$), la différence de tension diminue à environ 0,4 V, ce qui est similaire à la différence de potentiel standard entre Li (3,04 V) et Na (2,71 V). La réduction de cet écart de tension devient plus significative à mesure que la teneur en Na dans la structure augmente. La densité d'énergie du système NCO est, par conséquent, plus faible que celle de LCO lorsque la même chimie (espèces redox et structures cristallines hôtes) est utilisée pour les deux systèmes. Ce fait prouve, selon S. Komaba, qu'une chimie différente de celle du système Li-ion est nécessaire pour surmonter le problème de la faible densité d'énergie du système Na-ion [130]. Il est rapporté que l'utilisation du carbone dur (HC) comme anode peut également contribuer à améliorer la densité d'énergie des SIBs. Selon Stevens et Dahn, une capacité réversible de 300 $mA.h.g^{-1}$, proche de celle de l'insertion du lithium dans le carbone graphitique (372 $mA.h.g^{-1}$) a été obtenue avec du carbone dur dans une cellule Na [131].

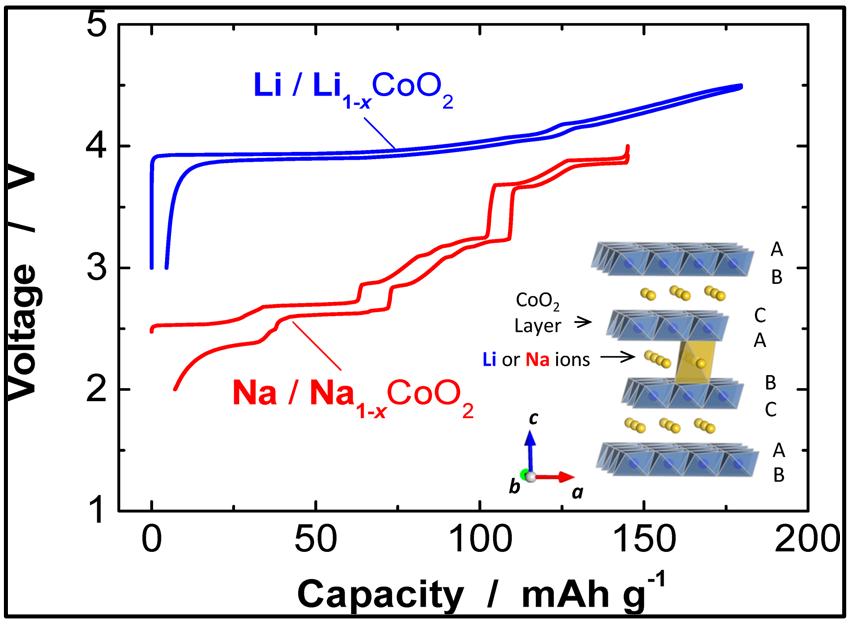


Figure I.20 Comparaison des courbes de charge/décharge des cellules Li/$LiCoO_2$ (LCO) et Na/$NaCoO_2$ (NCO) [130]**.**

a. Oxydes de métaux de transition (OMT)

Les oxydes de métaux de transition (OMTs) ont l'avantage d'être relativement stables et faciles à fabriquer, et leur utilisation comme cathode pour les LIBs a permis d'acquérir une expérience suffisante pour pouvoir les utiliser également dans les SIBs [3], [132]. Ils ont pour formule générale $NaMO_2$ (M = Mn, Fe, Co, Ni) pour les SIBs. Leurs potentiels redox et leurs densités d'énergie élevés font d'eux de très bons candidats comme matériaux de cathode pour les SIBs [3], [133]. Ces oxydes cristallisent généralement dans des structures bien connues avec des empilements bien définis, les plus connues étant les structures dites de type P2, P3 et O3, mais également O2 et O1. Les lettres « O » et « P » font référence à la coordination octaédrique et prismatique trigonale formée respectivement par le sodium et les oxygènes qui l'entourent. Les chiffres 2 et 3 précisent le nombre de feuillets de MO_2 dans la maille élémentaire comme le montre la figure (**I.21**) [130]. Une étude de Delmas et al, publiée en 1981, a comparé les performances électrochimiques de différentes variantes structurelles de Na_xCoO_2 (P2, P3 et O3) [134].

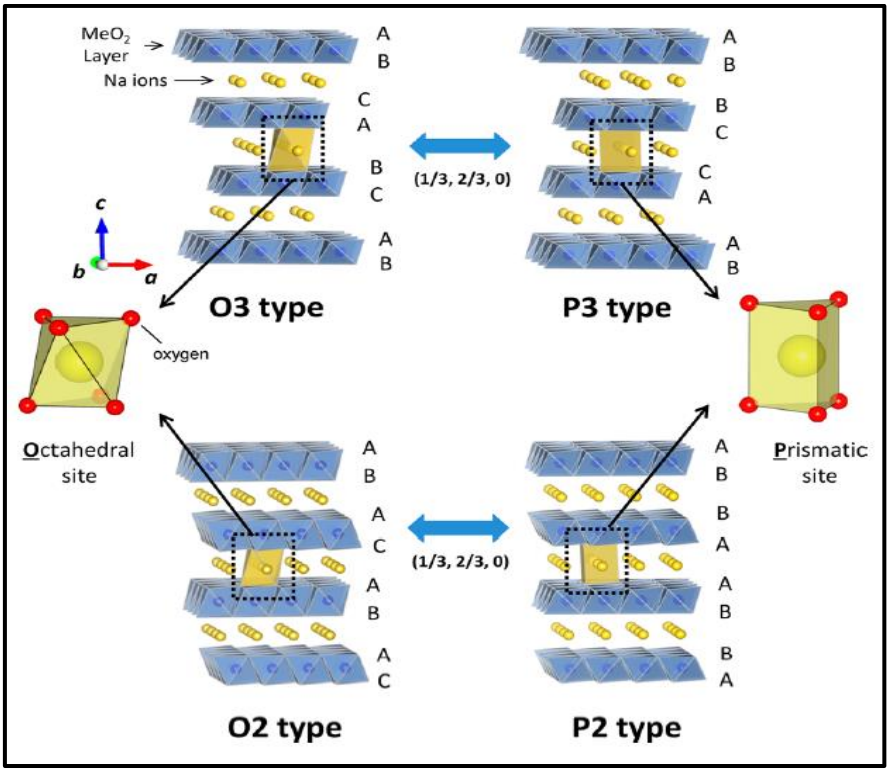


Figure I.21 Représentation des structures cristallines O2, O3, P2 et P3 [130]**.**

D'autres matériaux possédant la faculté d'effectuer des transitions de phase lors du processus de charge/décharge ont attiré l'intérêt des chercheurs. You et son équipe ont étudié le comportement structurel de $Na_3Ni_{2-x}Mg_xSbO_6$. Les électrodes à base de ce matériau ont fourni une capacité maximale de 115 $mA.h.g^{-1}$ (pour x=0,1) [135]. Toutes les cathodes ont présenté des

efficacités coulombiques de presque 100% et 70% de rétention de capacité réversible même après 200 cycles [135]. Comme le montre la figure (**I.22**), une transition de phase de O3 à O1, en passant par P3, au sein du matériau non dopé ($Na_3Ni_2SbO_6$), a été observée lors du processus d'intercalation des ions Na^+, cette transition engendrant de grandes variations de volume et altérant ainsi ses performances. La substitution partielle de Ni, électrochimiquement actif, par Mg, inactif électrochimiquement, permet de résoudre ce problème car Mg entraîne une meilleure cinétique d'intercalation/désintercalation des ions Na^+. Les cathodes $Na_3Ni_{2-x}Mg_xSbO_6$ (x = 0,1 ; 0,3 et 0,5) délivrent des capacités de décharge initiales de 115, 107, et 99 $mA.h.g^{-1}$ respectivement, celles-ci étant inférieures à celle de la cathode $Na_3Ni_2SbO_6$ (120 $mA.h.g^{-1}$). Néanmoins, la substitution par Mg améliore efficacement les performances de cyclage de ces cathodes. Après 200 cycles à 0,1 C, la cathode non dopée préserve, à peine, 53% de sa capacité de décharge initiale, tandis que les rétentions de capacité des cathodes dopées à 0,1, 0,3 et 0,5 sont respectivement de 67%, 78% et 68% [135].

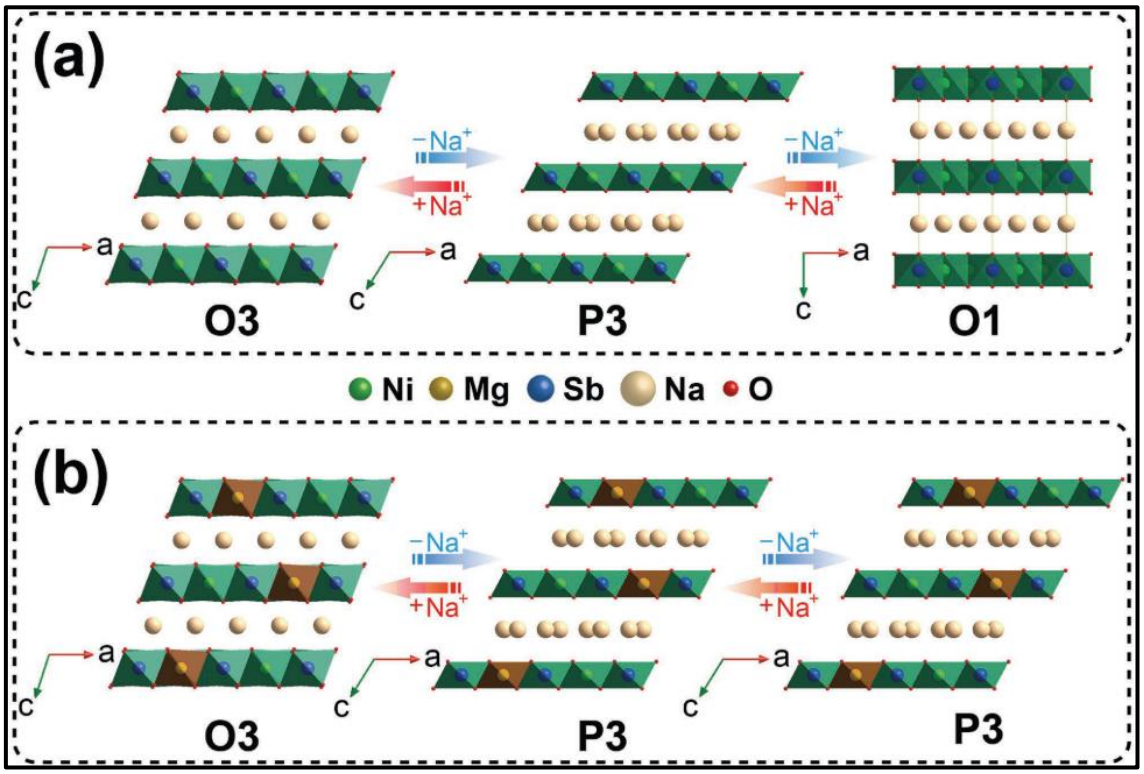


Figure I.22 Schéma illustrant les évolutions de phase des cathodes a) $Na_3Ni_2SbO_6$ et b) $Na_3Ni_{1.7}Mg_{0.3}SbO_6$ pendant le processus d'insertion/désinsertion de Na^+ [135].

D'autres oxydes Na_xMO_2 (où M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) ont été étudiés [136]–[139]. Ces matériaux possèdent des capacités théoriques allant jusqu'à 250 $mA.h.g^{-1}$ mais qui ne sont pas pleinement atteintes expérimentalement. Néanmoins les résultats sont très prometteurs. Les

composés de type O3 $NaFeO_2$, $NaCoO_2$, $NaCrO_2$ et $NaVO_2$ sont électrochimiquement actifs, mais leur capacité réversible disponible est limitée à 121 mA.h.g^{-1}, soit moins de la moitié de leurs capacités théoriques [140]–[145]. En outre, plusieurs composés de sodium avec d'autres métaux de transition tels que $NaTi_{0,5}Ni_{0,5}O_2$, [142] $Na_xNi_{0,6}Co_{0,4}O_2$, [141] $Na_{0,67}Ni_{0,33}Mn_{0,67}O_2$, [146] $Na[Ni_{0,33}Fe_{0,33}Mn_{0,33}]O_2$, [147] et $Na_{0.85}Li_{0.17}Ni_{i0.21}Mn_{0.64}O_2$ [148] attirent beaucoup l'attention. H. Zhou et al, [142] ont rapporté que parmi ces oxydes, $NaTi_{0.5}Ni_{0.5}O_2$ présente une capacité de 120 mA.h.g^{-1} à une densité de courant de 20 mA.g^{-1}, une durée de vie d'une centaine de cycles et une bonne résistance à la corrosion [142].

b. Oxydes de manganèse (MnO_x)

Récemment, des équipes chinoises et coréennes ont repris les travaux initiés par l'équipe GESMAT en 1993 sur la birnessite [149], qui est un oxyde de manganèse MnO_2 de structure lamellaire. Elles confirment les potentialités et les performances remarquables du système lamellaire au manganèse. Son grand avantage est son faible coût du fait de sa composition en manganèse [149]. Dans une étude publiée en 2014 S. Gou et al. [139] ont rapporté les résultats obtenus par $NaMn_3O_5$ utilisé comme cathode pour SIB. Ce matériau délivre une capacité de 219 mA.h.g^{-1}, soit environ 72,5 % de sa capacité théorique, et présente une bonne performance de 115 mA.h.g^{-1} à 5C. La densité d'énergie était de 602 Wh.kg^{-1}.

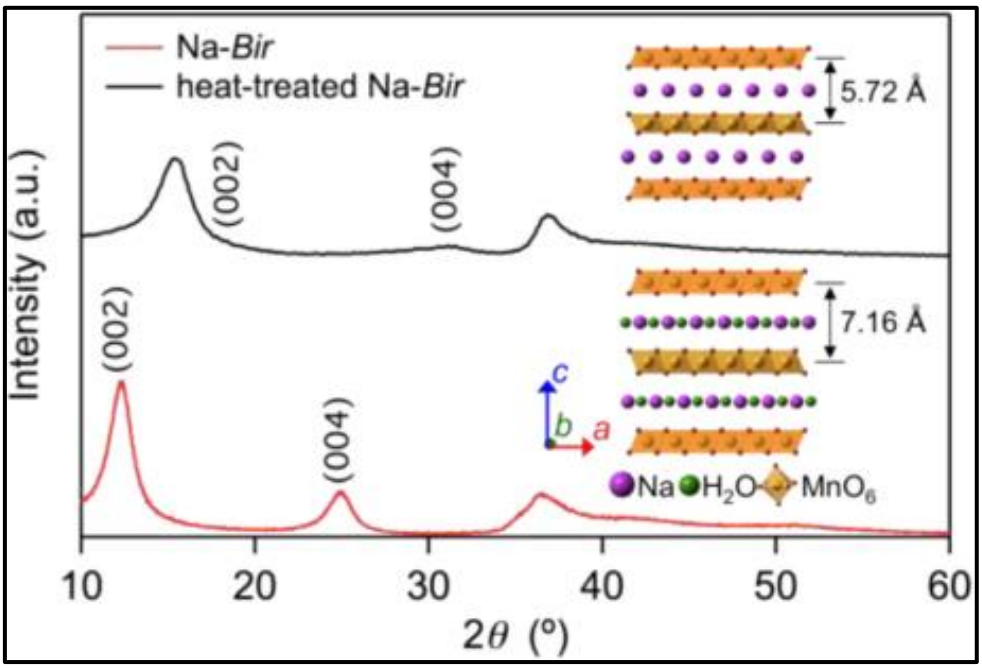


Figure I.23 Spectres XRD et structures cristallines du Na-Birnessite avec/sans traitement thermique [150]**.**

D'autre part K. W. Nam et al. [150] soulignent le rôle important des cristaux d'eau dans la structure de $Na_{0.71}MnO_2$, $0{,}25H_2O$. Ces cristaux améliorent la diffusion des ions Na^+ à la fois dans le cristal hôte et à l'interface, empêchent la dissolution de Mn^{2+} et améliorent ainsi la stabilité structurelle à long terme, conduisant à d'excellentes performances en termes de capacité et de durée de vie. L'espace inter-plans passe de 5,72 Å à 7,16 Å (**Figure I.23**) en présence d'eau. Les résultats montrent l'avantage du matériau hydraté avec une bonne tenue en cyclage et une capacité supérieure à celle obtenue avec la forme non hydratée. Au régime C/2, le matériau $Na_{0.71}MnO_2$, $0{,}25H_2O$ présente une capacité initiale de 120 mA.h.g^{-1} et de 100 mA.h.g^{-1} après une centaine de cycles [150].

Y. Cao et al.[151] ont testé une électrode de $Na_4Mn_9O_{18}$ en nanofils qui montre non seulement une capacité réversible élevée et une excellente stabilité (à C/2), mais aussi une bonne stabilité à différents régimes comme l'indique la figure (**I.24**). L'électrode présente des capacités réversibles de 128 mA.h.g^{-1} à C/10, 94 mA.h.g^{-1} à 1C, et 82 mA.h.g^{-1} à 2 C. La capacité réversible de l'électrode en nanofils à C/10 est en fait légèrement supérieure à sa capacité théorique (121 mA.h.g^{-1}) [151].

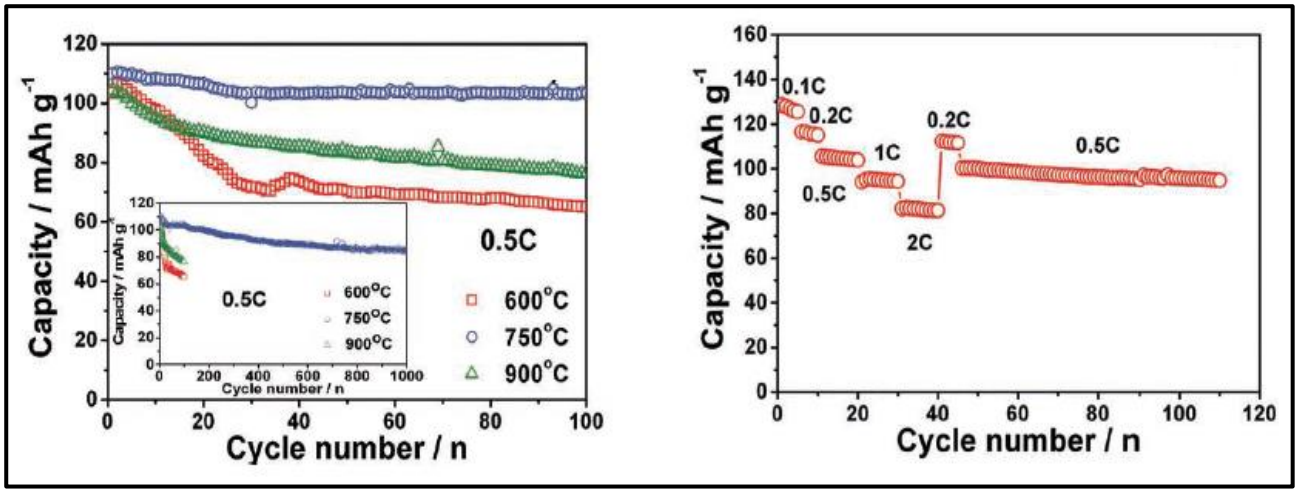


Figure I.24 Caractérisation électrochimique de $Na_4Mn_9O_{18}$. A gauche : Performance du matériau calciné à 600 ° C (rouge), 750 ° C (bleu), et 900 ° C (vert) à une densité de courant de 60 mA.g^{-1} (C/2). A droite : Evolution de la capacité de décharge en fonction du nombre de cycles du matériau calciné à 750 ° C à différentes densités de courant de 12 (C/10), 24 (C/5), 60 (C/2), 120 (1 C), et 240 mA.g^{-1} (2 C) [151].

La substitution du manganèse par du magnésium dans les oxydes de type P2 permet de stabiliser le matériau. Il est rapporté qu'une faible teneur en magnésium (environ 11 %) permet une meilleure cyclabilité, mais au prix d'une diminution de la capacité. Après une centaine de cycles, une

baisse d'environ 6 % de la capacité initiale (125 mA.h.g^{-1}) est enregistrée. Le cyclage se fait dans une fenêtre de potentiel comprise entre 1,5 et 4,4 V (vs Na^+/Na) à une densité de courant de 12 mA.g^{-1} [152]. Une étude de P2-$Na_{0,67}[Mn_{1-x}Mg_x]O_2$ ($0 \leq x \leq 0,2$) a démontré que même de plus petites quantités de dopage (5%) permettent d'obtenir de bonnes performances avec des capacités réversibles initiales d'environ 170 et 106 mA.h.g^{-1} à des régimes de 100 et 5000 mA.g^{-1} [153]. Enfin, une étude sur P2-$Na_{0,67}[Mn_{0.72}Mg_{0.28}]O_2$ a rapporté une capacité de 220 mA.h.g^{-1}. Ce résultat peut s'expliquer par la contribution des ions d'oxyde (O^{2-}) aux réactions d'oxydoréduction, ce processus étant similaire à celui observé pour les matériaux d'électrode à base de Li ($Li_{0,67}[Mn_{1-x}Mg_x]O_2$) [154]. Cette capacité diminue au cours du cyclage pour atteindre 150 mA.h.g^{-1} au 30ème cycle. Certaines impuretés, telles que Na_2MnO_4 et $MgMn_2O_4$, ont été identifiées par diffraction des rayons X (DRX). Ces impuretés pourraient agir comme espèces inactives, et donc avoir un impact négatif sur la capacité du matériau [155].

c. Oxydes de vanadium (VO_x)

En raison de leur capacité théorique et de leur densité d'énergie élevées, ainsi que de leur interaction électrochimique avec les ions Na^+, un grand nombre de matériaux cathodiques à base de vanadium, y compris les oxydes de vanadium (V_2O_5 et VO_2), les bronzes de vanadium (Na_xVO_2, NaV_3O_8, NaV_6O_{15} et δ-$NH_4V_4O_{10}$), les phosphates de vanadium ($Na_3V_2(PO_4)_3$ (NVP), $VOPO_4$, $NaVOPO_4$, $Na_7V_3(P_2O_7)_4$ et $Na_2(VO)P_2O_7$) et les polyanions à base de vanadium contenant du fluor ($NaVPO_4F$, $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ et $Na_3(VO_x)_2(PO_4)_2F_{3-2x}$), ont été étudiés pour les SIBs. Le vanadium possède cinq électrons sur sa couche de valence ($3d^34s^2$) ce qui fait de lui un élément multivalent de V^{2+} à V^{5+} [156].

Ali et al. [157] ont étudié le comportement de V_2O_5 lors du processus d'insertion/désinsertion de Na^+. Ils ont révélé qu'à la fin de la décharge, deux structures, NaV_2O_5 et $Na_2V_2O_5$, coexistaient (**Figure I.25**), indiquant que le vanadium se trouve dans deux états d'oxydation différents (V^{5+}/V^{4+}). Cet oxyde de vanadium testé à une densité de courant de 14,7 mA.g^{-1} a délivré une capacité de décharge de 195 mA.h.g^{-1} au premier cycle et de 255 mA.h.g^{-1} au bout de dix cycles (1C : 294 mA.h.g^{-1}). Cependant, l'espacement des couches de V_2O_5 orthorhombique (4,37 Å) permet difficilement l'insertion de Na^+, en raison du grand rayon ionique de ce dernier. Cette insertion provoque une forte expansion volumique qui fait que le matériau perd ses performances électrochimiques au bout d'une trentaine de cycles. Pour remédier à ce

problème, de nombreuses stratégies ont été développées, y compris le contrôle des propriétés texturales et structurales de V_2O_5.

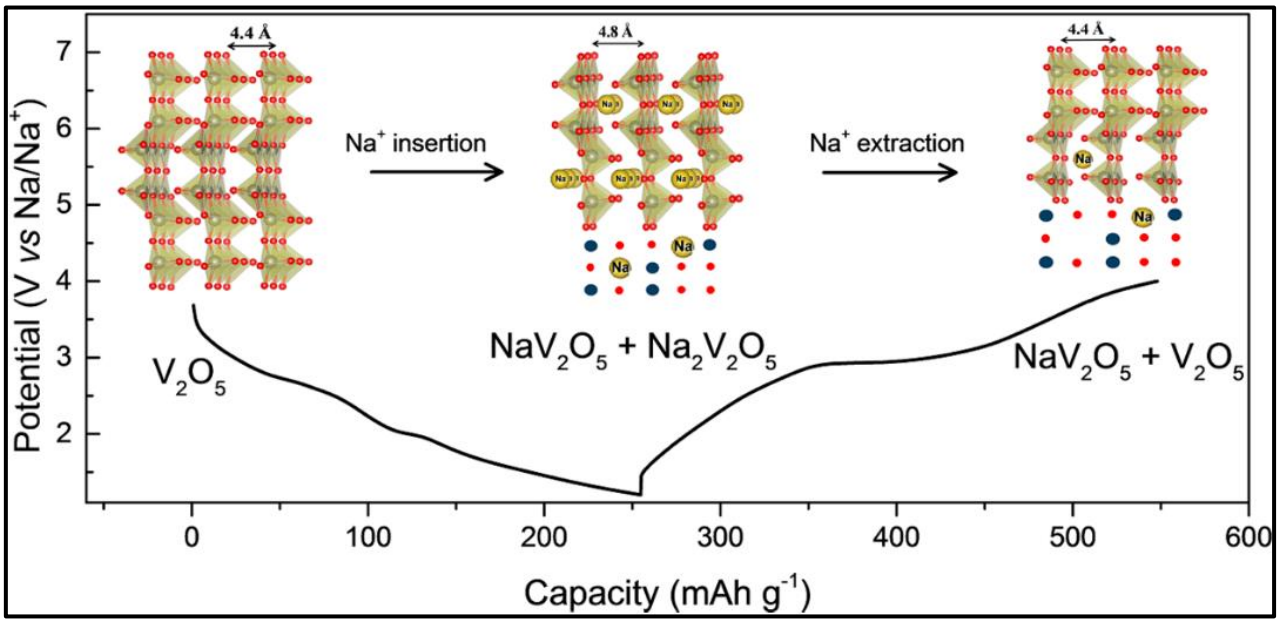


Figure I.25 Structure cristalline de V_2O_5, montrant les canaux d'intercalation de Na^+ au cours du processus de charge/décharge [157]**.**

Su et al. [158] ont réalisé des nanosphères creuses de V_2O_5 de structure orthorhombique (**Figure I.26**). Cette morphologie permet plus d'accès aux plans cristallins (110) et par conséquent l'amélioration des performances électrochimiques (93,1 $mA.h.g^{-1}$ à 320 $mA.g^{-1}$ après 100 cycles). La modélisation théorique de l'expansion volumique et de l'évolution des contraintes mécaniques lors de l'insertion de Na^+ a révélé que la stabilité au cours du cyclage pouvait être attribuée à l'architecture sphérique creuse et poreuse de V_2O_5. Ces calculs théoriques confirment que cette architecture conduit à la formation de chemins de diffusion bidimensionnels de Na^+, et contribue à d'excellentes performances électrochimiques.

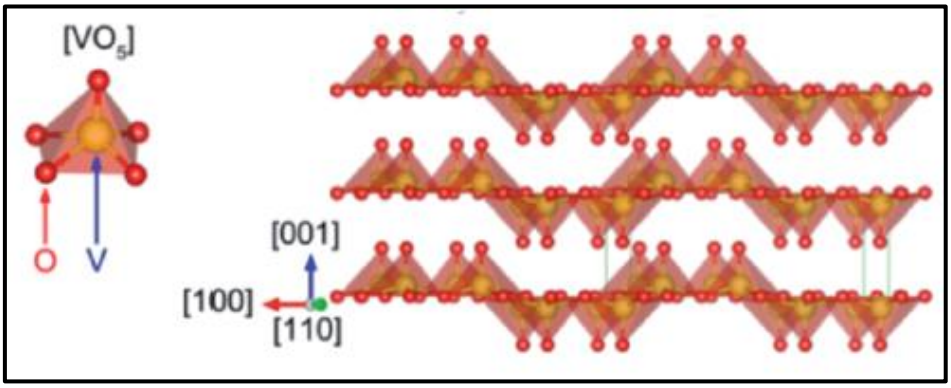


Figure I.26 Structure orthorhombique du V_2O_5 selon la direction [110] [158]**.**

En 2014 He et al. [159] ont étudié le mécanisme d'insertion de Na^+ dans la structure de NaV_3O_8 basé sur la réaction suivante :

$$NaV_3O_8 + x\ Na^+ + x\ e^- \rightleftarrows Na_{1+x}V_3O_8 \qquad \textbf{(I.13)}$$

Dans ce matériau les ions Na^+ occupent les sites octaédriques entre les couches de V_3O_8 et aident à maintenir la stabilité de la structure [160]. Le polypyrrole (PPY) associé au matériau NaV_3O_8, pour former un composite cœur-coquille (NaV_3O_8-PPY), permet d'améliorer les performances électrochimiques de cet oxyde. Ce matériau composite fournit une capacité de décharge de 99 $mA.h.g^{-1}$ à 80 $mA.g^{-1}$ pendant 60 cycles [161]. Dans une autre étude, les performances de nanofils de $Na_{1,25}V_3O_8$ avec une structure en zigzag ont été rapportées [162]. Cette structure en zigzag empêche le matériau de s'effondrer et de s'auto-agréger pendant le processus de charge-décharge et permet de créer de courts chemins de diffusion de Na^+ (**Figure I.27**). En conséquence, une capacité initiale élevée de 158,7 $mA.h.g^{-1}$ à 200 $mA.g^{-1}$ dans la gamme de tension de 1,5-4,0 V a été obtenue, avec une rétention de capacité de 95 % après 200 cycles [162].

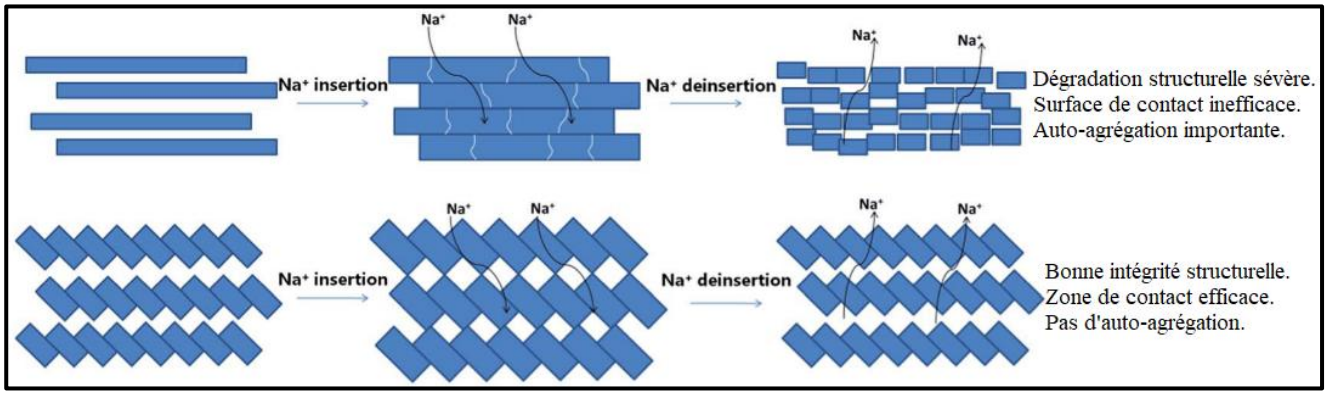


Figure I.27 Schéma illustrant le comportement des structures (simple en haut et zigzag en bas) du $Na_{1.25}V_3O_8$ lors des processus d'insertion/désinsertion de Na^+ [162]**.**

Les pyrophosphates de vanadium sont des candidats potentiels pour être utilisés comme matériaux de cathode pour les SIBs. Formée par deux oxydes (VO_6 et P_2O_7) liés pour donner une structure 3D stable, cette structure permet la formation de tunnels servant de voies de diffusion d'ions (**Figure I.28**) [163]. $Na_2(VO)P_2O_7$, en particulier, montre un potentiel de fonctionnement élevé de 3,8 V (Na^+/Na) avec une capacité réversible de 80 $mA.h.g^{-1}$ à C/20 (relativement proche de sa capacité théorique de 93 $mA.h.g^{-1}$ [164]. Kim et al. [163] ont synthétisé avec succès $Na_7V_3(P_2O_7)_4$ et l'ont utilisé en tant que matériau de cathode pour SIBs. L'électrode a délivré une capacité de décharge de 80 $mA.h.g^{-1}$ à 0,1C (capacité théorique de 79,6 $mA.h.g^{-1}$) et a montré une excellente

cyclabilité (75 % de rétention après 600 cycles à 1C). De plus, cette électrode permet de cycler à un potentiel élevé de 4,13 V (Na^+/Na) contre 3,8 V pour $Na_2(VO)P_2O_7$ [163].

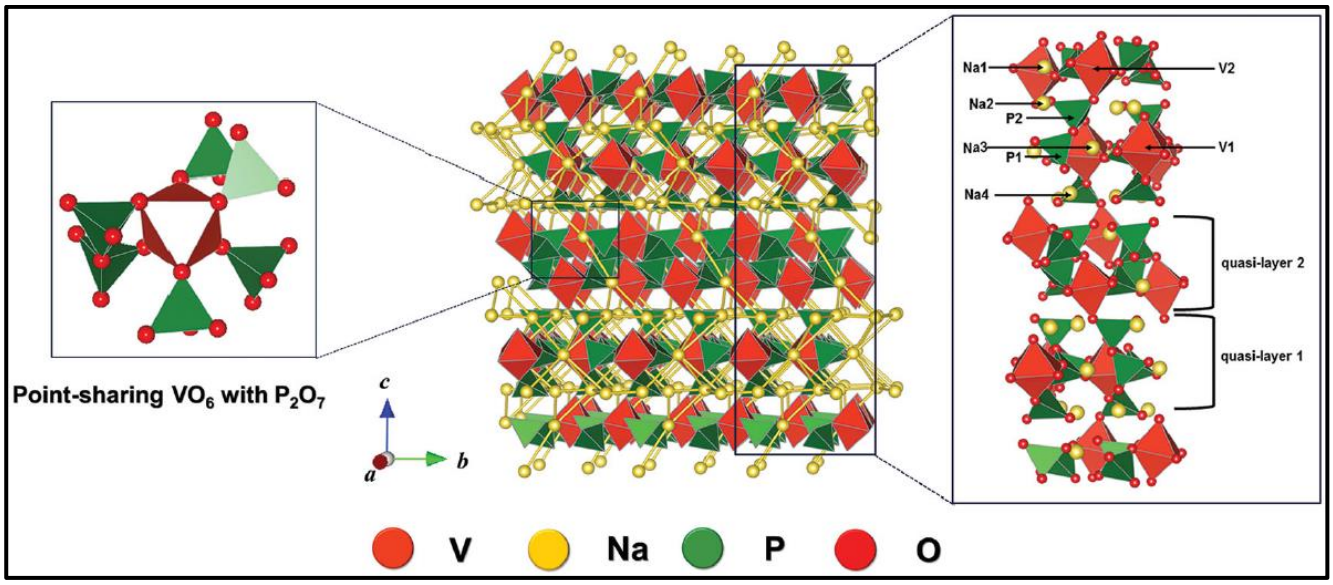


Figure I.28 Schéma de la structure de $Na_7V_3(P_2O_7)_4$ montrant les chemins de diffusion de Na^+ en 3D [163]**.**

I.4.2 Electrode négative (anode)

Un grand nombre de matériaux ont été explorés et étudiés pour être utilisés dans les anodes pour les SIBs. Sont décrits dans la littérature Sn [165], Sb [166], Ge [167], P [168], et leurs alliages [169]–[171], des oxydes, des sulfures, des phosphures métalliques (SnO_2, [172] Sb_2O_3, [173] CuO, [174] Fe_2O_3, [175] Co_3O_4, [176] TiO_2, [176] $NiCo_2O_4$, [177] $MnFe_2O_4$, [178] MoS_2, [179] SnS_2, [180] Sb_2S_3, [181] Cu_3P, [182] NiP_3, [183] et Sn_4P_3 [184]), et des matériaux carbonés (graphite expansé, graphène et carbone dur) [185]–[194].

a. Etain

L'étain est un matériau d'anode prometteur en raison de sa capacité théorique élevée (847 $mA.h.g^{-1}$ avec $Na_{15}Sn_4$), son faible coût et son impact environnemental modéré sous sa forme métallique. Cependant, la réaction d'alliage $Na_{15}Sn_4$ s'accompagne inévitablement d'une énorme expansion du volume de 525 % [184]. Cette dernière entraîne une altération des propriétés structurelles du matériau, puis une détérioration rapide de la cyclabilité [195]. Pour résoudre ce problème, les chercheurs se sont intéressés aux matériaux composites à base de Sn et à l'étude de la morphologie de ce métal. Un composite poreux de C/Sn a été testé : il délivre une capacité de près de 200 $mA.h.g^{-1}$ pendant 15 cycles à 20 $mA.g^{-1}$ [196]. Un autre composite Sn/fibre de bois a

également été développé : il offre une capacité initiale de 339 mA.h.g^{-1} avec une rétention de capacité de 43 % après 400 cycles à 84 mA.g^{-1} [197]. D'autre part, l'étude de nanoparticules de Sn formant un réseau 3D, a montré que cette morphologie permet d'obtenir de bons résultats électrochimiques, la capacité initiale et la rétention de capacité étant respectivement de 722 mA.h.g^{-1} et de 60 %, environ, après 150 cycles à 50 mA.g^{-1} [198]. Ces voies ont en effet permis de résoudre le problème lié à la cyclabilité, mais les performances en termes de capacité restent loin des exigences requises pour des applications à grande échelle. Des améliorations considérables dans la conception et des optimisations de la composition et de la structure de l'anode sont encore nécessaires.

b. Antimoine

A. Darwiche et al. [199] rapportent l'utilisation de l'antimoine comme anode pour SIBs. Cette anode délivre une capacité élevée de 660 mA.h.g^{-1}, et contrairement à Sn l'expansion volumique est moindre [200]. Néanmoins la formation, à la fin de la décharge, de polymorphes hexagonaux et cubiques de Na_3Sb réduit les performances du matériau car ces polymorphes sont instables à pression atmosphérique ce qui altère les propriétés du matériau. Pour résoudre ce problème, certaines approches d'amélioration des propriétés de stockage ont été rapportées dans la littérature, et la synthèse de matériaux composites Sb-carbone en fait partie [201]–[203].

c. Phosphore

Les matériaux à base de phosphore y compris le phosphore élémentaire et les phosphures métalliques, sont considérés comme l'un des groupes de matériaux d'anode les plus prometteurs pour améliorer la densité d'énergie des SIBs [204]. Basée sur son mécanisme de sodiation ($P + 3Na^+ + 3e^- \rightarrow Na_3P$), mettant en jeu trois électrons, le phosphore présente une capacité théorique de 2596 mA.h.g^{-1}. Cependant, le processus de sodiation/désodiation au sein d'une anode de P élémentaire provoque une dégradation structurelle de l'électrode ce qui conduit à une chute des performances électrochimiques. La combinaison du phosphore avec des métaux tels le nickel (NiP_3), le fer (FeP), le cobalt (CoP) et l'étain (SnP) permet d'améliorer les propriétés structurelles de l'électrode ainsi que sa conductivité électrique [204]. Dans la même perspective d'amélioration des performances des anodes à base de P, des chercheurs se sont intéressés à l'étude de la chimie de surface des matériaux, de leurs dimensions et leurs structures. Des études ont démontré que la modification de la surface peut améliorer les propriétés électrochimiques des électrodes à base de

P [205], [206], tandis que d'autres affirment que la réduction des dimensions et l'optimisation de la structure facilitent le transport d'électrons et celui des ions Na^+, et atténuent l'expansion du volume [207]–[210]. Wang et al. se sont intéressés au matériau composite P/Graphene, ils ont rapporté que cette anode composite peut fournir une capacité réversible de 2077 $mA.h.g^{-1}$ qui diminue à 1700 $mA.h.g^{-1}$ après 60 cycles, et une efficacité coulombique de 98 % [211].

d. Matériaux à base de fer

En raison de leur abondance, leur faible coût, leur capacité théorique élevée et leur nature non toxique, les oxydes de fer sont considérés parmi les matériaux d'anode, pour SIBs, les plus compétitifs [175]. Avec une capacité théorique de 1007 $mA.h.g^{-1}$, Fe_2O_3 est l'un des oxydes de fer les plus prometteurs. Il délivre une capacité de 350 $mA.h.g^{-1}$ après une trentaine de cycles à 40 $mA.g^{-1}$. Toutefois, le phénomène d'expansion volumique constitue un inconvénient majeur limitant les performances de cet oxyde [212]. L'important changement de volume entraîne une agglomération rapide des particules d'oxyde de fer menant à une altération des propriétés structurelles du matériau d'électrode provoquant ainsi une chute de ses performances électrochimiques (capacité et cyclabilité). L'une des solutions proposées pour lever ce verrou est d'associer Fe_2O_3 avec du carbone pour obtenir un matériau composite Fe_2O_3/carbone. Dans ce matériau le carbone agit comme une matrice qui accueille les particules de Fe_2O_3 [175]. Le système Fe_2O_3/carbone présente une capacité réversible de 740 $mA.h.g^{-1}$ après 200 cycles à 200 $mA.g^{-1}$ (317 $mA.h.g^{-1}$ à 8 $A.g^{-1}$). Plus important encore, après 1400 cycles, une capacité réversible de 358 $mA.h.g^{-1}$ a été enregistrée à une densité de courant élevée de 2 $A.g^{-1}$ [175].

La pyrite FeS_2 a été étudiée comme matériau d'électrode négative pour les LIBs [213], et a été utilisée dans les piles primaires (Li/FeS_2) commercialisées par Energizer Company [214]. Elle possède une capacité théorique de 894 $mA.h.g^{-1}$ basée sur une réaction d'oxydoréduction mettant en jeu quatre électrons ($FeS_2 + 4Na = Fe + 2Na_2S$) [215]. Testée comme anode pour SIBs, la pyrite fournit une capacité de décharge initiale de 771 $mA.h.g^{-1}$ et une capacité réversible de 521 $mA.h.g^{-1}$ avec un potentiel moyen de 1,8 V (vs Na/Na^+) [216]. Le processus de décharge implique une première réaction d'insertion de Na^+ au-dessus de 0,8 V (vs Na/Na^+) et des réactions de conversion en dessous de 0,8 V (vs Na/Na^+) [217] (**Figure I.29**). En effet, la première courbe de décharge montre une brusque chute de tension avec un long plateau à 1,1 V et une capacité de décharge de 771 $mA.h.g^{-1}$ ce qui correspond à environ 4 Na^+ par FeS_2. La courbe de la première charge montre deux plateaux inclinés centrés à 2,2 et 2,5 V (vs Na/Na^+). Ces deux plateaux correspondent à une capacité

de charge totale de 521 mA.h.g^{-1} ce qui représente 67,6 % de la capacité de décharge initiale. Dans les cycles suivants, les courbes de décharge sont similaires, mais totalement différentes de la décharge initiale, ce qui indique un changement de structure ou de composition de l'électrode au cours de la première charge [216].

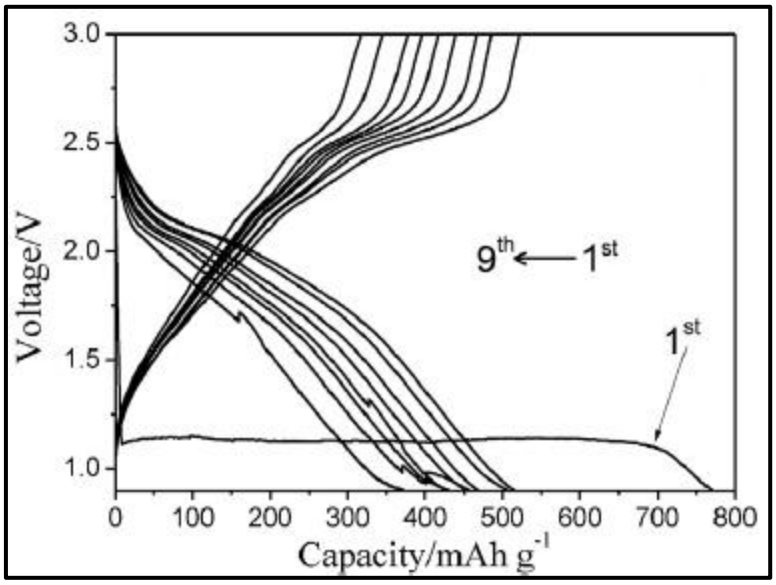


Figure I.29 Courbes de charge/décharge de FeS_2/Na cyclé entre 0,9 et 3,0 V à une densité de courant de 40 mA.g^{-1} [216]**.**

e. Matériaux à base de carbone

Dans le cas des LIBs, le matériau carboné le plus utilisé comme anode est le graphite. Ceci s'explique, principalement, par la capacité élevée qu'il fournit et sa cyclabilité. Les électrodes en graphite offrent une capacité réversible de plus de 360 mA.h.g^{-1} (capacité théorique 372 mA.h.g^{-1} / LiC_6) [130]. Par des réactions de réduction électrochimique, des ions Li^+ sont insérés entre les couches de graphène et des composés d'intercalation de Li-graphite (GIC) sont formés avec transition de phase entre les étapes d'intercalation [218]-[219]. Cependant, le graphite est électrochimiquement moins actif dans les SIBs, car l'espacement entre deux feuillets de graphène est d'environ 3,4 Å, et lorsque le sodium s'intercale entre ces feuillets (avec la stœchiométrie NaC_6) cet espacement passe, théoriquement, à 4,5 Å, ce qui représente une augmentation de l'espace entre les feuillets d'un peu plus de 30 %. En 2014, l'intercalation réversible de Na^+ dans le graphite dans un électrolyte à base de diglyme a été démontrée (**Figure I.30**). Les ions Na^+ co-intercalent avec le diglyme ($Na(diglyme)_2C_{20}$) dans le graphite pour fournir une capacité réversible de 100 mA.h.g^{-1} avec une excellente rétention de capacité de 99,87 % après 1000 cycles [220]. Dans une autre étude, le graphite expansé a été proposé comme anode pour SIBs, montrant une capacité réversible de

284 mA.h.g^{-1} à une densité de courant de 20 mA.g^{-1} et de 184 mA.h.g^{-1} à 100 mA.g^{-1} avec une rétention de capacité de 74% après 2000 cycles [221]. Y. Zhu et al. [222] ont montré que dans certains électrolytes à base d'éther linéaire, le graphite peut offrir une très bonne cyclabilité (6000 cycles) à des densités de courant élevées (10 A.g^{-1}), ainsi qu'une capacité réversible avoisinant les 110 mA.h.g^{-1}. En combinant les mesures électrochimiques et les analyses structurelles, ils révèlent que le graphite subit un mécanisme d'évolution par étapes induit par l'insertion d'ions sodium solvatés.

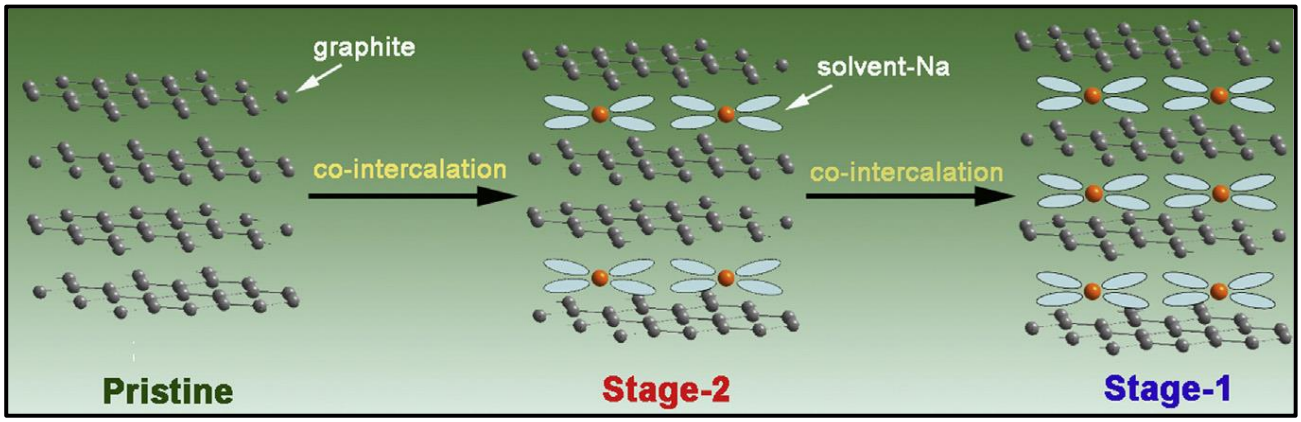


Figure I.30 Mécanisme de stockage de Na$^+$ dans une électrode de graphite avec un électrolyte à base d'éther linéaire [222]**.**

Le carbone dur (HC) a été utilisé comme anode dans les LIBs de deuxième génération commercialisées par Sony Corporation, puis remplacé par du graphite dans la troisième génération [14], [223]. Actuellement, c'est l'anode la plus prometteuse pour les SIBs en raison de sa capacité de stockage élevée, son potentiel de fonctionnement bas et sa stabilité au cours du cyclage. S'ajoute à cela le fait que c'est un matériau bon marché et respectueux de l'environnement [224]–[226]. Ces dernières années, le carbone dur a attiré une grande attention pour son application comme matériau d'anode dans les SIBs [85], [223], [227]–[232]. Komaba et al ont étudié l'insertion électrochimique de Na$^+$ dans HC, et ont démontré des capacités réversibles de 220 à 300 mA.h.g^{-1} à 25 mA.g^{-1} [73]. Ce groupe a testé les anodes de HC dans différentes solutions électrolytiques. Avec du perchlorate de sodium ($NaClO_4$), comme sel, dissous dans un mélange de carbonate d'éthylène (EC) et de carbonate de diméthyle (DMC), ces électrodes ont montré une capacité réversible élevée de 220 mA.h.g^{-1} mais qui diminue au cours du cyclage. Le remplacement du mélange EC:DMC (1v:1v) par BC permet d'améliorer légèrement la capacité réversible (230 mA.h.g^{-1} au cours des premiers cycles), mais le problème de rétention de capacité persiste car une chute de capacité est observée, notamment, à partir du vingtième cycle. Contrairement à BC, le carbonate de propylène (PC) et EC

permettent d'obtenir de bonnes capacités (avoisinant les 250 mA.h.g^{-1}) et aussi une meilleure rétention de capacité durant une centaine de cycles (**Figure I.31**). L'utilisation d'un mélange EC: carbonate de diéthyle (DEC) permet d'obtenir une capacité élevée d'environ 240 mA.h.g^{-1} avec une bonne rétention de capacité sur 100 cycles et une efficacité coulombique initiale de 78 % [73].

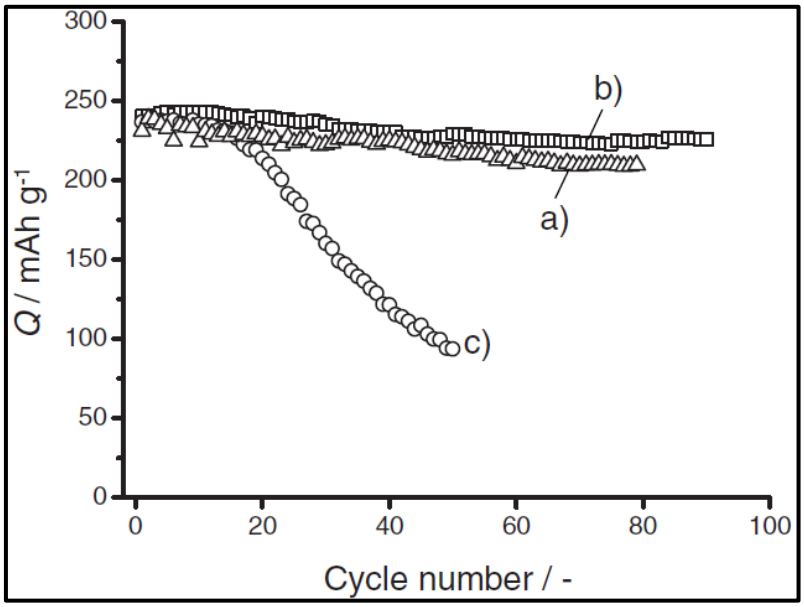


Figure I.31 Variation des capacités réversibles des électrodes en HC avec 1 mol.L^{-1} de $NaClO_4$ en solution dans a) EC, b) PC, et c) BC, testées à 25 mA.g^{-1} [73]**.**

L'équipe de Zhao a testé des électrodes de HC avec différents électrolytes. Des capacités allant jusqu'à 413 mA.h.g^{-1} à une densité de courant de 20 mA.g^{-1} ont été enregistrées [233]. Avec l'électrolyte $NaClO_4$/EC-DMC (1v:1v) à 1 mol.L^{-1}, au premier cycle les capacités de charge et de décharge étaient de 413 mA.h.g^{-1} et 321 mA.h.g^{-1} respectivement. Dans l'électrolyte $NaClO_4$/PC à 1 mol.L^{-1}, l'électrode a montré une première capacité de charge de 378 mA.h.g^{-1} et de 305 mA.h.g^{-1} pour la première décharge. Après 50 cycles, les capacités de décharge étaient de 289 mA.h.g^{-1} et de 260 mA.h.g^{-1} pour $NaClO_4$/EC-DMC et $NaClO_4$/PC respectivement, ce qui représente une rétention de capacité de 90% pour la première et de 85% pour la deuxième. Les propriétés électrochimiques du HC ont également été étudiées dans des électrolytes contenant de l'hexafluorophosphate de sodium ($NaPF_6$) comme sel dissous dans les mêmes solvants que $NaClO_4$. L'électrolyte $NaPF_6$/EC-DMC (1v:1v) à 1 mol.L^{-1} avait une capacité de décharge similaire à l'électrolyte $NaClO_4$/EC-DMC (1v:1v) à 1 mol.L^{-1}, mais le système $NaPF_6$/PC à 1 mol.L^{-1} avait une capacité de décharge inférieure de 30% à celle du sel perchlorate (**Figure I.32**) [233].

D'après Ponrouch et al. [187] les caractéristiques micro-structurelles de HC (porosité et taille des particules) et le degré de graphitisation déterminent sa performance électrochimique en termes d'efficacité coulombique au premier cycle et de maintien de la capacité lors du cyclage. Cette équipe a rapporté des capacités électrochimiques d'environ 326 mA.h.g^{-1} à C/10 avec des électrodes HC avec une grande taille de particules et un faible degré de graphitisation, et une excellente rétention de capacité (environ 300 mA.h.g^{-1} après plus de 120 cycles) [187].

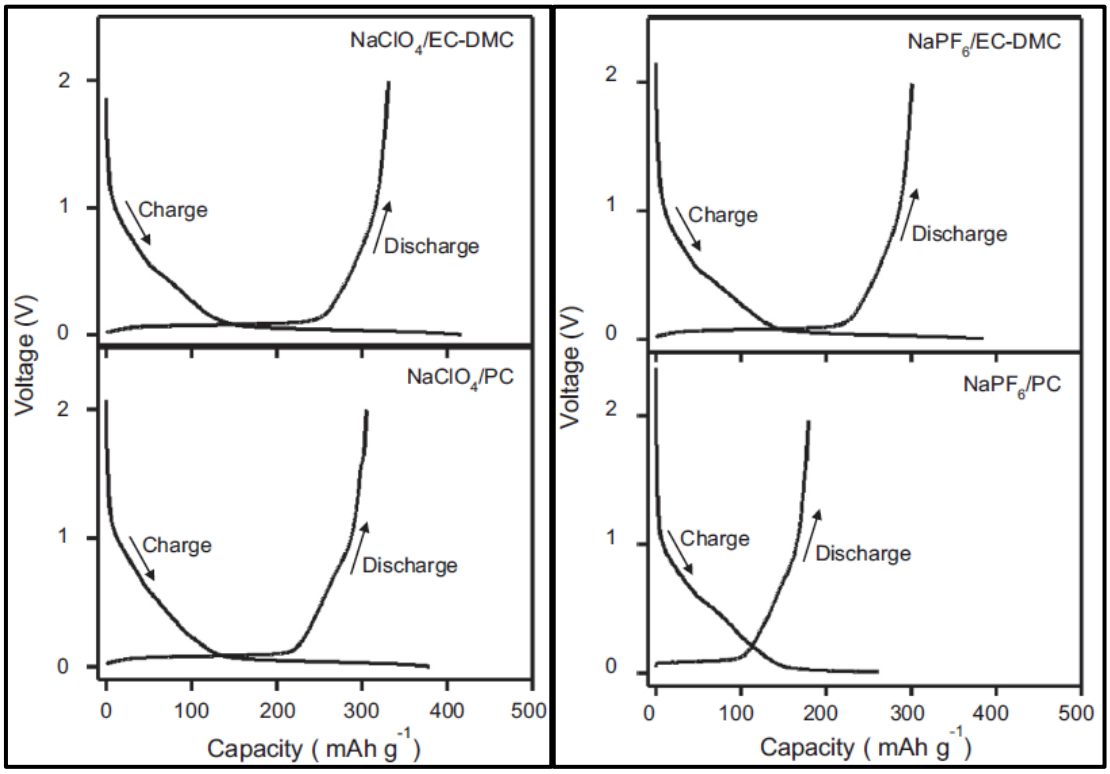


Figure I.32 Courbes de charge/décharge des électrodes HC dans des électrolytes à base de $NaClO_4$ (à gauche) et $NaPF_6$ (à droite), dissous dans un mélange EC:DMC (1v:1v) et dans PC à une concentration de 1 mol.L^{-1}. La densité de courant est de 20 mA.g^{-1} [233]**.**

Hong et al. ont synthétisé et testé des anodes de HC obtenu à partir de la biomasse et ont rapporté des capacités réversibles qui dépassent les 315 mA.h.g^{-1} à 50 mA.g^{-1} [234]. Il est important de noter qu'au cours du premier cycle, l'électrode a fourni des capacités de décharge et de charge de 1149,7 et 314,5 mA.h.g^{-1}, respectivement, donnant ainsi une efficacité coulombique initiale de 27% uniquement (73% de capacité irréversible). Ceci est dû, selon ces chercheurs, à la formation de la SEI et aux réactions secondaires des groupes phosphorés de surface.

I.5 Conclusion

Pour résumer cette dernière partie, on peut conclure que HC est le matériau anodique le plus prometteur. Du côté cathodique ce sont plutôt les oxydes de métaux de transition. En ce qui concerne les électrolytes, on ne peut que constater leur importance et leur rôle crucial dans les batteries en général et les SIBs en particulier. Le choix des sels et des solvants constituant l'électrolyte est primordial et dépend de différents critères. Du côté du sel on sait que l'anion et le cation jouent un rôle clé dans la composition globale de la SEI, son évolution en profondeur et son épaisseur. Selon une étude récente, les espèces formant la SEI sur une électrode en HC par réduction des solvants lors de la sodiation, s'avèrent diminuer en quantité et en nombre avec les différents sels de sodium dans l'ordre suivant : $NaPF_6$> $NaClO_4$ ≈NaTFSI> NaFTFSI> NaFSI [235]. Le critère de prédilection des solvants, quant à eux, est leur constante diélectrique (ε). En effet, plus cette dernière est élevée plus la dissociation du sel est meilleure. Comme expliqué précédemment l'ajout d'additifs aux solutions électrolytiques favorise, entre autres, la formation d'une SEI plus stable ce qui permet une meilleure durée de vie du système de stockage d'énergie. Dès lors, on peut dire qu'au niveau de l'électrolyte une amélioration est possible et nécessaire dans chacun des aspects précédemment abordés.

La partie (**I.3**) a permis de donner un bilan des électrolytes couramment utilisés dans les SIBs, de mettre en évidence leurs limites ainsi que leurs éventuelles alternatives. Il est vrai que la capacité spécifique des batteries dépend des matériaux d'électrodes, mais la capacité réversible de ces derniers est influencée considérablement par l'électrolyte. En général, le choix de l'électrolyte affecte la densité d'énergie, la sécurité, la durée de vie, les performances de stockage, les conditions de fonctionnement, etc. Le développement de la technologie SIB en vue d'applications à grande échelle passe donc nécessairement par le développement des électrolytes. Au long de cette thèse nous nous sommes intéressés aux électrolytes organiques non aqueux en limitant notre investigation à quelques sels de sodium NaX (X = ClO_4^-, PF_6^- et FSI^-), en utilisant des solvants à base d'esters cycliques et différents éthers comme additifs. Le chapitre suivant sera consacré principalement aux propriétés physicochimiques et thermodynamiques de ces électrolytes.

Chapitre II : Choix du sel de sodium

II.1 Introduction

Dans un accumulateur, l'électrolyte constitue un réservoir d'ions qui contribue au transfert des charges entre les deux électrodes permettant d'assurer la continuité électrique. Comme expliqué dans le chapitre précédant, les performances d'un accumulateur dépendent à la fois des matériaux constituant les électrodes positive et négative, des propriétés des interfaces électrode/électrolyte ainsi que des interactions entre les espèces moléculaires constituant l'électrolyte. L'électrolyte étant généralement composé d'espèces moléculaires (les solvants) et d'espèces ioniques (les sels), on peut distinguer trois types d'interactions au sein d'une solution électrolytique : les interactions ion-ion, les interactions solvant-solvant et les interactions ion-solvant. Ces interactions régissent les propriétés physico-chimiques propres à l'électrolyte telles que la mobilité des ions en relation avec la viscosité du milieu et leur conductivité ionique mais également la capacité du solvant à solvater convenablement les ions. Les exigences relatives aux électrolytes liquides pour SIBs sont similaires à celles requises pour les LIBs. De manière générale les caractéristiques principales requises liées aux électrolytes pour SIBs recherchées peuvent être résumées comme suit : (i) une large fenêtre de stabilité électrochimique, (ii) une conductivité ionique élevée (>5 $mS.cm^{-1}$) à température ambiante avec une faible viscosité, iii) une stabilité thermique et une stabilité au cours du cyclage, et iv) un faible coût [236].

Lors de la formulation d'électrolytes le choix du sel et des solvants est très important. Ce choix doit tenir compte du cahier des charges imposé par l'utilisateur du dispositif (en termes de performances et de conditions d'utilisation) tout en trouvant des compromis liés aux propriétés des espèces constituant l'électrolyte. En dehors des considérations générales en termes de coût, toxicité, inflammabilité, ..., il faut tenir compte de la plage de température d'utilisation, de la compatibilité du solvant avec les composés actifs du dispositif de stockage notamment en termes de solubilité, de stabilité chimique et électrochimique. Sans oublier les propriétés directement liées à la conductivité de la solution électrolytique: la constante diélectrique, le moment dipolaire et la viscosité du solvant, qui influent considérablement sur sa capacité à dissocier le sel, à le solvater et sur la mobilité des ions [237].

Dans ce second chapitre, dédié principalement à l'évaluation des propriétés fonctionnelles des électrolytes, nous allons d'abord présenter les principes de base, les techniques expérimentales et le matériel utilisé pour caractériser les électrolytes. Les choix en termes de sels de sodium et de solvants seront également abordés. Ensuite, nous présenterons une étude physico-chimique des

différents mélanges électrolytiques. L'influence de la température et de la concentration en sel seront interprétées. Les solutions électrolytiques destinées à des applications SIBs sont constituées d'un ou plusieurs sels de sodium dans des mélanges de deux ou plusieurs solvants. Ces formulations un peu complexes sont conditionnées par des exigences diverses et souvent contradictoires qui ne peuvent être satisfaites par un seul couple sel /solvant. Par conséquent, des solvants de nature chimique et physique différente avec des propriétés complémentaires sont souvent associés afin d'atteindre les objectifs fixés. En général, les électrolytes optimisés pour SIBs sont constitués d'un mélange binaire, ternaire voire quaternaire de solvants présentant des fonctions chimiques souvent différentes (éthers, esters, carbonates d'alkyle, ...). Dans ce travail, nous limiterons notre étude à trois sels de sodium NaX (X = ClO_4^-, PF_6^- ou FSI^-) dissous à une concentration de 1 mol.L^{-1} dans un mélange de deux solvants organiques EC et PC.

II.2 Choix et formulation des électrolytes

Les électrolytes étudiés sont tous préparés puis conservés en boite à gants (MBRAUN MB-200B), sous atmosphère inerte (argon) avec des teneurs en dioxygène et en eau inférieures à 0,1 et 20 ppm respectivement. Les mélanges de solvants organiques sont exprimés en fractions massiques (balance analytique OHAUS, précision ± 0,1 g). Les sels de sodium sont ajoutés à ces derniers puis placés sous agitation magnétique durant deux heures. Les électrolytes à base de $NaPF_6$ sont stockés dans des flacons en aluminium.

II.2.1 Choix des sels de sodium

Les sels de sodium rapportés dans la littérature sont nombreux, les plus connus étant $NaClO_4$, $NaPF_6$, $NaBF_4$, NaOTf, NaTFSI et NaFSI. Comme souligné ci-dessus, le sel est l'un des deux principaux composants de tout électrolyte SIB, avec des effets notables sur les performances finales du dispositif de stockage. Pour rappel, parmi les propriétés affectant directement le choix du sel, on peut citer : (i) la solubilité dans le(s) solvant(s) utilisé(s) afin d'avoir suffisamment de porteurs de charge, (ii) la stabilité électrochimique, fixant les limites de la fenêtre de stabilité électrochimique (ESW), (iii) la stabilité chimique vis-à-vis des autres matériaux de l'électrolyte, des électrodes et des collecteurs de courant, et (iv) la non-toxicité et autres aspects liés à la sécurité.

Le sel de sodium le plus étudié est $NaClO_4$ bien qu'il ne présente qu'un intérêt académique. Il est en effet présent dans 2/3 des articles publiés sur les SIBs, probablement pour des raisons historiques (utilisation de $LiClO_4$ dans les LIBs) et de coût. Le deuxième sel le plus populaire est $NaPF_6$

notamment pour la conductivité ionique élevée qu'il offre. Ces deux sels étant largement étudiés constituent une référence dans les deux technologies LIBs et SIBs. Comme les propriétés d'un électrolyte sont surtout liées à celles de l'anion, les points faibles des deux technologies sont plus ou moins les mêmes. L'anion ClO_4^- est un oxydant puissant et potentiellement explosif [238]; BF_4^- donne lieu à des électrolytes moins conducteurs en raison de la forte interaction avec le cation et induisant donc moins de porteurs de charge [63]; l'anion PF_6^-, bien qu'étant l'anion de choix présentant le meilleur compromis, présente des problèmes de sécurité, en particulier à des températures élevées et en présence d'humidité, subissant une hydrolyse pour donner PF_5, POF_3 et HF. En outre, la présence de PF_6^- et de ses produits de dégradation toxiques ajoute des défis supplémentaires au recyclage des batteries. [63]; OTf^- présente le même problème que BF_4^- (électrolytes moins conducteurs) et corrode les collecteurs de courant en aluminium [63]; $TFSI^-$ et FSI^- présentent apparemment le même problème de corrosion des collecteurs en aluminium [238]. Les points forts de NaTFSI et de NaFSI sont leur non-toxicité, leur stabilité thermique supérieure notamment à celle de $NaPF_6$ et leurs conductivités ioniques élevées par rapport à NaOTf [239]. S'ajoute à cela le rôle des anions $TFSI^-$ et FSI^- dans la formation de matrice liquide ionique, qui grâce à leur charge négative délocalisée, permettent des performances remarquables (conductivité ionique élevée et faible viscosité) [63]. Il convient de souligner l'incertitude concernant les problèmes de corrosion liés à FSI^-. En effet, il a été rapporté très tôt qu'il corrodait l'aluminium, ce qui a été attribué par la suite aux impuretés de chlore restant lors de la synthèse du sel. Dans ce qui suit nous allons nous intéresser à trois sels en particulier: NaFSI (Solvionic, pureté > 99,9%, H_2O < 20ppm - sous argon) puis $NaClO_4$ (Thermo scientifique anhydre) et $NaPF_6$ (Thermo scientifique, pureté > 99%).

II.2.2 Choix des solvants

Tout comme les sels, les solvants doivent également répondre à un certain nombre de critères : (i) être polaires, avoir une constante diélectrique élevée ($\varepsilon > 15$) afin de faciliter la dissociation des sels et de limiter l'appariement des ions, (ii) avoir une faible viscosité afin d'améliorer la mobilité ionique, (iii) rester inertes vis-à-vis des matériaux d'électrodes pendant le fonctionnement de la cellule (être électrochimiquement stables ou favoriser la formation d'une couche de passivation de haute qualité), (iv) rester liquides sur une large gamme de température (avoir un point de fusion bas et un point d'ébullition élevé) et (v) être sûrs, non toxiques et peu coûteux. Toutefois aucun solvant ne peut répondre à ces exigences diverses et parfois contradictoires à lui seul, d'où la nécessité d'utiliser des mélanges de solvants. Comme pour les LIBs,

le faible potentiel de réduction du sodium et le potentiel d'oxydation élevé des matériaux cathodiques imposent l'utilisation de solvants aprotiques tels que les solvants organiques et les liquides ioniques qui sont considérés comme les candidats les plus appropriés pour les SIBs. Dans ce travail, nous nous concentrons sur les solvants organiques liquides et plus précisément EC (Merck, anhydre, pureté > 99,9%) et PC (Sigma aldrich, anhydre, pureté > 99,7%) en raison notamment de leurs constantes diélectriques élevées qui sont de 89,78 et 64,92 respectivement [240].

II.3 Propriétés des électrolytes

Généralement, les deux grandeurs fondamentales d'un électrolyte à optimiser sont : la conductivité ionique (σ en $mS.cm^{-1}$), et la fluidité (η^{-1} en $(mPa.s)^{-1}$). La conductivité ionique est un critère important pour les applications électrochimiques. Elle est proportionnelle à la densité des porteurs de charges ioniques dans la solution ainsi qu'à leur mobilité. Elle est d'autant plus importante que la dissociation des espèces ioniques est forte. En solution concentrée, ce qui est le cas des électrolytes pour batteries, le phénomène de formation de paires d'ions ou agrégats est lié aux interactions électrostatiques entre cations et anions du sel de sodium utilisé. Cette association ionique dépend de plusieurs paramètres comme la nature des solvants utilisés, la taille des ions, leur distribution de charge, les interactions qu'elles peuvent établir avec le solvant, et bien sûr la concentration et la température.

La conductivité ionique des solutions électrolytiques préparées a été réalisée sur une gamme de température allant de 263,15 K à 333,15 K avec un système de mesure automatisé. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un conductimètre multicanal intégré MCS 10 (BioLogic) sur deux rampes de températures en refroidissant puis en chauffant le système. Les mesures sont enregistrées tous les 5°C avec une stabilisation thermique d'une minute pour chaque température. La préparation des solutions ainsi que le remplissage des cellules de mesures sont réalisés en boîte à gants. Avant chaque série de mesures, le conductimètre est étalonné à l'aide de solutions étalons de KCl (0,147, 1,413 et 12,88 $mS.cm^{-1}$) à 298,15 K.

La fluidité quant à elle est définie comme l'inverse de la viscosité dynamique. Cette dernière dépend de la concentration en sel et de la nature des solvants utilisés. La fluidité conditionne la mobilité (μ_i) des ions dans un solvant donné et est proportionnelle à leur rayon de solvatation (r_i) comme le montre l'équation de Stokes-Einstein (**équation II.1**) :

$$\frac{1}{\eta} = 6\pi\mu_i r_i \qquad \text{II.1}$$

Les mesures de viscosité ont été effectuées en utilisant un viscosimètre à bille (1,5 mm en acier inoxydable recouverte d'une fine couche en or de 4 µm) roulante Anton Paar (modèle Lovis 2000 / ME, Anton Paar, France) avec une incertitude inférieure à 0,01 mPa.s. Les données ont été obtenues en utilisant une vitesse de chauffe de 5°C.min^{-1} de 283,15 K à 333,15 K.

II.3.1 Conductivité du sel NaFSI dans un mélange EC/PC (1w:1w)

Pour optimiser la conductivité ionique de l'électrolyte (NaFSI dans EC/PC (1w:1w)), nous avons tout d'abord fait varier la concentration du sel. La Figure (**II.1.a**) montre l'évolution de la conductivité ionique de l'électrolyte en fonction de la concentration en sel (NaFSI) à différentes températures. De manière générale, le maximum de conductivité est atteint à une concentration voisine de 1 mol.L^{-1}. A température ambiante cette conductivité est de 8,8 mS.cm^{-1} pour la concentration optimale de 1 mol.L^{-1}, ce résultat est cohérent avec ceux déjà reportés dans la littérature [241]. Pour les faibles concentrations en sel (< 1 mol.L^{-1}) l'augmentation de la conductivité ionique s'expliquerait par l'augmentation du nombre de porteurs de charges (cations et anions). L'existence d'un maximum de conductivité est probablement due à l'effet antagoniste de la viscosité sur la conductivité. Une fois que la conductivité ionique de l'électrolyte est à son maximum, l'accroissement de la viscosité fait diminuer la mobilité des porteurs de charges. Par ailleurs, le pourcentage de paires d'ions et d'agrégats devient de plus en plus important, ce qui contribue à faire diminuer le nombre de porteurs de charges et induit cette chute de conductivité ionique.

La figure (**II.1.b**) représente l'évolution de la conductivité ionique en fonction de la température (entre 263,15 et 333,15 K). Comme le montre la figure, la conductivité ionique augmente avec la température. À basse température (263,15 K) tous les électrolytes développent une conductivité de 3 mS.cm^{-1} en moyenne. Cette conductivité atteint 17 mS.cm^{-1} à haute température (333,15 K) à l'exception de l'électrolyte à 0,6 mol.L^{-1} qui présente une conductivité un peu plus faible (13,5 mS.cm^{-1}).

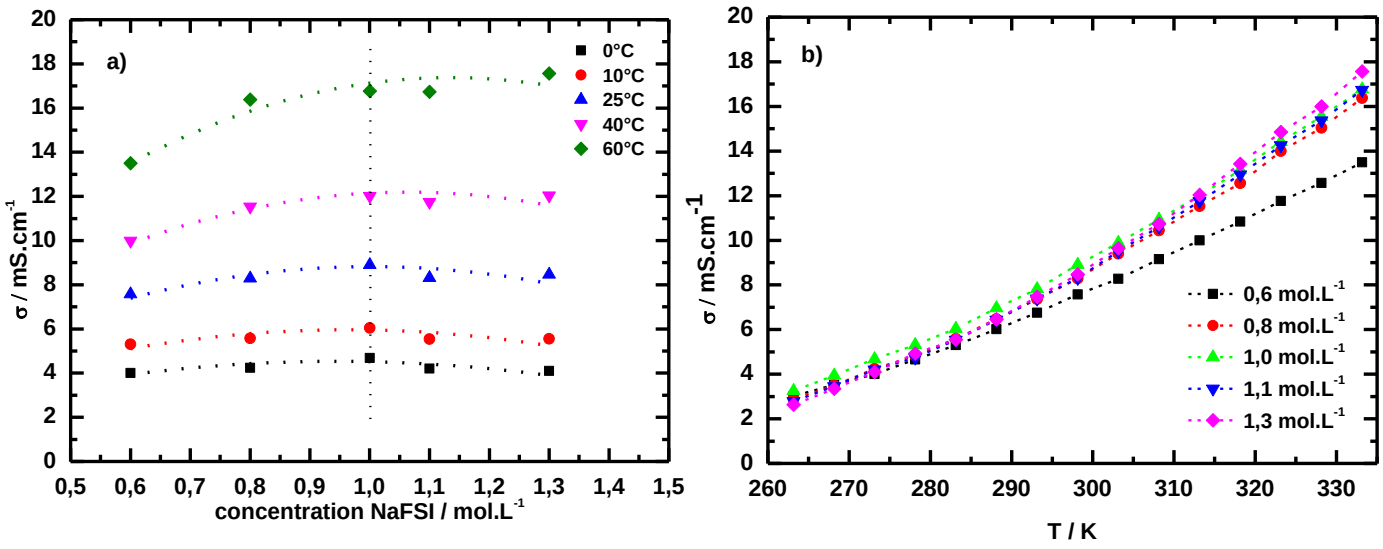


Figure II.1 Evolution de la conductivité ionique du sel NaFSI dissous dans un mélange EC/PC (1w:1w), a) en fonction de la concentration en NaFSI, b) en fonction de température.

À des températures inférieures à 308,15 K (35 °C) le mélange à 1 mol.L^{-1} présente une conductivité ionique légèrement supérieure à celle des autres concentrations. Ces phénomènes pourraient être dus à l'augmentation du nombre de porteurs de charges notamment à haute température où l'on favorise la dissociation du sel et la viscosité étant plus faible. Il est à noter que la délocalisation de la charge négative de l'anion FSI^- le rend faiblement coordinateur (faible tendance à la coordination entre le cation sodium et l'atome d'azote) d'où la bonne dissociation du sel dans les solvants organiques [242].

II.3.2 Variation de la viscosité du sel NaFSI dans un mélange EC/PC (1w:1w)

La mobilité des espèces chimiques au sein d'une solution électrolytique dépend de la viscosité du milieu qui, elle, dépend étroitement de la température. La viscosité contrôle également la pénétration des molécules d'un liquide dans un milieu poreux comme les matériaux d'électrode par exemple. En vue d'une utilisation dans les systèmes électrochimiques, l'étude de la viscosité des électrolytes est donc primordiale. Dans une solution ionique la viscosité dépend, en plus de la température, de la concentration en sel et de la nature des solvants utilisés. Nous allons donc étudier l'évolution de cette grandeur en fonction de la température et en fonction de la concentration en sel de sodium (NaFSI).

Comme le montre la figure (**II.2**) la viscosité varie notablement avec la température et la première remarque porte évidemment sur la diminution de la viscosité avec l'augmentation de la température. Cette diminution de la viscosité témoigne de l'affaiblissement des forces d'interactions entre les molécules constituant le milieu lorsque la température augmente. Le deuxième facteur affectant la viscosité des mélanges est la concentration en sel, et comme attendu c'est le mélange le plus concentré (1,3 mol.L^{-1}) qui est le plus visqueux avec 8,31 mPa.s à 25 °C contre 5,91 mPa.s pour l'électrolyte à 1 mol.L^{-1} à la même température. A température ambiante, la viscosité est de 2,51 mPa.s pour le mélange sans sel (EC/PC) puis augmente graduellement avec la concentration en sel. Ceci s'expliquerait par le fait qu'en l'absence de sel, la viscosité dépend des interactions entre les molécules de solvants et qu'avec l'ajout d'un sel dans la solution d'autres types d'interactions apparaissent, comme les interactions ion-solvant et ion-ion, induisant ainsi une augmentation de la viscosité. Les interactions ion-ion sont connues pour être plus énergétiques que les interactions de type Van der Waals (ion-dipôle ou dipôle-dipôle).

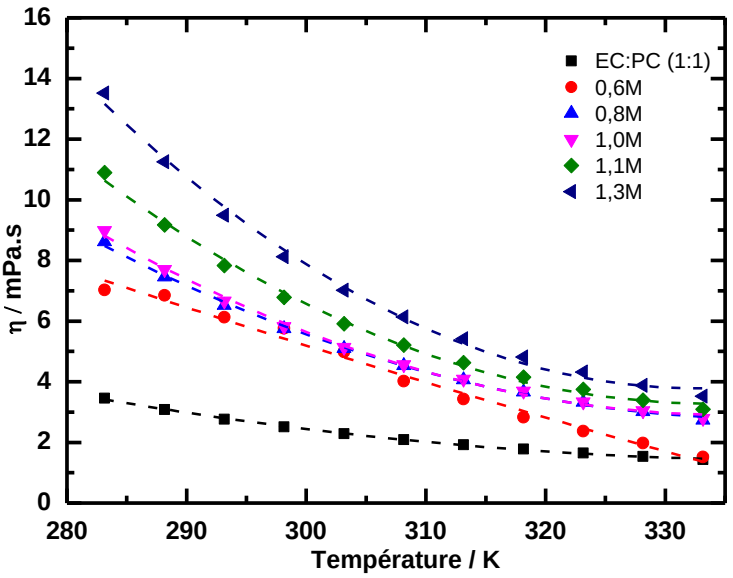


Figure II.2 Evolution de la viscosité du sel NaFSI dissous à différentes concentrations dans un mélange EC/PC (1w:1w) en fonction de la température.

En analysant les deux grandeurs étudiées, on peut conclure que la concentration en sel qui présente le meilleur compromis entre conductivité et viscosité pour une éventuelle utilisation dans un accumulateur Na-ion, est celle à 1 mol.L^{-1}. Elle présente en effet une conductivité ionique élevée (en comparaison avec les autres concentrations) ainsi qu'une faible viscosité qui favoriserait le transport des ions. Dans cette étude, l'électrolyte à base de EC/PC avec 1 mol.L^{-1} de NaFSI semble

donc être le plus intéressant en termes de conductivité ionique et de fluidité, et sera dès lors considéré par la suite comme l'électrolyte de référence.

II.4 Etude comparative entre les trois sels de sodium choisis (NaFSI, $NaClO_4$ et $NaPF_6$) dissous dans un mélange EC/PC (1w:1w)

Après avoir déterminé la composition optimale en terme de concentration en sel de sodium (1 $mol.L^{-1}$) pour le sel NaFSI dans le mélange EC/PC, une étude comparative est entreprise dans cette partie entre NaFSI et deux des sels les plus étudiés dans la littérature ($NaClO_4$ et $NaPF_6$). Le comportement de ces trois électrolytes en fonction de la température est notamment étudié. Comme expliqué précédemment la conductivité ionique et la viscosité des électrolytes sont des paramètres cruciaux pour l'optimisation de la formulation électrolytique. Dans ce qui suit, en plus des mesures de viscosité et de conductivité ioniques, des mesures de masse volumique en fonction de la température seront présentées et discutées.

La masse volumique des électrolytes est une caractéristique physico-chimique fondamentale pour des raisons pratiques notamment pour les industriels car elle leur permet de contrôler la pureté des composants de l'électrolyte. D'un point de vue fondamental, elle est liée aux différentes interactions entre les constituants d'une solution et est donc particulièrement sensible à la nature et au rapport molaire de ceux-ci. En effet, dans un électrolyte, plus le rapport relatif du sel au solvant est élevé, plus l'effet structurant est élevé. Par conséquent le volume libre est plus faible. Plus ces derniers sont faibles, plus les mouvements moléculaires sont difficiles et, en conséquence, la viscosité est plus élevée.

La masse volumique a été mesurée à l'aide d'un densimètre à tube vibrant (Anton Paar DMA 4500 M) avec une incertitude inférieure à $\pm 3.10^{-5}$ $g.cm^{-3}$ et une précision de température de ±0,01 K. Le principe de fonctionnement de cet appareil repose sur la mesure de la période de vibration d'un tube en verre rempli de fluide. Ce tube est placé dans un champ électromagnétique et vibre à des fréquences dépendant de la masse du tube. Avant toute mesure, le densimètre est étalonné à l'aide de différents fluides (références) de masses volumiques parfaitement connues (l'air sec dont la densité est de $1,20.10^{-3}$ $g.cm^{-3}$ à 20°C et de l'eau désionisée, dont la densité est de 0,99820 $g.cm^{-3}$ à 20°C). Les masses volumiques des solvants purs et de tous les mélanges électrolytiques formulés (différentes compositions) ont été déterminées à pression atmosphérique dans une gamme de températures comprise entre 283,15 K et 333,15 K.

II.4.1 Impacts de la température sur les propriétés de transport de l'électrolyte

Dans cette partie nous allons étudier l'effet de la température sur les trois caractéristiques physicochimiques sus-citées. Comme les électrolytes sont destinés à des applications électrochimiques dans des accumulateurs qui peuvent être utilisés à des températures de fonctionnement variées, il est impératif de connaitre le comportement de ces électrolytes en fonction de la température.

a. Masse volumique

Par définition, la masse volumique (ρ en $g.cm^{-3}$) est le rapport entre une quantité de matière (masse) et son volume. Elle dépend des forces d'interaction entre les espèces présentes dans le milieu étudié et également des effets stériques. La masse volumique d'un électrolyte peut traduire entre autres les interactions entre le soluté et le solvant. En ce sens l'augmentation de la masse volumique, c'est à dire un plus grand nombre de molécules par unité de volume, peut dénoter de fortes associations entre sel et solvant.

La Figure (**II.3**) montre la variation de la masse volumique des différents électrolytes étudiés en fonction de la température. De manière générale, l'augmentation de la température provoque une diminution linéaire de la masse volumique. Ceci est probablement dû à l'affaiblissement des interactions intermoléculaires avec l'augmentation de la température. L'augmentation nette de la masse volumique après l'ajout des sels traduit la forte interaction entre le solvant et le sel de sodium utilisé. Les électrolytes à base de NaFSI et $NaPF_6$ montrent des masses volumiques plus élevées indiquant des interactions ion-solvant plus fortes en comparaison avec $NaClO_4$.

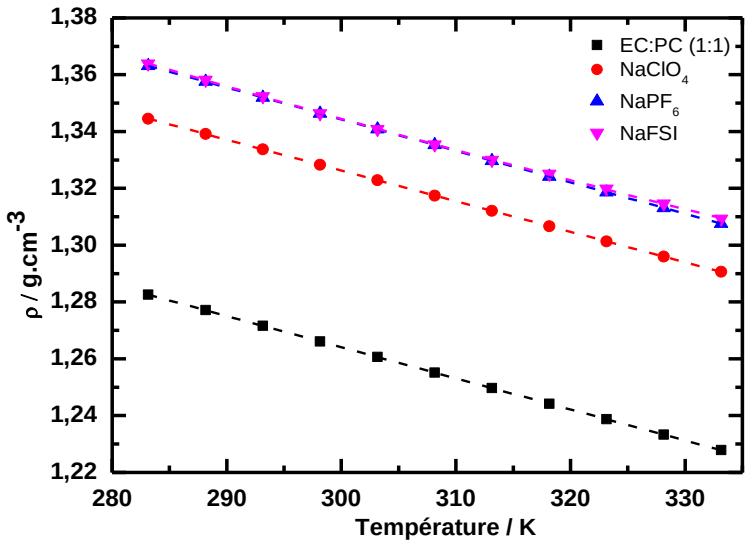


Figure II.3 Evolution de la masse volumique du mélange EC/PC (1w:1w) seul puis contenant 1 mol.L^{-1} de NaX (X=ClO_4^-, PF_6^- et FSI^-) en fonction de la température.

A température ambiante, les valeurs des masses volumiques sont, par ordre croissant : 1,266 g.cm^{-3} pour le mélange de solvants sans sel, 1,328 g.cm^{-3} pour le mélange à 1 mol.L^{-1} à base de $NaClO_4$ et 1,346 g.cm^{-3} pour les deux électrolytes à base de NaFSI et $NaPF_6$ [54]. Ces deux derniers présentent donc des valeurs de masse volumique très proches malgré la différence entre leurs masses molaires respectives. Leurs anions sont connus pour avoir une charge négative délocalisée [243], mais la forme sphérique de l'ion PF_6^- permet un arrangement plus compact entre anions et molécules de solvant en comparaison avec FSI^- de masse molaire plus grande mais de structure plane. En comparaison avec ces deux anions, ClO_4^- a une masse molaire plus petite ainsi qu'une faible interaction avec l'ion Na^+ d'où probablement sa faible masse volumique [239], [243]. En exploitant ces résultats en terme de masse volumique on pourra estimer, entre autres, les volumes molaires apparents des sels de sodium utilisés. Sachant que l'on travaille à une concentration égale à 1 mol.L^{-1} et que la masse volumique de la solution est exprimée en g.mL^{-1}. La masse d'un litre de solution peut alors s'exprimer comme suit :

$$\boldsymbol{m_{solution} = m_{ECPC} + m_{sel} = \rho . 10^3} \qquad \textbf{II.2}$$

avec $m_{sel} = n_{sel} . M_{sel}$, où n_{sel} et M_{sel} sont respectivement le nombre de mole et la masse molaire du sel, l'équation (**II.2**) s'écrit :

$$\boldsymbol{m_{solution} = m_{ECPC} + n_{sel} . M_{sel} = \rho . 10^3} \qquad \textbf{II.3}$$

Le volume molaire du sel est donné par l'équation (**II.4**) :

$$\boldsymbol{V_{m,sel} = \frac{V_{sel}}{n_{sel}} = \frac{V - V_{ECPC}}{n_{sel}}} \qquad \textbf{II.4}$$

où $V = V_{sel} + V_{ECPC}$, V=1L et n_{sel}=1 mol.

Le volume des carbonates (V_{ECPC}) dans un litre de solution est donné par l'équation (**II.5**)

$$\boldsymbol{V_{ECPC} = \frac{m_{ECPC}}{\rho_{ECPC}} = \frac{\rho - M_{sel}}{\rho_{ECPC}}} \qquad \textbf{II.5}$$

En remplaçant V_{ECPC} dans l'équation (**II.4**) on obtient :

$$\boldsymbol{V_{m,sel} = \frac{V_{sel}}{n_{sel}} = 1 - \left(\frac{\rho - M_{sel}}{\rho_{ECPC}}\right) = \frac{\rho_{ECPC} - \rho + M_{sel}}{\rho_{ECPC}}} \qquad \textbf{II.6}$$

Les volumes molaires, des sels, ainsi obtenus à température ambiante sont regroupés dans le tableau (**II.1**)

Tableau (II.1) Valeur des volumes molaires $V_{m,NaX}$ des sels NaX (X=ClO_4^-, PF_6^- et FSI^-) à 1 mol.L^{-1} dans EC:PC (1w:1w) à 25 °C.

Sel	$NaClO_4$	$NaPF_6$	NaFSI
V_m (mL.mol^{-1})	47,59	69,23	97,17

b. Viscosité

La figure (**II.4**) ci-après montre la variation de la viscosité en fonction de la température du mélange EC:PC (1w:1w) seul et des électrolytes à base de ce mélange contenant 1 mol.L^{-1} de NaX (X=ClO_4^-, PF_6^- et FSI^-). Contrairement à la masse volumique, la viscosité diminue de manière non linéaire avec l'augmentation de la température. Dans le mélange sans sel, la viscosité dépend des interactions solvant-solvant. L'ajout d'un sel engendre d'autres types d'interactions, telles que les interactions ion-solvant et ion-ion, provoquant ainsi une augmentation de la viscosité. L'écart de viscosité entre les trois électrolytes est faible.

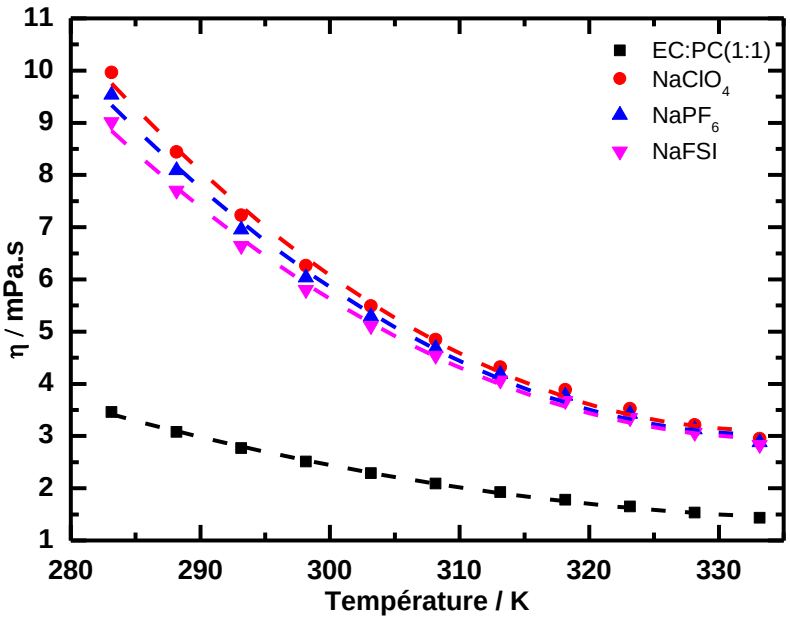


Figure II.4 Evolution de la viscosité du mélange EC/PC (1w:1w) seul puis contenant 1 mol.L^{-1} de NaX (X=ClO_4^-, PF_6^- et FSI^-) en fonction de la température.

Néanmoins c'est la solution à base de $NaClO_4$ qui est la plus visqueuse devant celles à base de $NaPF_6$ et NaFSI avec 6,27, 6,04 et 5,80 mPa.s à 25°C respectivement. Ces résultats sont très proches de ceux rapportés dans la littérature [54]. La forme sphérique de PF_6^- limite son déplacement au sein de l'électrolyte sous l'effet de l'écoulement, contrairement à FSI^- qui a une structure plane qui permettrait un meilleur passage entre les molécules de solvant. En effet, la section efficace d'une sphère est plus grande que celle d'une ellipse et dans le cas de FSI^- la structure quasi-ellipsoïdale permet une orientation préférentielle (donnant une section efficace moindre) en écoulement.

c. Conductivité ionique

La figure (**II.5**) montre l'évolution de la conductivité ionique des électrolytes en fonction de la température (entre 263,15 et 333,15 K). Comme attendu, l'augmentation de la température favorise la dissociation des sels en espèces chargées et diminue la viscosité des solutions, ce qui induit une augmentation de la conductivité ionique. Le mélange à base de NaFSI est le plus conducteur comparativement aux autres sels. La bonne dissociation de ce sel dans le mélange de solvant utilisé, combinée à une viscosité plus faible (d'environ 5,80 mPa.s à 25°C) est sans doute à l'origine de ce résultat.

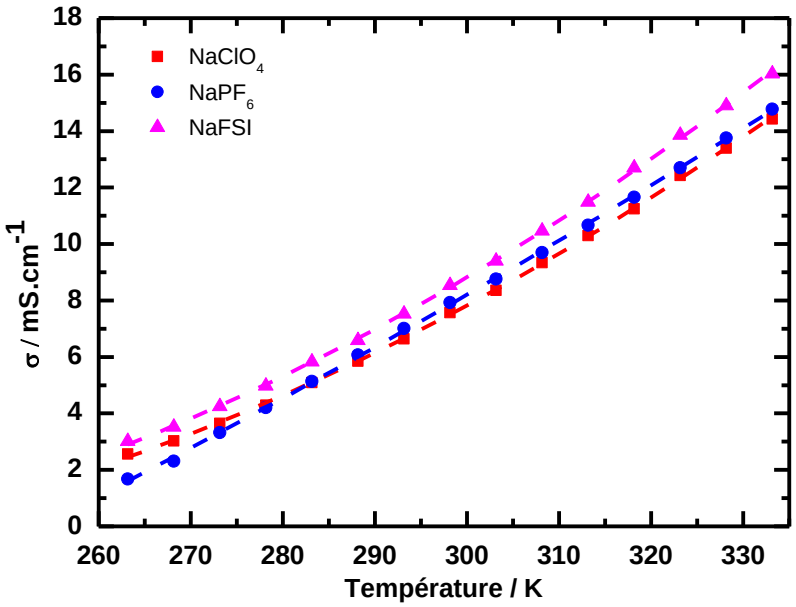


Figure II.5 Evolution de la conductivité ionique des électrolytes à base de EC/PC (1w:1w) et de NaX (X=ClO_4^-, PF_6^- et FSI^-) à 1 mol.L^{-1} en fonction de la température.

L'électrolyte à base de $NaPF_6$ présente des conductivités similaires à celles de $NaClO_4$, voire plus basses (à basse température), bien que PF_6^- soit moins polarisable que ClO_4^-, cela pourrait être attribué à la bonne solvatation de l'anion PF_6^-. A 25 °C les conductivités sont de 7,57, 7,92 et de 8,54 mS.cm^{-1} pour $NaClO_4$, $NaPF_6$ et NaFSI respectivement. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature [63], [64], [244], [245]. D'autre part, les valeurs du nombre donneur (DN) des anions peuvent nous renseigner sur les forces d'interaction entre les anions et les autres espèces cationiques dissoutes. Ces valeurs sont de -6,2, 7,6 et de 13,2 kcal.mol^{-1} pour PF_6^-, ClO_4^- et FSI^- respectivement [246]. Par conséquent, PF_6^- est apparemment l'anion donneur le plus faible. Tout comme pour la viscosité, c'est l'électrolyte à base de EC/PC et NaFSI qui présente la conductivité ionique la plus prometteuse pour une application dans les accumulateurs Na-ion.

II.4.2 Energies d'activation par modélisation de la viscosité et de la conductivité

L'effet de la température sur les phénomènes de transport (conductivité ionique et viscosité dynamique) peut être modélisé par la loi d'Arrhenius (**équation II.7**), qui exprime une relation linéaire entre le logarithme népérien de la conductivité ou de la viscosité en fonction de la température, à travers la théorie d'Eyring liée aux propriétés thermodynamiques (enthalpie et entropie d'activation) [247], [248]. A partir de cette relation, où R est la constante des gaz parfaits

(8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}) et T la température en K, on peut déduire les énergies d'activation ($E_{a,\sigma}$ ou $E_{a,\eta}$) (kJ.mol^{-1}) ainsi que les facteurs pré-exponentiels de la conductivité (σ_0) et de la viscosité (η_0) qui désignent respectivement la conductivité ionique maximale (proportionnelle à la concentration des porteurs de charge) et la viscosité minimale hypothétiques à température infinie.

$$\boldsymbol{ln\,\sigma = ln\,\sigma_0 - \frac{E_{a,\sigma}}{RT};\ ln\,\eta = ln\,\eta_0 + \frac{E_{a,\eta}}{RT}} \qquad \textbf{II.7}$$

Lorsque l'application de l'équation d'Arrhenius aux variations de conductivité et de viscosité conduit à une corrélation non satisfaisante (coefficient de corrélation inférieur à 0,999) on utilise alors la loi empirique de Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) (**équation II.8**) qui s'applique aux solutions présentant un comportement dit vitreux [249]–[251].

$$\boldsymbol{ln\,\sigma = ln\,\sigma'_0 - \frac{\beta_\sigma}{(T-T_0)};\ ln\,\eta = ln\,\eta'_0 + \frac{\beta_\eta}{(T-T_0)}} \qquad \textbf{II.8}$$

où T_0 (K) est la température de transition vitreuse idéale pour laquelle le volume libre devient nul [252], [253]. σ'_0 et η'_0 sont les facteurs pré-exponentiels représentant la conductivité ionique et la viscosité à la température de transition vitreuse idéale T_0. β_σ et β_η sont des paramètres ajustables liés au volume libre nécessaire au transport des espèces ioniques (entropie de configuration) et représentent respectivement, lorsque que l'on les multiplie par R (constante des gaz parfaits), la pseudo-énergie d'activation (J.mol^{-1}) relative à la conductivité ionique et à la fluidité [254]. Plus le volume libre est élevé, plus le déplacement des ions est favorisé.

Pour résumer, afin d'avoir des valeurs de conductivité les plus élevées possibles (ou les plus faibles viscosités), il faut :

- Une pseudo-énergie d'activation (pour σ et η) la plus basse possible et donc un volume libre le plus grand possible.
- Une température idéale de transition vitreuse la plus basse possible.
- Un facteur pré exponentiel le plus élevé possible, corrélé à une concentration en ions libres et à une mobilité ionique élevée (associé à un électrolyte peu visqueux).

Pour chacun des trois électrolytes, les coefficients de corrélation (r^2) obtenus après l'application de la loi d'Arrhenius sont inférieurs à 0,999. On peut donc conclure que les variations de la conductivité et de la viscosité en fonction de la température ne suivent pas correctement la loi d'Arrhenius. Nous avons alors appliqué le modèle VTF qui a permis d'avoir une corrélation plus

satisfaisante avec une évolution linéaire du logarithme népérien de la viscosité et de la conductivité ionique en fonction de l'inverse de ($T-T_0$). L'ajustement des résultats expérimentaux par les deux modèles (Arrhenius et VTF) en termes de conductivité et de viscosité des électrolytes est représenté sur la Figure (**II.6**). Les paramètres obtenus avec ces deux modèles sont donnés dans le tableau (**II.2**).

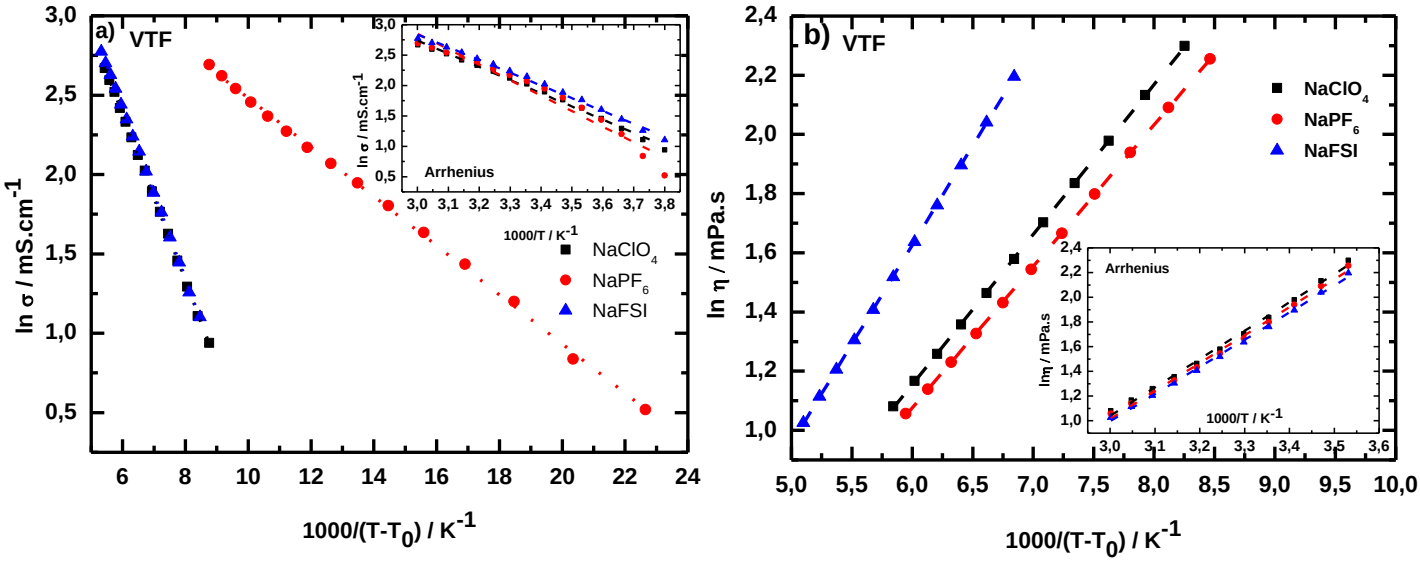


Figure II.6 Ajustement avec les lois d'Arrhenius et VTF de la conductivité ionique (a) et de la viscosité (b) des électrolytes à base de EC/PC (1w:1w) et de NaX (X=ClO_4^-, PF_6^- et FSI^-) à 1 mol.L^{-1}.

En comparant les valeurs des pseudo-énergies d'activation des trois systèmes, celles associées à $NaPF_6$ sont les plus faibles alors que celles de $NaClO_4$ et de NaFSI sont du même ordre de grandeur. Ces résultats sont en cohérence avec ceux de la littérature (1,42, 3,70 et 3,99 kJ.mol^{-1} pour $NaPF_6$, $NaClO_4$ et NaFSI respectivement) [54], [244]. Comme mentionné ci-dessus, une pseudo-énergie d'activation plus basse implique un volume libre plus grand pour le déplacement des ions et ceci est en accord avec nos résultats en terme de conductivité. Aussi, comme le montrent les résultats du tableau (**II.2**), c'est le mélange à base de NaFSI qui montre la température de transition vitreuse idéale la plus basse (141 K en moyenne) contre 192 K et 155,5 K pour $NaPF_6$ et $NaClO_4$ respectivement.

Tableau (II.2) Paramètres des équations Arrhenius et VTF pour la conductivité et la viscosité des électrolytes à base de EC:PC (1w:1w) et de NaX (X=ClO_4^-, PF_6^- et FSI^-) à 1 mol.L^{-1}.

Sel	Arrhenius			VTF			
	$E_{a,\sigma}/E_{a,\eta}$ (kJ.mol^{-1})	σ_0/η_0 (S.cm^{-1})/ (10^{-6} Pa.s)	r^2_σ/r^2_η	σ_0/η_0 (mS.cm^{-1})/ (mPa.s)	$E_{a,\sigma}/E_{a,\eta}$ (kJ.mol^{-1})	$T_{0,\sigma}/T_{0,\eta}$ (K)	r^2_σ/r^2_η
$NaClO_4$	18,0/19,1	10,33/3	0,994/0,996	252/0,152	4,4/4,2	149/162	>0,999
$NaPF_6$	21,2/18,8	36,68/3	0,956/0,996	56/0,167	1,3/4,0	219/165	>0,999
NaFSI	17,5/18,3	9,284/4	0,995/0,998	281/0,091	4,5/5,6	145/137	>0,999

En ce qui concerne les facteurs pré exponentiels, le plus élevé est également obtenu avec le mélange à base de NaFSI (281 mS.cm^{-1} pour la conductivité ionique) traduisant une concentration en ions libres élevée ainsi qu'une bonne dissociation du sel.

II.4.3 Ionicité des électrolytes et coefficient de dissociation des sels

Les propriétés de transport telles que la conductivité ionique et la viscosité sont, comme expliqué précédemment, étroitement liées et dépendent de l'état de dissociation du sel dans le solvant. Ces deux propriétés dépendent également de la température et varient dans deux sens contraires en fonction de cette dernière. La corrélation entre la viscosité d'un électrolyte et sa conductivité ionique peut être mise en évidence en calculant le produit de Walden selon l'expression suivante (**équation II.9**) :

$$W = \sigma.\eta = \sigma_0.\eta_0.e^{\left(\frac{E_{a,\eta}-E_{a,\sigma}}{R.T}\right)} \qquad \textbf{II.9}$$

Le produit de Walden est fonction de la dissociation du sel dans le solvant et des sphères de solvatation autour des ions. Ces deux caractéristiques sont liées par l'équation (**II.10**) :

$$\Lambda.\eta = \frac{e.F}{6.\pi}.\alpha\left(\frac{1}{r_+}+\frac{1}{r_-}\right) \qquad \textbf{II.10}$$

où Λ est la conductivité molaire, e est la charge élémentaire ($1{,}6.10^{-19}$ C), F est la constante de Faraday (96485 C.mol^{-1}), α est le coefficient de dissociation du sel et r_+ et r_- les rayons ioniques.

Ce produit de Walden est aussi un bon indicateur de l'évolution des interactions ioniques et moléculaires dans le mélange électrolytique. Le calcul de ce produit (W) nous permet de constater une éventuelle interdépendance entre la viscosité et la conductivité ionique d'un électrolyte. Dans le cas où les énergies d'activation obtenues grâce aux mesures de viscosités ($E_{a,\eta}$) et de conductivités

($E_{a,\sigma}$) sont très proches, W devient une constante indépendante de la température. Et la conductivité ionique, dans ce cas, ne dépend que de la viscosité. Ceci implique qu'une diminution de la viscosité en fonction de la température, se traduit par une augmentation de la conductivité ionique et inversement.

Une augmentation ou une diminution de ce produit avec l'augmentation de la température indique que les énergies d'activation sont différentes et que l'une des deux grandeurs varie plus vite que l'autre avec la température [255]. Dans notre cas, la conductivité des mélanges électrolytiques augmente avec la température et leur viscosité diminue. Aussi W diminue ; ceci pourrait s'expliquer par une diminution de la viscosité sans augmentation significative de la conductivité ionique. Dans le cas présent, on note l'effet prépondérant de la température sur la viscosité relativement à son effet sur la conductivité. À l'exception du mélange à base de $NaPF_6$, les valeurs des énergies d'activation β_σ et β_η présentent un faible écart. Ce dernier ne permet cependant pas de maintenir le produit W indépendant de la température comme le montre la figure (**II.7**) représentant les variations de W en fonction de la température.

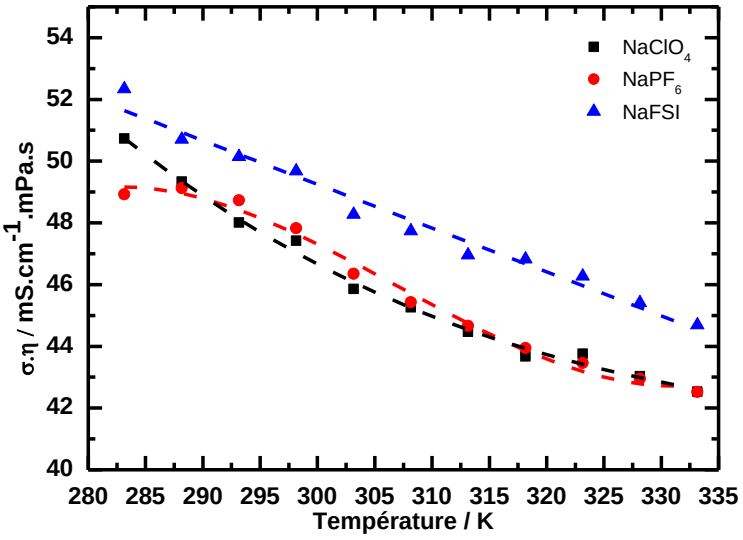


Figure II.7 Variation du produit de Walden (σ.η) des électrolytes à base de EC/PC (1w:1w) et de NaX (X=ClO_4^-, PF_6^- et FSI^-) à 1 mol.L^{-1} en fonction de la température.

La diminution du produit de Walden avec la température a déjà été observé dans certaines études avec EC/PC-1M $NaPF_6$, pour lesquelles la valeur du produit de Walden diminue de 50 à 45 mS.mPa.s.cm^{-1} entre 20°C et 40°C [256]. Dans notre cas, la valeur de ce produit décroit de 49,0 à

45,4 mS.mPa.s.cm^{-1} entre ces mêmes températures. La fluidité dans ce cas ne compense pas l'association ionique (cf. équation **II.10**).

Lorsque le produit de Walden dépend de la température, il est généralement recommandé d'introduire un exposant dans l'équation (**II.9**) permettant ainsi d'obtenir la règle fractionnaire de Walden (**équation II.11**). Cette règle permet de classer les solutions électrolytiques selon leur caractère ionique (ionicité). Elle suppose que le produit de la conductivité molaire Λ (mS.cm^{-2}.mol^{-1}) et de la viscosité (mPa.s) d'un mélange électrolytique totalement dissocié doit être constant.

$$\boldsymbol{W = \Lambda . \eta^{\gamma} = Constante = C} \qquad \textbf{II.11}$$

où γ est le paramètre de couplage et Λ est la conductivité ionique molaire de l'électrolyte. Le paramètre de couplage (γ), compris entre 0 et 1, dépend de la nature des ions présents en solution. Ce paramètre peut être déterminé sur un diagramme de classification de l'ionicité des mélanges électrolytiques en représentant leur conductivité molaire (Λ) en fonction de l'inverse de leur viscosité, autrement dit en fonction de leur fluidité, sur une échelle logarithmique. L'équation (**II.11**) devient donc :

$$\boldsymbol{\log \Lambda = \log C + \gamma \ \log(1/\eta)} \qquad \textbf{II.12}$$

Le diagramme ainsi obtenu avec les différents sels de sodium dissous dans le mélange EC/PC est représenté sur la figure (**II.8**). La ligne dite « idéale » correspond à une solution aqueuse de KCl à 1 mol.L^{-1} à 25 °C où la dissociation du sel est totale. L'écart entre la ligne idéale et les droites représentatives des différentes solutions électrolytiques est lié à l'ionicité des solutions étudiées qui s'accroit lorsque les droites se rapprochent de la ligne idéale (comme le montre la flèche sur la figure **II.8**). Autrement dit, plus la droite représentant l'électrolyte est proche de la ligne idéale de Walden, plus les ions sont dans un état dissocié et le transport ionique est fortement couplé à la viscosité. Lorsqu'ils se situent au-dessus de cette ligne idéale, les électrolytes sont considérés comme super-ioniques. Dans ce cas, le mécanisme de transport des ions est dit « par saut » (de type Grotthuss) [257]–[259] et non véhiculaire. Inversement, les électrolytes faiblement dissociés ou formant des agrégats non conducteurs comme les paires d'ions ou d'agrégats ioniques se situent automatiquement en dessous de la droite idéale de Walden et cela d'autant plus que leur conductivité est faible.

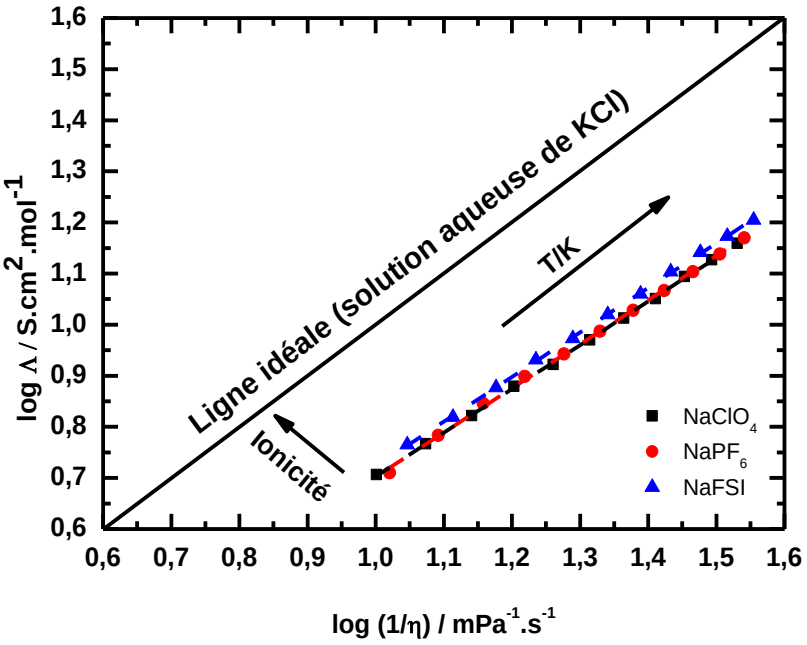


Figure II.8 Diagramme de classification de l'ionicité des électrolytes à base de EC/PC (1w:1w) et de NaX (X=ClO_4^-, PF_6^- et FSI^-) à 1 mol.L^{-1} entre 10°C et 60°C.

Globalement, les trois mélanges étudiés dans cette partie se situent en deçà de la ligne idéale. Ils font donc partie de la catégorie des solutions à ionicité limitée. Dans ce type de solution les porteurs de charges ne contribuent pas en totalité à la conductivité ionique et une partie reste associée. Grâce à cette représentation, il nous est possible de faire un classement des sels de sodium les mieux dissociés dans le mélange de solvant utilisé. Ainsi, c'est NaFSI qui est légèrement plus dissocié à 1 mol.L^{-1} dans EC/PC (1w:1w) tandis que $NaClO_4$ et $NaPF_6$ le sont un peu moins dans le même mélange de solvant à la même concentration. La pente des droites représentatives des différents électrolytes correspond à la valeur du coefficient γ. Les valeurs de ce dernier sont données dans le tableau **(II.3)**.

Tableau (II.3) Valeur du paramètre de couplage (γ) déterminée graphiquement pour chaque sel NaX (X=ClO_4^-, PF_6^- et FSI^-) à 1 mol.L^{-1} dans EC:PC (1w:1w).

Sel	$NaClO_4$	$NaPF_6$	NaFSI
paramètre de couplage (γ)	0,86	0,86	0,87

En comparant les différentes caractéristiques étudiées dans cette partie (**II.4**), on s'aperçoit que NaFSI, en comparaison avec $NaClO_4$ et $NaPF_6$, est un sel de choix proposant des propriétés intéressantes. En effet parmi les trois mélanges étudiés, c'est le mélange à base de NaFSI qui montre

la viscosité la plus faible, la conductivité la plus élevée, la plus grande concentration en ions libres ainsi que l'ionicité la plus proche de la ligne idéale de KCl (1 mol.L^{-1}).

II.4.4 Application de la règle de Jones-Dole-Kaminsky pour NaFSI à 1 mol.L^{-1} dans EC:PC (1w:1w)

Arrhenius a été le premier à étudier, en 1880, les phénomènes de viscosité dans les solutions électrolytiques aux faibles concentrations. Einstein [260], [261] a proposé en 1906 une relation reliant la viscosité d'un milieu à celle du solvant pur utilisé et à la fraction volumique des particules non chargées et incompressibles dans la solution (**équation II.13**)

$$\boldsymbol{\eta_r = {\eta}/{\eta_0} = 1 + 2,5\ \Phi} \qquad \textbf{II.13}$$

Ici η_r représente la viscosité relative de la solution, η la viscosité de la solution, η_0 celle du solvant pur et Φ la fraction volumique des particules dans la solution. Pour pouvoir étendre la relation d'Einstein à des solutions moléculaires, et comme la viscosité d'un électrolyte dépend de sa concentration en sel, Jones et Dole [262] ont exprimé la viscosité relative d'une solution ayant une concentration en sel inférieure à 0,2 mol.L^{-1} selon une loi semi-empirique en modifiant l'équation d'Einstein et en exprimant la fraction volumique (Φ) en fonction de la concentration molaire et du volume molaire du soluté, soit (**équation II.14**) :

$$\Phi = \boldsymbol{V_{(occupé\ par\ le\ soluté)}/V_{(solution)} \approx C.V_h} \qquad \textbf{II.14}$$

où V_h est le volume hydrodynamique molaire du soluté, en considérant tous les ions comme des sphères en écoulement laminaire. En remplaçant Φ par son expression, l'équation **(II.13)** devient alors (**équation II.15**) :

$$\boldsymbol{\eta_r = {\eta}/{\eta_0} = 1 + 2,5\ C.V_h = 1 + BC} \qquad \textbf{II.15}$$

où B = 2,5 V_h est un coefficient représentant les interactions ion-solvant (en L.mol^{-1}) et C la concentration en sel (en mol.L^{-1}). Il s'avère donc que la viscosité relative est une fonction affine de la concentration, ce qui a été vérifié pour des solutions moléculaires à faibles concentrations (<0,1 mol.L^{-1}). Il est à noter ici que l'approximation $\Phi = C\ V_h \approx C\ V_m$ (V_m : volume molaire) ne s'applique réellement qu'à des solutés dont la solvatation est faible ce qui est loin d'être le cas des solutions ioniques. Pour des solutions un peu plus concentrées les interactions intermoléculaires prennent toute leur importance et le coefficient B dans ce cas dépendra à la fois du soluté, du solvant, de la

température et des caractéristiques de l'écoulement [262]. Dans le cas des solutions ioniques, les ions sont considérés comme des sphères rigides se déplaçant dans un milieu continu dans lequel V_h est assimilé au volume molaire du sel solvaté noté V_i [263].

Afin que l'équation (**II.15**) soit applicable aux solutions ioniques à très faible concentration (C < 0,01 mol.L^{-1}), Falkenhagen et Dole ajoutèrent, en utilisant la théorie de Debye et Hückel, un terme supplémentaire proportionnel à $C^{1/2}$, soit l'équation (**II.16**) :

$$\boldsymbol{\eta_r = 1 + A\sqrt{C} + BC} \qquad \textbf{II.16}$$

où A est un coefficient représentant les interactions ioniques à longue distance. Kaminsky parvint par la suite, en ajoutant un terme complémentaire, à ajuster cette expression à des concentrations pouvant atteindre 3 mol.L^{-1} en proposant l'équation (**II.17**) [264].

$$\boldsymbol{\eta_r = 1 + A\sqrt{C} + BC + DC^2} \qquad \textbf{II.17}$$

Par identification avec l'expression d'Einstein ($\eta_r = 1 + 2{,}5\ \Phi + 4\Phi^2$) obtenue en utilisant un développement limité au terme d'ordre supérieur et par laquelle il a été montré que la viscosité du milieu est une fonction quadratique de la fraction volumique des particules, on déduit que D = $4V_h^2$. Dans cette dernière relation qui est très utilisée pour l'étude de la viscosité dans les milieux organiques concentrés, le terme $A\sqrt{C}$ est souvent négligeable devant les autres termes.

Le coefficient B, exprimé en L.mol^{-1}, est généralement déterminé graphiquement après traitement numérique (ajustement de courbe) de mesures expérimentales de viscosité. Il a été démontré qu'il peut être effectivement relié au volume hydrodynamique du soluté et donc indirectement aux interactions ion-solvant et solvant-solvant [263], [265], [266]. Ce coefficient dépend entre autres des interactions ion-solvant qui, dues à la taille des molécules de solvant et aux interactions à longue distance du champ électrique créé par l'ion et les molécules de solvant environnantes, induisent une augmentation de la viscosité. Ainsi, plus la valeur du rapport charge/rayon de l'ion est élevée, plus ce dernier est solvaté et plus la valeur de B est grande. Par ailleurs Desnoyers et Perron [267] ont montré que la constante B peut être évaluée à partir du volume de l'ion solvaté noté V_i, lui-même calculé à partir du rayon de solvatation (r_s) (**II.18**), soit :

$$\boldsymbol{B = 2{,}5\ V_i \ ; \quad V_i = \frac{4}{3}\pi\ N_A\ r_s^3} \qquad \textbf{II.18}$$

En remplaçant V_i par sa formule on obtient l'équation (**II.19**) qui va nous permettre d'estimer le rayon de solvatation :

$$B = \frac{2{,}5 * 4\,\pi\, N}{3}\, r_s^3 \quad ; \quad r_s = \sqrt[3]{\frac{3}{10\,\pi\, N_A} B} \qquad \textbf{II.19}$$

où B est la constante de l'équation de Jones-Dole-Kaminsky représentant les interactions soluté-solvant à courte distance et N_A le nombre d'Avogadro (6,023 x 10^{23} mol^{-1}). Comme les concentrations sont supérieures à 0,1 $mol.L^{-1}$, le terme A√C peut être considéré comme négligeable et l'équation (**II.17**) peut alors s'écrire de la façon suivante :

$$\eta_r = 1 + BC + DC^2 \qquad \textbf{II.20}$$

La variation de la viscosité spécifique ($\eta_{sp} = \eta_r - 1$) de NaFSI dans EC/PC (1w:1w) en fonction de la concentration en sel est représentée sur la figure (**II.9**).

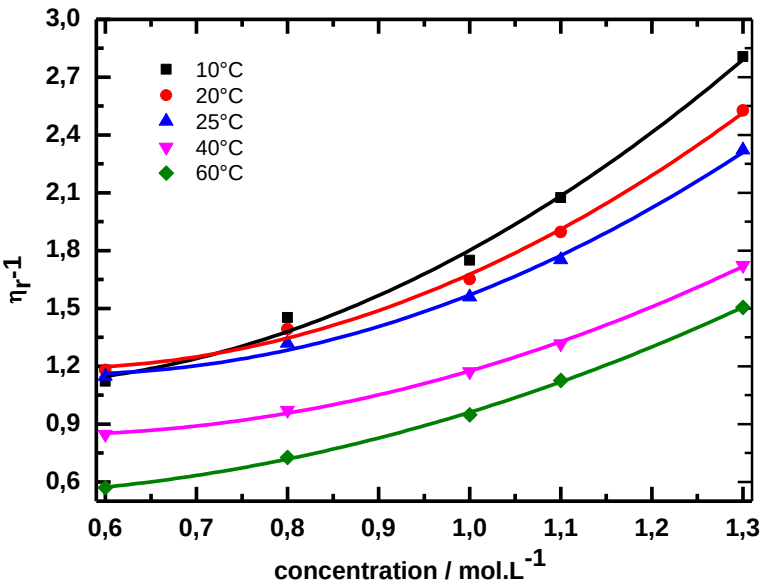


Figure II.9 Variation de la viscosité spécifique (η_r-1) en fonction de la concentration en NaFSI dans EC/PC (1w:1w) à plusieurs températures.

L'impact de la concentration en sel sur la viscosité de l'électrolyte est la première chose à noter, confirmant les observations réalisées dans la partie précédente. En effet plus la quantité de sel est importante, plus les interactions sont nombreuses et la viscosité élevée. Les constantes B et D, après ajustement des données expérimentales par l'équation (**II.15**) avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,99 (à partir d'une régression polynomiale du second ordre) ainsi que le

rayon de solvatation r_s calculé en utilisant l'équation (**II.14**) pour l'électrolyte à base de NaFSI et de EC/PC (1w:1w) sont regroupés dans le tableau (**II.4**).

Tableau (II.4) Valeurs des coefficients B et D de Jones-Dole-Kaminsky et du rayon de solvatation (r_s) pour NaFSI dans EC:PC (1w:1w) calculées à l'aide de la relation d'Einstein et de l'équation de Jones-Dole-Kaminsky.

Sel	T / K	B / L.mol^{-1}	D / L^2.mol^{-2}	r_s / nm
NaFSI	283,15	2,62	2,64	0,746
	293,15	2,44	2,27	0,729
	298,15	2,29	2,07	0,714
	313,15	1,48	1,43	0,617
	333,15	0,97	1,21	0,535

Le coefficient B lié aux interactions ion-solvant et aux effets de volume voit sa valeur diminuer entre 10°C et 60°C et le volume molaire du sel suit donc logiquement la même tendance. Le coefficient D représentant les interactions ion-dipôle et les interactions à longue distance ion-ion voit lui aussi sa valeur diminuer avec l'augmentation de la température. Ceci pourrait s'expliquer par la diminution des interactions entre les molécules de solvant et les ions du sel causée par l'agitation thermique.

La figure (**II.10**) ci-après montre l'évolution du rayon de solvatation en fonction de la température de l'électrolyte à base de NaFSI et du mélange EC/PC. La diminution du coefficient B se traduit par une diminution du rayon de solvatation en raison de la nature de l'anion FSI^-, dont la structure plane permet une occupation plus facile des petits volumes libres entre les molécules de solvant contrairement aux anions sphériques plus volumineux comme PF_6^- par exemple où l'on observe une augmentation du rayon de solvatation en fonction de la température [242].

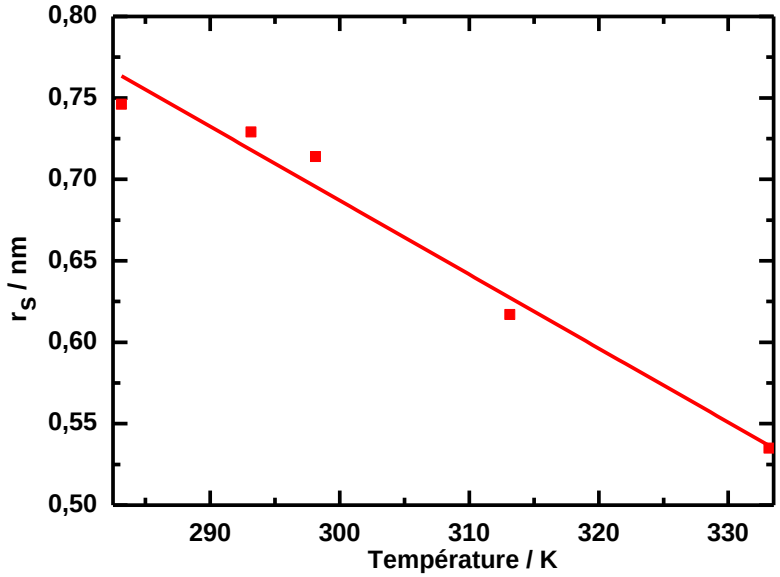


Figure II.10 Variation du rayon de solvatation calculé à l'aide l'équation de Jones-Dole-Kaminsky et de la relation d'Einstein pour NaFSI dans EC/PC (1w:1w) en fonction de la température.

II.5 Conclusion

En comparant les trois sels de sodium étudiés dans ce chapitre, on peut noter un certain avantage de NaFSI par rapport au deux autres sels ($NaClO_4$ et $NaPF_6$). En effet, c'est le mélange électrolytique à base de NaFSI qui présente la viscosité la plus faible et la conductivité les plus élevée. En analysant le diagramme d'ionicité c'est le mélange à base de NaFSI qui est légèrement plus proche de la ligne idéale de KCl, c'est donc NaFSI qui est légèrement plus dissocié à 1 mol.L^{-1} dans EC/PC (1w:1w) alors que $NaClO_4$ et $NaPF_6$ le sont un peu moins dans les mêmes conditions.

Dans le chapitre suivant nous allons nous intéresser à l'effet d'un groupe d'éthers à base de THF sur les propriétés physico-chimiques de l'électrolyte à base de NaFSI dans EC/PC (1w:1w) à 1 mol.L^{-1} qui nous servira de référence dans cette étude. L'intérêt d'utiliser des additifs est d'apporter une amélioration des propriétés des mélanges électrolytiques et par conséquent d'optimiser les performances du système électrochimique. Nous évaluerons donc dans ce qui suit l'effet de ces éthers cycliques à base de THF, utilisés en tant qu'additifs, co-solvants et solvants, et de leurs structures sur les propriétés physicochimiques de l'électrolyte de référence (NaFSI dans EC/PC (1w:1w) à 1 mol.L^{-1}). Le choix des éthers repose entre autres sur leur faible viscosité. Les éthers choisis sont divisés donc en deux groupes, celui du THF et ses dérivés et celui du DOL et ses dérivés. Les études menées sur ces deux groupes feront l'objet respectivement des chapitres **III** et **IV** suivants.

Chapitre III. Etude de l'effet du tétrahydrofurane et ses dérivés sur les propriétés des solutions de carbonates d'éthylène et de propylène

III.1 Introduction

L'ajout d'additifs peut améliorer considérablement les propriétés des électrolytes notamment en termes de sécurité et de stabilité et donc de durée de vie. Suite au bilan présenté dans le premier chapitre sur les travaux rapportés dans la littérature à propos de l'utilisation d'additifs très divers, nous avons orienté et centré nos travaux vers une catégorie d'additifs du type éthers cycliques.

Le but de ce chapitre et du chapitre suivant concerne dès lors l'étude de l'effet de différents éthers cycliques et de leurs structures sur les propriétés physico-chimiques et thermodynamiques de diverses solutions électrolytiques et par conséquent sur les performances électrochimiques de demi-piles à base de Na/HC. Dans ce chapitre nous nous intéresserons à un premier groupe d'éthers constitué de tétrahydrofurane (THF) (Fisher scientific, pureté > 99,5%) et quatre de ses dérivés : 2-méthyltétrahydrofurane (Fisher scientific, pureté > 99%), 2,5-diméthyltétrahydrofurane (Sigma aldrich, pureté > 96%), 2,5-diméthoxytétrahydrofurane (Fisher scientific, pureté > 99%) et 2-éthoxytétrahydrofurane (Sigma aldrich, pureté > 99%). L'objectif est de comprendre l'effet de la modification structurale des additifs sur leurs propriétés en mélange.

Dans ce qui suit nous allons nous intéresser donc à l'impact de ces éthers sur les caractéristiques physicochimiques de l'électrolyte de référence (1M-NaFSI/ECPC). Les propriétés de ce dernier, en termes de conductivité ionique, de masse volumique et de viscosité, seront étudiées. En outre, le comportement volumétrique de ces molécules cycliques (THF et ses dérivés) dans les mélanges électrolytiques sera analysé. Les éthers de ce premier groupe (THF et dérivés) seront étudiés en tant qu'additifs mais aussi en tant que co-solvants et solvants.

III.2 Choix des éthers (THF et ses dérivés)

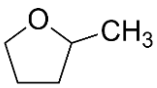
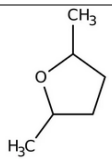
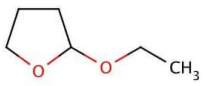
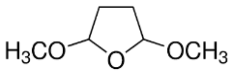
L'ajout d'additifs est l'une des techniques les plus rentables et efficaces pour améliorer les performances des SIBs. Les additifs sont classés en fonction de leurs rôles fonctionnels essentiels, tels que la passivation des électrodes, l'amélioration des propriétés de base (comme la conductivité), l'amélioration de la sécurité (stabilité thermique, inflammabilité, surcharge, etc.), l'amélioration des propriétés mécaniques, etc. En général, la quantité d'additif ne dépasse pas 10%

en poids ou en volume. Dans la littérature différents additifs ont été étudiés, les plus connus étant le carbonate de fluoréthylène (FEC) et le carbonate de vinylène (CV) [52].

Les éthers présentent une structure de solvatation stable qui permet des réactions de co-intercalation hautement réversibles et la formation d'une SEI mince et stable [75], [81], [83], [268]. De plus la bonne stabilité de cyclage, la cinétique de sodiation rapide et la compatibilité chimique avec les électrodes ainsi que la bonne mouillabilité constituent des critères de choix pour cette catégorie d'additifs [81].

Le groupe de molécules étudiées dans cette partie est constituée de tétrahydrofurane (THF), 2-méthyltétrahydrofurane (méthylTHF), 2,5-diméthyltétrahydrofurane (diméthylTHF), 2,5-diméthoxytétrahydrofurane (diméthoxyTHF) et 2-éthoxytétrahydrofurane (éthoxyTHF) dont les structures, les masses molaires, les viscosités et les constantes diélectriques sont présentées dans le tableau (**III.1**).

Tableau (III.1) Structures moléculaires, masses molaires (M en g.mol^{-1}), viscosités (η en mPa.s) et constantes diélectriques (ε) à 25 °C de THF et ses dérivés [269]–[272]***.***

Ethers	**THF**	**méthylTHF**	**diméthylTHF**	**éthoxyTHF**	**diméthoxyTHF**
					
M (g.mol^{-1})	**72,11**	**86,13**	**100,16**	**116,16**	**132,16**
η(mPa.s)	**0,456**	**0,495**	**0,509**	**0,865**	**0,988**
ε	**7,3**	**6,27**	**5,67**	**-**	**-**

III.3 Impacts du THF et de ses dérivés sur les propriétés physicochimiques de l'électrolyte

III.3.1 Effet des éthers sur la conductivité ionique

La figure (**III.1**) montre l'effet des éthers cycliques à base de THF sur l'évolution de la conductivité ionique de l'électrolyte de référence (NaFSI dans EC/PC (1w:1w) à 1 mol.L^{-1}) en fonction de la température (entre 263,15 et 333,15 K). De manière générale l'augmentation de la température favorise la dissociation des sels en espèces chargées (ions) et abaisse la viscosité des solutions ce qui induit naturellement une augmentation de la conductivité ionique.

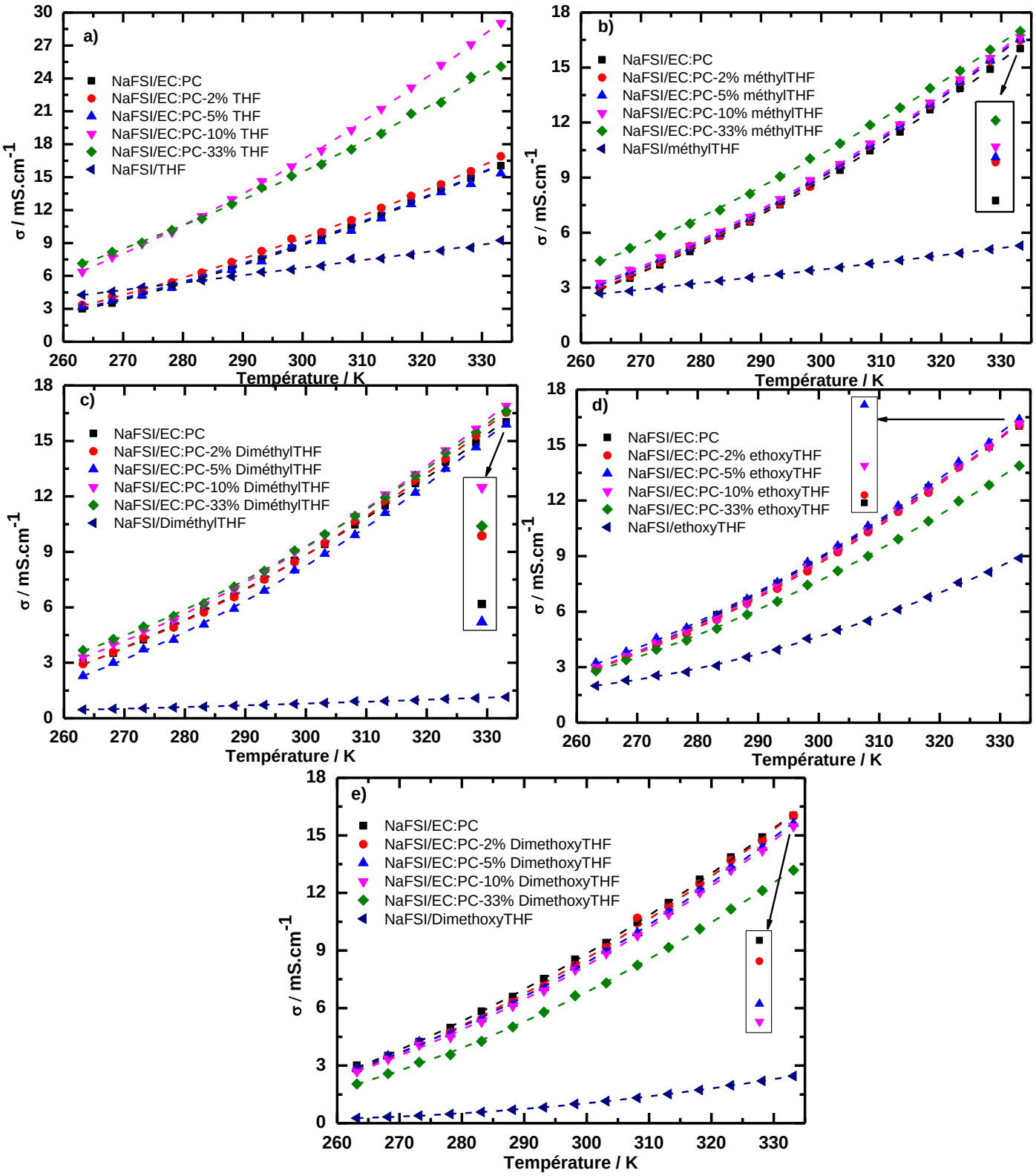


Figure III.1 Effets des éthers : a) THF, b) méthylTHF, c) diméthylTHF, d) éthoxyTHF et e) diméthoxyTHF sur l'évolution de la conductivité ionique de l'électrolyte à base de NaFSI EC:PC (1w:1w) à 1 mol.L^{-1} en fonction de la température.

L'utilisation du THF (**Figure III.1.a**) en tant qu'additif avec un pourcentage massique inférieur à 5% (fraction massique $w_{éther} \leq 0,05$) n'influe pas notablement sur la conductivité ionique du mélange électrolytique. On pourra noter une faible augmentation de l'ordre de 10% ($w_{éther}=0,02$) et une très faible baisse de l'ordre de 3% ($w_{éther}=0,05$). La conductivité la plus élevée est obtenue à 10% de THF avoisinant les 30 $mS.cm^{-1}$ à 60°C alors que l'électrolyte de référence présente une conductivité de l'ordre de 16 $mS.cm^{-1}$ dans les mêmes conditions. Utilisé comme co-solvant (33%), le THF offre des conductivités intéressantes qui dépassent celles obtenues avec 10% à basse température. Au-delà de 10°C les conductivités ioniques du mélange à 33% sont certes moins élevées que celles à 10% mais restent pour autant satisfaisantes. Lorsque THF est utilisé comme solvant pur, le mélange NaFSI/THF à 1 $mol.L^{-1}$ présente les conductivités les plus faibles (9 $mS.cm^{-1}$ à 60°C). L'augmentation de la conductivité ionique avec l'augmentation du pourcentage massique du THF, notamment comme additif puis comme co-solvant, pourrait s'expliquer par la diminution de la viscosité du milieu électrolytique par ajout du THF (η = 0,46 cP). Lorsque THF est utilisé comme solvant unique la conductivité ionique chute à cause de sa faible constante diélectrique (ε = 7,3). Donc à des pourcentages massiques inférieurs à 33% l'effet de la viscosité de l'éther l'emporte sur sa faible capacité à dissocier le sel notamment en présence du mélange EC/PC. Au-delà, les mélanges sont certes peu visqueux mais leur conductivité ionique est très limitée à cause de la faible dissociation du sel [273], [274].

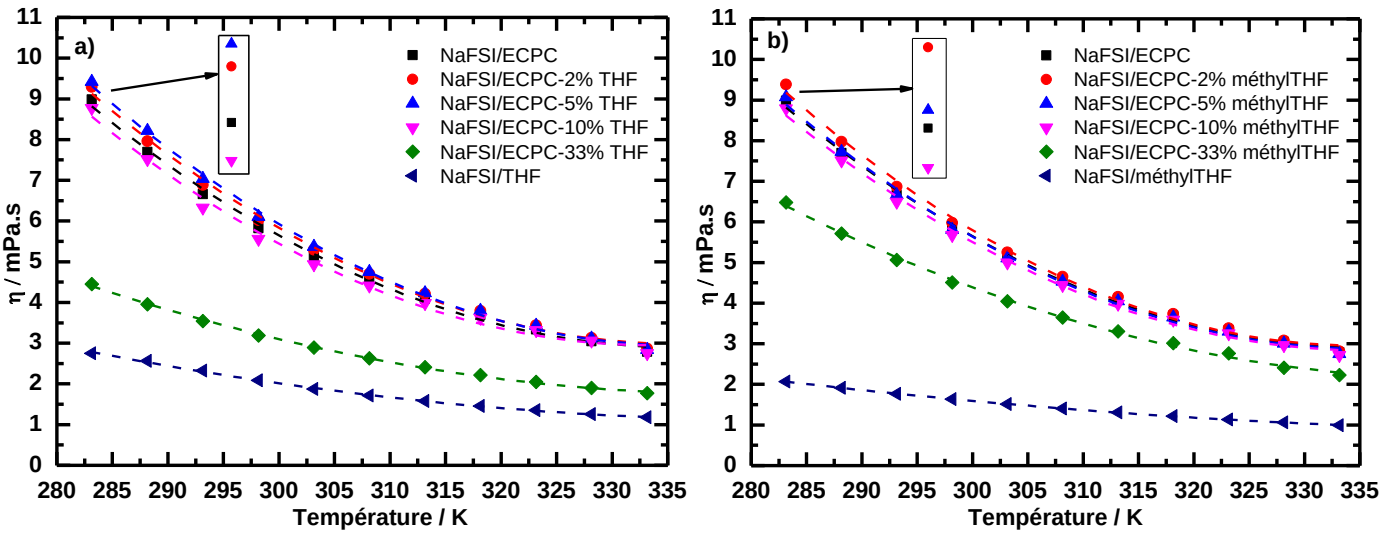
Pour le 2-méthyltétrahydrofurane (méthylTHF), les résultats de conductivité ionique sont représentés sur la figure (I**II.1.b**). On remarque que pour des teneurs massiques en méthylTHF inférieures ou égales à 10% la conductivité ne varie pas notablement comparativement à celle de l'électrolyte de référence : à 25°C la conductivité ionique avoisine 9 $mS.cm^{-1}$, et ce, quel que soit le pourcentage de l'éther. En tant que co-solvant (33%), le méthylTHF améliore la conductivité de la solution électrolytique qui voit sa conductivité ionique augmenter sur toute la gamme de température. La faible viscosité du méthylTHF est à l'origine de ce gain en conductivité. Cependant sa faible constante diélectrique (6,27) ne permet pas une bonne dissociation ionique d'où la baisse considérable de la conductivité ionique (5,3 $mS.cm^{-1}$ à 60 °C) [270].

L'effet du diméthylTHF, de l'éthoxyTHF et du diméthoxyTHF sur la conductivité ionique (**figures III.1.c, d et e**), lorsqu'ils sont utilisés comme additifs ($w_{éther} \leq 0,1$), est très faible (±0,5 $mS.cm^{-1}$ à 25 °C). Leur utilisation comme co-solvants engendre une baisse de conductivité dans les cas de l'éthoxyTHF (de l'ordre de 13%) et du diméthoxyTHF (de l'ordre de 23%). En ce qui concerne le diméthylTHF son effet en tant que co-solvant sur la conductivité est négligeable. Lorsque les éthers

sont utilisés en tant que solvants purs on note une très faible conductivité (<3 mS.cm^{-1} à 60°C) avec les mélanges NaFSI/diméthylTHF et NaFSI/diméthoxyTHF. Ceci est probablement dû à leur faible constante diélectrique (ε = 5,67 pour le diméthylTHF) ainsi qu'aux deux groupements donneurs par effet inductif (-CH_3) sur le cycle qui favorisent la solvatation de l'anion FSI^- [272]. Dans ce cas, les phénomènes de solvatation l'emportent sur les phénomènes de dissociation. En effet, une forte solvatation des ions est défavorable vis-à-vis de la mobilité ionique et de la fluidité.

III.3.2 Effet des éthers sur la viscosité

L'évolution de la viscosité des électrolytes à base de NaFSI et EC:PC avec différents pourcentages d'éthers, en fonction de la température est représentée sur la figure (**III.2**). Comme le montre cette dernière, la viscosité diminue avec la montée en température. À l'exception de l'éthoxyTHF (**III.2.d**) et du diméthoxyTHF (**III.2.e**), les éthers offrent des viscosités relativement basses lorsqu'ils sont utilisés comme solvants uniques (en présence de NaFSI). Ceci est dû probablement à leur faible viscosité ainsi qu'aux faibles interactions entre le sel et ces éthers [275], [276]. La présence du THF (**III.2.a**) et du méthylTHF (**III.2.b**) comme co-solvants à 33% induit naturellement une nette diminution de la viscosité de l'électrolyte de référence (à environ 50% avec le THF et 33% avec le méthylTHF). L'effet des trois autres éthers, en tant que co-solvants (à 33%), sur la viscosité du mélange NaFSI dans EC/PC est faible : une légère augmentation de l'ordre de 5% de la viscosité avec le diméthoxyTHF et une faible diminution de l'ordre de 7% avec l'éthoxyTHF au même pourcentage sont toutefois observées.



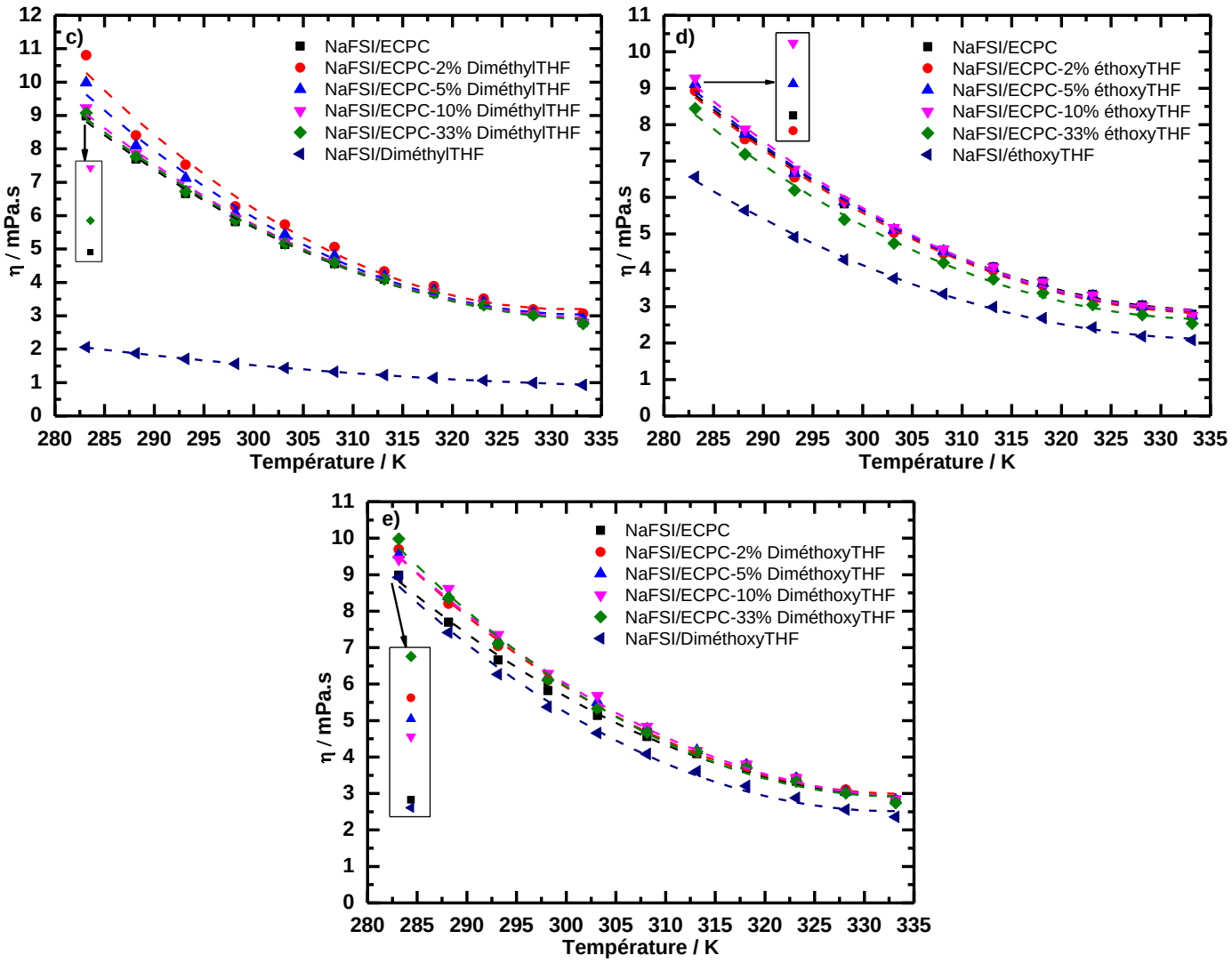


Figure III.2 Effets des éthers : a) THF, b) méthylTHF, c) diméthylTHF, d) éthoxyTHF et e) diméthoxyTHF sur l'évolution de la viscosité de l'électrolyte à base de NaFSI EC:PC (1w:1w) à 1 mol.L^{-1} en fonction de la température.

La viscosité des électrolytes en présence des éthers comme additifs (≤ 10% en masse) varie faiblement (Δη ≤ 0,7 mPa.s) en fonction du pourcentage d'additif, sauf avec le diméthylTHF (**III.2.c**) où la viscosité augmente d'environ 2 mPa.s avec 2% d'additif. Globalement les viscosités des différents mélanges NaFSI/ECPC-éther varient entre 9 mPa.s et 2 mPa.s à basse (10°C) et haute (60°C) températures respectivement.

III.3.3 Effet des éthers sur la masse volumique

La figure (**III.3**) suivante montre l'effet de la teneur massique du THF et de ses dérivés sur l'évolution de la masse volumique de l'électrolyte NaFSI/ECPC en fonction de la température.

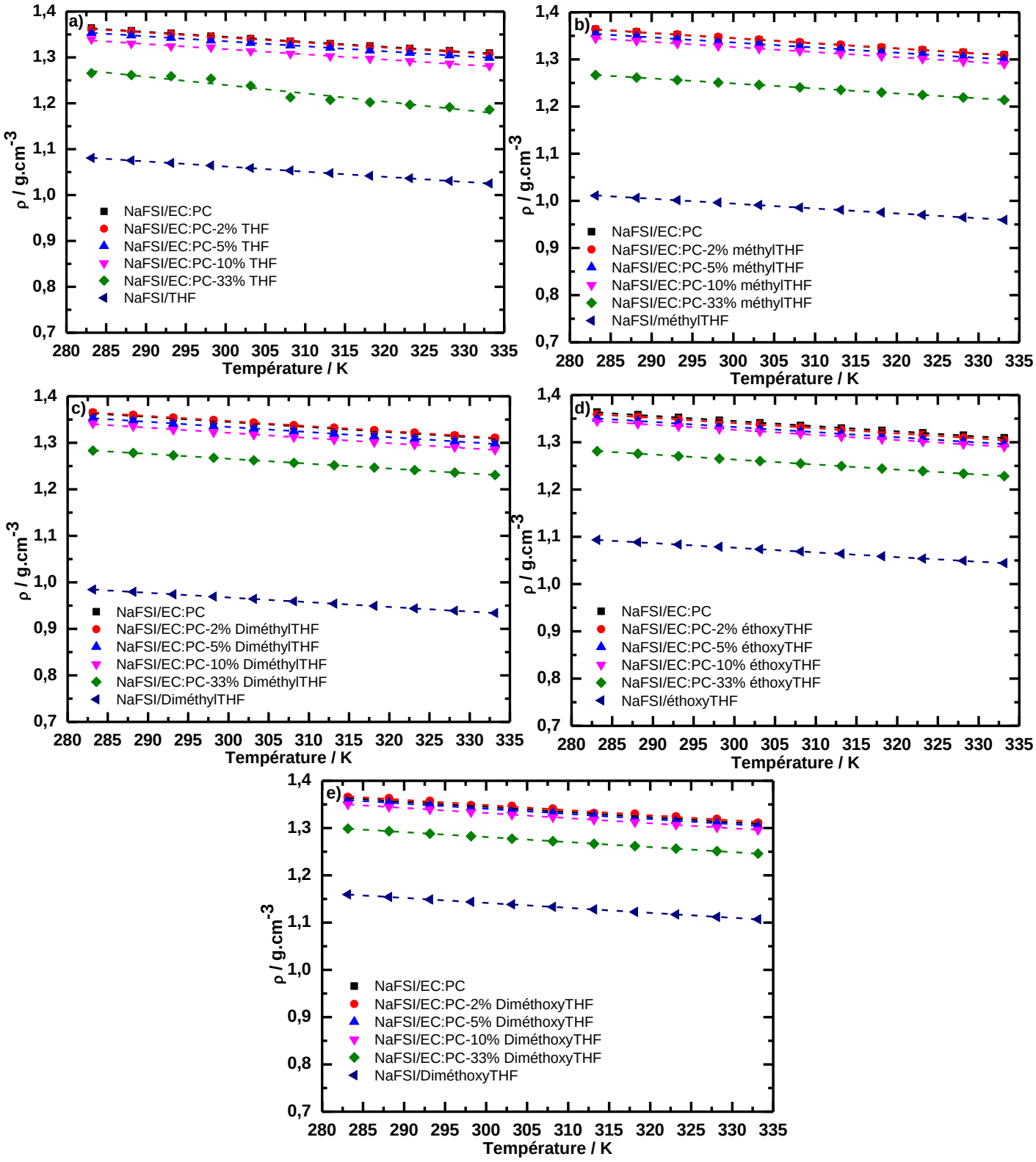


Figure III.3 Effets des éthers : a) THF, b) méthylTHF, c) diméthylTHF, d) éthoxyTHF et e) diméthoxyTHF sur l'évolution de la masse volumique de l'électrolyte à base de NaFSI EC:PC (1w:1w) à 1 mol.L^{-1} en fonction de la température.

Cette grandeur peut être représentative des différentes interactions entre les molécules de solvant et celles du sel et peut aussi être liée à des effets stériques. A des pourcentages inférieurs ou égaux à 10 % en masse l'effet des éthers sur la masse volumique est faible : nous pouvons noter une légère décroissance (de l'ordre de 3%) de cette grandeur avec l'augmentation du pourcentage massique en additifs THF (**III.3.a**), méthylTHF (**III.3.b**) et éthoxyTHF (**III.3.d**) traduisant ainsi l'affaiblissement des interactions ion-solvant. Avec les deux éthers ayant deux groupements donneurs, diméthylTHF (**III.3.c**) et diméthoxyTHF (**III.3.e**) en l'occurrence, on observe d'abord une légère augmentation de la masse volumique après ajout de 2% d'additif.

Les interactions ion-solvant semblent s'affaiblir lorsque les éthers sont présents en solution à des pourcentages élevés (co-solvants à 33% ou solvants à 100%). Ce comportement était prévisible en raison des faibles constantes diélectriques des éthers, qui conduisent à une faible dissociation du sel en ions sans oublier les basses viscosités obtenues avec ces pourcentages d'éthers (33% et 100%).

III.3.4 Effet des éthers sur les énergies d'activation de la viscosité et de la conductivité

L'effet de la température sur la conductivité ionique et la viscosité pour cette première famille d'éthers est modélisé par la loi empirique VTF (**équation II.3**). Les résultats de cette modélisation en termes d'énergie d'activation et de température idéale de transition vitreuse sont regroupés dans le tableau (**III.2**) avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,999.

En exploitant les résultats de la viscosité on obtient une pseudo-énergie d'activation de 6,32 kJ.mol^{-1} pour le mélange électrolytique de référence (NaFSI/ECPC (1w:1w)). Lorsqu'on ajoute le THF à ce mélange cette pseudo-énergie d'activation augmente légèrement avec le taux d'éther lorsque celui-ci est inférieur ou égal à 5% puis diminue pour atteindre 3,09 kJ.mol^{-1} à 10%. Au-delà de 10% on observe une croissance de cette énergie qui atteint 9,25 kJ.mol^{-1} lorsque THF est utilisé comme solvant pur. Dans le cas de méthylTHF cette pseudo-énergie est presque constante lorsque cet éther est utilisé comme additif ($w_{éther} \leq 0,1$). Cette énergie atteint un maximum (9,04 kJ.mol^{-1}) quand le méthylTHF est introduit en tant que co-solvant (33%) puis diminue jusqu'à 7,17 kJ.mol^{-1} avec le mélange NaFSI/méthylTHF. Pour les mélanges à base de diméthylTHF, la pseudo-énergie

d'activation présente un minimum (4,02 kJ.mol^{-1}) à 5% d'éther. A des fractions massiques supérieures à 0,05 la pseudo-énergie d'activation augmente avec l'augmentation du taux d'éther pour finalement atteindre une valeur maximale de 9,74 kJ.mol^{-1} avec le mélange NaFSI/diméthylTHF. Dans le cas de l'éthoxyTHF la valeur de la pseudo-énergie d'activation varie très peu avec la variation du taux d'éther en solution: cette variation est comprise entre 5,64 et 6,35 kJ.mol^{-1}. Avec diméthoxyTHF, la pseudo-énergie d'activation la plus faible est obtenue avec le mélange à 2% d'éther. Au-delà, l'augmentation de la fraction massique d'éther en solution engendre une augmentation de la pseudo-énergie d'activation qui atteint une valeur de 6,51 kJ.mol^{-1} à 10% puis se stabilise à 5,4 kJ.mol^{-1} environ lorsque l'éther est utilisé comme co-solvant ou solvant pur.

L'analyse des valeurs moyennes des pseudo-énergies d'activation (E'_a) pour chaque éther (-1,2 kJ.mol^{-1} pour THF, -1,5 pour méthylTHF, -0,5 pour diméthylTHF, 1,1 pour éthoxyTHF et 1,0 pour diméthoxyTHF) comparativement aux valeurs moyennes de $E_{a,\sigma}$ correspondantes (respectivement 5,2, 5,3, 6, 7,1 et 6,7) montre que cette contribution n'intervient qu'à environ 15% de $E_{a,\sigma}$ pour diméthoxyTHF et jusqu'à 28% pour méthylTHF. Aussi cette contribution permet d'expliquer les différences entre $E_{a,\sigma}$ et $E_{a,\eta}$ observées.

Les températures idéales de transition vitreuse T_0 varient sensiblement en sens contraire des pseudo-énergies d'activation. Les valeurs les plus élevées sont obtenues avec les mélanges à 10% de THF, 5% de diméthylTHF et 2% de diméthoxyTHF (178, 166 et 153K respectivement). Les températures les plus basses sont obtenues lorsque THF, méthylTHF et diméthylTHF sont utilisés comme co-solvants (33%) ou solvants purs (100%). En comparant les valeurs de T_0 des différents mélanges NaFSI/éther on remarque qu'à l'exception du diméthylTHF cette température augmente avec l'augmentation de la taille du (ou des) substituant(s) du THF ce qui est en accord avec les résultats rapportés dans la littérature relativement à l'effet de l'augmentation de la longueur du groupe n-alkyle sur T_0 [277].

Les pseudo-énergies d'activation estimées par modélisation des résultats de la conductivité ionique en appliquant la loi empirique VTF sont différentes de celles déterminées pour la viscosité. Les plus basses pseudo-énergies d'activation sont 3,93, 3,96 et 4,20 kJ.mol^{-1} obtenues avec les mélanges à base de 5% diméthylTHF, 100% méthylTHF et 2% THF respectivement. Dans le cas d'éthoxyTHF et de diméthoxyTHF les pseudo-énergies d'activation évoluent très peu lorsque ces deux éthers sont utilisés comme additifs ou comme co-solvants puis augmentent pour atteindre 10,36 et 12,22 kJ.mol^{-1} pour NaFSI/éthoxyTHF et NaFSI/diméthoxyTHF respectivement. Les énergies

d'activation associées à la conductivité peuvent être considérées comme le résultat de la contribution liée à la viscosité et d'une contribution liée à la dissociation du sel et sa solvatation via les termes α et $\frac{1}{r_{ion}}$ de l'équation (**II.10**). Ainsi l'équation (**II.10**) devient :

$$\frac{\sigma_0}{c}.e^{-\frac{E_{a,\sigma}}{R.T}} = \frac{e.F}{6.\pi.\eta_0}\left(\frac{1}{r_+}+\frac{1}{r_-}\right).\alpha.e^{-\frac{E_{a,\eta}}{R.T}} \qquad \textbf{III.1}$$

Soit $\left(\frac{\sigma_0}{c}.\frac{6.\pi.\eta_0}{e.F}\right)e^{-\frac{E_{a,\sigma}}{R.T}} = K.e^{-\frac{E'_a}{R.T}}.e^{-\frac{E_{a,\eta}}{R.T}}$ où $K.e^{-\frac{E'_a}{R.T}} = \left(\frac{1}{r_+}+\frac{1}{r_-}\right).\alpha$ et $E_{a,\sigma} = E'_a + E_{a,\eta}$

La température idéale de transition vitreuse de l'électrolyte de référence (NaFSI/ECPC) estimée en exploitant les résultats de la conductivité ionique est égale à 145K. Cette dernière diminue progressivement avec l'augmentation du taux de THF, de méthylTHF et de diméthylTHF en solution. Ces trois éthers présentent les températures les plus basses lorsqu'ils sont utilisés comme co-solvants (33%) et comme solvants purs (100%). Dans le cas d'éthoxyTHF et de diméthoxyTHF, les températures idéales de transition vitreuse restent relativement constantes (à ±10K près). Lorsque la teneur en éther est inférieure ou égale à 33%. Tout comme les trois premiers éthers les températures idéales de transition vitreuse les plus basses sont obtenues lorsque ces éthers sont présents en tant que solvants purs.

Tableau (III.2) Paramètres de l'équation VTF (r^2>0,999) pour la conductivité et la viscosité des électrolytes à base de NaFSI dans EC:PC-%éther à 1 mol.L^{-1}.

		VTF					
		Viscosité			Conductivité		
Ethers	%	η_0 (10^{-6} Pa.s)	$E_{a,\eta}$/kJ.mol^{-1}	T_0 (K)	σ_0 (mS.cm^{-1})	$E_{a,\sigma}$/kJ.mol^{-1}	T_0 (K)
THF	0	70	6,32	126	280,93	4,46	145
	2	71	6,36	126	250,06	4,20	146
	5	62	6,61	125	378,95	5,50	125
	10	253	3,09	178	664,68	5,61	117
	33	55	6,87	95	612,35	6,55	86
	100	21	9,25	55	67,69	4,30	76
MéthylTHF	2	81	5,80	136	331,23	4,80	140
	5	77	5,95	133	434,55	5,64	125
	10	76	6,00	131	485,95	6,02	118
	33	31	9,04	80	395,48	6,11	99

	100	40	7,17	65	33,23	3,96	75
DiméthylTHF	2	76	5,93	138	438,47	5,52	130
	5	157	4,02	166	253,21	3,93	162
	10	74	6,09	131	475,47	5,90	120
	33	43	7,80	108	1133,54	9,24	69
	100	18	9,74	36	17,92	6,40	53
EthoxyTHF	2	67	6,31	128	477,66	5,88	124
	5	84	5,64	138	658,46	6,98	105
	10	76	5,91	135	562,51	6,39	116
	33	61	6,35	128	405,21	6,11	115
	100	54	6,14	129	780,86	10,36	56
DiméthoxyTHF	2	114	4,80	153	373,42	5,12	137
	5	66	6,31	133	418,34	5,63	127
	10	60	6,51	130	462,53	5,84	126
	33	75	5,64	144	277,05	4,68	148
	100	75	5,12	154	871,23	12,22	82

III.3.5 Effet des éthers sur l'ionicité des mélanges électrolytiques et coefficient de dissociation du sel

Comme expliqué précédemment, le calcul du produit de Walden (**équation II.4**) permet de mettre en évidence la corrélation entre la conductivité ionique et la viscosité d'un mélange électrolytique. L'évolution du produit de Walden en fonction de la température est représentée sur la figure (**III.4**). Comme le montre cette figure, le produit de Walden diminue avec l'augmentation de la température, et ce, quel que soit l'éther utilisé.

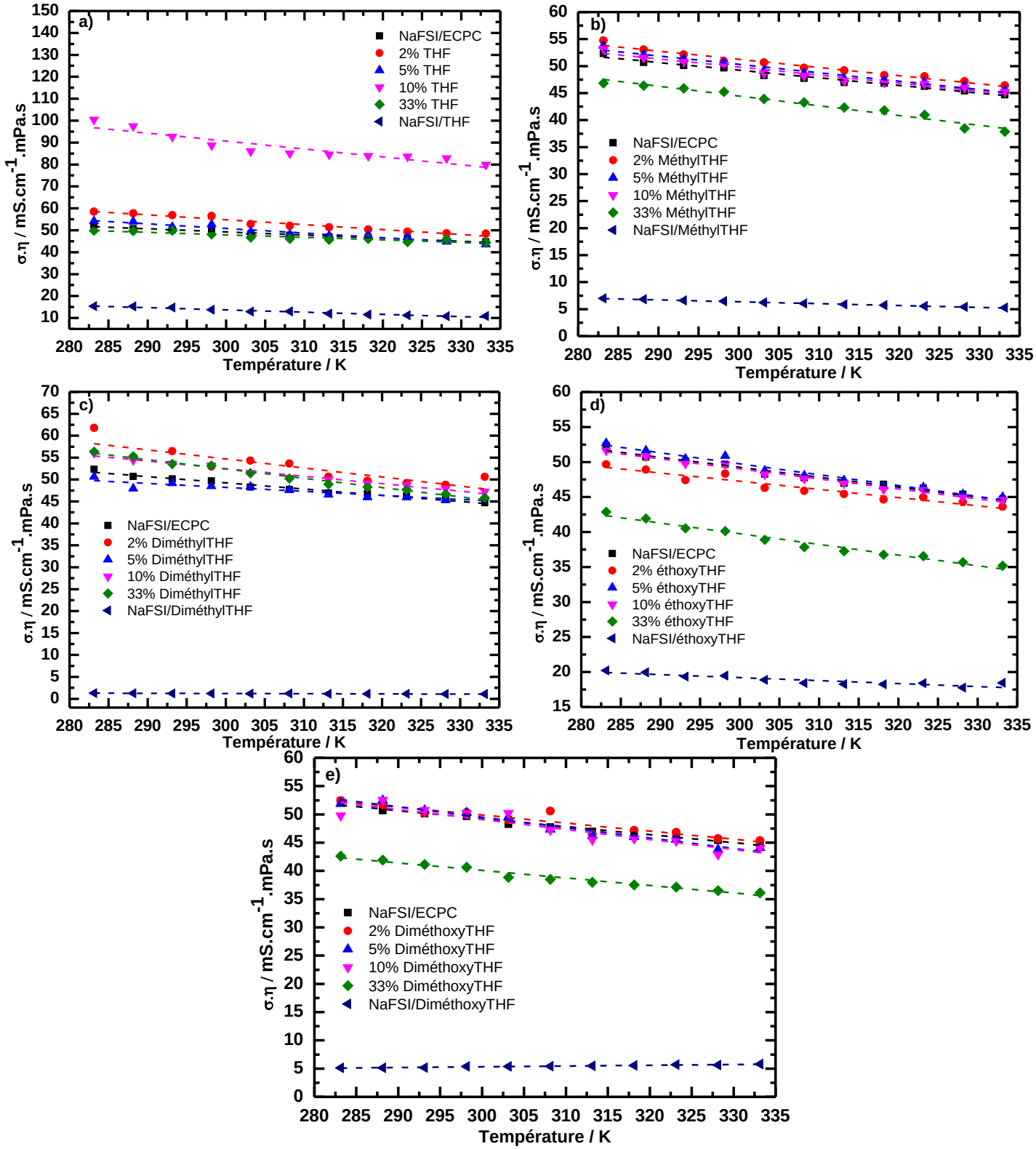
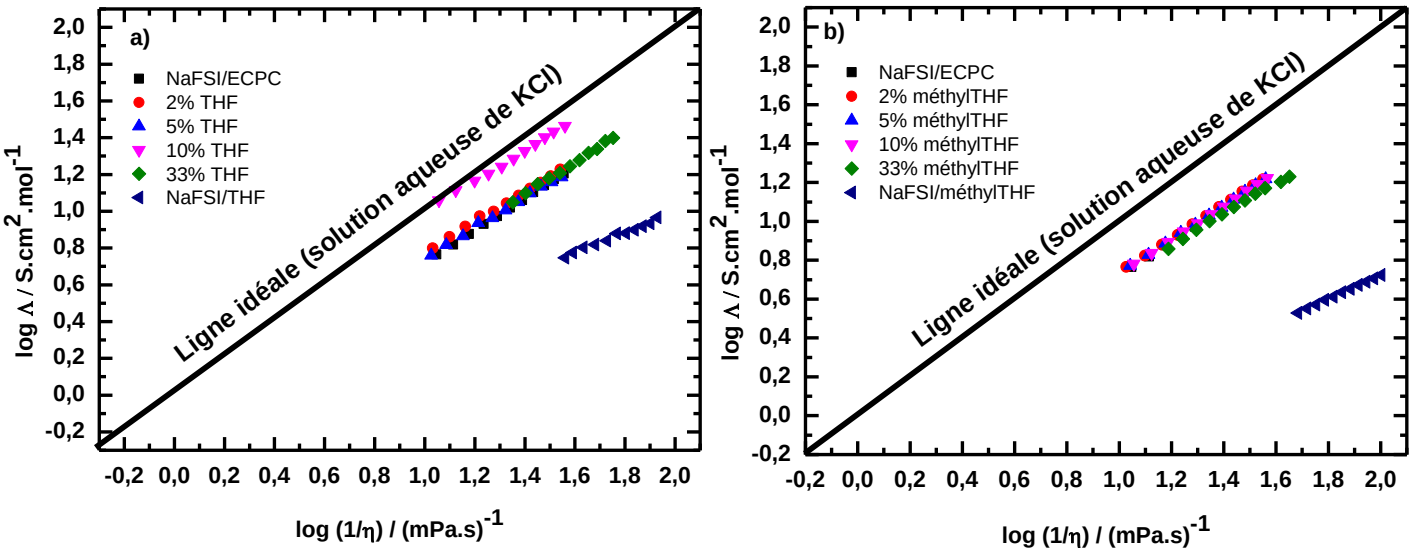


Figure III.4 Effet des éthers : a) THF, b) méthylTHF, c) diméthylTHF, d) éthoxyTHF et e) diméthoxyTHF sur la variation du produit de Walden (σ.η) des électrolytes à base de EC:PC (1w:1w) à 1 mol.L^{-1} en fonction de la température.

Pour les trois premiers éthers (THF, méthylTHF et diméthylTHF) une diminution de 20% est observée, entre 10 et 60 °C, pour les compositions inférieures ou égales à 33%. Cette baisse est d'environ 11,5 % pour les deux éthers restants dans la même plage de température et pour les mêmes compositions. Les mélanges NaFSI/éthers présentent des baisses de (W) inférieures à 5 $mS.cm^{-1}.mPa.s$ (soit entre 0 et 33%). La forte diminution de la viscosité sous l'effet de la température n'est pas suffisamment compensée, dans ces cas, par l'augmentation de la conductivité. Néanmoins, un produit de Walden constant est obtenu pour le mélange NaFSI/diméthoxyTHF sur toute la plage de température. Le classement des différentes solutions électrolytiques selon leur ionicité, via le diagramme représentant l'évolution du logarithme de la conductivité molaire (Λ en $S.cm^2.mol^{-1}$) en fonction du logarithme de la fluidité ($1/\eta$) (**figure III.5**), nous permet de déterminer le paramètre de couplage (γ) (**tableau III.3**).

Comme le montre la figure (**III.5**) les mélanges électrolytiques se situent au-dessous de la ligne idéale. Comme attendu c'est le mélange à base de THF à 10% qui possède l'ionicité la plus élevée et donc la dissociation du sel la plus importante. A faible température cette ionicité se superpose à la ligne idéale de KCl, puis s'en écarte légèrement avec l'augmentation de la température. Compte tenu des faibles constantes diélectriques des éthers étudiés, leur utilisation en tant que solvant réduit considérablement la dissociation du sel et par conséquent l'ionicité des mélanges NaFSI/éthers. Hormis le THF à 10% et les mélanges NaFSI/éthers, les différentes solutions électrolytiques possèdent des ionicités très proches. Toutefois, les mélanges à base de diméthylTHF ($w \leq 0,3$) présentent des ionicités légèrement supérieures.



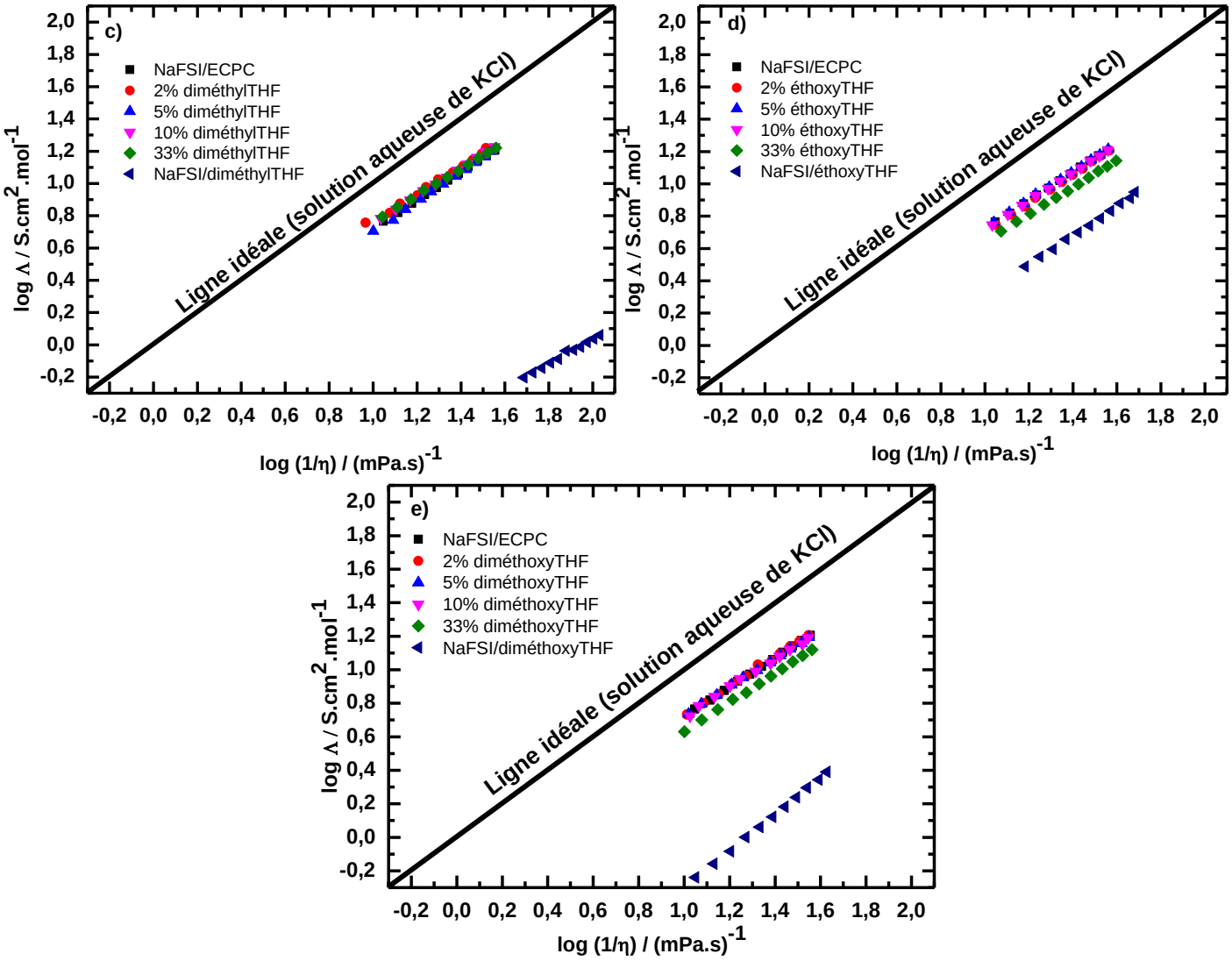


Figure III.5 Effet des éthers : a) THF, b) méthylTHF, c) diméthylTHF, d) éthoxyTHF et e) diméthoxyTHF sur l'ionicité des électrolytes à base de NaFSI et EC:PC (1w:1w) à 1 mol.L^{-1} entre 10°C et 60°C.

Les valeurs du paramètre de couplage (γ) obtenues sont regroupées dans le Tableau (**III.3**) ci-dessous. Ce paramètre doit être compris entre 0 et 1, il dépend de la nature des ions présents en solution et de leur solvatation. Plus le couplage viscosité-conductivité est fort plus γ est proche de 1 et inversement. À l'exception du mélange NaFSI/diméthoxyTHF (γ=1), aucun des électrolytes étudiés ne respecte strictement la règle de Walden puisque γ < 1.

Tableau (III.3) Valeurs du paramètre de couplage (γ) déterminées graphiquement pour chaque électrolyte NaFSI à 1 mol.L^{-1} dans EC:PC:éthers (valeurs arrondies au centième).

paramètre de couplage	Ethers(%)	THF	méthylTHF	diméthylTHF	éthoxyTHF	diméthoxyTHF
(γ)	0	0,87	0,87	0,87	0,87	0,87
	2	0,82	0,87	0,84	0,89	0,88
	5	0,82	0,87	0,92	0,87	0,85
	10	0,82	0,87	0,86	0,87	0,85
	33	0,87	0,80	0,82	0,83	0,87
	100	0,54	0,61	0,76	0,90	1,00

III.3.6 Comportement volumétrique des éthers à base de THF en solution

Alors que l'intérêt de la plupart des articles récents [278]–[282] concerne principalement le transport des ions de l'électrolyte en relation avec leur charge, leur taille et leur état de solvatation, ainsi qu'avec la polarité, la permittivité et la fluidité du solvant, une attention moindre est accordée au comportement de la solution en termes de propriétés volumétriques lorsque différentes espèces organiques sont ajoutées au milieu en tant que molécules co-solvantes ou additifs. Ainsi, dans le cadre de nos travaux les mesures de densité des différents mélanges solvant/co-solvant (ou additif) et les propriétés volumétriques sont d'abord déterminées en termes de volume massique d'excès et de volume massique partiel en fonction de la composition du mélange. Elles sont ensuite complétées par des propriétés viscosimétriques en termes d'écart de viscosité, et enfin par les volumes hydrodynamiques estimés à partir des mesures de viscosité. Des investigations similaires sont réalisées dans un premier temps en l'absence de sel puis en présence de sel, ce qui permet finalement de mettre en évidence le rôle du solvant ajouté au mélange et sa modification lors de l'ajout de sel.

a. Expressions des compositions des mélanges

Dans notre cas le mélange étudié est constitué de carbonates (EC/PC) et d'éther. Le calcul de la fraction massique de l'additif (éther) ajouté au mélange de carbonates organiques (EC/PC) est donné par l'équation (**III.2**) suivante :

$$\boldsymbol{w_{éther}} = \frac{\boldsymbol{m_{éther}}}{\boldsymbol{m_{éther}+m_c}} \qquad \textbf{III.2}$$

où $m_{éther}$ et m_c sont les masses de l'éther et de carbonates (ECPC) respectivement.

La fraction molaire de l'additif est calculée à partir de l'équation (**III.3**):

$$\boldsymbol{x_{éther}} = \frac{\boldsymbol{n_{éther}}}{\boldsymbol{n_{éther}+n_c}} \qquad \textbf{III.3}$$

où $n_{éther}$ et n_c sont les quantités de matière de l'éther et des carbonates respectivement.

La concentration massique de l'éther (en g.L^{-1}) est liée à la fraction massique et peut être calculée en utilisant l'équation (**III.4**) suivante :

$$\boldsymbol{C_{w,éther}} = \frac{\boldsymbol{m_{éther}}}{\boldsymbol{V_{solution}}} = \boldsymbol{\rho_{solution}} \cdot \frac{\boldsymbol{m_{éther}}}{\boldsymbol{m_{éther}+m_c}} = \boldsymbol{\rho_{solution}} \cdot \boldsymbol{w_{éther}} \qquad \textbf{III.4}$$

En présence d'un sel NaFSI à C=1 mol.L^{-1}, le système est considéré hypothétiquement comme un mélange d'une solution NaFSI/éther et d'une solution NaFSI/ECPC, dont les densités sont notées $\rho^{*\prime}_{éther}$ et $\rho^{*\prime}_{c}$ respectivement**.** Dans ce cas, l'équation (**III.4**) s'écrit :

$$\boldsymbol{C'_{w,éther}} = \boldsymbol{\rho'} \cdot \boldsymbol{w'_{éther}} \qquad \textbf{III.5}$$

où $C'_{w,éther}$ correspond à la concentration massique du système NaFSI/éther après ajout hypothétiquement au système NaFSI/ECPC et ρ' est la masse volumique du mélange NaFSI/ECPC/éther.

Les fractions massiques des deux solutions (NaFSI/éther et NaFSI/ECPC) dans le mélange sont définies respectivement par :

$$\boldsymbol{w'_{éther}} = \frac{\boldsymbol{m_{éther}+m_{NaFSI/éther}}}{\boldsymbol{m_{éther}+m_c+m_{NaFSI}}} \quad \text{et} \quad \boldsymbol{w'_c} = \frac{\boldsymbol{m_c+m_{NaFSI/c}}}{\boldsymbol{m_{éther}+m_c+m_{NaFSI}}} = \boldsymbol{1 - w'_{éther}} \qquad \textbf{III.6}$$

où $m_{NaFSI/éther}$ et $m_{NaFSI/c}$ représentent les masses du sel (NaFSI) dans l'éther et les carbonates respectivement, calculées à partir de l'équation (I**II.7**) :

$$\boldsymbol{m_{NaFSI/i}} = \frac{\boldsymbol{C.M_{NaFSI}.(m_i+m_{NaFSI/i})}}{\boldsymbol{\rho^{*\prime}_i}} = \frac{\boldsymbol{C.M_{NaFSI}.m_i}}{\boldsymbol{\rho^{*\prime}_i - C.M_{NaFSI}}} \qquad \textbf{III.7}$$

On peut montrer que la fraction massique w_c' du système NaFSI/ECPC dans le mélange NaFSI/ECPC-éther s'exprime comme suit :

$$\boldsymbol{w_c' = w_c . \frac{\rho_c^{*\prime}}{\rho'} . \frac{\rho' - C.M_{NaFSI}}{\rho_c^{*\prime} - C.M_{NaFSI}}} \quad \textbf{III.8}$$

dont on peut déduire $w'_{éther}$ avec :

$$\boldsymbol{w'_{éther} = 1 - w'_c} \quad \textbf{III.9}$$

Dès lors, il est possible de calculer $w'_{éther}$, et *a fortiori* $C'_{w,éther}$ même s'il n'est pas possible d'accéder expérimentalement à la masse volumique du système NaFSI/éther ($\rho^{*\prime}_{éther}$) dans le cas de certains éthers.

b. Expressions des volumes spécifiques, d'excès, partiels et apparents à partir de la masse volumique

Les mesures de masse volumique nous permettent de déterminer les propriétés volumétriques des électrolytes préparés ainsi que certaines grandeurs d'excès. Le volume spécifique (ou volume massique) noté V_w d'une solution est le quotient de son volume par sa masse. C'est donc l'inverse de sa masse volumique et il est calculé par l'équation (**III.10):**

$$\mathbf{V_w = \frac{1}{\rho_{solution}}} \quad \textbf{III.10}$$

Le volume molaire (V_m) quant à lui représente le volume occupé par une mole de substance. Il est relié au volume spécifique par la relation suivante : $\boldsymbol{V_m = V_w(n_{éther}.M_{éther} + n_c.M_c + n_{MX}.M_{NaFSI})/(n_{éther} + n_c + n_{NaFSI})}$ donnant ainsi l'équation (**III.11**) :

$$\boldsymbol{V_m = V_w \, . \, \rho' \, /[(\frac{w_{éther}}{M_{éther}} + \frac{w_c}{Mc}).(\rho' - C.M_{NaFSI}) + C]} \quad \textbf{III.11}$$

où C=1 mol.L^{-1}.

Les grandeurs d'excès correspondent par définition à l'écart entre le mélange réel et le mélange idéal sous les mêmes conditions (température, pression et composition). Le volume spécifique d'excès (V_w^E) représente donc l'écart entre le volume spécifique d'une solution réelle et celui d'une solution idéale correspondante. Il est calculé comme suit :

$$\boldsymbol{V_w^E = V_w - (w_{éther} \, . \, V^*_{w,éther} + w_C \, . \, V^*_{w,C})} \quad \textbf{III.12}$$

où $w_c = 1 - w_{éther}$, $V^*_{w,éther} = {}^1/_{\rho^*_{éther}}$, $V^*_{w,C} = {}^1/_{\rho^*_C}$, avec $\rho^*_{éther}$ et ρ^*_C les masses volumiques respectives des éthers et du mélange de carbonates (EC:PC). Les valeurs de V_w sont ajustées en fonction de la fraction massique $w_{éther}$ en utilisant une équation polynomiale dont le degré est ajusté avec un coefficient de corrélation satisfaisant (0,99).

L'expression du volume spécifique V_w en fonction de la fraction massique $w_{éther}$ conduit, en combinaison avec les équations issues de la méthode graphique de Roozeboom [283], à l'expression analytique du volume massique partiel $V_{w,éther}$ des éthers en tant qu'additifs. Dans ce cas $V_{w,éther}$ est calculé comme suit :

$$\boldsymbol{V_{w,éther} = V_w + (1 - w_{éther}).\frac{dV_w}{dw_{éther}}} \quad \textbf{III.13}$$

Les volumes molaires apparents notés $V_{w,app}$ des éthers sont déterminés par l'équation (**III.14**):

$$\boldsymbol{V_{w,app} = (V_w - w_C \,.\, V^*_{w,C})/w_{éther}} \quad \textbf{III.14}$$

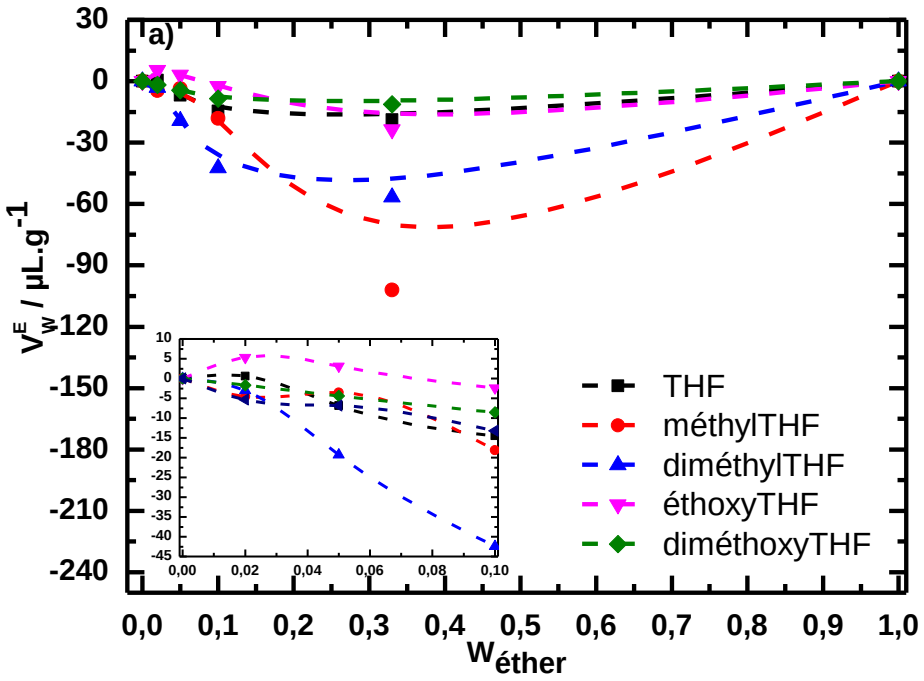
En présence de sel NaFSI, les équations (**III.12**) à (**III.14**) restent applicables en considérant le mélange des deux systèmes : NaFSI/éther et NaFSI/ECPC dont les fractions massiques sont accessibles via les équations (**III.6**) et (**III.8**). L'additif considéré sera donc NaFSI/éther.

c. Evolution du volume massique d'excès

De manière générale, les valeurs négatives ou positives des paramètres d'excès indiquent un comportement non idéal dans le mélange étudié, signifiant ainsi l'existence d'interactions spécifiques entre les molécules au sein du mélange. Les valeurs positives du volume d'excès sont généralement attribuées à l'existence d'interactions répulsives entre molécules différentes, tandis que les valeurs négatives sont attribuées à des interactions attractives du type dipôle-dipôle ou à la formation de liaisons hydrogène [284], [285]. Un volume spécifique d'excès négatif nous indique que l'amplitude des interactions entre molécules ajoutées et celles de la solution étudiée prédominent devant celle des interactions entre molécules semblables, tandis que les valeurs positives du volume d'excès sont le résultat de fortes interactions entre les molécules semblables (EC-EC, PC-PC et éther-éther). Ces valeurs positives du volume d'excès peuvent être aussi le résultat de la rupture des liaisons hydrogène et du relâchement des interactions dipolaires [286], [287]. À

noter également que des valeurs négatives peuvent être associées à la différence de taille entre les espèces mélangées.

La figure (**III.6**) représente l'évolution du volume spécifique d'excès (V_w^E) en fonction de la fraction massique des éthers étudiés ($w_{éther}$) à 25 °C. Les valeurs du volume spécifique d'excès sont négatives que ce soit dans les mélanges avec ou sans sel. A priori les valeurs négatives ne sont pas liées à une différence de taille puisque la forme et la taille des éthers et des carbonates cycliques sont du même ordre de grandeur. Ce résultat est alors plutôt attribué à la forte interaction entre les molécules d'éthers et celles des carbonates cycliques (ECPC). Nous remarquons que les valeurs du volume spécifique d'excès sont plus négatives dans le cas des mélanges sans sel (NaFSI) jusqu'à -105 µL.g^{-1} contre -50 µL.g^{-1} en présence de sel. La compétition entre les interactions éther/sel et carbonate/sel avec les interactions éther/carbonate pourrait être à l'origine de ce comportement. En effet des interactions favorables entre le sel et l'éther, ou entre le sel et les carbonates pourraient conduire à des interactions moins favorables entre les systèmes sel/éther et sel/carbonates.



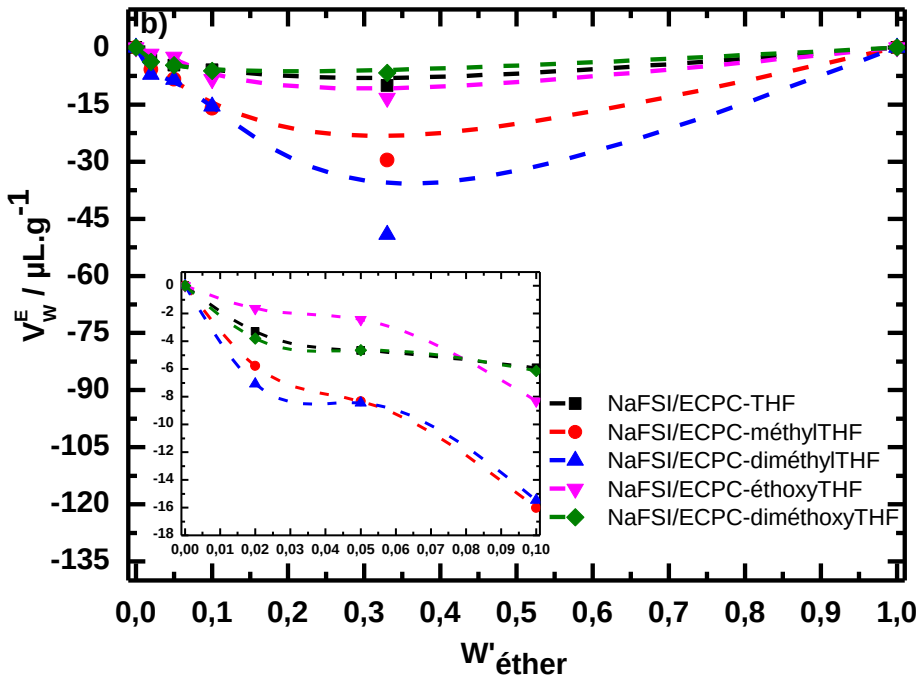


Figure III.6 Evolution du volume massique d'excès des mélanges ECPC-éther en fonction de la fraction massique des éthers : a) sans sel et b) avec sel (NaFSI à 1 mol.L^{-1}) à 25 °C.

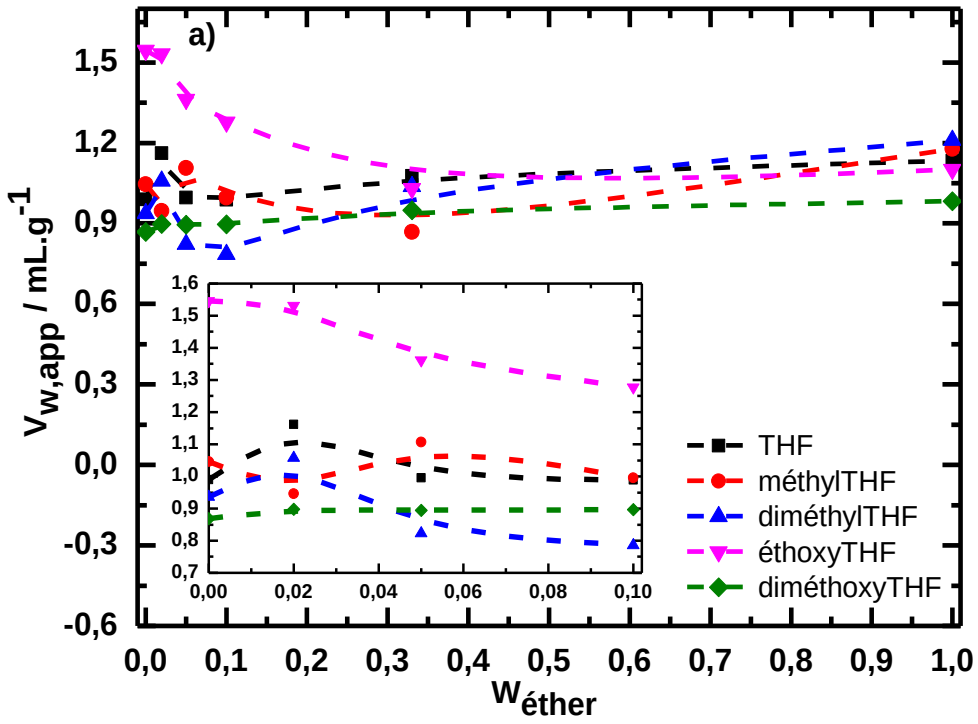
L'effet de l'ajout du sel sur l'évolution de cette grandeur d'excès est très visible avec le mélange contenant le méthylTHF où l'on observe une variation significative du volume d'excès de 72 µL.g^{-1} lorsque l'éther est présent en solution en tant que co-solvant (33%).

d. Evolution du volume massique apparent et du volume massique partiel des éthers

L'évolution du volume massique apparent des mélanges ECPC/éthers avec et sans sel en fonction de la fraction massique d'éther à 25°C est représentée sur la figure (**III.7**). En comparant les volumes massiques apparents d'éther dans les différents mélanges, on remarque que ces volumes sont plus faibles en présence de sel notamment lorsque les éthers sont utilisés comme additifs. Pour les mélanges sans sel (**III.7.a**) et lorsque les éthers sont présents en tant qu'additifs ($w_{éther} \leq 0,1$), on observe une diminution du volume massique apparent de l'éthoxyTHF avec l'augmentation de sa fraction massique. Dans le cas du diméthoxyTHF le volume massique apparent reste quasi constant. Le volume massique apparent du méthylTHF augmente entre 2 et 5% d'éther puis diminue entre 5 et 10%. Dans le cas du THF et du diméthylTHF, ce volume apparent diminue

légèrement entre 2 et 5% d'éther puis se stabilise entre 5 et 10% d'éther. Au-delà de 10% le volume massique apparent d'éthoxyTHF continue de baisser jusqu'à 33% d'éther puis se stabilise au-delà. Le volume apparent du diméthoxyTHF reste toujours constant quelle que soit la teneur en éther. En ce qui concerne le THF et le diméthylTHF on observe une augmentation des volumes apparents pour des fractions massiques supérieures à 10%. Le volume massique apparent du méthylTHF diminue entre 10 et 33% d'éther puis augmente au-delà de 33%.

En présence de sel (NaFSI) à 1 mol.L^{-1} (**III.7.b**) le volume apparent des éthers augmente avec la fraction massique d'éthers en solution. Cette augmentation est plus visible lorsque les éthers sont utilisés en tant qu'additifs ($w_{éther}$ ≤0,1) notamment dans le cas du diméthylTHF. Dans le cas de l'éthoxyTHF le volume apparent de l'éther reste quasi-constant entre 2 et 10% d'éther. Au-delà de 10%, les volumes massiques apparents des éthers dans les différents mélanges augmentent et ce quel que soit l'éther utilisé. Néanmoins cette augmentation est très faible dans le cas de diméthoxyTHF.



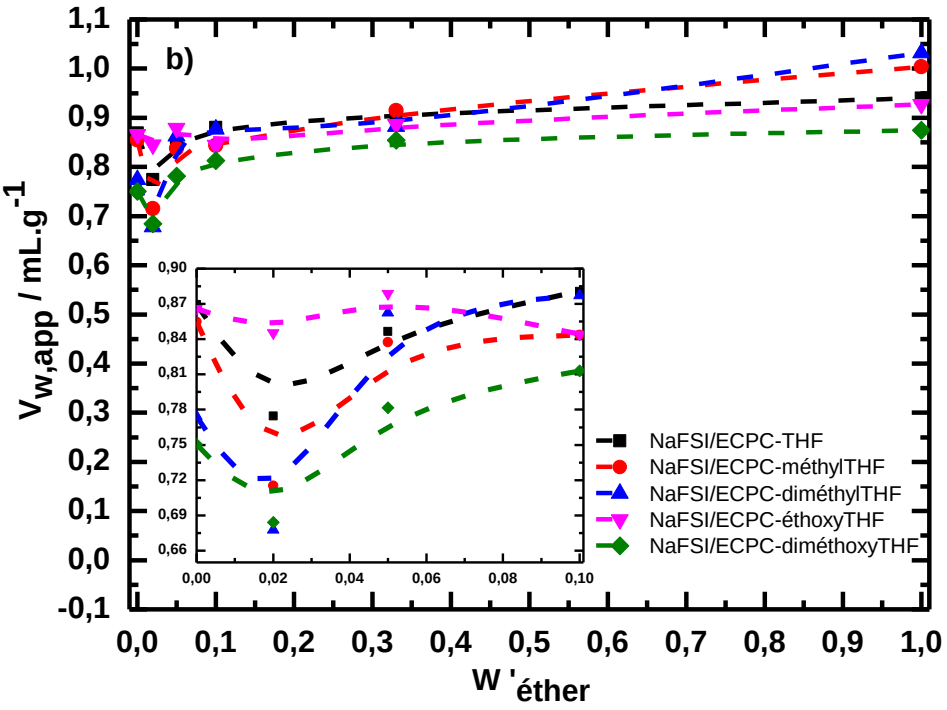


Figure III.7 Evolution du volume massique apparent des éthers dans les mélanges ECPC-éther en fonction de la fraction massique des éthers : a) sans sel et b) avec sel (NaFSI à 1 mol.L^{-1}) à 25 °C.

La figure (**III.8**) représente la variation du volume massique partiel d'additif ($V_{w,éther}$) en fonction de la fraction massique d'éther à 25°C. Le volume partiel d'éther adopte le même comportement que celui du volume massique apparent notamment lorsque les éthers sont utilisés comme additifs. En comparant les volumes massiques partiels des éthers dans les mélanges avec et sans sel on note une légère baisse de ce volume partiel avec l'ajout du sel. En effet le volume partiel passe de 0,9 mL.g^{-1} à 0,8 mL.g^{-1} à dilution infinie d'éther et de 1,2 mL.g^{-1} à 0,9 mL.g^{-1} en moyenne à 100% d'éther pour les mélanges sans sel et avec sel respectivement. A dilution infinie nous notons que les volumes massiques apparents et les volumes massiques partiels sont très proches avec des écarts inférieurs à 1%.

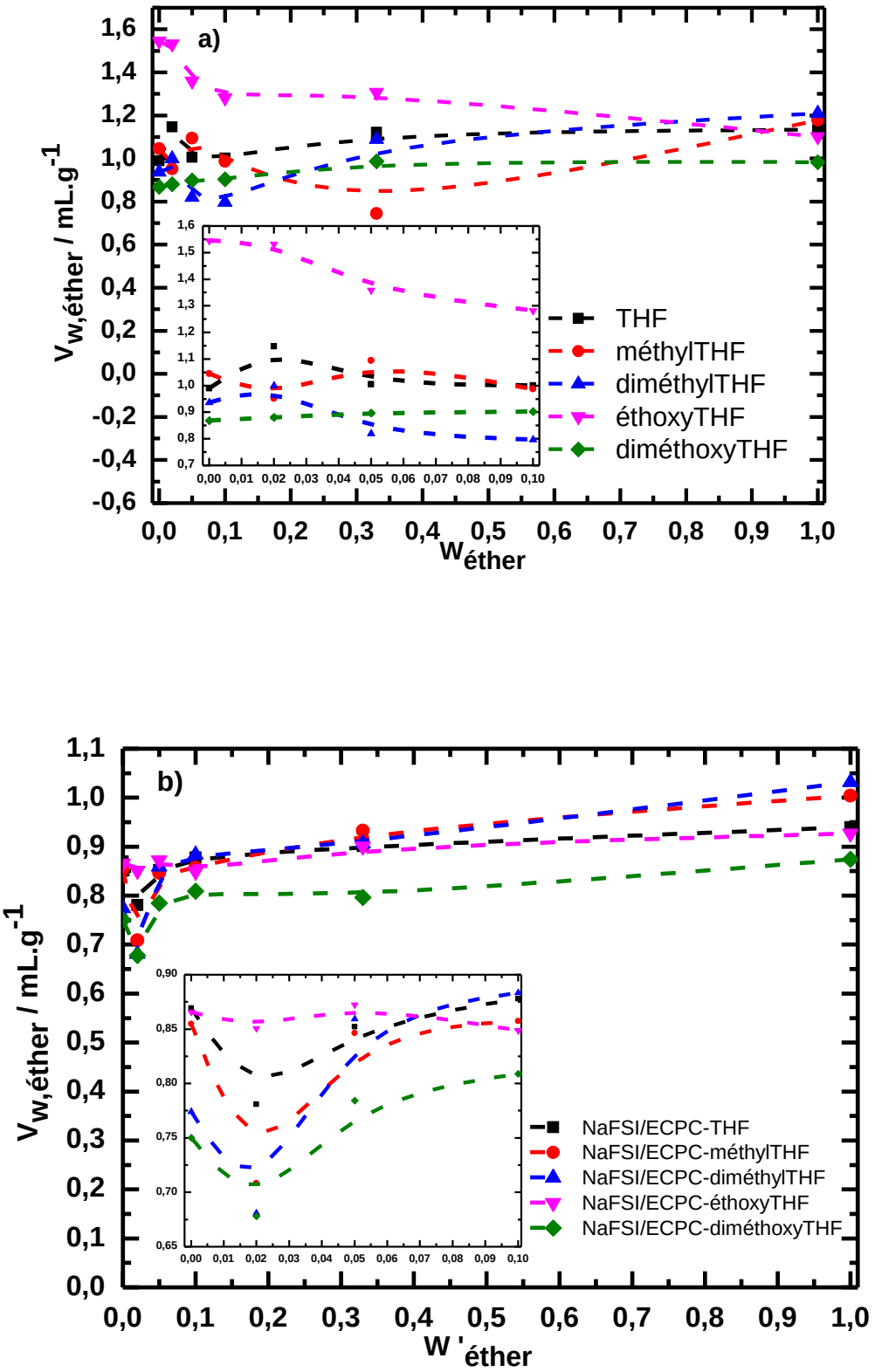


Figure III.8 Evolution du volume massique partiel des éthers ($V_{w,éther}$) dans les mélanges ECPC-éther en fonction de la fraction massique des éthers : a) sans sel et b) avec sel (NaFSI à 1 mol.L^{-1}) à 25 °C.

L'évolution du volume massique partiel ($V_{w,éther}$) des éthers en fonction de leur teneur ($w_{éther}$), dans les mélanges avec et sans sel, permet d'estimer le volume d'éther à dilution infinie noté ($V^{\infty}_{w,éther}$). Les valeurs de $V^{\infty}_{w,éther}$, des volumes molaires correspondants ($V^{\infty}_{m,éther}$), des volumes molaires des éthers purs ($V^{*}_{m,éther}$) ainsi que les valeurs de l'écart relatif ($V^{\infty}_{w,éther}$ - $V^{*}_{m,éther}$)/($V^{*}_{m,éther}$) à 25°C sont regroupées dans le tableau (**III.4**). Les valeurs négatives sont généralement attribuées à des interactions dipolaires alors que les valeurs positives résultent de l'existence d'interactions répulsives. Dans le cas de l'éthoxyTHF, la contribution volumique de l'éther au volume global du mélange ECPC/éther diminue au fur et à mesure que la teneur en éther augmente. Ce comportement est observé également dans le cas du méthylTHF qui voit sa contribution diminuer avec l'augmentation de sa teneur jusqu'à 33% puis augmente entre 33 et 100%. Pour les trois éthers restants leur contribution au volume global augmente légèrement avec l'augmentation de leur pourcentage en solution. Après ajout du sel NaFSI, la contribution volumique des éthers au volume global du mélange NaFSI/ECPC/éther augmente avec l'augmentation de la fraction massique des éthers et ce pour tous les éthers. En comparant les deux systèmes ECPC-éther et NaFSI/ECPC-éther on peut conclure que les contributions volumiques des éthers au volume global des différents mélanges sont plus faibles en présence de sel NaFSI ce qui est cohérent avec nos résultats en terme de volumes d'excès.

Tableau (III.4) Valeurs des volumes massiques d'éther à dilution infinie ($V^{\infty}_{w,éther}$), des volumes molaires correspondants ($V^{\infty}_{m,éther}$), des volumes molaires des éthers purs ($V^{*}_{m,éther}$) ainsi que les valeurs des écarts relatifs à 25°C (valeurs arrondies au centième).

Ethers	Avec ou sans sel	$V^{\infty}_{w,éther}$ / mL.g^{-1}	$V^{\infty}_{m,éther}$ / mL.mol^{-1}	$V^{*}_{m,éther}$ / mL.mol^{-1}	Ecarts relatifs / %
THF	Sans sel	0,99	71,39	81,48	-12,38
	Avec sel	0,87	62,74	67,78	-7,44
méthylTHF	Sans sel	1,05	90,44	101,63	-11,01
	Avec sel	0,85	73,21	86,13	-15,00
diméthylTHF	Sans sel	0,94	94,15	121,19	-22,31
	Avec sel	0,77	77,12	103,16	-25,24
éthoxyTHF	Sans sel	1,55	180,05	127,78	40,91
	Avec sel	0,87	101,06	108,03	-6,45
diméthoxyTHF	Sans sel	0,87	114,98	129,52	-11,23
	Avec sel	0,75	99,12	114,98	-13,79

e. Mesures de viscosité

La viscosité est une grandeur physique qui caractérise la résistance d'un fluide à l'écoulement. L'exploitation des données expérimentales de viscosité nous permet de calculer différentes grandeurs viscosimétriques telles que la viscosité spécifique et la viscosité linéaire qui peuvent nous renseigner davantage sur le comportement des molécules au sein des solutions électrolytiques étudiées.

La viscosité spécifique notée η_{sp} est définie selon l'équation (**III.15**) suivante :

$$\boldsymbol{\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}} \qquad \textbf{III.15}$$

où η et η_0 sont respectivement la viscosité du mélange de carbonates en présence des éthers et celle du mélange sans éthers. La viscosité spécifique varie en fonction de la concentration massique en additif ($C_{w,éther}$). Cette variation est ajustée en utilisant une équation polynomiale adéquate en optimisant la valeur de R^2. A de faibles concentrations massiques d'additif, l'extrapolation à dilution infinie des variations de $\eta_{sp}/C_{w,éther}$ (viscosité réduite) en fonction de la concentration en éther conduit à la viscosité intrinsèque. Cette dernière, notée $[\eta]$, est donnée par l'équation suivante :

$$\boldsymbol{[\eta] = \lim_{C_{ad} \to 0} \frac{\eta_{sp}}{C_{w,éther}}} \qquad \textbf{III.16}$$

La viscosité linéaire est exprimée comme suit :

$$\boldsymbol{\eta_{lin} = x_{éther} \cdot \eta^*_{éther} + x_c \cdot \eta^*_c} \qquad \textbf{III.17}$$

où η^*_{ad} et η^*_C sont les viscosités des éthers purs (avec ou sans sel) et du mélange de carbonates (avec ou sans sel) respectivement.

La déviation de viscosité représente l'écart de viscosité absolue par rapport à la viscosité linéaire. Elle est déterminée par l'équation suivante :

$$\boldsymbol{\Delta\eta = \eta - \eta_{lin}} \qquad \textbf{III.18}$$

L'évolution de la viscosité spécifique (η_{sp}) des différents mélanges en fonction de la concentration massique d'éther à 25 °C est représentée sur la figure (**III.9**). On remarque que dans les systèmes

sans sel (**figure III.9.a**), les viscosités spécifiques diminuent avec l'augmentation du taux d'éther en solution.

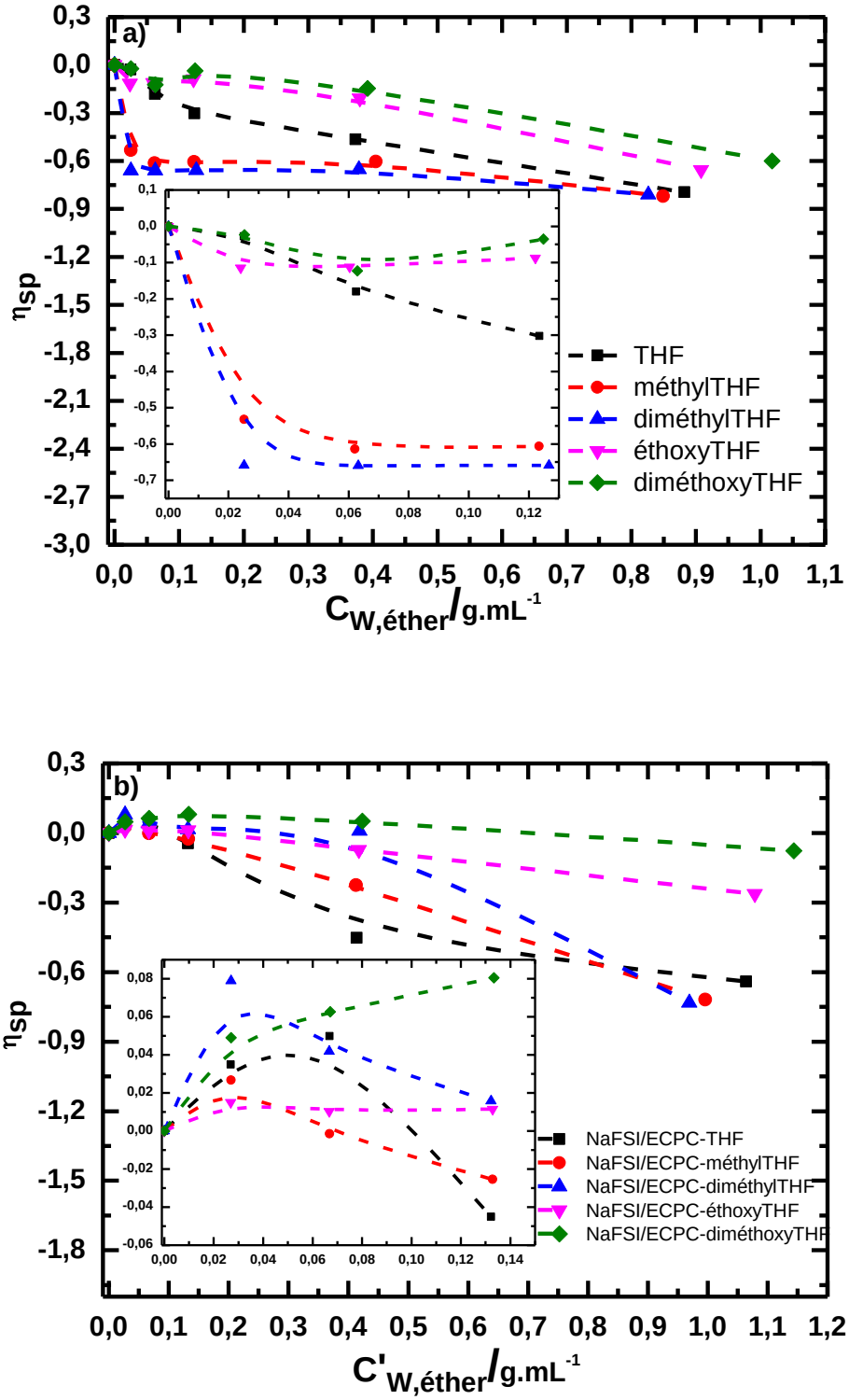


Figure III.9 Evolution de la viscosité spécifique des mélanges ECPC-éther (a) sans sel (b) avec sel (NaFSI à 1 mol.L^{-1}) en fonction de la concentration massique d'éthers à 25 °C.

Les valeurs de viscosité spécifique les plus basses sont obtenues avec les mélanges à base de 5% de méthylTHF (-0,61) et 2% diméthylTHF (-0,66), alors que pour les trois éthers restants les valeurs de viscosité spécifique sont de -0,15 en moyenne à 5% d'éther. Entre 5 et 10% d'éther, on observe une légère augmentation de la viscosité spécifique des systèmes à base de l'éthoxyTHF et de diméthoxyTHF. A des fractions massiques supérieures à 10% cette viscosité spécifique diminue graduellement dans le cas de THF, d'éthoxyTHF et de diméthoxyTHF. Le méthylTHF et le diméthylTHF, quant à eux, présentent à ces pourcentages en éthers ($w_{éther} \geq 0,1$) des viscosités spécifiques quasi-stables.

En ajoutant le sel NaFSI à ces différents mélanges de solvants on observe des valeurs de viscosité spécifique positives avec les mélanges contenant les éthers comme additifs ($w_{éther} \leq 0,1$). On observe un maximum à 5% de THF (0,05), 2% de méthylTHF (0,03) et 2% de diméthylTHF (0,08) puis les valeurs de viscosité spécifique diminuent entre 5 et 10% pour THF et entre 2 et 10% pour méthylTHF et diméthylTHF. Dans le cas de l'éthoxyTHF on observe une légère augmentation de la viscosité spécifique lorsque cet éther est présent en solution à 2% puis cette viscosité reste constante entre 2 et 10%. En ce qui concerne le diméthoxyTHF, la viscosité spécifique augmente avec le taux d'éther en solution et atteint 0,08 à 10%. Entre 10 et 100% d'éther les viscosités spécifiques diminuent et ce quel que soit l'éther utilisé. Cette diminution est plus importante dans le cas de THF, méthylTHF et diméthylTHF en comparaison avec éthoxyTHF et diméthoxyTHF. Le remplacement des carbonates (ECPC) par les éthers induit des viscosités spécifiques de -0,7 en moyenne pour les trois premiers éthers et de -0,3 et -0,1 pour éthoxyTHF et diméthoxyTHF respectivement.

La déviation de viscosité ($\Delta\eta$) des différents systèmes étudiés en fonction de la fraction massique d'éther est représenté sur la figure (**III.10**). Les valeurs négatives de $\Delta\eta$ signifient que la viscosité des mélanges étudiés est plus faible que celle de la solution idéale ($\eta_{linéaire}$), ce qui traduit en général des interactions dispersives (faibles) entre les molécules du mélange ou des organisations particulières entre molécules différentes [288]. En revanche, les valeurs positives de $\Delta\eta$ impliquent que la viscosité des mélanges étudiés est plus élevée que celle de la solution idéale et peuvent révéler la possibilité d'interactions moléculaires plutôt favorables. On peut également attribuer des écarts positifs à la formation d'agrégats de molécules identiques dont la taille excède celle des éthers ou des carbonates organiques purs si les interactions sont peu favorables, et des

écarts négatifs à des orientations particulières des espèces dans l'écoulement visqueux si les interactions sont plutôt favorables.

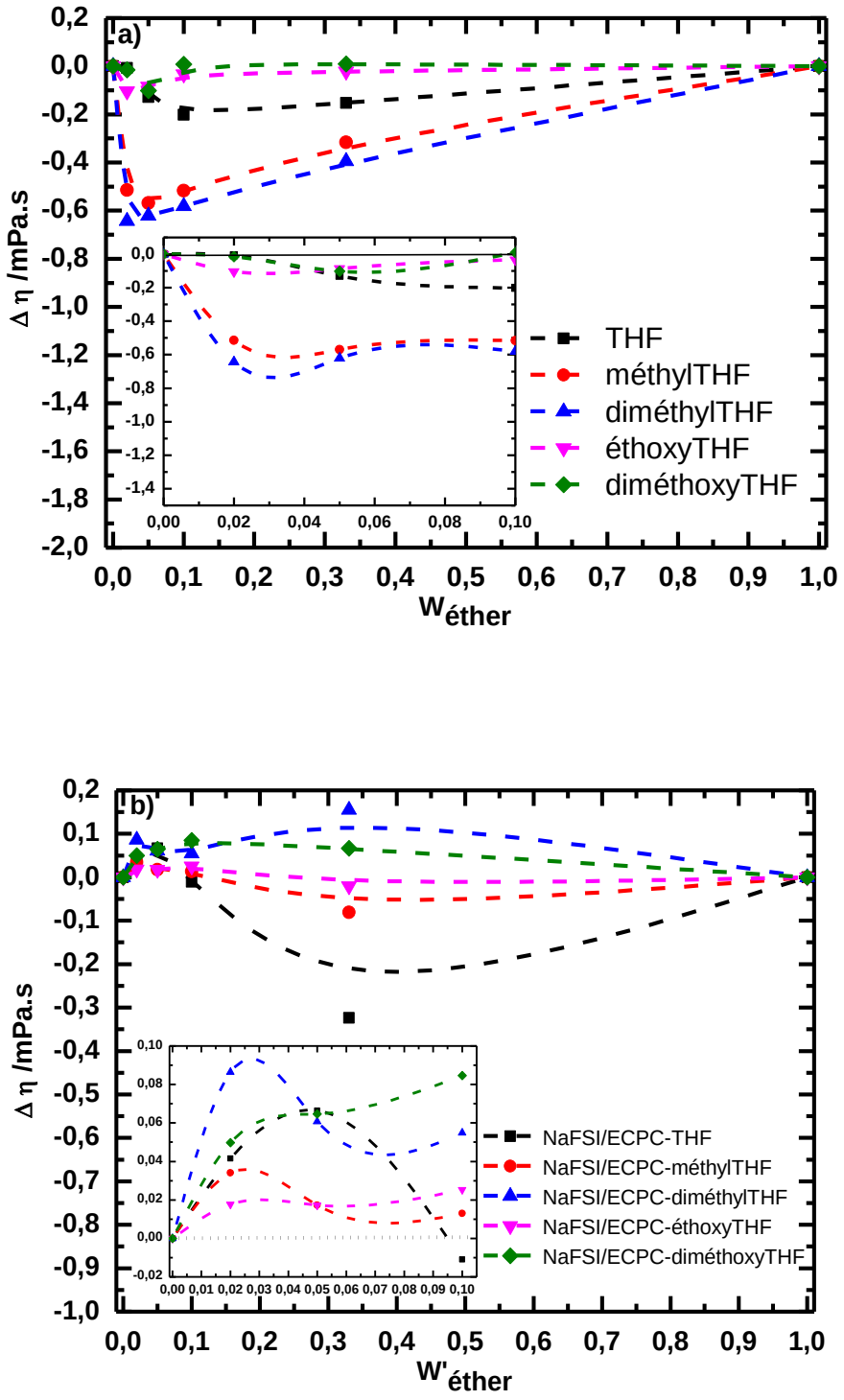


Figure III.10 Variation de l'écart de viscosité (Δη) des mélanges ECPC-éther (a) sans sel (b) avec sel (NaFSI à 1 mol.L^{-1}) en fonction de la fraction massique d'éthers à 25 °C.

Dans le cas des mélanges sans sel (**figure III.10.a**) tous les écarts de viscosité sont négatifs. Les écarts de viscosité les plus faibles (en valeur absolue) sont obtenus avec les systèmes à base de THF (10%), d'éthoxyTHF (2%) et de diméthoxyTHF (5%), ce qui reflète un comportement très proche de l'idéalité. Dans cas du méthylTHF et du diméthylTHF les écarts de viscosité sont un peu plus importants, on observe pour les valeurs les plus basses, des écarts de -0,64 mPa.s à 2% diméthylTHF et -0,57 mPa.s à 5% méthylTHF. Au-delà de 10% d'éther les écarts de viscosité s'atténuent et ce quel que soit l'éther étudié. A 33% de méthylTHF et de diméthylTHF les écarts de viscosité sont -0,32 et -0,39 mPa.s respectivement. Les éthers présenteraient donc des interactions favorables avec les carbonates, contrairement à ce qui est conclu à l'issu de l'étude volumétrique précédente.

En présence de sel (**figure III.10.b**) et à des fractions massiques inférieures ou égales à 10%, on observe des écarts de viscosité positifs. L'introduction du sel provoque donc un changement radical du comportement des mélanges étudiés. À 33% d'éther en masse, on remarque des écarts de viscosité faiblement négatifs pour les mélanges à base de THF (-0,032 mPa.s), méthylTHF (-0,08 mPa.s) et éthoxyTHF (-0,02 mPa.s). À ce même pourcentage (33%) en diméthylTHF et en diméthoxyTHF, on observe des valeurs d'écart de viscosité positifs de 0,16 et 0,1 mPa.s respectivement. Ces résultats indiquent globalement des interactions plus favorables en présence de sel, confortées par l'abaissement relatif des volumes molaires plus accentue avec NaFSI (cf. tableau **III.4**).

La figure (**III.11**) montre l'évolution de la viscosité réduite en fonction de la concentration massique des éthers étudiés dans cette partie (THF et dérivés). L'extrapolation de la variation de la viscosité réduite ($\eta_{sp}/C_{w,éther}$) en fonction de la concentration massique d'éther ($C_{w,éther}$) en solution à dilution infinie conduit aux valeurs des viscosités intrinsèques [η] en $mL.g^{-1}$ des différents mélanges étudiés (tableau **III.5**).

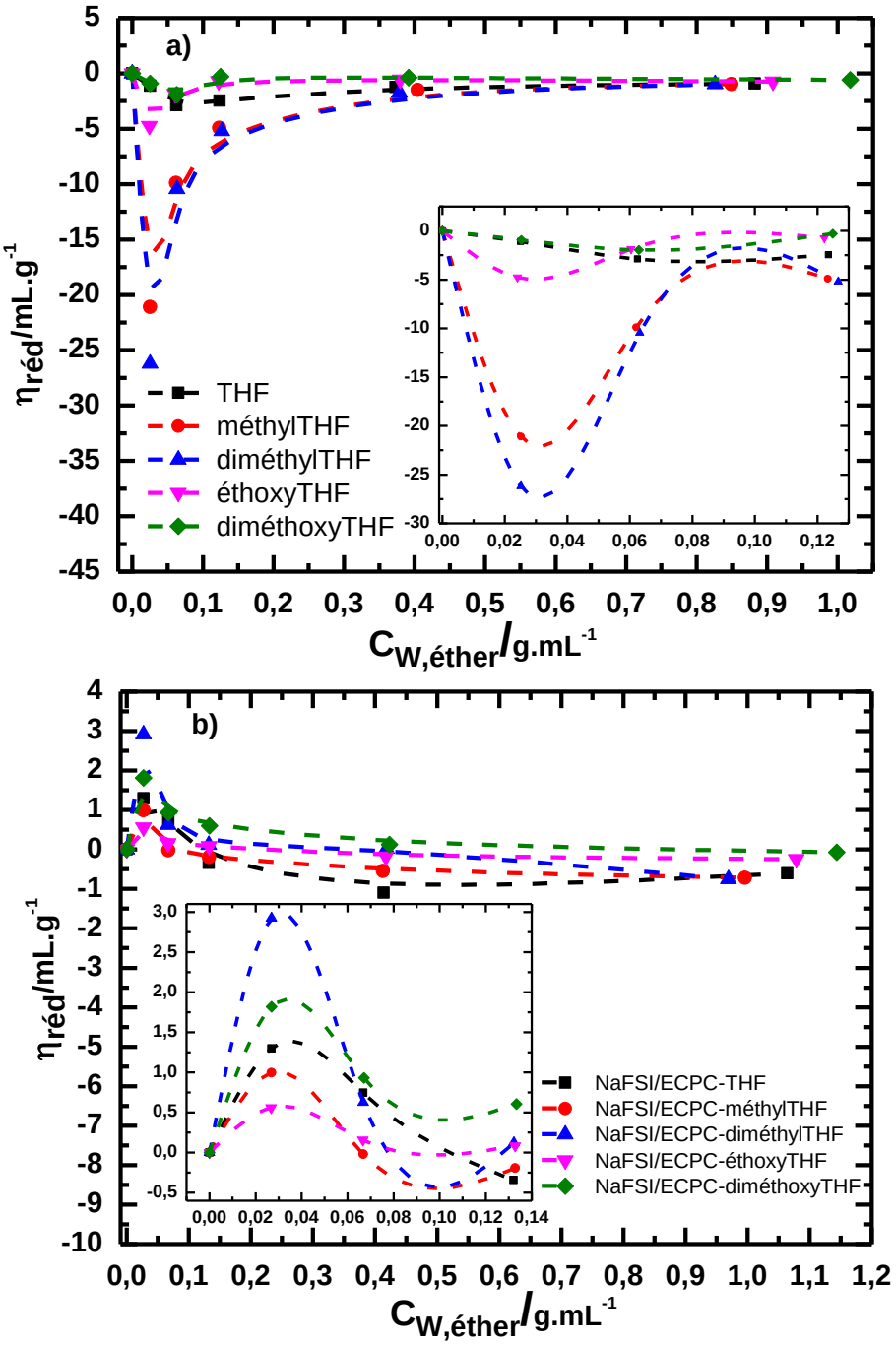


Figure III.11 Variation de la viscosité réduite ($\eta_{réd}$) des mélanges ECPC-éther (a) sans sel (b) avec sel (NaFSI à 1 $mol.L^{-1}$) en fonction de la fraction massique d'éthers à 25 °C.

En considérant dans cette étude que l'introduction de soluté (constituant 2) dans un solvant repéré par l'indice (1) est similaire à l'ajout de particules sphériques à un milieu dilué pour lequel : (i) $\frac{\eta}{\eta_1} = 1 + [\eta]C_2$ (ii) la fraction molaire du soluté devient $x_2 \simeq C_2.V_{m,1}/M_2$ où C_2 et M_2 sont la concentration massique et la masse molaire du soluté respectivement et $V_{m,1}$ le volume molaire du solvant, (iii) la viscosité suivant un comportement linéaire en milieu dilué devient $\eta_{lin} \simeq \eta_1 + C_2 \frac{V_{m1}}{M_2}(\eta_2 - \eta_1)$ nous pouvons alors établir une relation entre la viscosité intrinsèque et les caractéristiques du soluté et du solvant :

$$[\eta] = \frac{V_{m,1}}{M_2}\left(\frac{\eta_2}{\eta_1} - 1\right) \qquad \textbf{III.19}$$

L'équation (**III.19**) permet d'estimer la masse molaire d'un soluté (éthers avec ou sans sel) lorsque l'on connait la dépendance de la viscosité du soluté avec sa masse molaire (M_2) ou son volume molaire ($V_{m,2}$) à l'aide des équations $\boldsymbol{\eta}_2 = f(M_2)$ et $V_{m,2} = f(\boldsymbol{\eta}_2)$. L'équation (**III.19**) devient alors :

$$M_2 = \frac{V_{m,1}}{[\eta]}\left(\frac{(f(M_2)}{\eta_1} - 1\right) \qquad \textbf{III.20}$$

Les variations logarithmiques de la viscosité des éthers cycliques étudiés (avec ou sans sel) en fonction de leur masse molaire ainsi que celles de leur volume molaire en fonction de leur viscosité sont représentées sur la figure (**III.12**). Ces variations logarithmiques de $\boldsymbol{\eta}_2 = f(M_2)$ et $V_{m,2} = f(\boldsymbol{\eta}_2)$ conduisent aux équations suivantes :

- **En absence de sel : $\ln(\eta_2) = 1{,}2459\ (\ln(M_2)) - 6{,}1284$.**
- **En présence de sel : $\ln(\eta_2) = 1{,}6746\ (\ln(M_2)) - 6{,}6083$.**
- **En absence de sel : $\ln(V_{m,2}) = 0{,}235\ (\ln(\eta_2)) + 4{,}7155$.**
- **En présence de sel : $\ln(V_{m,2}) = 0{,}0948\ (\ln(\eta_2)) + 4{,}507$.**

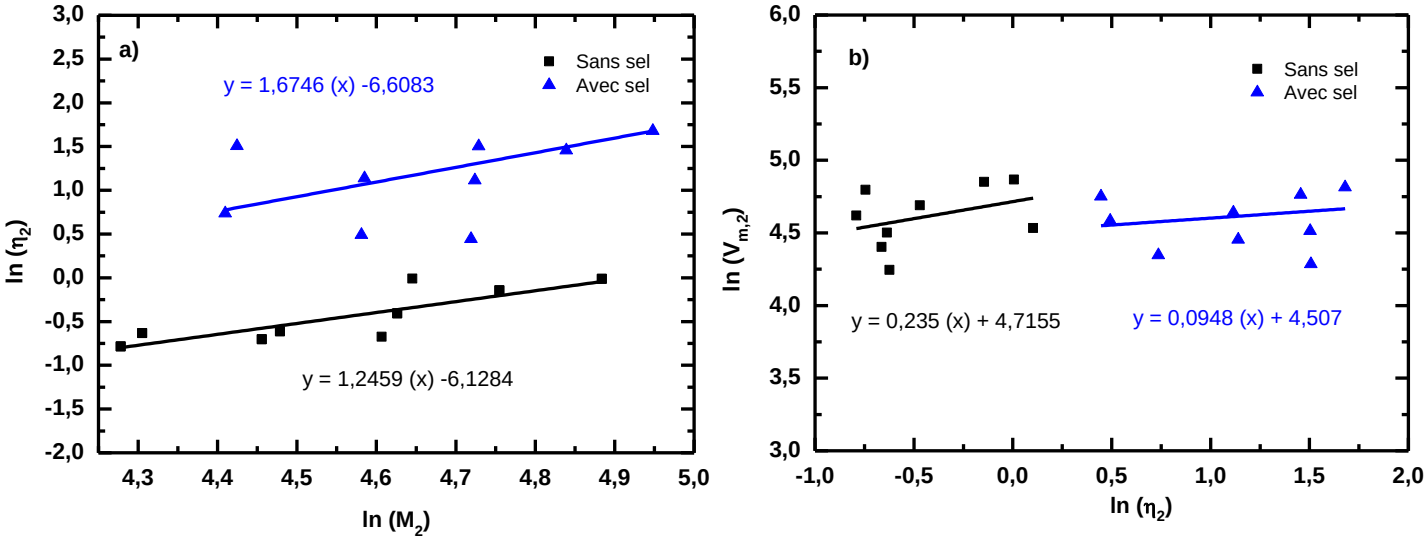


Figure III.12 Variation logarithmique (a) des viscosités des éthers cycliques en fonction de leur masse molaire et (b) de leur volume molaire en fonction de leur viscosité (courbes noires) sans sel (courbes bleues) en présence de sel.

La résolution de cette équation par itérations successives conduit aux valeurs de M_2 puis aux volumes molaires hydrodynamiques ($V_{m,\eta}$) en $mL.mol^{-1}$ des solutés. Les résultats en termes de viscosité intrinsèque et de volume molaire hydrodynamique sont regroupés dans le tableau (**II.8**), avec le volume de Van der Waals (V_{VdW}) à titre de comparaison.

Une comparaison entre les volumes molaires des éthers (avec ou sans sel) dans le mélange de carbonates $(V_{m,\eta})$ et ceux des éthers purs (V_m^*) est aussi entreprise à travers le calcul de la déviation relative définie comme $\frac{\Delta V_{m,\eta}}{V_m^*} = \frac{V_{m,\eta} - V_m^*}{V_m^*}$. Dans le cas des systèmes sans sel, on observe un volume molaire hydrodynamique de THF dans le mélange de carbonates environ 8 fois plus grand que le volume molaire de THF pur. Ce résultat pourrait être dû à la forte solvatation de l'éther par les molécules de carbonates. Pour les éthers restants des diminutions du volume hydrodynamique comprises entre -30 et -37% sont observées. En vue des résultats en terme de volume d'excès (fortes interactions entre éthers et carbonates), ce comportement est probablement dû à la formation d'une première sphère de solvatation, mais les groupements ($-CH_3$), ($-OCH_3$) et (-C=O) présents sur les quatre dérivés du THF et les carbonates empêchent la formation de la deuxième sphère à l'approche des molécules de carbonates sous l'effet de l'encombrement stérique. Ceci pourrait expliquer les faibles volumes hydrodynamiques de ces éthers en solution. En présence de sel (NaFSI), des augmentations du volume hydrodynamique d'environ 83, 24 et 27% sont observées

pour THF, méthylTHF et diméthylTHF respectivement ; alors qu'une diminution de -4 et -7% est observée dans le cas d'éthoxyTHF et de diméthoxyTHF.

Afin d'estimer les degrés d'association éventuelle des espèces, les volumes hydrodynamiques $(V_{m,\eta})$ sont comparés aux volumes de Van der Waals (V_{VdW}). On remarquera par ailleurs que la fraction de volume libre dans les éthers purs définie par $\frac{V_m^* - V_{vdW}}{V_m^*}$ est de l'ordre de 45%. En conséquence, en cas d'association de THF avec ECPC, on peut évaluer le volume de Van der Waals des agrégats via $1 - \frac{V_{vdW}}{V_{m,\eta}} \approx 0{,}45$ soit $V_{vdW} = 361$ mL.mol^{-1} $= V_{vdW(THF)} + n\,V_{vdW(ECPC)}$ avec $V_{vdW(ECPC)} = 48{,}05$ mL.mol^{-1}. Ainsi, le nombre de ECPC (n) associés à THF serait de l'ordre de 6 à 7.

Tableau (III.5) Valeurs des viscosités intrinsèques [η] en mL.g^{-1}, des volumes molaires, des volumes molaires hydrodynamiques ($V_{m,\eta}$), des volumes de Van der Waals (V_{VdW}) en mL.mol^{-1}, de proportion de volumes libres ($\varphi_{v,libre}$) en % et du nombre maximum de ECPC/NaFSI associées à éther/NaFSI (N) des différents éthers (THF et dérivés) estimées à 25 °C (valeurs arrondies au centième).

Ether		THF	méthylTHF	diméthylTHF	éthoxyTHF	diméthoxyTHF
[η] /mL.g^{-1}	Sans sel	0,96	-3,36	-1,47	-1,51	-0,91
	Avec sel	1,62	0,67	1,91	0,99	1,53
V^*_m /mL.mol^{-1}	Sans sel	81,74	101,40	121,21	127,92	129,86
	Avec sel	77,28	97,99	115,64	117,16	123,22
V_{VdW} /mL.mol^{-1}	Sans sel	44,66	55,08	72,62	70,78	67,22
	Avec sel	46,01	55,76	71,40	69,76	66,59
$V_{m,\eta}$ /mL.mol^{-1}	Sans sel	655,84	64,83	80,96	80,43	91,12
	Avec sel	141,91	121,99	146,95	112,45	114,58
$\Delta V_{m,\eta} / V^*_m$ /%	Sans sel	702,39	-36,07	-33,21	-37,12	-29,83
	Avec sel	83,62	24,49	27,08	-4,02	-7,01
$\varphi_{v,libre}$ (éthers sans carbonates) /%	Sans sel	45,36	45,68	40,09	44,67	48,24
	Avec sel	40,46	43,10	38,26	40,46	45,96
N	Sans sel	6-7	0-1	0-1	0-1	0-1

Avec sel	**1**	**1**	**0**	**0**	**0**

Après l'ajout de sel un volume libre ($\frac{V_m - V_{vdW}}{V_m}$) de l'ordre de 40% est obtenu avec le mélange NaFSI/THF. Dans ce cas (en présence de sel) le volume hydrodynamique est 3 fois plus grand que le volume de Van der Waals. Dans le cas des molécules de THF substituées, on relève des volumes hydrodynamiques plus faibles que les volumes molaires des éthers purs. En présence de sel rappelons que les écarts relatifs des volumes molaires à dilution infinie (V^{∞}_m-V^{*}_m)/V^{*}_m (cf. page 23) sont globalement plus négatifs qu'en l'absence de sel (sauf dans le cas de THF). Ceci laisserait supposer de meilleures interactions éther/carbonates en présence de NaFSI ainsi qu'entre NaFSI et les éthers. Les volumes hydrodynamiques ($V_{m,\eta}$) comparés aux volumes de Van der Waals permettent la mise en évidence des phénomènes d'associations entre les systèmes éthers/NaFSI et carbonates/NaFSI. Ainsi, dans le cas du THF, le nombre maximum N d'espèces ECPC/NaFSI associées à éther/NaFSI, défini par $\frac{V_{m,\eta}.k - V_{vdW}(ether/NaFSI)}{V_{vdW}(ECPC/NaFSI)}$, est tel que V_{vdW} (THF/NaFSI) + N V_{vdW} (ECPC/NaFSI) < $V_{m,\eta}$. k où k est compris entre 0,59 et 1(étant donné que la proportion de volume libre des éthers est de l'ordre de 41% en présence de sel (NaFSI à 1M), soit N=1. Il en est de même pour méthylTHF et diméthylTHF. Pour éthoxyTHF et diméthoxyTHF, le modèle ne prévoit pas d'association (N=0). La contribution de volume libre serait alors de 40% (±2). Il est aussi possible d'envisager des interactions plus notables entre NaFSI et les éthers qu'entre éther et carbonates (en présence de NaFSI), expliquant ainsi des volumes relatifs ($\Delta V_{m,\eta}/V_m^*$) négatifs pour éthoxyTHF et diméthoxyTHF qui présentent un nombre de sites donneurs (via les ramifications -O-R) plus élevé que THF, méthylTHF et diméthylTHF.

III.4 Conclusion

Dans ce chapitre, l'effet d'ajout de molécules organiques de type éthers cycliques telle que THF et ses dérivés sur les propriétés physico-chimiques et thermodynamiques de l'électrolyte à base de NaFSI et de carbonates a été étudié. En termes de conductivité ionique, lorsque THF et ses dérivés ont été ajoutés à des pourcentages inférieurs ou égaux à 5% en masse, la conductivité ionique n'évolue pas sensiblement comparativement à celle de l'électrolyte de référence (NaFSI/ECPC 1 mol.L^{-1}). Quand les éthers de ce groupe ont été utilisés comme co-solvants, les résultats ont montré que les conductivités ioniques sont relativement proches de celle du mélange de référence (8,54 mS.cm^{-1} à 25°C) malgré les faibles constantes diélectriques de ces éthers. La faible dissociation du sel due à ces faibles constantes diélectriques a été partiellement compensée par les

faibles viscosités des éthers. Les conductivités ioniques des mélanges NaFSI/éther étaient, comme attendu, faibles voire proches de zéro (diméthylTHF) à cause des faibles constantes diélectriques de ces éthers comparées à celles des carbonates (EC/PC). Dans le cas du THF, deux compositions se sont distinguées (10 et 33%) en montrant des conductivités élevées avoisinant 15 $mS.cm^{-1}$ à 25 °C. Les mélanges à 33% d'éther ont montré des conductivités ioniques satisfaisantes et proches voire plus élevées que celle de l'électrolyte de référence.

Les viscosités des mélanges à base d'éther à des taux inférieurs ou égaux à 10% ont été très proches de celle du mélange sans éther notamment à température ambiante. Les viscosités ont diminué sensiblement après l'ajout de ces éthers comme co-solvant. Au vu des faibles viscosités des éthers étudiés ce comportement était prévisible. Dans le cas du diméthylTHF, de l'éthoxyTHF et du diméthoxyTHF cet effet reste moins notable même à 33%. Le remplacement des carbonates par ces éthers a induit une chute de viscosité plus ou moins importante en fonction de l'éther utilisé. Cette chute est moins importante dans le cas du diméthoxyTHF (5,5 $mPa.s^{-1}$ à 25 °C). En analysant le diagramme des ionicités, on note des ionicités proches les unes des autres lorsque les éthers ont été ajoutés à des pourcentages inférieurs ou égaux à 33%. Seule exception, le mélange à base de 10% THF qui a montré une ionicité très proche de la ligne idéale de KCl et donc de la dissociation du sel la plus importante. Les ionicités les plus faibles ont été obtenues lorsque les éthers ont été utilisés comme solvants, les mélanges obtenus sont certes moins visqueux mais la dissociation du sel est moindre à cause des faibles constantes diélectriques des éthers.

L'étude volumétrique avait pour but de comprendre l'effet du sel sur le comportement volumétrique des éthers en solution. Les valeurs du volume spécifique d'excès étaient négatives que ce soit dans les mélanges avec ou sans sel. Comme la forme et la taille des éthers et des carbonates cycliques sont du même ordre de grandeur, ces valeurs négatives ne sont, a priori, pas liées à une différence de taille. Ce comportement a été attribué à la forte interaction entre les molécules d'éthers et celles des carbonates cycliques (EC/PC). Les résultats ont montré que les valeurs du volume spécifique d'excès sont plus négatives dans le cas des mélanges sans sel, jusqu'à -105 $\mu L.g^{-1}$ contre -50 $\mu L.g^{-1}$ en présence de sel. Ceci a été expliqué par la compétition entre les interactions éther/sel et carbonate/sel avec les interactions éther/carbonate puisque des interactions favorables entre le sel et l'éther ou entre le sel et les carbonates pourraient conduire à des interactions moins favorables entre les systèmes sel/éther et sel/carbonates. L'étude de la contribution volumique des éthers au volume global des mélanges électrolytiques a montré que ces

contributions étaient plus faibles en présence de sel NaFSI ce qui est cohérent avec les résultats en termes de volumes d'excès.

Le volume hydrodynamique, issu des mesures de viscosité, est estimé en exploitant les variations logarithmiques de la viscosité des éthers cycliques étudiés (avec et sans sel) en fonction de leur masse molaire ainsi que celles de leur volume molaire en fonction de leur viscosité. Dans le cas de THF dans le mélange de carbonates, ce volume serait 8 fois plus grand que le volume molaire de THF pur. Ce résultat a été attribué à la forte solvatation de l'éther par les molécules de carbonates. Pour les dérivés de THF des diminutions, de ce volume, comprises entre -30 et -37% ont été observées. En présence de sel (NaFSI), des augmentations du volume hydrodynamique d'environ 83, 24 et 27% ont été observées pour THF, méthylTHF et diméthylTHF respectivement ; alors qu'une diminution de -4 et -7% a été notée dans le cas d'éthoxyTHF et de diméthoxyTHF. En présence de sel, la fraction de volume libre dans le THF et ses dérivés est de l'ordre de 45%, en considérant l'association entre THF et les carbonates. Ainsi, le nombre de ECPC associés à THF serait de l'ordre de 6 à 7. Après ajout du sel, le volume libre était de l'ordre de 40% pour THF avec un volume molaire hydrodynamique 3 fois plus grand que le volume de Van der Waals. Dans le cas des molécules de THF substituées, les résultats ont montré des volumes libres plutôt faibles de l'ordre de 16% (interactions moins notables qu'entre THF et ECPC). La comparaison des volumes hydrodynamiques aux volumes de Van der Waals a permis de mettre en évidence des phénomènes d'associations entre les systèmes éthers/NaFSI et carbonates/NaFSI. Dans le cas du THF, le nombre maximum (N) de ECPC/NaFSI associé à THF/NaFSI est égal à 1. Il en est de même pour méthylTHF et diméthylTHF. Pour éthoxyTHF et diméthoxyTHF, les résultats n'ont montré aucune association possible (N=0). En présence de sel, Il serait possible d'envisager des interactions plus notables entre NaFSI et les éthers qu'entre éther et carbonates (en présence de NaFSI). Ceci expliquerait les volumes relatifs ($\Delta V_{m,\eta}/V_m^*$) négatifs pour éthoxyTHF et diméthoxyTHF qui présentent un nombre de sites donneurs (via les ramifications -O-R) plus élevé que THF, méthylTHF et diméthylTHF.

Chapitre IV. Etude de l'effet du 1,3-dioxlane et de ses dérivés sur les propriétés physico-chimiques des solutions de carbonates d'éthylène et de propylène

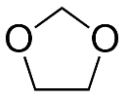
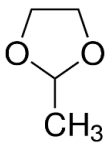
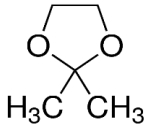
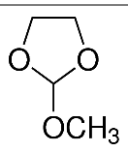
IV.1 Introduction

Dans ce chapitre nous examinerons l'effet de la deuxième famille d'éthers cycliques et de leurs structures sur les propriétés physico-chimiques et thermodynamiques des solutions électrolytiques. Cette famille est constituée du 1,3-dioxolane (DOL) (Sigma aldrich, anhydre, pureté > 99,8%) et de trois de ses dérivés : 2-méthyl-1,3-dioxolane (Sigma aldrich, pureté > 97%), 2,2-dimethyl-1,3-dioxolane (Sigma aldrich, pureté > 98%) et 2-méthoxy-1,3-dioxolane (Sigma aldrich, pureté > 99%). Tout comme dans le chapitre précédent, l'objectif est de comprendre l'effet de la modification structurale de ces éthers sur leurs propriétés en mélange. Nous allons donc étudier l'impact de ces éthers en tant qu'additifs mais aussi en tant que co-solvants et solvants sur les propriétés physicochimiques de l'électrolyte de référence (1M-NaFSI/ECPC) en termes de conductivité ionique, de masse volumique et de viscosité. Le comportement volumétrique de ces molécules cycliques (DOL et ses dérivés) dans les solutions électrolytiques sera également étudié.

IV.2 Impacts de DOL et de ses dérivés sur les propriétés physicochimiques de l'électrolyte

Ce deuxième groupe est donc constitué de 1,3 dioxolane (DOL), 2-méthyl-1,3-dioxolane (méthylDOL), 2,2-dimethyl-1,3-dioxolane (diméthylDOL) et 2-méthoxy-1,3-dioxolane (méthoxyDOL). Les structures et les viscosités des molécules constituant ce groupe sont présentées dans le tableau (**IV.1**) suivant :

Tableau (IV.1) Structure moléculaire, masse molaire (M en g.mol^{-1}), viscosité (η en mPa.s) et constante diélectrique à 25 °C de DOL et ses dérivés [289]–[291]**.**

Ethers	DOL	méthylDOL	diméthylDOL	méthoxyDOL
				
M (g.mol^{-1})	**74,08**	**88,11**	**102,13**	**104,10**
η (mPa.s)	**0,531**	**0,542**	**0,665**	**0,990**

ε	**6,8**	**4,39**	**-**	**-**

IV.2.1 Effet des éthers sur la conductivité ionique

L'impact de ce groupe d'éthers cycliques à base de DOL (ε=6,8) [291] sur l'évolution de la conductivité ionique de l'électrolyte à base de NaFSI dissous dans un mélange EC/PC (1w:1w) à 1 mol.L^{-1} en fonction de la température (entre 263,15 et 333,15 K) est représenté sur la figure (**IV.1**). La conductivité ionique des différentes solutions électrolytiques augmente avec l'augmentation de la température. L'effet du DOL (**Fig.IV.1.a**) en tant qu'additif à une fraction massique w_{DOL} égale à 0,02 sur la conductivité ionique du mélange électrolytique est négligeable (< 2%). À 5% en masse de DOL on observe une augmentation d'environ 2,5 mS.cm^{-1} à 60°C, cette augmentation étant de plus en plus faible à basse température et quasi-nulle à très basse température (-10°C). La conductivité ionique la plus élevée est obtenue avec 10% de DOL (21,5 mS.cm^{-1} à 60°C). À des pourcentages de DOL supérieurs à 10 % les conductivités obtenues sont très faibles même à des températures élevées (4,5 mS.cm^{-1} à 60°C en moyenne). En effet, à des pourcentages supérieurs à 10% les mélanges obtenus sont très visqueux ce qui explique en partie les faibles conductivités ioniques enregistrées, sans compter la faible constante diélectrique de cet éther.

Dans le cas du méthylDOL (**Fig.IV.1.b**) et pour des pourcentages massiques de celui-ci inférieurs ou égaux à 10%, on observe un accroissement de la conductivité avec la fraction massique du méthylDOL. A basses températures (de -10 à 15°C) la conductivité ne varie pas notablement pour ces mêmes compositions. A 25°C la conductivité ionique est de 8,5 mS.cm^{-1} et 9,5 mS.cm^{-1} pour $w_{méthylDOL}$=0,05 et $w_{méthylDOL}$=0,1 respectivement. En tant que co-solvant et solvant pur (33 et 100%), le méthylDOL induit une baisse de la conductivité ionique en comparaison avec celle de la solution électrolytique de référence. Les conductivités ioniques des mélanges à base de ces deux compositions (33 et 100%) à température ambiante sont de 7,1 mS.cm^{-1} et de 5,5 mS.cm^{-1} respectivement. Cette baisse pourrait être due principalement par la faible dissociation du sel à cause de la faible constante diélectrique (ε=4,4) [290]. Ces deux conductivités à 25°C restent toutefois plus élevées que celles obtenues avec les autres éthers de ce groupe avec les mêmes compositions et à la même température.

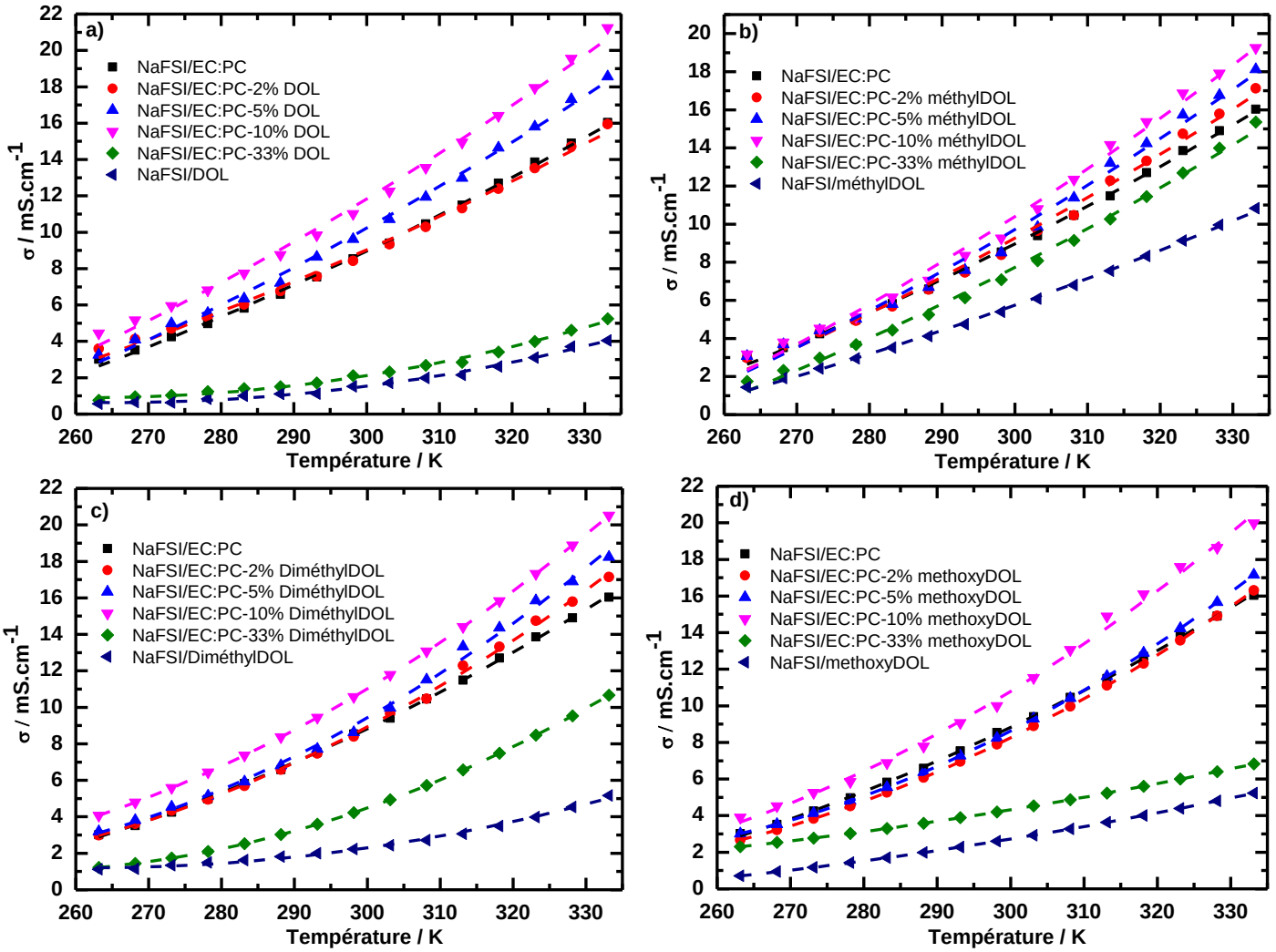


Figure IV.1 Effets des éthers: a) DOL, b) méthylDOL, c) diméthylDOL et d) méthoxyDOL sur l'évolution de la conductivité ionique de l'électrolyte à base de NaFSI EC/PC (1w:1w) à 1 mol.L^{-1} en fonction de la température.

L'effet du diméthylDOL sur la conductivité ionique est représenté sur la figure (**IV.1.c**). On remarque que lorsque cet éther est utilisé comme additif ($w_{méthylDOL} \leq 0,1$) cette conductivité augmente avec le taux d'éther en solution. Avec cet éther et à l'instar des deux premiers la meilleure conductivité est obtenue avec le mélange à 10%, et il en est de même pour le méthoxyDOL (**Fig.IV.1.d**). En ce qui concerne ce dernier la variation de la conductivité ionique est négligeable avec des pourcentages massiques inférieurs au égaux à 5%. L'utilisation du diméthylDOL et du méthoxyDOL comme co-solvants ou comme solvants purs engendre une baisse de conductivité de l'électrolyte de référence dans les deux cas. Néanmoins une conductivité de 10,7 mS.cm^{-1} est

obtenue avec 33% de diméthylDOL à 60°C, cette conductivité est très proche de celle du système NaFSI/méthylDOL à la même température.

IV.2.2 Effet des éthers (DOL et dérivés) sur la viscosité

L'évolution de la viscosité des différents électrolytes, à base de NaFSI dissous dans un mélange ECPC avec différents pourcentages d'éthers, en fonction de la température est représentée sur la figure (**IV.2**).

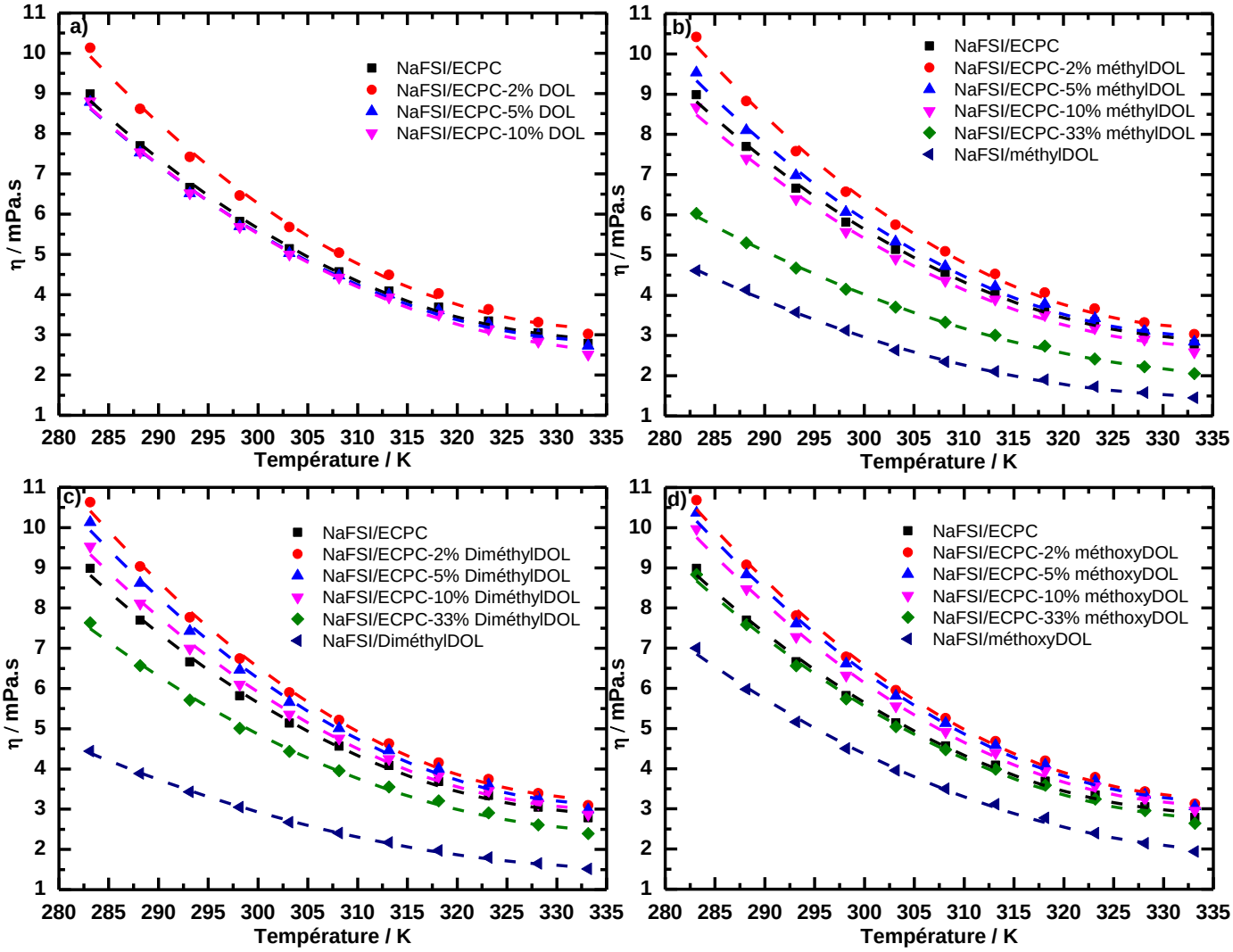


Figure IV.2 Effets des éthers : a) DOL, b) méthylDOL, c) diméthylDOL et d) méthoxyDOL sur l'évolution de la viscosité de l'électrolyte à base de NaFSI EC/PC (1w:1w) à 1 mol.L^{-1} en fonction de la température.

De manière générale, la viscosité des mélanges électrolytiques diminue naturellement avec l'augmentation de la température. En comparant les viscosités des différentes solutions on note que, quel que soit l'éther étudié, les mélanges avec 2% d'éther présentent les viscosités les plus élevées. Les solutions à base de DOL comme co-solvant ou solvant pur sont très visqueuses ce qui rend difficile la mesure de leurs viscosités (d'où l'absence des résultats à 33 et 100% de DOL). Comme le montre la figure (**IV.2.a**) l'effet du DOL à 5 et 10% en masse est négligeable (5,8 mPa.s à 25°C). Tout comme le DOL, c'est le mélange à 2% de méthylDOL (**IV.2.b**) qui présente la viscosité la plus élevée. Puis cette viscosité diminue avec l'augmentation du pourcentage d'éther en solution et c'est le système avec méthylDOL comme solvant pur qui présente la viscosité la plus faible juste derrière le mélange à 33% d'éther avec des viscosités égales à 3,1 et 4,2 mPa.s à 25°C respectivement.

En ce qui concerne le diméthylDOL (**IV.2.c**), son utilisation comme additif ($w_{diméthylDOL} \leq 0,1$) induit une augmentation de la viscosité avec le mélange à 2% d'éther. Au-delà de 2%, la viscosité diminue progressivement avec l'augmentation du taux d'éther en solution. A 25°C cette viscosité reste cependant plus élevée (6,8 mPa.s) pour NaFSI/ECPC-2%diméthylDOL que celle du mélange de référence (NaFSI/ECPC) valant 5,8 mPa.s. A des teneurs plus importantes ($w_{diméthylDOL} \geq 0,1$), les mélanges électrolytiques présentent des viscosités plus faibles en comparaison avec l'électrolyte de référence (NaFSI/ECPC) et ceci sur toute la gamme de température (de 10 à 60°C). Dans le cas du méthoxyDOL (**IV.2.d**) et pour des pourcentages d'éthers inclus entre 2 et 10% on observe des viscosités légèrement supérieures à celle du mélange sans éther et qui diminuent ensuite avec l'augmentation de la fraction massique de l'éther en solution. L'effet du méthoxyDOL en tant que co-solvant (33%) sur la viscosité de l'électrolyte est négligeable (< 2%) sur toute la gamme de température étudiée. La viscosité la plus faible est obtenue avec le système NaFSI/méthoxyDOL (4,5 mPa.s), en raison principalement de la faible viscosité de cet éther en comparaison avec celle des carbonates utilisés dans la formulation de l'électrolyte de référence.

IV.2.3 Effet des éthers (DOL et dérivés) sur la masse volumique

La figure (**IV.3**) suivante montre l'effet des éthers à base de DOL sur l'évolution de la masse volumique de l'électrolyte de référence en fonction de la température. Le premier point à noter est la diminution de la masse volumique lorsque la température augmente. L'effet du DOL (**IV.3.a**) et du méthoxyDOL (**IV.3.d**) en tant qu'additifs ($w_{éther} \leq 0,1$) sur la masse volumique du mélange de référence est presque nul. Dans ces deux cas on note une masse volumique égale à 1,35 $g.cm^{-3}$ à

température ambiante (25°C). Lorsque ces deux éthers sont utilisés comme co-solvants ou comme solvants purs la masse volumique obtenue est plus faible en comparaison avec celle de l'électrolyte de référence. Dans le cas du méthylDOL (**IV.3.b**) et du diméthylDOL (**IV.3.c**), et à l'exception des mélanges à 10% d'éther qui présentent des masses volumiques légèrement inférieures à celle du système NaFSI/ECPC, le même comportement est observé.

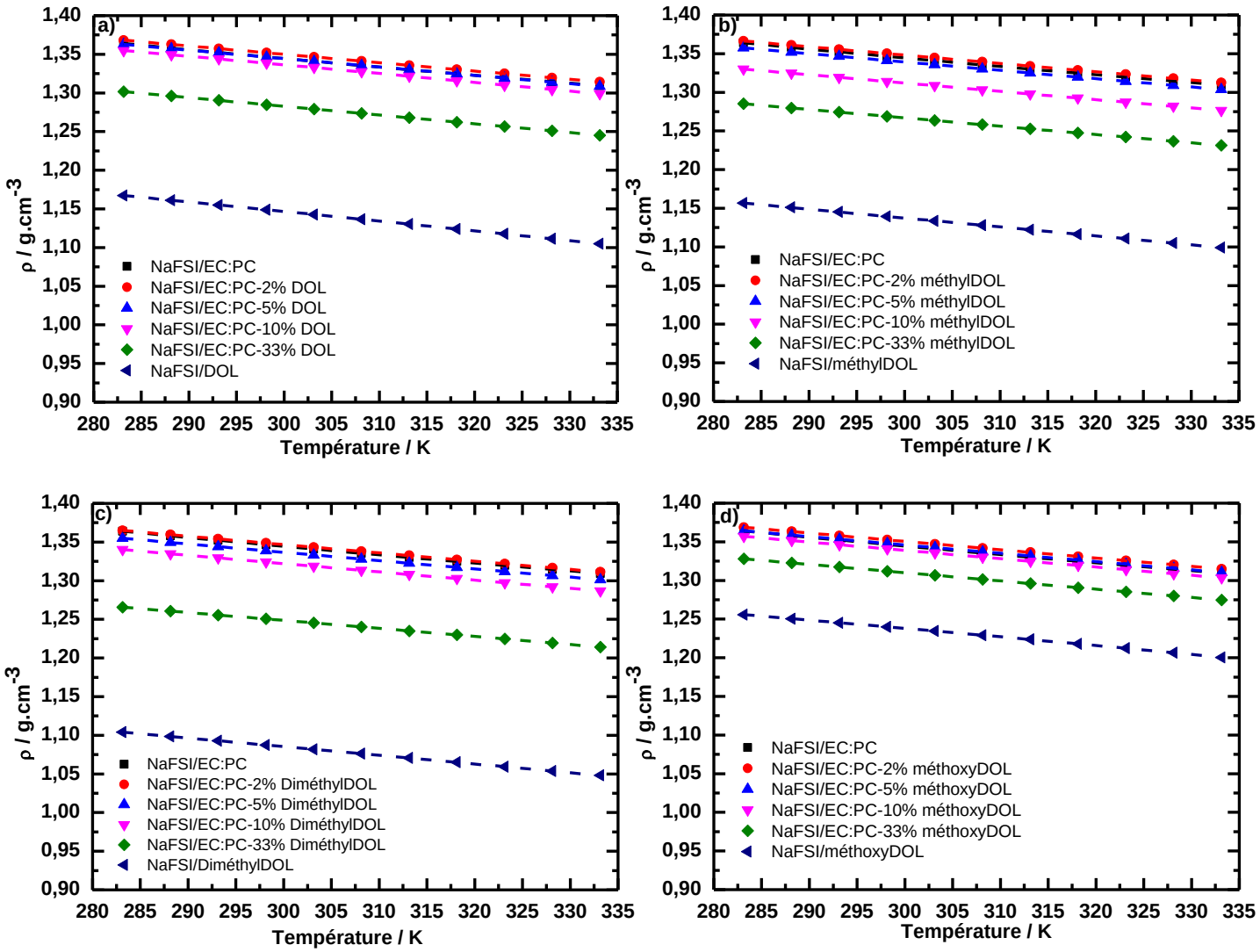


Figure IV.3 Effets des éthers : a) DOL, b) méthylDOL, c) diméthylDOL et d) méthoxyDOL sur l'évolution de la masse volumique de l'électrolyte à base de NaFSI EC/PC (1w:1w) à 1 mol.L^{-1} en fonction de la température.

IV.2.4 Effet des éthers à base de DOL sur les énergies d'activation de la viscosité et de la conductivité

Dans cette partie nous étudierons l'impact de la température sur la conductivité ionique et la viscosité pour ce deuxième groupe d'éthers cycliques (DOL et dérivés). L'effet de la température sur ces deux propriétés est modélisé par la loi empirique VTF (**équation II.3**). Entre autres, les énergies d'activation et les températures idéales de transition vitreuse obtenues par cette modélisation sont regroupées dans le tableau (**IV.2**).

L'énergie d'activation du mélange sans éther est de 5,4±0,9 kJ.mol^{-1} en moyenne (énergie estimée en considérant les résultats de viscosité et de conductivité). Lorsque les éthers sont ajoutés en tant qu'additif ($w_{éther}$≤0,1), les pseudo-énergies d'activation augmentent légèrement avec le taux d'éthers en comparaison avec le mélange NaFSI/ECPC (1w:1w). Les plus basses pseudo-énergies d'activation sont obtenues avec les mélanges à base du DOL (1,41 kJ.mol^{-1} en viscosité) et du méthylDOL (3,45 kJ.mol^{-1} en conductivité). Une pseudo-énergie d'activation plus basse implique un volume libre plus important. Dans notre cas c'est le mélange NaFSI/DOL qui possède le volume libre le plus grand facilitant la migration des ions.

Contrairement à l'évolution des pseudo-énergies d'activation, les températures de transition vitreuse idéales diminuent avec l'augmentation des pourcentages massiques d'éthers (pour $w_{éther}$≤0,1) excepté pour méthylDOL qui provoque l'effet inverse. Dans l'ensemble, les températures les plus basses sont obtenues lorsque les éthers sont utilisés comme co-solvants ou comme solvants purs. En ce qui concerne les facteurs pré-exponentiels les valeurs les plus faibles sont obtenues lorsque les éthers sont présents en solution en tant que co-solvants ou solvants purs traduisant ainsi la faible dissociation du sel dans ces éthers, ce qui est cohérent avec la faible constante diélectrique de ces éthers. En comparaison avec les autres éthers c'est le DOL à 10% qui donne le facteur pré-exponentiel le plus élevé traduisant ainsi une bonne dissociation du sel et une concentration en ions libres élevée ce qui est en accord avec les résultats obtenus en terme de conductivité ionique.

Tableau (IV.2) Paramètres de l'équation VTF (r^2>0,999) pour la conductivité et la viscosité des électrolytes à base de NaFSI dans EC:PC-%éther (DOL et dérivés) à 1 mol.L^{-1}.

VTF							
		Viscosité			Conductivité		
Ethers	%	η_0 (mPa.s)	$E_{a,\eta}$ (kJ.mol^{-1})	T_0 (K)	σ_0 (mS.cm^{-1})	$E_{a,\sigma}$ (kJ.mol^{-1})	T_0 (K)
NaFSI/ECPC		0,070	6,32	126	280,93	4,46	145
DOL	2	0,066	6,61	125	386,06	4,70	132
	5	0,068	6,39	125	646,13	6,29	119
	10	0,086	8,71	101	692,26	5,55	122
	33	0,028	2,64	161	415,23	10,21	81
	100	0,034	1,41	187	416,90	11,94	73
MéthylDOL	2	0,071	6,30	131	676,68	6,59	117
	5	0,074	6,10	132	604,89	6,79	117
	10	0,065	6,31	128	528,44	6,14	128
	33	0,027	9,02	83	409,73	4,81	156
	100	0,031	6,74	122	143,07	3,45	172
DiméthylDOL	2	0,059	6,90	123	689,59	6,65	116
	5	0,058	6,90	122	553,94	7,37	108
	10	0,068	6,41	127	590,87	7,90	92
	33	0,038	7,88	104	683,28	9,70	103
	100	0,031	7,52	102	352,62	8,98	73
méthoxyDOL	2	0,054	7,25	118	606,19	6,22	123
	5	0,068	7,36	116	532,31	6,91	115
	10	0,077	6,06	133	681,64	7,43	103
	33	0,042	7,79	110	113,39	5,93	81
	100	0,016	9,44	96	79,73	3,77	166

Dans le but de comprendre l'évolution des pseudo-énergies d'activation relatives à la conductivité et à la fluidité des mélanges, des essais de corrélations ont été menés en considérant différents effets tels que la polarité via le nombre de groupe total (NGT défini pour estimer la HLB selon l'équation de Davies), la taille via la masse molaire (M), la viscosité ou encore la constante diélectrique des éthers (**courbes en annexe**). Les corrélations effectuées sur ces effets pris individuellement n'ont pas été retenues compte tenu des valeurs du coefficient de corrélation obtenues (R^2=0,1 à 0,4 environ). Cependant, une meilleure corrélation (R^2=0,6 à 0,7) est observée lorsque l'on examine l'effet du volume molaire des éthers purs (V^*_m) sur ces énergies d'activation. A noter que le volume molaire des éthers purs est bien corrélé avec une combinaison des

paramètres NGT et M. Les variations des énergies d'activation semblent donc résulter de plusieurs paramètres physicochimiques liés aux composés dont la taille et le caractère polaire.

IV.2.5 Effet des éthers (DOL et dérivés) sur l'ionicité des mélanges électrolytiques et coefficient de dissociation du sel

La corrélation entre la conductivité ionique et la viscosité des différents mélanges électrolytes est mise en évidence via le calcul du produit de Walden (**équation II.4**). L'évolution de ce dernier en fonction de la température est présentée sur la figure (**IV.4)**.

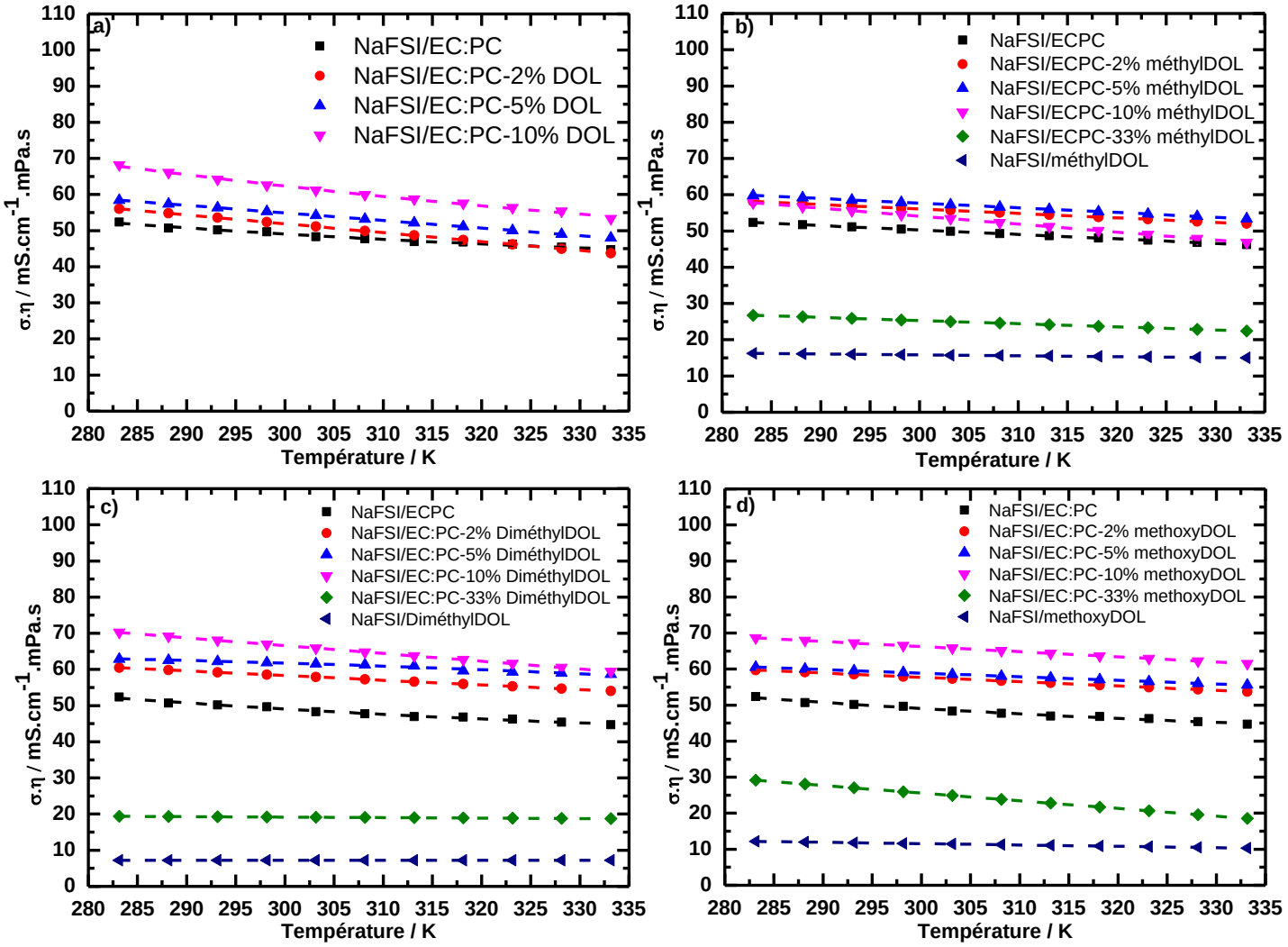


Figure IV.4 Effet des éthers : a) DOL, b) méthylDOL, c) diméthylDOL et d) méthoxyDOL sur la variation du produit de Walden (σ.η) des électrolytes à base de EC/PC (1w:1w) à 1 mol.L^{-1} en fonction de la température.

Comme le montre la figure (**IV.4**), le produit de Walden diminue avec l'augmentation de la température, et ce, quel que soit l'éther utilisé. Cette diminution varie entre 10 et 20% entre 10 et 60°C en fonction de l'éther étudié et de sa fraction massique en solution. A l'exception du méthylDOL (**IV.4.b**), les mélanges à 10% d'éthers présentent les produits de Walden les plus élevés. La présence des éthers en solution à des pourcentages élevés ($w_{éther}$>10%) induit des produits de Walden plus faibles en comparaison avec ceux du mélange électrolytique de référence. Ce résultat était prévisible au vu des faibles conductivités ioniques et des faibles viscosités de ces mélanges. Le produit de Walden reste presque constant sur toute la gamme de température (de 10 à 60°C) lorsque les éthers sont utilisés en tant que co-solvants ou solvants purs hormis le mélange à 33% de méthoxyDOL (**IV.4.d**). La diminution de ce produit pourrait s'expliquer par la faible augmentation de la conductivité ionique et une diminution significative de la viscosité des différents mélanges.

L'ionicité des mélanges électrolytiques à base des différents éthers est présentée sur la figure (**IV.5**) suivante. De manière globale, les ionicités des solutions électrolytiques étudiées se situent au-dessous de celle de la solution de KCl. Comme attendu, les mélanges à 10% d'éther présentent les ionicités les plus proches de la ligne idéale, ce qui correspond à la dissociation du sel la plus importante. A faible teneur en éther ($w_{éther}$≤0,1), notamment avec le DOL (**IV.5.a**) et le méthylDOL (**IV.5.b**), les ionicités sont assez proches les unes des autres et par conséquent l'effet de ces deux éthers en tant qu'additifs sur l'ionicité de l'électrolyte de référence est peu visible. Cependant, l'effet du diméthylDOL (**IV.5.c**) et du méthoxyDOL (**IV.5.d**) sur l'ionicité de l'électrolyte de référence est lui plus prononcé en comparaison avec les deux premiers éthers.

Lorsque les trois dérivés du DOL sont utilisés en tant que co-solvant (33%) et en tant que solvant pur (100%) les ionicités sont logiquement faibles devant celle du système de référence. L'ionicité la plus faible est obtenue avec les mélanges NaFSI/diméthylDOL et NaFSI/méthoxyDOL. Compte tenu des faibles constantes diélectriques des éthers étudiés, leur utilisation en tant que solvant réduit considérablement la dissociation du sel et par conséquent l'ionicité des mélanges NaFSI/éthers.

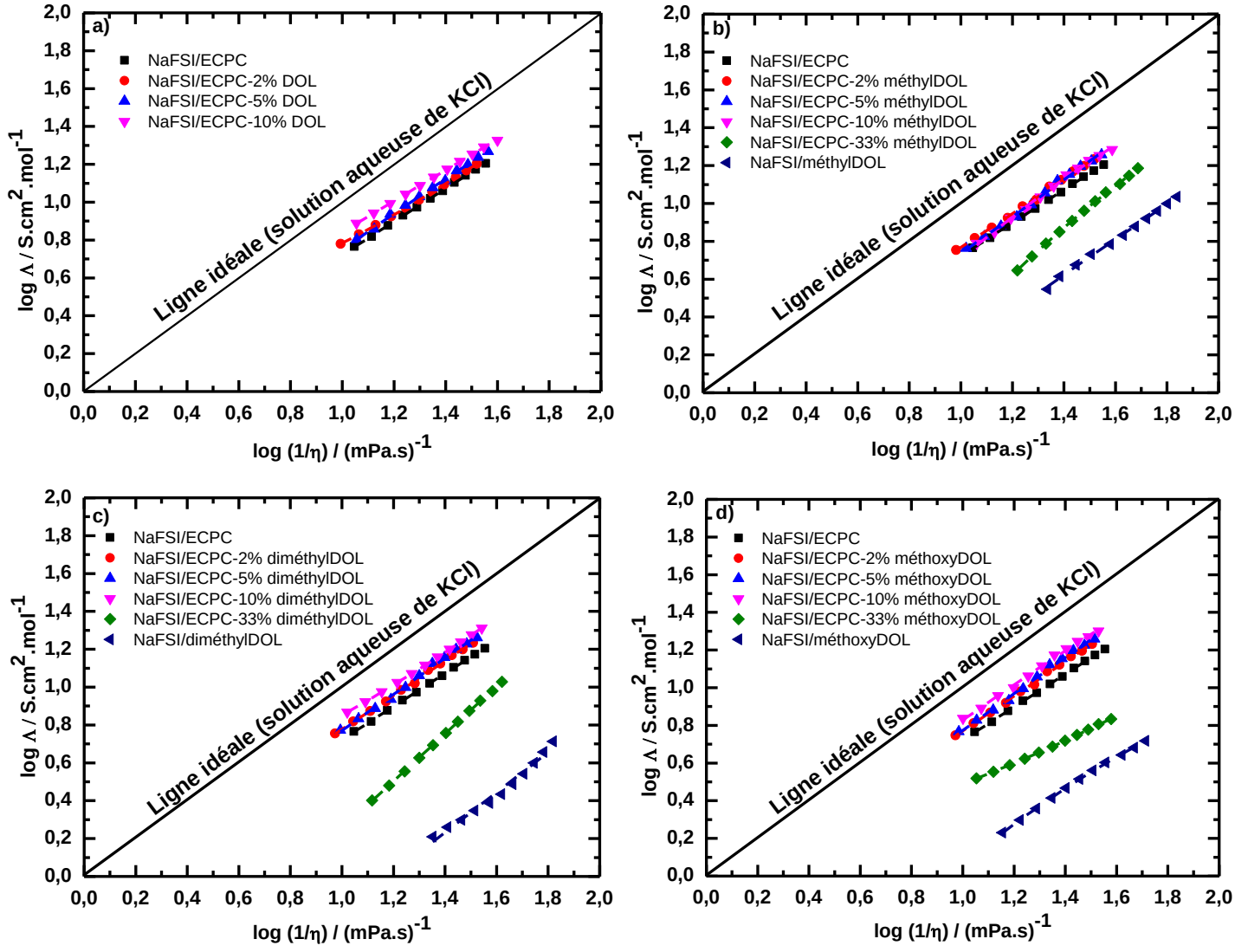


Figure IV.5 Effet des éthers : a) DOL, b) méthylDOL, c) diméthylDOL et d) méthoxyDOL sur l'ionicité des électrolytes à base de NaFSI et EC/PC (1w:1w) à 1 mol.L^{-1} entre 10°C et 60°C.

Les valeurs du paramètre de couplage (γ) obtenues pour ce deuxième groupe d'éthers (DOL et dérivés) sont regroupées dans le tableau **(IV.3)**.

Tableau (IV.3) Valeurs du paramètre de couplage (γ) déterminées graphiquement pour chaque électrolyte NaFSI à 1 mol.L^{-1} dans EC:PC:éthers (valeurs arrondies au centième).

paramètre de couplage	Ethers(%)	DOL	méthylDOL	diméthylDOL	méthoxyDOL
(γ)	0	0,87	0,87	0,87	0,87

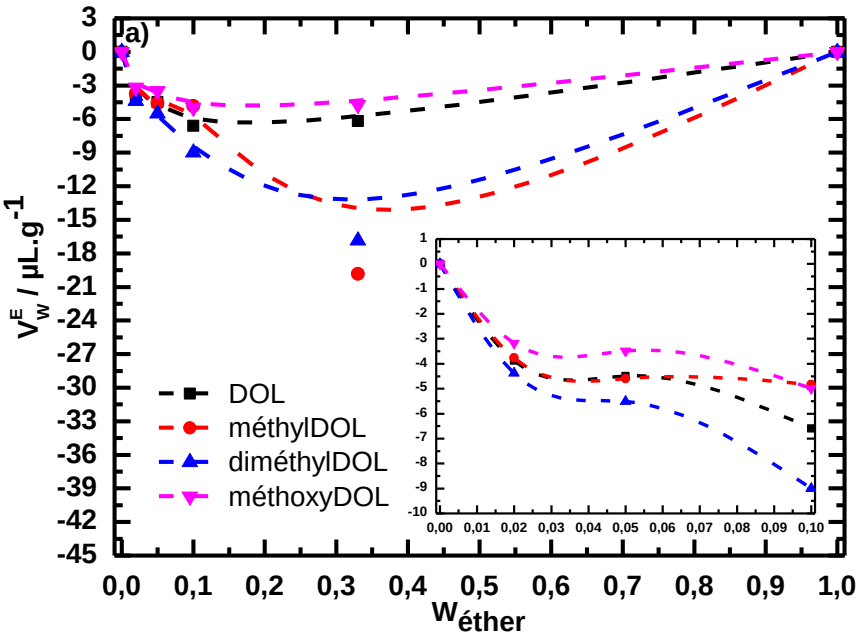
2	**0,81**	**0,86**	**0,83**	**0,89**
5	**0,92**	**0,86**	**0,91**	**0,86**
10	**0,81**	**0,87**	**0,86**	**0,87**
33	**-**	**0,89**	**0,88**	**0,83**
100	**-**	**0,94**	**1,00**	**0,96**

Comme mentionné dans la partie (**III.3.5**) du chapitre précédent, ce paramètre, qui dépend de la nature des ions présents en solution et de leur solvatation, doit être compris entre 0 et 1. Plus le couplage viscosité-conductivité est fort plus γ est proche de 1 et inversement. À l'exception du mélange NaFSI/diméthylDOL (γ=1), aucun des électrolytes étudiés ne respecte strictement la règle de Walden puisque γ < 1.

IV.2.6 Etude du comportement en solution de solutés organiques (DOL et dérivés) par des concepts volumétriques

a. Evolution du volume massique d'excès

L'évolution du volume spécifique d'excès (V_w^E) en fonction de la fraction massique ($w_{éther}$) des éthers de ce deuxième groupe (DOL et dérivés) à 25 °C est représentée sur la figure (**IV.6**).



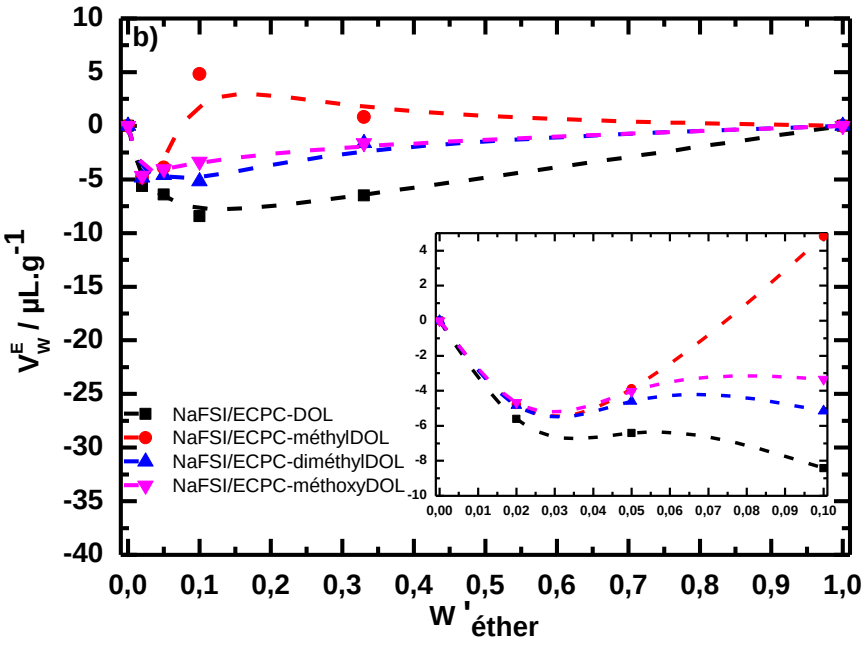


Figure IV.6 Evolution du volume massique d'excès des mélanges ECPC-éther en fonction de la fraction massique des éthers : a) sans sel b) avec sel (NaFSI à 1 mol.L^{-1}) à 25 °C.

Pour rappel, un volume d'excès positif peut être attribué aux forces répulsives entre les molécules de l'espèce ajoutée et celles de l'espèce hôte ou aux fortes interactions entre les molécules semblables (EC-EC, PC-PC et éther-éther) comparativement à celles entre molécules différentes. Ces valeurs positives du volume d'excès peuvent être également le résultat de la rupture des liaisons hydrogène et du relâchement des interactions dipolaires [286], [287]. Alors qu'un volume d'excès négatif peut être attribué aux interactions dipôle-dipôle et/ou à la formation de liaisons hydrogène [284], [285]. Il peut nous indiquer également que l'amplitude des interactions entre molécules ajoutées et celles de la solution étudiée prédominent devant celle des interactions entre molécules semblables. À noter également que des valeurs négatives peuvent être associées à la différence de taille entre les espèces mélangées.

Dans la plupart des cas (à l'exception du mélange à base du méthylDOL en présence de sel (courbe rouge)) les valeurs du volume spécifique d'excès sont négatives que ce soit dans les mélanges avec ou sans sel. Ce résultat pourrait être attribué à la forte interaction entre les molécules d'éthers et celles des carbonates cycliques (EC et PC) et moins à la forme et à la taille des éthers (de l'ordre de 70 à 110 mL.mol^{-1}) étudiés et celles de ces carbonates cycliques (de l'ordre de 75±10 mL.mol^{-1}) qui sont relativement proches. Nous remarquons que les valeurs du volume spécifique d'excès sont plus négatives dans le cas des mélanges sans sel (NaFSI) jusqu'à -20 µL.g^{-1} et

-17 µL.g^{-1} pour les mélanges ECPC/33%-méthylDOL et ECPC/33%-diméthylDOL (**IV.6.a**) respectivement. En présence de sel (NaFSI) les valeurs du volume spécifique d'excès sont moins négatives voire positives en comparaison avec celles des mélanges sans sel. Ceci pourrait s'expliquer par la faible interaction entre les molécules d'éther et celles du sel ce qui accroit les volumes spécifiques d'excès. L'effet de l'ajout du sel sur l'évolution de cette grandeur d'excès est très visible avec le mélange contenant le méthylDOL (**IV.6.b**) où l'on observe une variation significative du volume d'excès : de -5 µL.g^{-1} à 5 µL.g^{-1} et de -20 µL.g^{-1} à 0,8 µL.g^{-1} lorsque l'éther est présent en solution à un pourcentage de 10% et de 33% respectivement. Il en est de même pour le mélange ECPC/33%-diméthylDOL où le volume d'excès est de -17 µL.g^{-1} sans sel et de -1,6 µL.g^{-1} après ajout de sel.

b. Evolution du volume massique apparent et du volume massique partiel des éthers (DOL et dérivés)

La figure (**IV.7**) montre l'évolution du volume massique apparent ($V_{w,app}$) des éthers (DOL et dérivés) au sein des mélanges ECPC/éthers avec et sans sel en fonction de la fraction massique d'éther ($w_{éther}$) à 25°C. Pour les mélanges sans sel et hormis le mélange à base du méthylDOL, on observe une faible augmentation du volume massique apparent de l'éther avec l'augmentation de la fraction massique des éthers lorsque ces derniers sont présents en tant qu'additifs ($w_{éther} \leq 0,1$). Le mélange ECPC/méthylDOL présente une diminution entre 2 et 5% d'éther (de 0,99 à 0,93 mL.g^{-1}) suivie d'une faible augmentation entre 5 et 10% (0,98 mL.g^{-1}). Au-delà de 10 % et à l'exception du mélange à base de diméthylDOL, le volume apparent des éthers reste quasi-constant. En ce qui concerne le système ECPC/diméthylDOL, le volume massique apparent atteint 1,06 mL.g^{-1} à 100% d'éther contre 0,85 mL.g^{-1} à 10%.

En présence de sel et lorsque les éthers sont présents en solution en tant qu'additif, le volume massique apparent reste quasi-constant dans le cas du méthylDOL, diméthylDOL et du méthoxyDOL. On observe une légère baisse de ce volume à 5% dans le cas du DOL suivie d'une augmentation entre 5 et 10%. Au-delà de 10% d'éther le volume massique apparent reste constant à l'exception du système à base de méthylDOL qui voit son volume massique apparent augmenter légèrement entre 10 (0,86 mL.g^{-1}) et 33% (0,91 mL.g^{-1}).

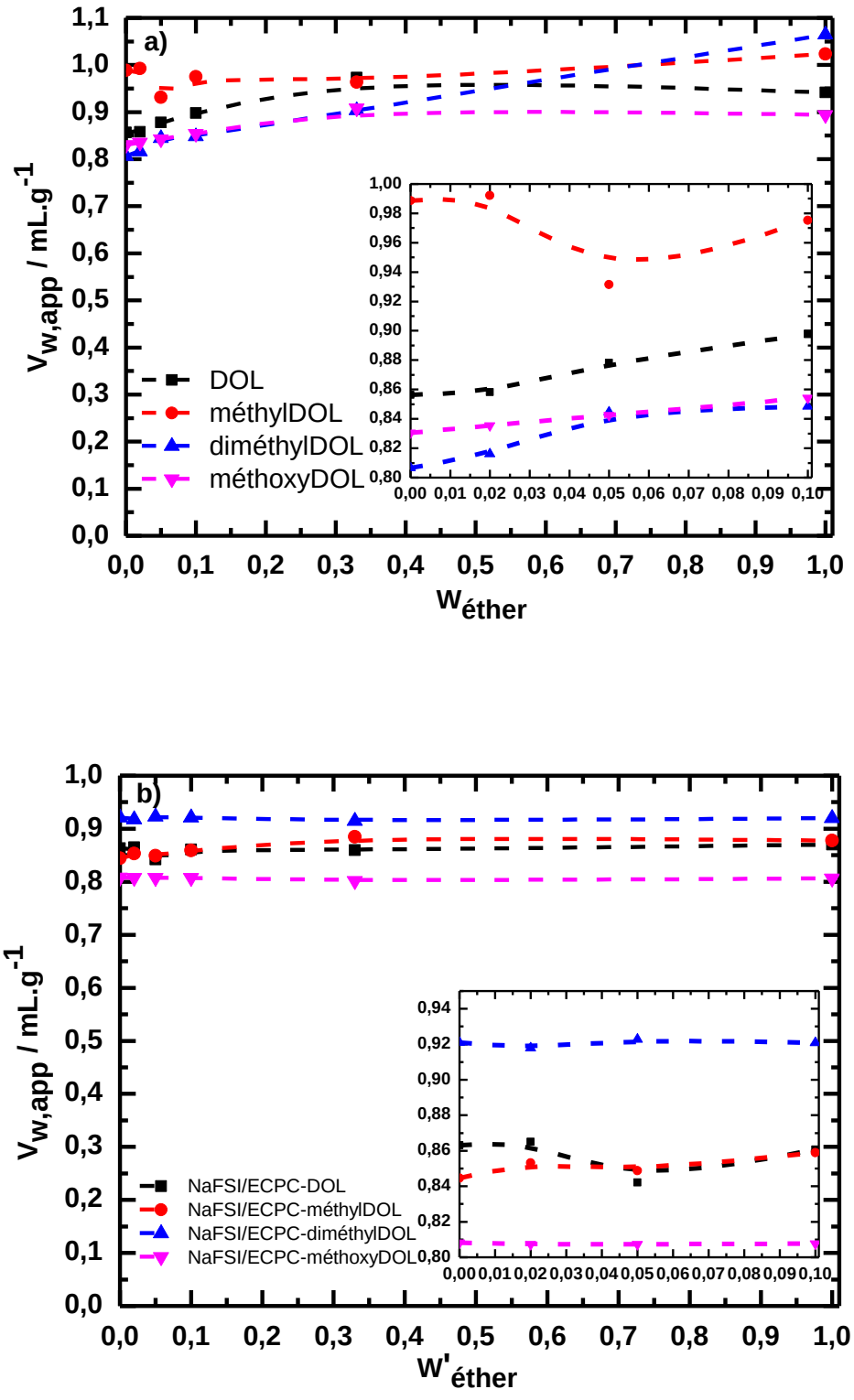


Figure IV.7 Evolution du volume massique apparent des éthers dans les mélanges ECPC-éther en fonction de la fraction massique des éthers : a) sans sel et b) avec sel (NaFSI à 1 mol.L^{-1}) à 25 °C.

La figure (**IV.8**) représente la variation du volume partiel des éthers ($V_{w,éther}$) en fonction de leur fraction massique à 25°C. Dans le cas des mélanges sans sel (**II.30.a**), le volume massique partiel de DOL, diméthylDOL et méthoxyDOL augmente légèrement et celui de méthylDOL diminue avec la fraction massique des éthers, lorsque ces derniers sont ajoutés en tant qu'additifs ($w_{éther} \leq 0,1$). Au-delà de 10 % et à l'exception du mélange à base de diméthylDOL, le volume partiel des éthers reste quasi-constant. En ce qui concerne le système ECPC/diméthylDOL, le volume massique partiel atteint 1,06 $mL.g^{-1}$ à 100% d'éther contre 0,86 $mL.g^{-1}$ à 10%.

Après l'ajout du sel de sodium (NaFSI), les volumes massiques partiels des éthers restent constants quel que soit le taux d'éther en solution. En comparant les volumes massiques apparents et partiels on constate que l'évolution des deux volumes est similaire notamment à des faibles pourcentage d'éther. On observe également une bonne concordance entre les deux volumes massiques partiel et apparent à dilution infinie avec des écarts inférieurs à 0,1%. La contribution volumique du DOL et du diméthylDOL au volume global augmente avec l'augmentation de la teneur de ces éthers dans le mélange ECPC/éther. Ce comportement est observé également pour le méthoxyDOL pour des fractions massiques comprises entre 0 et 33% puis se stabilise entre 33 et 100%. En présence de sel (NaFSI), la contribution volumique à dilution infinie de ces éthers au volume global du mélange NaFSI/ECPC-éther est très faible et proche de celle du système NaFSI/ECPC.

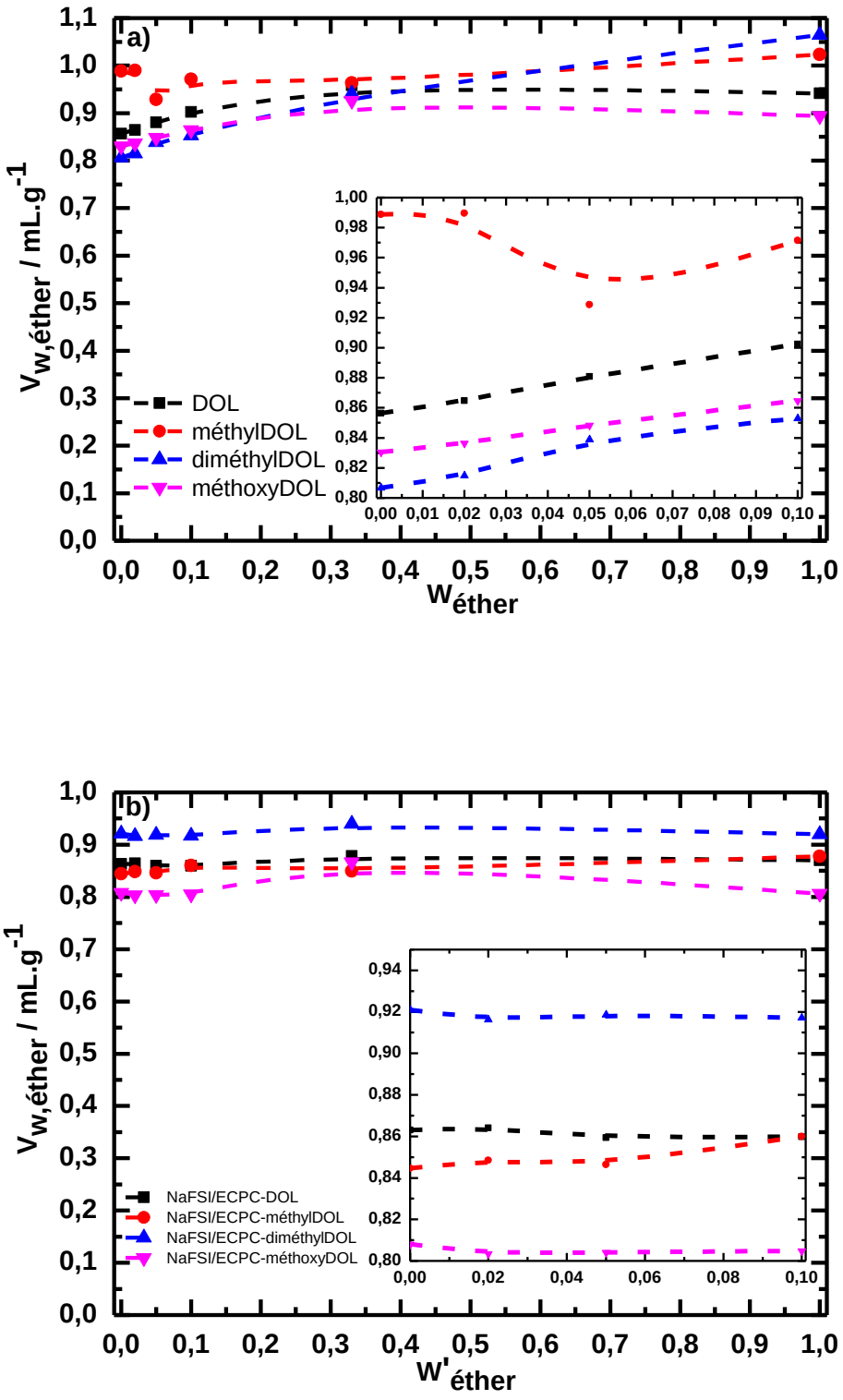


Figure IV.8 Evolution du volume massique partiel des éthers dans les mélanges ECPC-éther en fonction de la fraction massique des éthers : a) sans sel et b) avec sel (NaFSI à 1 mol.L^{-1}) à 25 °C.

A partir des volumes massiques partiels des éthers ($V_{w,éther}$) on peut déterminer les volumes des éthers à dilution infinie que l'on note ($V^{\infty}_{w,éther}$). A partir de ces volumes ($V^{\infty}_{w,éther}$) on en déduit

les volumes molaires d'éther à dilution infinie qui seront comparés aux volumes molaires des éthers purs ($V^*_{m,éther}$) via les écarts relatifs ($V^{\infty}_{w,éther}$ - $V^*_{m,éther}$)/($V^*_{m,éther}$). Les valeurs de $V^{\infty}_{w,éther}$, des volumes molaires correspondants ($V^{\infty}_{m,éther}$), des volumes molaires des éthers purs ($V^*_{m,éther}$) ainsi que celles de l'écart relatif à 25°C sont regroupées dans le tableau (**IV.4**).

Tableau (IV.4) Valeurs des volumes massiques d'éther à dilution infinie ($V^{\infty}_{w,éther}$), des volumes molaires correspondants ($V^{\infty}_{m,éther}$), des volumes molaires des éthers purs ($V^*_{m,éther}$) ainsi que les valeurs des écarts relatifs à 25°C (valeurs arrondies au dixième).

Ethers	Avec ou sans sel	$V^{\infty}_{w,éther}$ / mL.g^{-1}	$V^{\infty}_{m,éther}$ / mL.mol^{-1}	$V^*_{m,éther}$ / mL.mol^{-1}	Ecarts relatifs / %
DOL	Sans sel	0,86	63,71	69,64	-8,5
	Avec sel	0,86	63,71	64,45	-1,2
méthylDOL	Sans sel	0,99	87,23	89,87	-2,9
	Avec sel	0,84	74,01	77,54	-4,6
diméthylDOL	Sans sel	0,81	82,73	108,26	-23,6
	Avec sel	0,92	93,96	93,96	0
méthoxyDOL	Sans sel	0,83	86,40	92,65	-6,8
	Avec sel	0,81	84,32	84,32	0

Les valeurs négatives des écarts pourraient s'expliquer par la présence d'interactions dipolaires.

IV.2.7 Mesures de viscosité

La figure (**IV.9**) montre l'évolution de la viscosité spécifique des différents mélanges en fonction de la fraction massique d'éther à 25 °C. On remarque que dans les systèmes sans sel (**Fig.IV.9.a**), les viscosités spécifiques passent par un maximum à faible concentration puis diminuent graduellement avec l'augmentation du taux d'éther en solution. Les valeurs de viscosité spécifique, lorsque les éthers sont utilisés comme additifs ($W_{éther} \leq 0,1$), sont positives et les plus élevées (1,3 en moyenne) sont obtenues avec les mélanges à base de 2 et 5% d'éthers.

A 2% ces éthers présentent des valeurs de viscosité spécifique de +1,4. Au-delà de 10% d'éther en solution les viscosités spécifiques continuent de diminuer pour atteindre des valeurs négatives dans le cas du DOL (-0,39), du méthylDOL (-0,40) et du diméthylDOL (-0,29). En l'absence

de sel la variation des viscosités spécifiques sont plus notables qu'après ajout de sel. Après l'ajout du sel (**Fig. IV.9.b**) à ces différents mélanges de solvants on observe, dans le cas du diméthylDOL et du méthoxyDOL, des valeurs de viscosité spécifique positives (0,17 à 0,03 $g.mL^{-1}$) avec les mélanges contenant les éthers comme additifs ($w_{éther} \leq 0,1$).

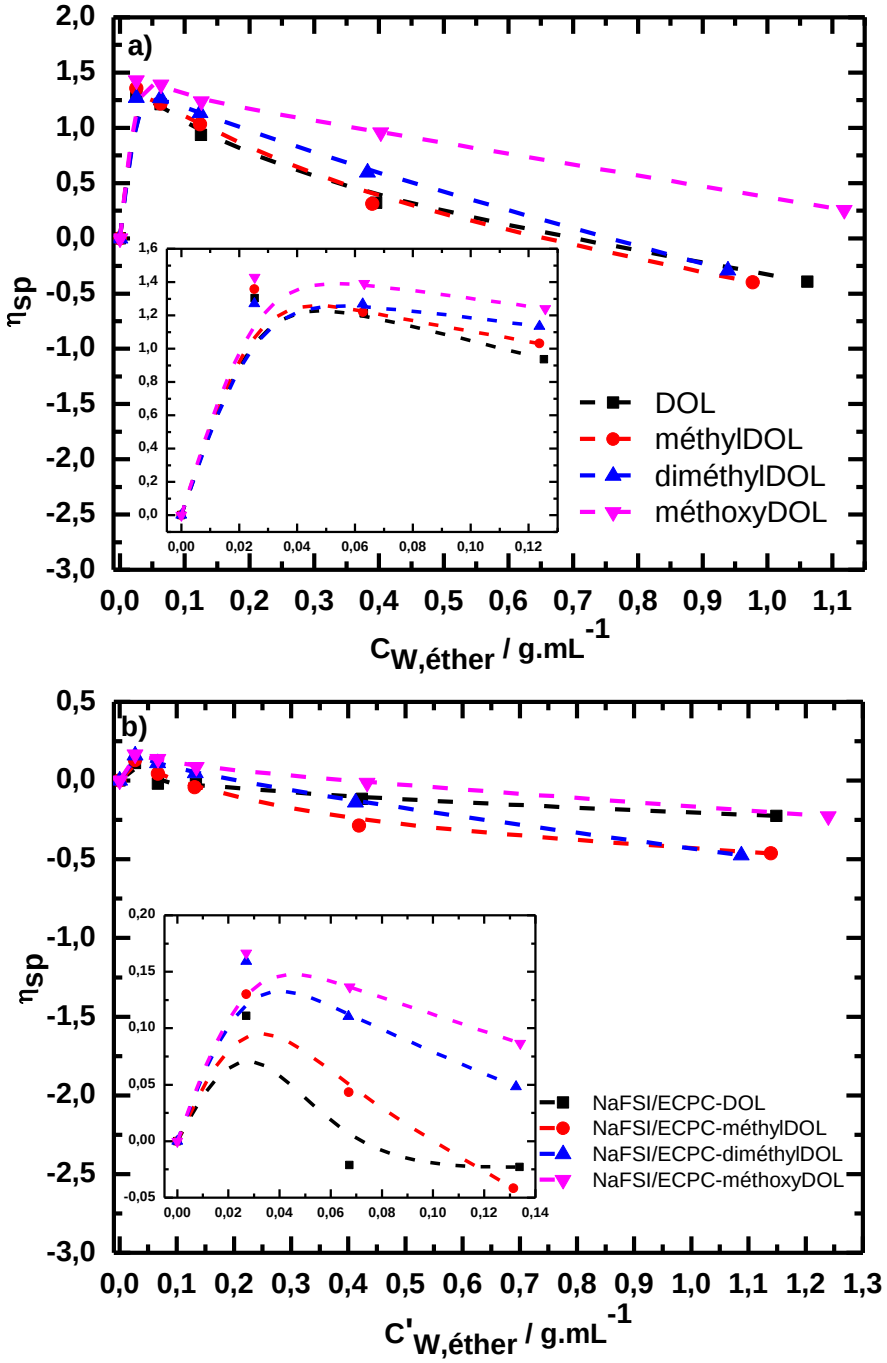


Figure IV.9 Evolution de la viscosité spécifique des mélanges ECPC-éther (a) sans sel (b) avec sel (NaFSI à 1 $mol.L^{-1}$) en fonction de la concentration massique d'éthers à 25 °C.

Le DOL et le méthylDOL présentent également des viscosités spécifiques positives (0,12 à 0,03 $g.mL^{-1}$). Cette viscosité diminue avec l'augmentation de la teneur d'éther en solution pour atteindre des valeurs négatives (-0,05) à 10% en masse (0,13 $g.mL^{-1}$). Pour des fractions massiques d'éthers plus importantes (33% et 100%) les viscosités spécifiques continuent de diminuer légèrement pour atteindre -0,23 dans le cas du DOL et du méthoxyDOL et -0,47 dans le cas des deux autres éthers (méthylDOL et diméthylDOL).

L'écart de viscosité (Δη) des différents systèmes étudiés en fonction de la fraction massique d'éther (DOL et dérivés) est représenté sur la figure (**IV.10**). De manière générale, des valeurs positives de Δη impliquent que la viscosité des mélanges étudiés est plus élevée que celle de la solution idéale ($\eta_{linéaire}$) et que les interactions moléculaires entre espèces différentes sont plutôt élevées relativement aux interactions entre espèces identiques. Inversement, des valeurs négatives de Δη signifient que la viscosité des mélanges étudiés est plus faible que celle de la solution idéale, ce qui peut traduire de faibles interactions entre molécules différentes du mélange. Par ailleurs, les écarts de viscosité positifs obtenus dans le cas des mélanges sans sel pourraient également résulter de la formation d'espèces dont la taille excède celle des éthers ou des carbonates organiques purs. Tandis que les écarts négatifs après l'ajout du sel, comme c'est le cas pour le mélange à base de méthylDOL, pourraient être dus aux espèces qui s'orientent favorablement pour faciliter l'écoulement visqueux dans le cas où leurs interactions seraient favorables ou sinon à des interactions plus faibles entre espèces différentes.

Dans le cas des mélanges sans sel (**Fig.IV.10.a**) les écarts de viscosité sont positifs et sont de l'ordre de 1,4 mPa.s en moyenne pour les mélanges à 2% d'éther et de 1,3 mPa.s pour les mélanges à 5%. A partir de 10% ces écarts diminuent progressivement jusqu'à 0,7 mPa.s en moyenne à 33% d'éther. Après l'ajout du sel (NaFSI) les écarts de viscosité diminuent sensiblement comme le montre la figure (**IV.10.b**). En effet, on observe des écarts de viscosité plus faibles après l'ajout du sel de sodium et des valeurs d'écart de viscosité négatives comme c'est le cas pour le DOL (à 5 et 10%) et le méthylDOL (à 10%). Lorsque les fractions massiques d'éther sont plus importantes (0,33) les écarts de viscosité sont très faibles, notamment dans le cas du DOL, du diméthylDOL et du méthoxyDOL (0,05 mPa.s en moyenne), ce qui reflète un comportement très proche de l'idéalité.

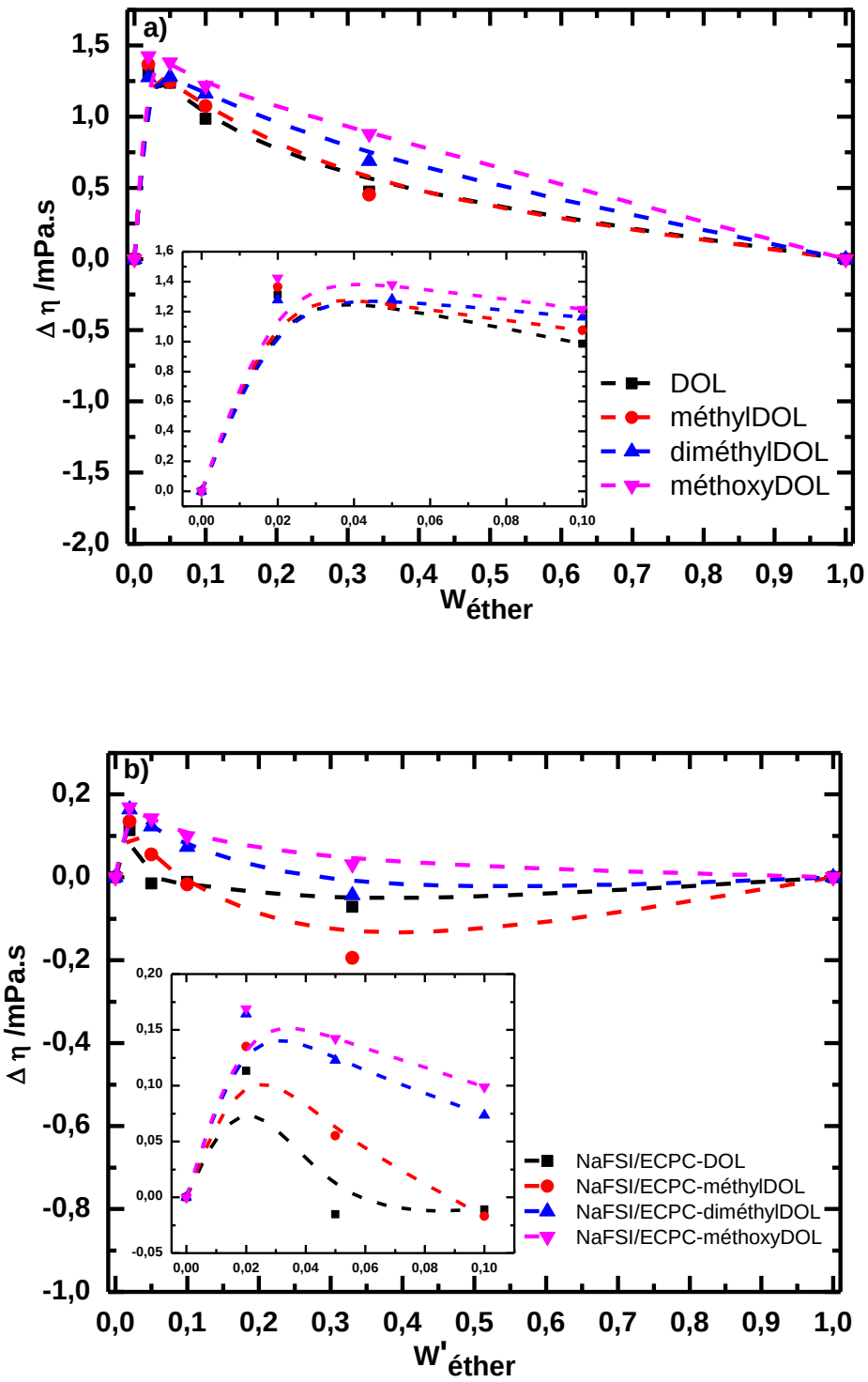


Figure IV.10 Variation de l'écart de viscosité (Δη) des mélanges ECPC-éther (a) sans sel (b) avec sel (NaFSI à 1 mol.L^{-1}) en fonction de la fraction massique d'éthers à 25 °C.

L'expression de la viscosité réduite ($\eta_{sp}/C_{w,éther}$) en fonction de la concentration massique d'éther ($C_{w,éther}$) nous permet par extrapolation à dilution infinie d'estimer les valeurs des viscosités

intrinsèques [η] en mL.g^{-1} des différents mélanges étudiés (tableau **IV.5**). La figure (**IV.11**) suivante montre l'évolution de la viscosité réduite en fonction de la concentration massique des éthers étudiés (DOL et dérivés).

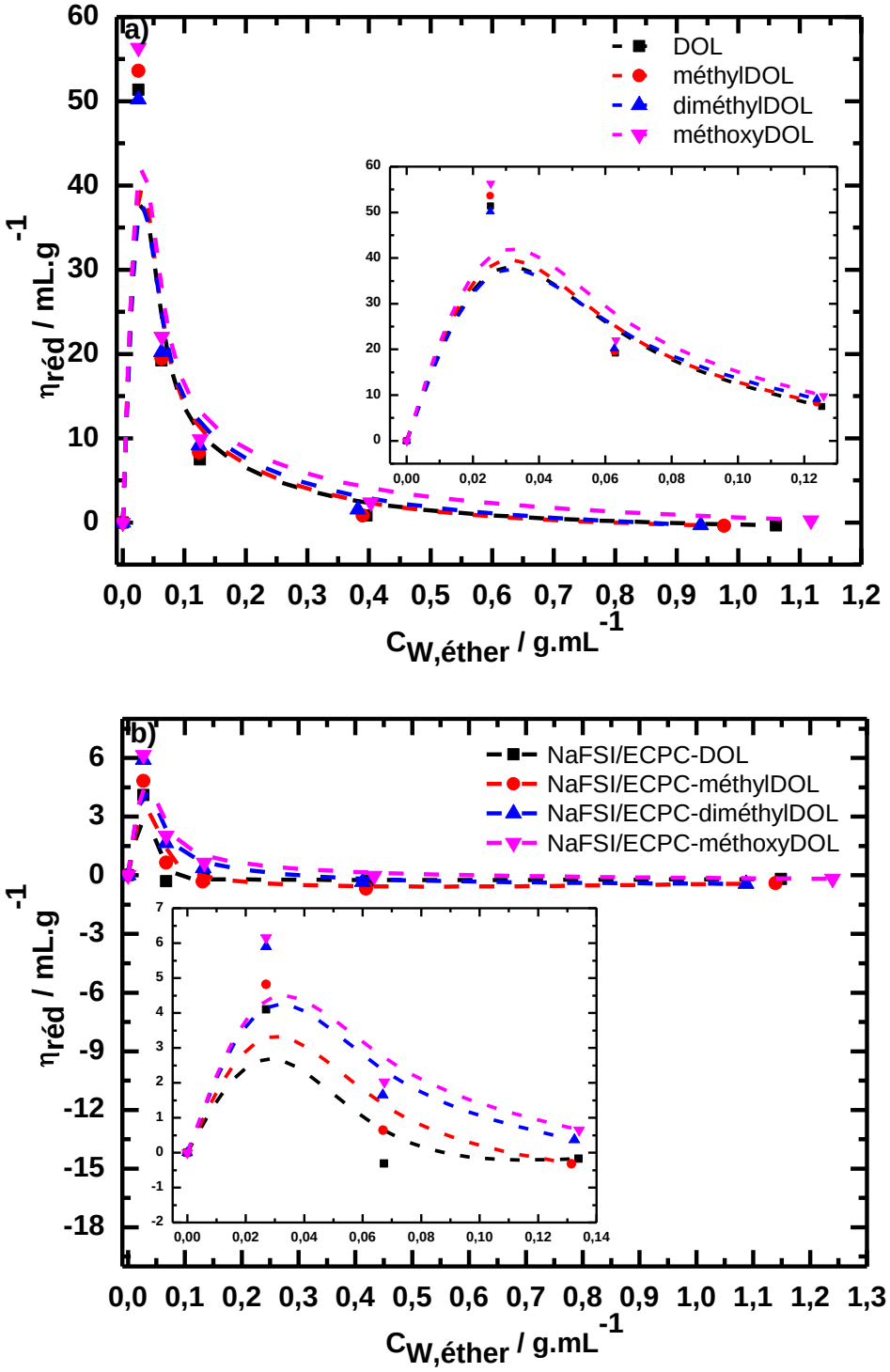


Figure IV.11 Variation de la viscosité réduite ($\eta_{réd}$) des mélanges ECPC-éther (a) sans sel (b) avec sel (NaFSI à 1 mol.L^{-1}) en fonction de la fraction massique d'éthers à 25 °C.

De la même façon que pour le THF et ses dérivés, la résolution de l'équation (**III.19**) conduit aux valeurs des volumes molaires hydrodynamiques ($V_{m,\eta}$) des solutés. Les valeurs de viscosité intrinsèque, de volume molaire hydrodynamique et de volume de Van der Waals (V_{VdW}) pour le DOL et ses dérivés sont regroupées dans le tableau (**IV.5**).

Le calcul de la déviation relative $\left(\frac{\Delta V_{m,\eta}}{V_m^*} = \frac{V_{m,\eta} - V_m^*}{V_m^*}\right)$ entre les volumes molaires hydrodynamiques des éthers (DOL et ses dérivés) dans le mélange de carbonates, avec ou sans sel, $(V_{m,\eta})$ et ceux des éthers purs (V_m^*, avec ou sans sel) permet de comprendre en partie le comportement de ces éthers en solution. En l'absence de sel, on remarque que les volumes molaires hydrodynamiques de DOL, de méthylDOL et méthoxyDOL sont respectivement 14, 16 et 17 fois plus importants que leurs volumes molaires respectifs. La forte interaction entre ces éthers et les carbonates (forte solvatation) est probablement à l'origine de ce résultat. Pour le diméthylDOL, son volume molaire hydrodynamique est 6 fois plus grand que son volume molaire (V_m^*). Ce comportement pourrait s'expliquer par l'encombrement stérique provoqué par les deux groupements (-CH_3) lié à l'hétérocycle induisant ainsi une solvatation moins importante et donc un volume molaire hydrodynamique plus faible en comparaison avec les autres éthers. En présence de sel (NaFSI), des augmentations du volume molaire hydrodynamique d'environ 60% sont observées pour le DOL et le méthoxyDOL. Cette augmentation est de 36 et 28% pour le méthylDOL et le diméthylDOL respectivement. Ce comportement des éthers après l'ajout du sel pourrait s'expliquer par la compétition entre les interactions éther/sel et les interactions carbonates/sel.

Tableau (IV.5) Valeurs des viscosités intrinsèques [η] en mL.g^{-1}, des volumes molaires, des volumes molaires hydrodynamiques ($V_{m,\eta}$) et des volumes de Van der Waals (V_{VdW}) en mL.mol^{-1} des volumes libres en % et du nombre maximum de ECPC/NaFSI associées à éther/NaFSI N des différents éthers (DOL et dérivés) estimées à 25 °C (valeurs arrondies au centième).

Ether		DOL	méthylDOL	diméthylDOL	méthoxyDOL
[η]	Sans sel	1,38	1,84	0,96	1,98
/mL.g^{-1}	Avec sel	1,80	0,40	1,35	1,82
V^*_m	Sans sel	69,77	90,18	108,75	93,07
/mL.mol^{-1}	Avec sel	72,65	86,02	103,56	91,26

V_{VdW} /mL.mol^{-1}	Sans sel	39,54	49,95	60,37	55,25
	Avec sel	41,18	51,00	60,55	55,87
$V_{m,\eta}$ /mL.mol^{-1}	Sans sel	1009,11	1420,96	655,84	1550,66
	Avec sel	115,52	116,18	132,7	145,43
$\Delta V_{m,\eta} / V^{*}_{m}$ /%	Sans sel	1346,32	1475,70	503,05	1566,06
	Avec sel	59,02	35,06	28,14	59,36
$\varphi_{v,libre}$ (éthers sans carbonates) /%	Sans sel	43,33	44,61	44,49	40,64
	Avec sel	43,32	40,71	41,53	38,78
N	Sans sel	10-20	15-28	6-12	16-32
	Avec sel	0-1	0-1	0-1	0-1

Par ailleurs, les volumes molaires hydrodynamiques de ces éthers dans le mélange ECPC (sans sel) sont largement supérieurs à leurs volumes de Van der Waals (11 à 28 fois plus grands). Comme les interactions entre éthers et carbonates semblent favorables au vu des variations du volume d'excès et de la déviation de viscosité, on peut envisager l'association de DOL et ses dérivés avec ECPC. On considère alors que V_{VdW}(éther) + N V_{VdW}(ECPC) < k . $V_{m,\eta}$ où k est compris entre 0,55 et 1 (étant donné que la proportion du volume libre de ces éthers est de l'ordre de 45%±4). On peut en déduire les valeurs de N possibles comprises globalement entre 6 et 32 (cf. tableau II.13). Après l'ajout de sel (NaFSI) on observe des volumes molaires hydrodynamiques de 1,2 à 1,4 fois plus grands que les volumes de Van der Waals des éthers associés aux carbonates. On estime également le nombre d'espèces ECPC, en présence de NaFSI, solvatant chaque éther en considérant k compris entre 0,58 et 1 (le taux du volume libre des éthers avec NaFSI 1M étant de l'ordre de 0,42). Les résultats indiquent une association possible entre un éther et un ''ECPC'', ce qui conduirait alors dans ce cas à un taux de volume libre égal à 16% pour DOL, 14% pour méthylDOL, 17% pour diméthylDOL et 28% pour méthoxyDOL.

On constate donc globalement une baisse de l'amplitude des interactions entre carbonates et éther lorsque le sel NaFSI est présent à 1M. Il semblerait que l'ajout de NaFSI s'accompagne d'un phénomène de solvatation prépondérant devant les interactions éthers/carbonates.

IV.3 Conclusion

La conductivité ionique du mélange électrolytique NaFSI/ECPC augmente avec l'augmentation de la teneur en éthers (DOL et dérivés). Les conductivités les plus élevées (9±1 $mS.cm^{-1}$ à 25 °C) ont été obtenues avec les mélanges à 10% d'éther. Lorsque ces éthers ont été utilisés en tant que co-solvants ou solvants les conductivités ioniques ont sensiblement chuté. A 25 °C les conductivités sont de l'ordre de 6,5±0,5 $mS.cm^{-1}$ pour les mélanges à base de méthylDOL et de l'ordre de 2,5±0,5 $mS.cm^{-1}$ pour les autres mélanges à base d'éthers. Dans le cas du DOL, son utilisation à 2% a induit une légère augmentation de la viscosité du système. Au-delà de 2% les viscosités ont diminué mais restent très proches de celle de l'électrolyte de référence. Ce même comportement a été observé pour les trois dérivés du DOL lorsqu'ils sont ajoutés en solution en tant qu'additifs. Au-delà de 10% les viscosités ont baissé sensiblement à l'exception du mélange à 33% de méthoxyDOL qui a présenté une viscosité similaire à celle de la solution électrolytique de référence. La corrélation entre la conductivité ionique et la viscosité a été mise en évidence via le calcul du produit de Walden. Ce dernier a montré qu'à l'exception du méthylDOL, les mélanges à 10% d'éthers présentaient les produits de Walden les plus élevés. Contrairement aux éthers à base de THF, ceux à base du DOL ont montré des ionicités très proches les unes des autres lorsqu'ils sont présents en solution en tant qu'additifs. Au-delà de 10% les ionicités s'éloignent de celle de la solution de KCl indiquant ainsi une dissociation du sel moins importante comparativement avec le mélange à base de NaFSI et de carbonates.

Les résultats en termes de volume d'excès ont montré qu'à l'exception du mélange à base du méthylDOL en présence de sel, les valeurs du volume spécifique d'excès étaient négatives que ce soit dans les mélanges avec ou sans sel. Nous avons remarqué que les valeurs du volume spécifique d'excès sont plus négatives dans le cas des mélanges sans sel (NaFSI) jusqu'à -20 $\mu L.g^{-1}$ et -17 $\mu L.g^{-1}$ pour les mélanges ECPC/33%-méthylDOL et ECPC/33%-diméthylDOL respectivement. Après ajout du sel (NaFSI) nous avons constaté que les valeurs du volume spécifique d'excès étaient moins négatives voire positives en comparaison avec celles des mélanges sans sel (faible interaction entre les molécules d'éther et celles du sel). L'effet de l'ajout du sel sur l'évolution de cette grandeur d'excès est très visible avec le mélange contenant le méthylDOL où l'on a observé une variation

significative du volume d'excès : de -5 $\mu L.g^{-1}$ à 5 $\mu L.g^{-1}$ et de -20 $\mu L.g^{-1}$ à 0,8 $\mu L.g^{-1}$ lorsque l'éther est présent en solution à un pourcentage de 10% et de 33% respectivement. Il en est de même pour le mélange ECPC/33%-diméthylDOL où le volume d'excès était de -17 $\mu L.g^{-1}$ sans sel et de -1,6 $\mu L.g^{-1}$ après ajout de sel.

Les volumes molaires hydrodynamiques de ces éthers dans le mélange ECPC (sans sel) étaient largement supérieurs à leurs volumes de Van der Waals (11 à 28 fois plus grands). Comme les interactions entre éthers et carbonates semblaient favorables au vu des variations du volume d'excès et de la déviation de viscosité, on a pu envisager l'association de DOL et ses dérivés avec les carbonates. Dans ce cas, le nombre maximum (N) de molécules ECPC associées au DOL était compris entre 6 et 31. Les résultats ont indiqué également qu'en présence de sel une possibilité d'association entre un éther et un ''ECPC'', ce qui conduirait alors dans ce cas à un taux de volume libre égal à 16% pour DOL, 14% pour méthylDOL, 17% pour diméthylDOL et 28% pour méthoxyDOL.

Chapitre V : Performances électrochimiques des électrolytes à base de NaFSI dissous à 1 mol.L^{-1} dans les mélanges EC:PC/éther (THF et ses dérivés)

V.1 Introduction

Les caractérisations physico-chimiques des mélanges électrolytiques telles que la conductivité ionique ou la viscosité sont nécessaires pour évaluer leur intérêt comme électrolytes pour batteries mais pas suffisantes pour répondre à l'ensemble du cahier des charges. Aussi, d'autres facteurs doivent être pris en considération avant de conclure quant à l'efficacité de l'électrolyte en vue d'une application dans des dispositifs électrochimiques. C'est le cas de la durée de vie de l'électrolyte, de la capacité irréversible au premier cycle et de la capacité cumulée lors du cyclage. Comme les performances électrochimiques d'un accumulateur dépendent fortement du matériau d'électrode et de l'électrolyte ainsi que des propriétés d'interface [66], [292], l'étude du comportement des électrolytes dans un dispositif électrochimique (demi-pile) est donc primordiale.

Dans ce chapitre nous allons nous intéresser à l'étude des performances électrochimiques des électrolytes formulés à base de THF et de ses dérivés sur une anode en carbone dur (HC). Le choix de cette famille d'éther (THF et ses dérivés) pour l'étude des performances électrochimiques est motivé par les résultats obtenus notamment en termes de conductivité ionique et de viscosité. Le carbone dur est le matériau d'électrode négative le plus souvent utilisé expérimentalement dans les batteries Na-ion [188], [190], [293], [294]. Les électrodes en HC peuvent fournir des capacités initiales d'environ 300 mA.h.g^{-1} [85], [232], mais leur cyclabilité pourrait être améliorée pour une éventuelle application dans des batteries Na-ion commercialisables. L'objectif est donc d'étudier la réponse d'une anode en carbone dur dans les électrolytes à base d'éthers cycliques (THF et ses dérivés) ainsi que l'impact de ces éthers sur la SEI à travers des mesures d'impédance électrochimique. Les additifs sont généralement utilisés pour former des SEI fines et stables afin d'empêcher la dégradation excessive de l'électrolyte, de réduire l'impédance à l'interface et donc la chute de potentiel [53], [65], [77].

Un électrolyte ne formant pas une SEI stable à la surface du matériau d'électrode entrainera une chute rapide de la capacité de l'accumulateur. Cette chute s'explique, entre autres, par la consommation continue d'électrolyte au cours du cyclage mais également par la destruction de l'électrode sous l'effet des changements volumiques du matériau [75]. Il est connu que les éthers contribuent à la formation d'une SEI fine et stable et ainsi à l'amélioration des performances

électrochimiques des accumulateurs Na-ion en particulier en empêchant la dégradation excessive de l'électrolyte [75], [81], [83], [268].

V.2 Mode opératoire et techniques de caractérisation électrochimique

Les électrolytes formulés dans la première partie du chapitre II (THF et ses dérivés) sont testés électrochimiquement en utilisant une électrode de travail (WE) à base de carbone dur (HC) dans un montage en Swagelok®. Les cycles de charge/décharge sont donc réalisés dans des demi-piles (HC/Na) dans lesquelles la contre-électrode (CE) est un disque de sodium métallique qui sert également d'électrode de référence (RE). Ainsi, toutes les valeurs de potentiels sont exprimées par rapport au couple Na^+/Na. Les accumulateurs sont montés en boite à gants sous atmosphère inerte (Argon).

L'électrode de travail (WE) est composée d'un mélange de HC, de noir de carbone et de carboxyméthylcellulose de sodium (NaCMC Aldrich, pure). Le noir de carbone permet d'améliorer la conductivité électrique tandis que la CMC sert de liant afin d'assurer la bonne tenue mécanique de l'électrode et son adhésion sur le collecteur de courant en aluminium. Dans un premier temps, on dissout 30 mg de NaCMC dans 0,7 ml d'eau désionisée. Ensuite, les carbones (carbone dur et noir de carbone) sont ajoutés à la solution, en respectant un ratio 80/10/10 w/w/w de HC/noir de carbone/NaCMC. Après agitation pendant 2 h, l'encre obtenue est coulée sur une feuille d'aluminium de 0,05 mm d'épaisseur (Goodfellows, 98%) et séchée à 338 K à l'air pendant une nuit. Des disques de 10 mm de diamètre ont ensuite été découpés pour constituer les électrodes de travail.

Environ 150 µL d'électrolyte sont ajoutés lors du montage de l'accumulateur afin de permettre une bonne imprégnation dans l'électrode et le séparateur (fibre de verre Whatman GF/A). Le montage en Swagelok® (figure **V.1**), simple à réaliser, permet une bonne étanchéité du dispositif et une excellente répétabilité des mesures. Avant de procéder aux caractérisations électrochimiques et afin de vérifier si le montage a été convenablement réalisé, le potentiel à circuit ouvert (noté E_{OC}) est mesuré. Dans notre cas, celui-ci doit être stabilisé et généralement proche de 2,7 V vs Na^+/Na. Le dispositif peut alors être caractérisé.

Au cours de ce travail, les tests électrochimiques (cyclage galvano-statique ou GCPL, voltamétrie cyclique ou CV et spectroscopie d'impédance électrochimique ou PEIS) ont été réalisés à température ambiante suivant des conditions bien précises. Celles-ci sont résumées dans le

tableau (**V.1**). Ces tests ont été réalisés au moins trois fois avec un potentiostat BioLogique MPG2 ou VMP3. Le montage des demi-piles se fait en boîte à gants MBraun en utilisant des séparateurs Whatman GF/A (0,26 mm d'épaisseur et dimension des pores : 1,6 µm) de 12 mm de diamètre.

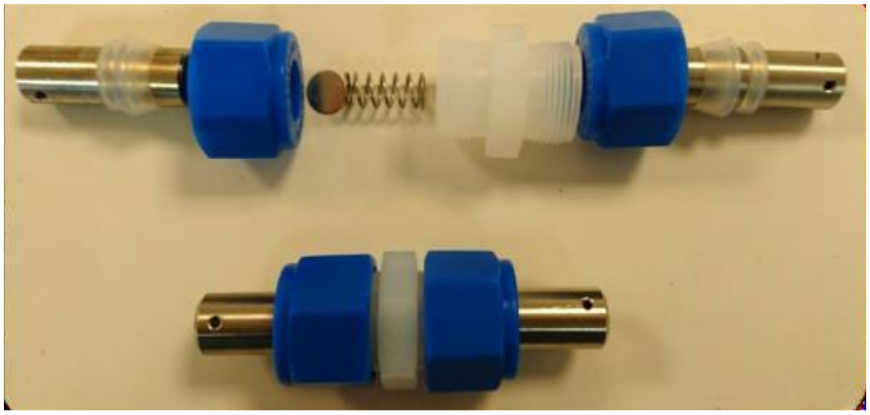


Figure V.1 Montage Swagelok® utilisé pour les tests électrochimiques

Tableau V.1 Conditions de réalisation des tests électrochimiques des demi-piles (HC/Na).

Technique	Densité de courant/Vitesse/fréquence	Potentiel
GCPL	20 $mA.g^{-1}$	3 mV à 1,5 V
CV	50 $\mu V.s^{-1}$	3 mV à 1,5 V
PEIS	2,5 mHz à 250 kHz	-

V.3 Mécanismes d'insertion/désinsertion du sodium dans le carbone dur (HC)

Pour comprendre les mécanismes de stockage du sodium dans HC, plusieurs recherches ont été menées et différents modèles ont été proposés afin d'illustrer ces mécanismes d'insertion des ions sodium au sein de la structure de ce matériau [73], [188], [228], [229], [295]–[299]. Les ions sodium (Na^+) peuvent s'insérer à l'intérieur de la structure du matériau carboné par divers mécanismes d'oxydoréduction, qui sont généralement présentés par leur sodiation/désodiation galvano-statique [299], [300]. Des études antérieures se sont concentrées sur l'identification des mécanismes de sodiation dans des domaines de tension distinctes sous la forme d'une section en pente ou en plateau [298]. Le mécanisme de stockage du sodium dans le carbone dur a toujours été sujet à controverse. Néanmoins, il existe quatre modèles dominants (Figure **V.2**) : "insertion-adsorption", [58], [136], [166], [192], [301] "adsorption-intercalation" [131], [225], [302], "trois étapes" (insertion-adsorption-intercalation) [194], [303] et "adsorption-remplissage" [304]–[306].

Ces différents modèles sont basés sur des résultats expérimentaux différents obtenus sur divers échantillons de carbone dur.

Le premier mécanisme ("insertion-adsorption") a été proposé pour la première fois en 2000 par Stevens et Dahn [131]. Appelé également "château de cartes", ce modèle a été établi dans le but d'interpréter les données électrochimiques des matériaux anodiques en carbone dur dérivés du glucose. Ils ont suggéré un mécanisme de stockage pour lequel le domaine de décroissance rapide du potentiel ou « région de pente » (en bleu sur la figure **V.2**) et la zone de plateau à faible potentiel (en vert sur la figure **V.2**) sont liées respectivement à l'insertion de Na^+ entre les couches de carbone et à l'adsorption dans les nanopores. Ce mécanisme a été ensuite confirmé par des mesures de diffraction des rayons X (XRD) et des études de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) in situ. En 2011, Komaba et al [73] ont également approuvé ce mécanisme par des études de XRD, SAXS et de spectroscopie Raman in situ.

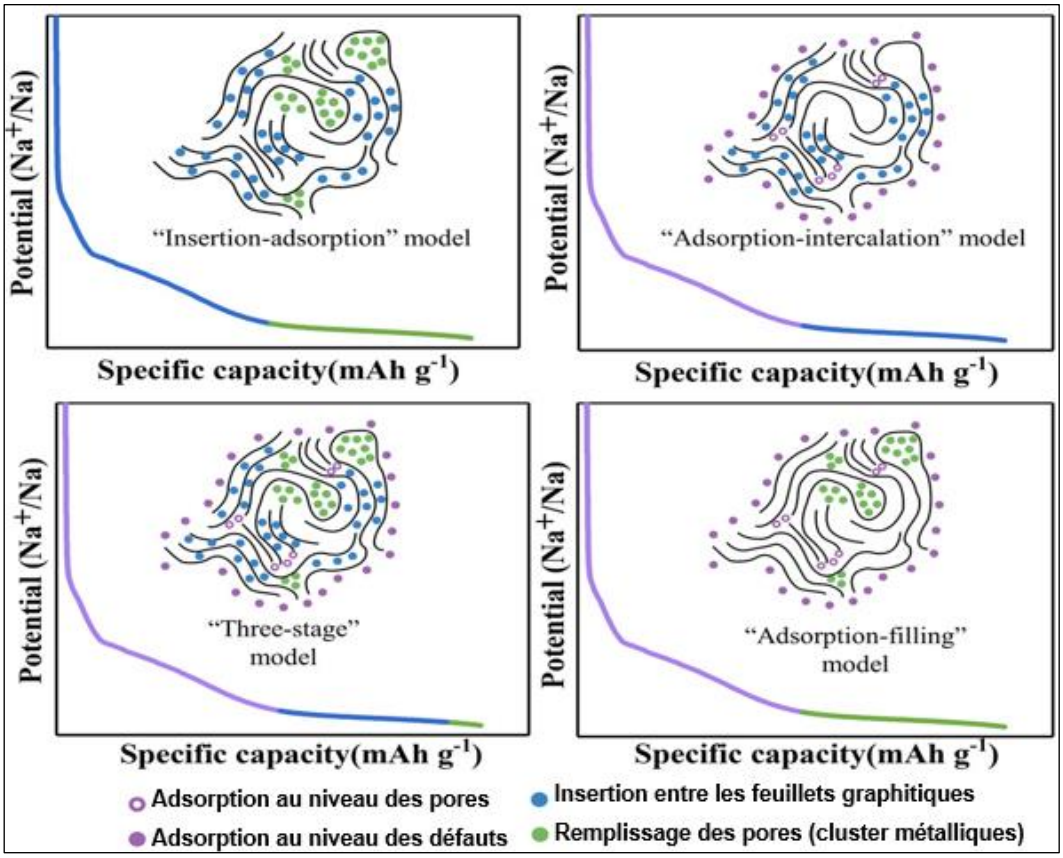


Figure V.2 Principaux modèles de stockage du sodium dans le HC [297]**.**

Cao et al [307] ont ensuite proposé en 2012 un mécanisme similaire à celui du stockage du lithium dans le graphite (adsorption-intercalation). Ils ont indiqué que la capacité obtenue pour le

domaine en pente à haut potentiel provient principalement de l'adsorption de Na^+ sur les défauts et en surface, tandis que la capacité obtenue au niveau du plateau à bas potentiel correspond à l'intercalation de Na^+ entre les couches de graphite qui conduit à la formation de NaC_x. En 2013, Ding et al [308] ont confirmé ce mécanisme en étudiant la relation entre la microstructure et le comportement de stockage électrochimique du sodium dans des matériaux en carbone dur. Les résultats de la RXD ex situ ont permis de vérifier que l'intercalation se produit en dessous de 0,2 V vs Na^+/Na dans les matériaux en carbone dur.

En 2015, Bommier et al [309] ont proposé un modèle en trois étapes. Ils ont approuvé le modèle "adsorption-intercalation" et ont attribué la capacité spécifique à la fin de la région du plateau (très bas potentiel) à l'adsorption de Na^+ à la surface des pores.

Zhang et al [304] ont montré que l'insertion de Na^+ entre les couches de carbone ne se produit pas pendant tout le processus de sodiation et que la capacité spécifique obtenue dans la région de potentiel en pente pouvait être attribuée à l'adsorption de Na^+ au niveau des défauts (>1 V vs Na^+/Na) et des feuillets de graphène désordonnés (entre 1 et 0,1 V vs Na^+/Na), et que la capacité en plateau était due au remplissage des mésopores (<0,1 V vs Na^+/Na) [297].

V.4 Performances électrochimiques

Les électrolytes à base de carbonates possèdent généralement une large fenêtre de stabilité électrochimique pouvant aller jusqu'à 5 V vs Na^+/Na [310]. La fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte à base NaFSI dans le mélange ECPC à 1 $mol.L^{-1}$ est représentée sur la figure (**V.3**). On peut noter une bonne stabilité électrochimique jusqu'à 6 V vs Na^+/Na dans ce cas. Des résultats similaires ont été rapportés dans la littérature, où on observe une stabilité électrochimique en oxydation à des potentiels supérieurs à 5 V vs Na^+/Na [81].

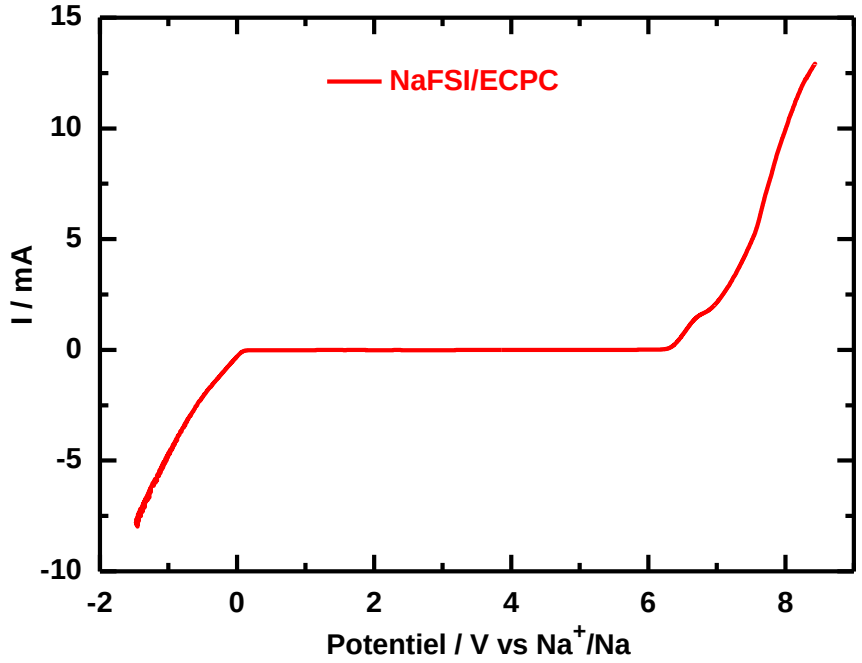


Figure V.3 Fenêtre de stabilité électrochimique (ESW) du mélange électrolytique NaFSI/ECPC à 1 mol.L^{-1}.

V.4.1 Détermination des potentiels d'insertion du sodium dans le matériau d'anode (HC)

Dans un premier temps, le matériau anodique (HC) est caractérisé par voltammétrie cyclique (trois cycles de sodiation/désodiation) dans les mélanges EC/PC/éther (THF et dérivés) avec 1 mol.L^{-1} de NaFSI. Cette technique consiste à enregistrer la réponse en courant résultant d'un balayage de potentiel à une vitesse constante (50 µV.s^{-1} dans notre cas). La CV a été réalisée à une vitesse de balayage aussi faible, afin de favoriser le développement de la SEI. Cette technique (CV) permet d'identifier les pics de courant associés soit à la réduction de l'électrolyte, soit à l'insertion du sodium dans le matériau. Les voltamogrammes obtenus sont représentés sur la Figure (**V.4**).

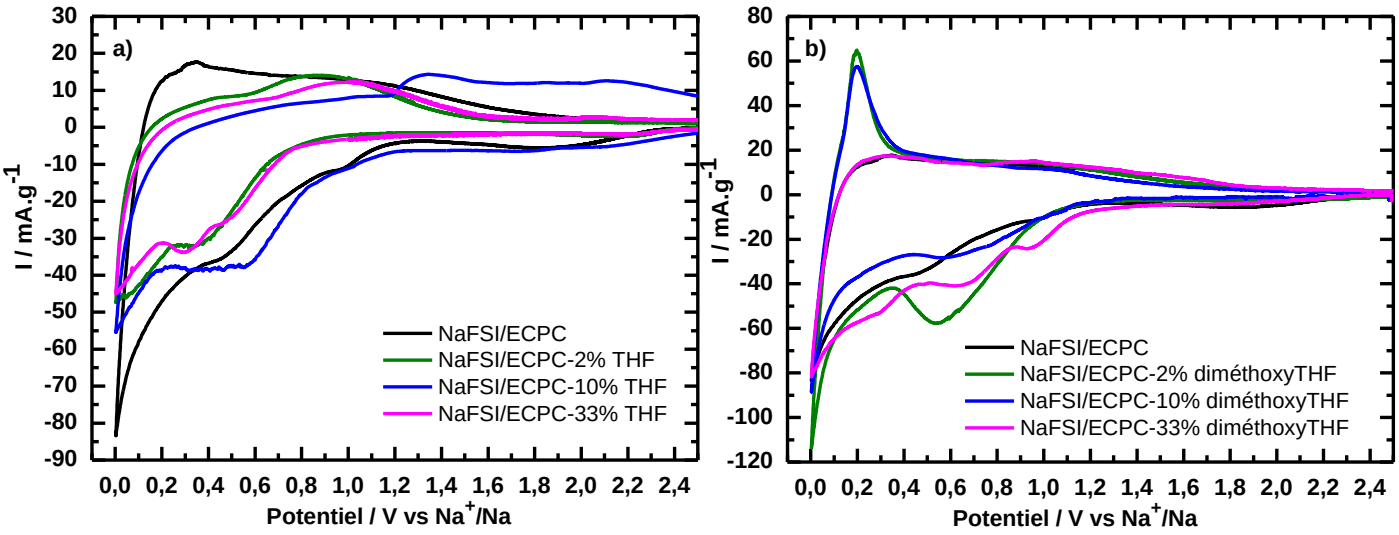


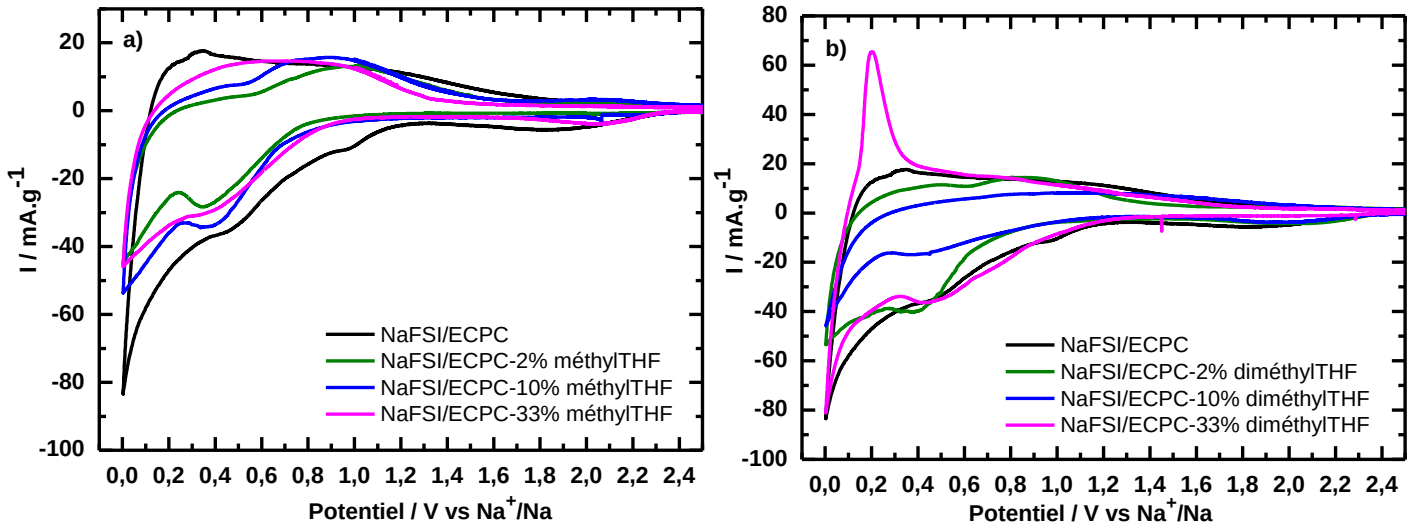
Figure V.4 Voltamogrammes de demi-cellule Na/NaFSI 1M/HC dans les mélanges ternaires (a) ECPC/THF et (b) ECPC/diméthoxyTHF à 50 µV.s^{-1}.

Dans ces courbes CV, on peut constater les trois étapes mentionnées ci-dessus pour le stockage du sodium dans HC. Ainsi, on peut observer une ligne presque horizontale jusqu'à 1,1 V vs Na^+/Na, suivie par une région en pente jusqu'à 0,1 V vs Na^+/Na et finalement un pic intense et incomplet, très proche de 0 V vs Na^+/Na. Pendant la charge de l'électrode un pic est observé à 0,2 V vs Na^+/Na. Selon le groupe de Dahn [131], ce pic peut être associé à la désorption des ions sodium de la microporosité du carbone dur, mais il peut également être attribué à la désinsertion des ions sodium de l'espace entre les couches de graphène selon le groupe de Bommier [309]. Le groupe de Zhang quant à lui attribue ce pic à la désorption des ions Na^+ des mésopores.

L'effet du THF et sa teneur sur l'électrolyte contenant du NaFSI est présenté sur la figure (**V.4.a**). Pour l'électrolyte de référence (ECPC/1M NaFSI), l'électrode fournit une CV typique d'une électrode en HC. L'introduction du THF améliore l'activité électrochimique de l'électrode notamment à 10% (w%) où l'on observe une augmentation de l'intensité de courant pour des potentiels supérieurs à 1,23 V vs Na^+/Na. Dans cette région de potentiel, l'activité électrochimique est probablement attribuée à l'adsorption de Na^+ au niveau des défauts [304]. Lors de la décharge une large bande se développe après 1,23 V vs Na^+/Na avec une sorte de pic vers 0,6 V vs Na^+/Na. Pour les deux autres pourcentages massiques (2 et 33%) cette bande commence vers 1,1 V vs Na^+/Na. Cette bande peut être associée à l'anion FSI^- présent dans le mélange électrolytique [54]. Les pics cathodiques vers 0,36 et 0,51 V vs Na^+/Na peuvent être associés à la réduction de

l'électrolyte afin de créer la couche de passivation (SEI). L'introduction du THF induit, comme le montre la figure (**V.4.a**), une diminution de l'intensité du pic à très faible potentiel (3 mV vs Na^+/Na) ainsi que celui à 0,2 V vs Na^+/Na. Une SEI épaisse peut être à l'origine de cette diminution en empêchant l'absorption/ désorption du sodium.

Contrairement au THF, l'introduction de diméthoxyTHF (figure **V.4.b**) induit une augmentation de l'intensité du pic au voisinage de 3 mV et celui à 0,2 V vs Na^+/Na notamment à 2 et 10% d'éther témoignant ainsi de la forte activité électrochimique dans cette région du potentiel. Dans le cas du mélange à 10% les deux pics à 0,97 et 0,6 V vs Na^+/Na sont associés à l'activité électrochimique de l'anion FSI^- [54]. Le pic cathodique (0,53 V vs Na^+/Na) associé à la réduction de l'électrolyte lors de la formation de la SEI est plus intense dans le cas du mélange à 2% de diméthoxyTHF. Un comportement identique, en charge et en décharge, est observé dans le cas des éthers restants (méthylTHF, diméthylTHF et éthoxyTHF). Les voltamogrammes de ces derniers sont représentés sur la figure (**V.5**).



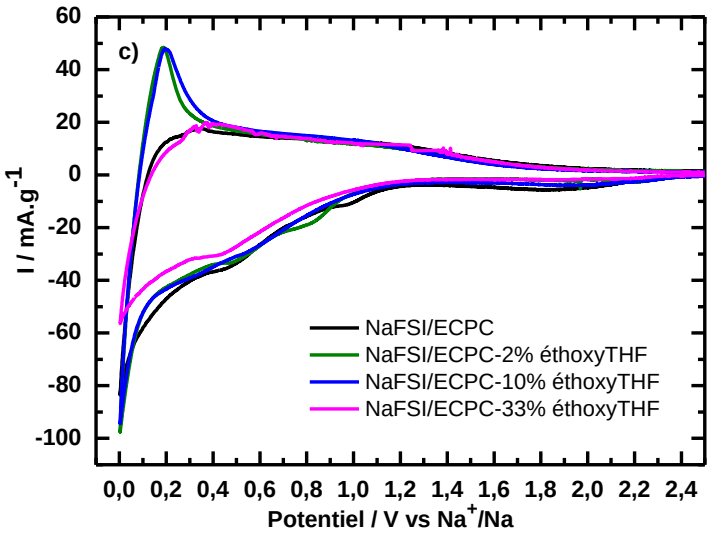


Figure V.5 Voltamogrammes de demi-cellule Na/NaFSI 1M/HC dans les mélanges ternaires (a) ECPC/méthylTHF et (b) ECPC/diméthylTHF (c) éthoxyTHF à 50 µV.s^{-1}.

V.4.2 Cyclage galvanostatique des demi-cellules Na/NaFSI 1M/HC dans les mélanges ternaires ECPC/THF et ECPC/diméthoxyTHF

L'étude galvanostatique des demi-cellules permet entre autre de déterminer la capacité irréversible du premier cycle de sodiation/désodiation du HC. Cette capacité irréversible correspond à la différence de capacité entre l'étape de sodiation et celle de désodiation. Elle est principalement due à la formation de la SEI. Dans une cellule complète où l'électrolyte est le seul réservoir d'ions sodium, l'impact de la formation de la SEI est important puisque les ions sodium consommés lors de sa formation pourraient manquer dans des conditions de cyclage. La valeur de la capacité irréversible dépend de la nature de l'électrolyte et de l'électrode. Cette technique permet également d'étudier la stabilité ainsi que la performance d'un dispositif électrochimique. Les courbes de cyclage galvanostatique des demi-cellules à base de HC sont représentées sur la figure (**V.6**). Tous les tests galvanostatiques ont été réalisés à une densité de courant de 20 mA.g^{-1} après une CV à 50 µV.s^{-1}. Sur la figure (**V.6**) sont représentés le premier, le cinquième ainsi que le dixième cycle galvanostatique.

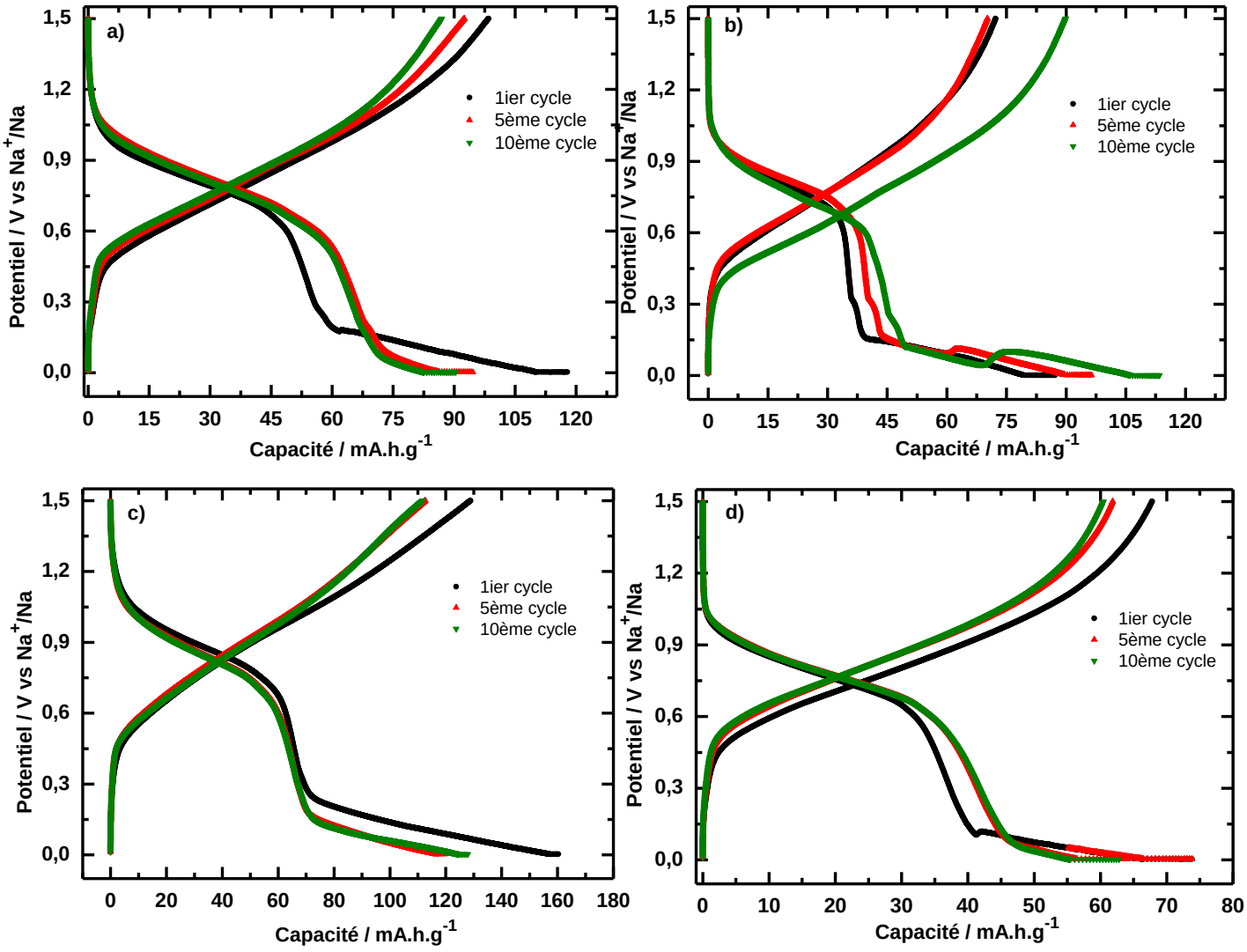


Figure V.6 Courbes de charge/décharge à 20 mA.g^{-1} de demi-cellule Na/NaFSI 1M/HC dans les mélanges ternaires ECPC/THF (a) sans THF, (b) 2% THF, (c) 10% THF et (d) 33% THF.

Toutes les demi-cellules présentent un comportement similaire avec un pseudo-plateau entre 1 et 0,6 V vs Na$^+$/Na suivi d'une pente jusqu'à 0,1 V vs Na$^+$/Na et pour finir un plateau à très bas potentiel. Selon le taux du THF en solution électrolytique, le pseudo-plateau, offrant une contribution allant de 35 à 60 mA.h.g^{-1} de la capacité totale, pourrait être attribué à l'adsorption des ions sodium dans les défauts à la surface [304]. La pente entre 0,6 et 0,1 V vs Na$^+$/Na (avec une contribution allant de 10 à 15 mA.h.g^{-1} environ) pourrait être associée à l'adsorption dans les feuillets de graphène désordonnés et le plateau à très bas potentiel au remplissage des pores [304], [309]. Lors de la charge et à des potentiels compris entre 3 mV et 0,45 V vs Na$^+$/Na la capacité de charge est très faible voire nulle. Ceci s'expliquerait par le fait que le remplissage des pores est un phénomène irréversible, ainsi que celui de l'adsorption du sodium dans les feuillets de graphène

désordonnés. Ce comportement est observé également dans le cas des mélanges à 2% de méthylTHF et de diméthylTHF. Les courbes de charge/décharge (premier, cinquième et dixième cycles galvanostatiques) correspondantes sont représentées sur la figure (**V.7**).

En comparant les quatre systèmes à base de THF (figure **V.6**), les capacités de décharge les plus élevées sont obtenues avec le mélange à base de 10% de THF avec une capacité de décharge égale à 160 mA.h.g^{-1} au premier cycle. Au cinquième et dixième cycles cette capacité est d'environ 130 mA.h.g^{-1}. Lorsque le THF est utilisé comme co-solvant (figure **V.6.d)** on observe des capacités de décharge inférieures à 80 mA.h.g^{-1} et ce quel que soit le cycle. Ce comportement pourrait être dû à la formation d'une couche de passivation (SEI) épaisse et donc résistive empêchant l'adsorption réversible des ions sodium [54], [65]. Cette SEI conduit à des capacités irréversibles, aux premiers cycles, d'environ 100, 22, 200 et 27 mA.h.g^{-1} soit 50, 21, 61 et 28% pour les systèmes à base de ECPC, 2% THF, 10% THF et 33% THF respectivement.

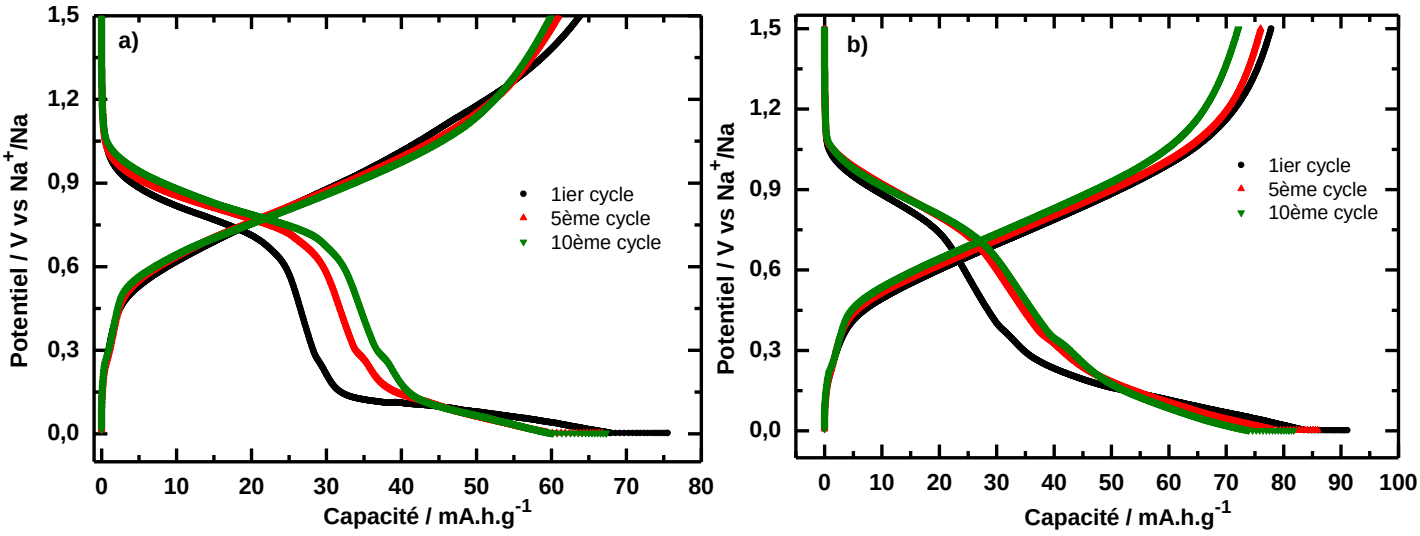


Figure V.7 Courbes de charge/décharge à 20 mA.g^{-1} de demi-cellule Na/NaFSI 1M/HC dans les mélanges ternaires ECPC/éther (a) 2% méthylTHF et (b) 2% diméthylTHF.

L'effet du diméthoxyTHF sur les performances électrochimiques des demi-piles est représenté sur la figure (**V.8**). Contrairement à l'électrolyte de référence (NaFSI/ECPC) et aux électrolytes à base THF, les solutions électrolytiques contenant le diméthoxyTHF présentent un profil de charge/décharge typique du HC. On observe nettement lors de la décharge, une décroissance du potentiel (pente) entre 0,9 et 0,1 V vs Na$^+$/Na, suivie d'un plateau à très bas

potentiel [311], [312]. L'effet de cet éther sur les performances électrochimiques de la demi-pile est sensiblement plus important comparé à celui du THF.

En effet en comparant les capacités de décharge au premier cycle, celle-ci passent d'environ 120 mA.h.g^{-1} (mélange sans éther) à des valeurs comprises entre 210 et 231 mA.h.g^{-1} après l'ajout de l'éther. La région en pente (entre 0,9 et 0,1 V vs Na^+/Na) développe une capacité de 110±10 mA.h.g^{-1}, soit entre 50 et 71% de la capacité de décharge. Les capacités irréversibles sont de 154, 98 et 67 mA.h.g^{-1} soit 38, 36 et 25% pour les systèmes à 2% diméthoxyTHF, 10% diméthoxyTHF et 33% diméthoxyTHF respectivement. En terme de stabilité de cyclage et après 10 cycles c'est le mélange à 10% de diméthoxyTHF qui offre la meilleure stabilité. Une perte de capacité d'environ 40% est observée après 10 cycles dans le cas du mélange contenant 2% de diméthoxyTHF. Néanmoins, la capacité de décharge reste raisonnable (139 mA.h.g^{-1} après 10 cycles).

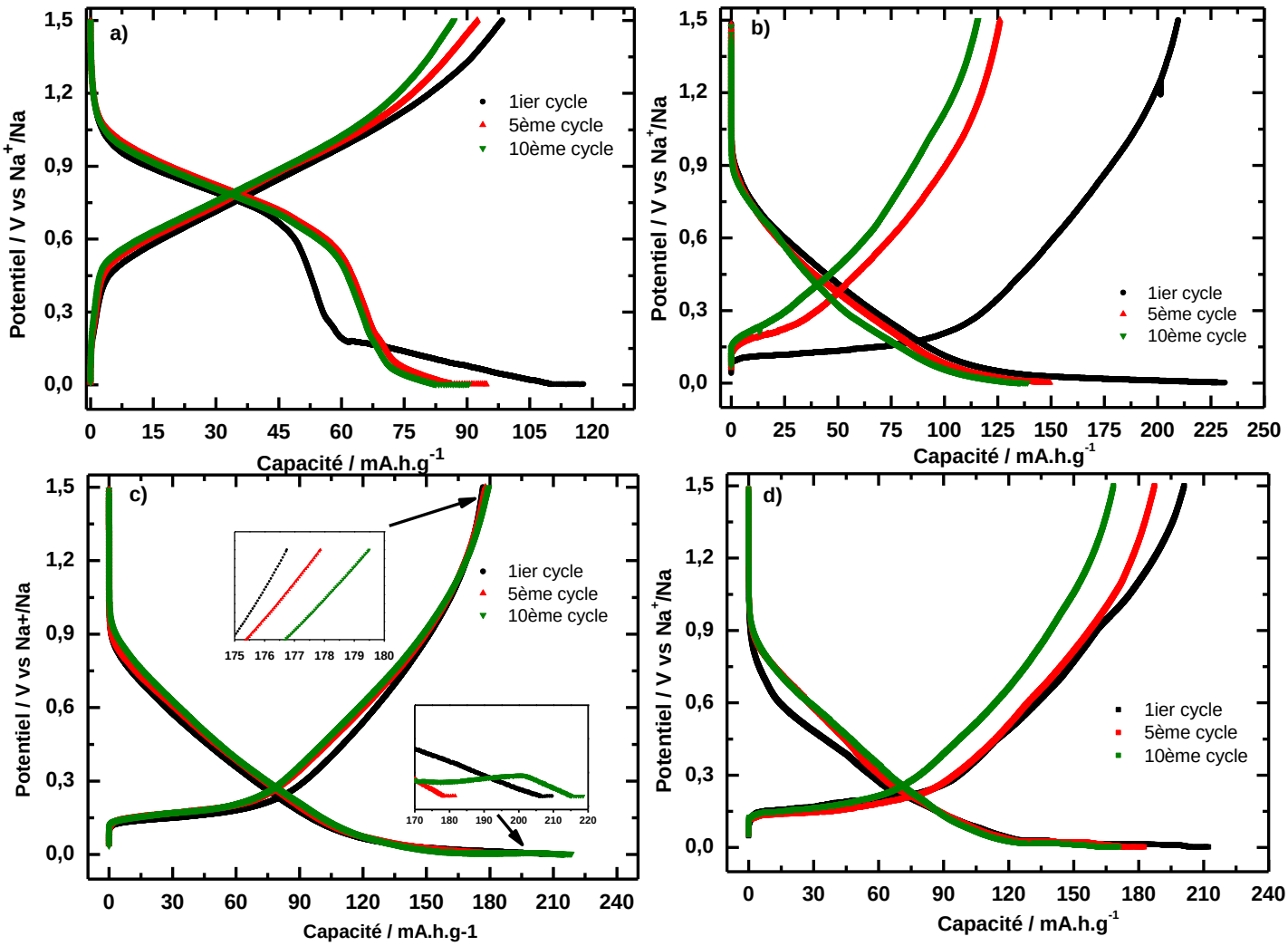


Figure V.8 Courbes de charge/décharge à 20 mA.g^{-1} de demi-cellule Na/NaFSI 1M/HC dans les mélanges ternaires ECPC/diméthoxyTHF (a) sans diméthoxyTHF, (b) 2% diméthoxyTHF, (c) 10% diméthoxyTHF et (d) 33% diméthoxyTHF.

Les résultats en termes de capacité de décharge après 10 cycles ainsi que la rétention de capacité des différents systèmes électrochimiques étudiés sont regroupés dans le tableau (**V.2**). De manière globale, les meilleurs résultats en terme de capacité de décharge sont obtenus avec les mélanges à base d'éthoxyTHF (2 et 10%) et de diméthoxyTHF (10 et 33%) en relevant notamment une bonne cyclabilité même après une centaine de cycles (197, 177, 218 et 290 mA.h.g^{-1} respectivement pour les quatre mélanges). Par ailleurs, des capacités de décharges élevées ont été obtenues avec les mélanges à 33% de méthylTHF et de diméthylTHF (278 et 218 mA.h.g^{-1} respectivement après dix cycles). Dans certains cas, les capacités de décharge augmentent avec le nombre de cycles : ce phénomène pourrait s'expliquer par l'activation du matériau d'électrode au cours du cyclage ou bien par un processus lent de passivation de l'électrode.

Tableau V.2 Capacités de décharge au 1er, 5ème et 10ème cycles et rétentions de capacité après 5 et 10 cycles des différentes demi-piles Na/NaFSI :1M/HC.

Electrolyte		Capacité de décharge 1er cycle /mA.h.g^{-1}	Capacité de décharge 5ème cycle /mA.h.g^{-1}	Rétention de capacité /%	Capacité de décharge 10ème cycle /mA.h.g^{-1}	Rétention de capacité /%
ECPC/1M NaFSI Référence (Réf)	**%**	**117,82**	**94,64**	**80,33**	**90,34**	**76,68**
Réf+THF	**2**	**87,21**	**96,37**	**110,50**	**113,46**	**130,10**
	10	**160,30**	**119,82**	**74,75**	**127,88**	**79,78**
	33	**73,80**	**73,80**	**100,00**	**62,8**	**85,09**
Réf+méthylTHF	**2**	**75,50**	**66,74**	**88,40**	**67,3**	**89,14**
	10	**91,83**	**99,15**	**107,97**	**104,6**	**113,91**
	33	**272,50**	**289,21**	**106,13**	**277,80**	**101,94**
Réf+diméthylTHF	**2**	**91,10**	**85,95**	**94,35**	**81,78**	**89,77**
	10	**124,61**	**120,91**	**97,03**	**128,10**	**102,80**
	33	**167,20**	**155,97**	**83,28**	**218,48**	**130,67**

Réf+éthoxyTHF	**2**	**237,02**	**252,31**	**106,45**	**203,22**	**85,74**
	10	**163,64**	**140,28**	**85,72**	**128,09**	**78,28**
	33	**112,12**	**100,20**	**89,37**	**114,49**	**102,11**
Réf+diméthoxyTHF	**2**	**231,55**	**149,49**	**64,56**	**138,99**	**60,03**
	10	**209,56**	**181,60**	**86,66**	**218,50**	**104,27**
	33	**212,24**	**182,55**	**86,01**	**170,84**	**80,49**

La stabilité au cyclage du carbone dur dans les électrolytes à base de THF et ses dérivés a également été étudiée. La figure (**V.9**) montre l'évolution de la capacité de décharge du HC dans les mélanges à base de THF (figure **V.9.a**) et de diméthoxyTHF (figure **V.9.b**) sur 25 cycles. Comme le montre la figure, le THF à 10% améliore la capacité de décharge de la demi-pile, contrairement aux deux autres pourcentages (2 et 33%). En effet lorsque le taux d'éther est très faible (2%) on observe des capacités de décharge environ 20% plus faibles que celle de la demi-pile de référence (Na/NaFSI/ECPC/HC). Lorsque THF est utilisé comme co-solvant, le même comportement est observé. A 10% le THF améliore sensiblement la capacité de décharge, où l'on observe en moyenne 20% d'augmentation de la capacité. Lors des 5 premiers cycles la capacité de décharge diminue de 160 à 120 $mA.h.g^{-1}$ (soit 25%). Au-delà de 5 cycles on note une certaine stabilité des demi-cellules au cours du cyclage.

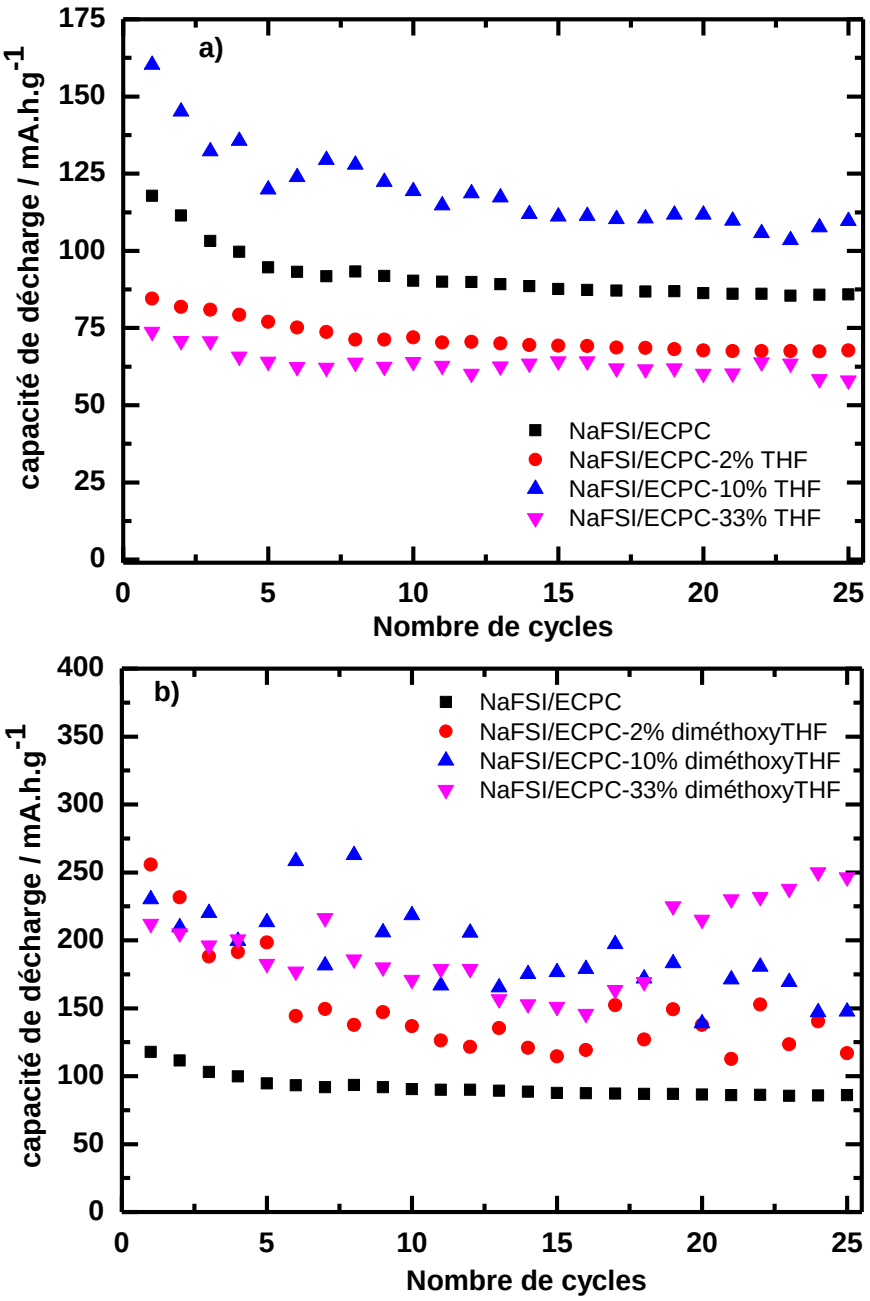


Figure V.9 Capacité de décharge à 20 mA.g^{-1} de demi-cellule Na/NaFSI 1M/HC dans les mélanges ternaires (a) ECPC/THF et (b) ECPC/diméthoxyTHF en fonction du nombre de cycles.

En ce qui concerne le diméthoxyTHF, on remarque une augmentation de la capacité de décharge des demi-cellules comparativement à celle de la demi-pile de référence et ce, quel que soit le pourcentage d'éther dans la solution électrolytique. Par contre, la stabilité des demi-piles au cours du cyclage n'est pas très satisfaisante : elle fluctue entre 130 et 230 mA.h.g^{-1} au fil des cycles et en fonction du pourcentage d'éther en solution. Au-delà de 25 cycles les capacités du système à 2% d'éther diminuent graduellement pour atteindre 100 mA.h.g^{-1} après 100 cycles. Le

comportement inverse est observé dans le cas des deux autres systèmes à base de diméthoxyTHF, avec une augmentation des capacités de décharge en fonction du nombre de cycle pour atteindre 218 et 290 mA.h.g^{-1} pour 10 et 33% respectivement à 100 cycles. Les trois systèmes restants (à base de méthylTHF, de diméthylTHF et d'éthoxyTHF) présentent un comportement, en terme de stabilité au cours du cyclage, similaire à celui des deux systèmes représentés sur la figure (**V.9**). À savoir une chute de capacité de décharge au cours des cinq premiers cycles suivis d'une meilleure stabilité : sur 50 cycles pour les deux demi-piles à base de 2% méthylTHF et diméthylTHF et sur 100 cycles pour les systèmes restants.

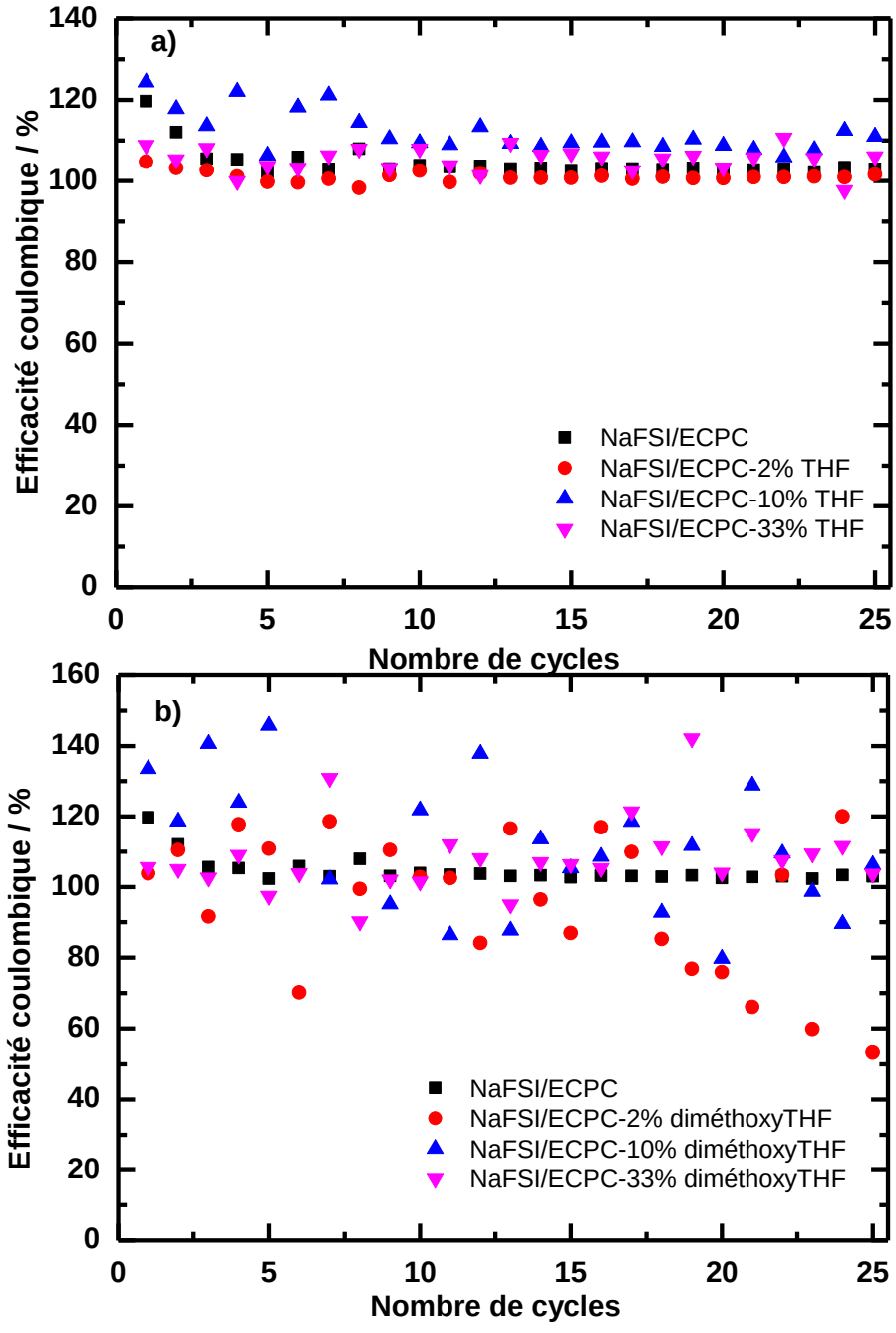


Figure V.10 Efficacité coulombique de demi-cellule Na/NaFSI 1M/HC dans les mélanges ternaires (a) ECPC/THF et (b) ECPC/diméthoxyTHF en fonction du nombre de cycle.

L'efficacité coulombique des systèmes à base de THF et de diméthoxyTHF est représentée sur la figure (**V.10**). Le système à base de l'électrolyte de référence présente des valeurs d'efficacité coulombique très proches de 100%. Après ajout de THF les rendements coulombiques restent très satisfaisants, même si cet éther ne permet pas une bonne stabilité en terme d'efficacité coulombique au cours des cinq premiers cycles.

Au-delà de cinq cycles une meilleure stabilité est obtenue et ce, quel que soit le pourcentage d'éther (THF). Hormis le système à 10% de THF, cette efficacité coulombique reste stable et très proche de 100% sur une centaine de cycles (**figures en annexe**). Malgré des capacités de décharge très intéressantes (139 à 231 $mA.h.g^{-1}$), les systèmes contenant le diméthoxyTHF montrent un rendement coulombique instable notamment dans le cas des mélanges à 2 et 10%. Une efficacité coulombique stable et proche de 100% est observé pour le mélange à 33% après une vingtaine de cycles (entre 25 et 100 cycles) (**figures en annexe**).

Le rendement coulombique des systèmes à base de méthylTHF, de diméthylTHF et d'éthoxyTHF est proche de celui des demi-cellules à base de diméthoxyTHF. On remarque un rendement coulombique qui fluctue au cours des premiers cycles mais qui se stabilise rapidement à des valeurs comprises entre 85 et 100%. Les meilleures efficacités coulombiques (100 %) sont obtenues avec les demi-piles à base de 2% éthoxyTHF et 33% méthylTHF sur une centaine de cycles.

V.4.3 Caractérisation de l'interface par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une technique d'analyse qui permet entre autre d'étudier les interfaces électrochimiques (électrode/électrolyte) ainsi que les phénomènes résistifs au sein d'un dispositif électrochimique. Les mesures d'impédance ont été effectuées afin de mettre en évidence l'effet de l'ajout des éthers (THF et ses dérivés) sur l'évolution de l'interface électrode/électrolyte. Les mesures ont été réalisées à température ambiante en appliquant une tension alternative d'amplitude 10 mV sur un intervalle de fréquence allant de 250 kHz à 2,5 mHz.

La Figure (**V.11**) montre les diagrammes de Nyquist issus des mesures d'impédance réalisée au potentiel à circuit ouvert (E_{co} à environ 2,7 V vs Na^+/Na) et après la première décharge à 0,1C (3

mV vs Na^+/Na) des systèmes à base de THF. Au vu des diagrammes d'impédance réalisés à l'E_{OC}, on peut constater un premier demi-cercle à une fréquence élevée (sommet du demi-cercle) variant entre 17,1 kHz et 25,8 kHz selon le pourcentage de THF. Les phénomènes qui se produisent à ces hautes fréquences peuvent être dus aux contacts électroniques entre le collecteur de courant et le matériau d'électrode. Des différences significatives sont observées en comparant les spectres d'impédance avant et après cyclage galvanostatique (décharge).

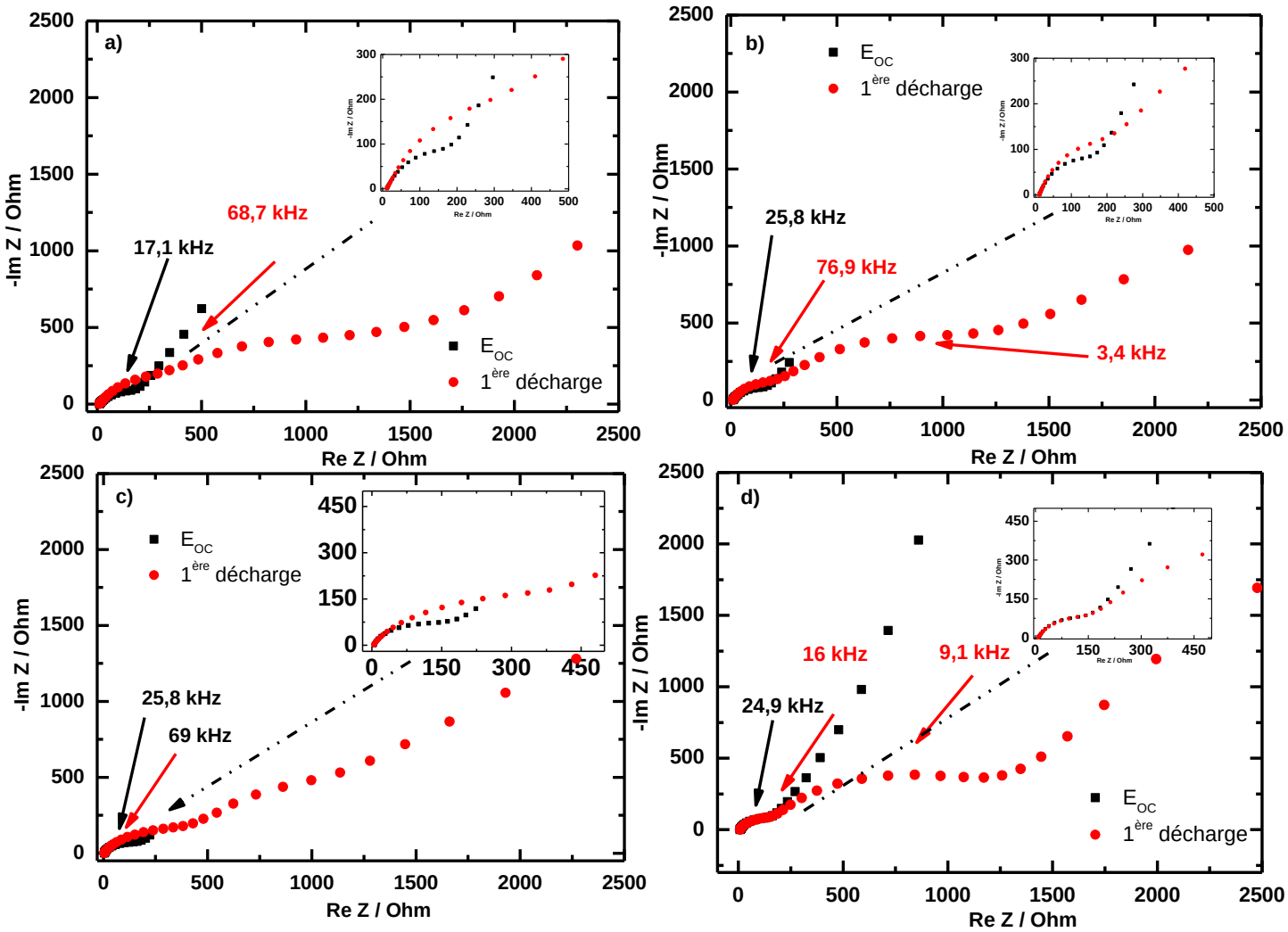


Figure V.11 Diagrammes de Nyquist obtenus au potentiel à circuit ouvert (E_{OC}) et après la 1ère sodiation jusqu'à 3mV des demi-cellules Na/NaFSI 1M/HC dans les mélanges ternaires ECPC/THF (a) sans THF, (b) 2% THF, (c) 10% THF et (d) 33% THF.

Avant cyclage (courbes noires), les spectres d'impédance montrent une décroissance du demi-cercle dans la région des hautes fréquences du diagramme de Nyquist lorsque la quantité de

THF augmente. Après la première décharge la même tendance est observée à l'exception du système à 10%. En effet, la résistance de l'interface créée à partir de l'électrolyte à base de 10% THF est plus élevée que celle du système à 2 et 33% mais reste cependant moins élevée que celle du système de référence.

Les diagrammes de Nyquist au potentiel à circuit ouvert et après la première décharge des systèmes à base de diméthoxyTHF sont représentés sur la Figure (**V.12**).

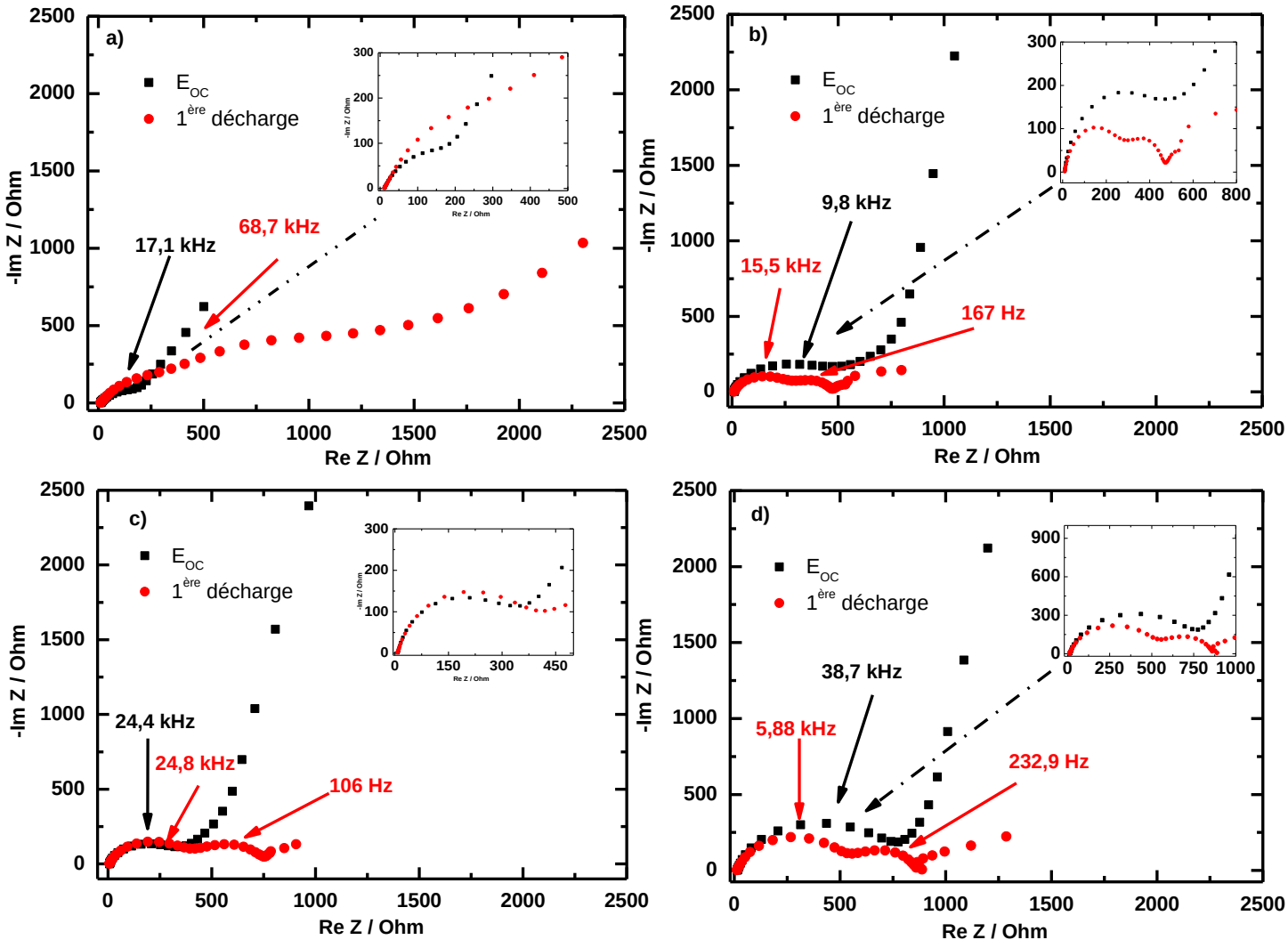


Figure V.12 Diagrammes de Nyquist obtenus au potentiel à circuit ouvert (E_{OC}) et après la 1ère sodiation jusqu'à 3mV des demi-cellules Na/NaFSI 1M/HC dans les mélanges ternaires ECPC/diméthoxyTHF (a) sans diméthoxyTHF, (b) 2% diméthoxyTHF, (c) 10% diméthoxyTHF et (d) 33% diméthoxyTHF.

Tout comme les systèmes à base de THF, la mesure d'impédance à l'E_{OC} montre un premier demi-cercle à haute fréquence variant entre 9,8 kHz et 38,7 kHz selon le pourcentage de diméthoxyTHF. Ces phénomènes traduisent les résistances de contacts liées aux contacts entre le collecteur et le matériau d'anode ou des joints de grains. A l'E_{oc} (courbes noires), les spectres d'impédance montrent une augmentation du diamètre du demi-cercle dans la région de haute fréquence des dispositifs à base de diméthoxyTHF en comparaison avec le système sans éther. Après la première décharge la tendance s'inverse puisque on remarque des demi-cercles plus petits que celui du système de référence. Le diamètre de ces demi-cercles augmente avec la quantité de diméthoxyTHF mais reste plus faible comparé au système sans éther.

La différence entre l'impédance globale de l'interface électrode/électrolyte à 3 mV vs Na^+/Na et celle mesurée à l'E_{OC} témoigne de la modification de cette interface après la sodiation du matériau d'électrode (formation d'une SEI). Cette dernière est partiellement responsable de l'augmentation de l'impédance à l'interface. Les fréquences propres aux demi-cercles permettent de déterminer les différents phénomènes se produisant à l'interface. Ainsi, pour les électrodes cyclées, le premier demi-cercle à haute fréquence correspond aux joints de grains/contact avec le collecteur de courant et le deuxième représente la couche de passivation ($\mathbf{R_{SEI}}$) en parallèle avec sa capacitance, et le transfert de charge ($\mathbf{R_{ct}}$) couplé à la double couche électrochimique. A basse fréquence on observe une droite faisant un angle proche de 45° avec l'axe des abscisses. Elle peut être associée à l'élément Warburg ($\mathbf{W_2}$) qui représente la résistance à la diffusion des ions sodium dans le matériau d'électrode (HC). Cette résistance à la diffusion des ions sodium est plus élevée dans le cas des mélanges à base de THF en comparaison avec ceux à base de diméthoxyTHF ce qui est cohérent avec les résultats en terme de capacité de décharge. L'intersection du premier cercle à haute fréquence avec l'axe des abscisses représente la résistance de l'électrolyte ($\mathbf{R_{él}}$). Ce point d'intersection qui correspond à la résistance entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, dépend non seulement de la conductivité de l'électrolyte mais également de la distance entre les électrodes. La résistance associée à ce demi-cercle après la décharge dépend de la nature du sel et indique probablement la présence d'une SEI de diverses natures ou/et de phénomènes de transfert de charge différents selon le mélange électrolytique.

Dans le but d'obtenir des informations sur les différents phénomènes de transport ou de transfert ayant lieu aux interfaces, une modélisation des diagrammes de Nyquist par des circuits équivalents est nécessaire. Le circuit équivalent obtenu est représenté sur la figure (V**.13**).

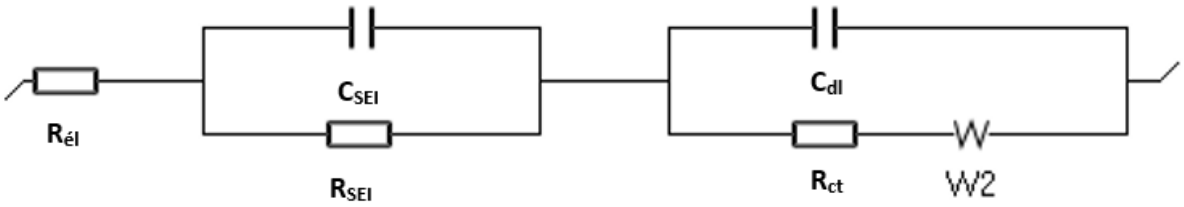


Figure V.13 Circuit électrique équivalent représentant l'interface électrode/électrolyte après la 1ère sodiation du matériau (HC).

Les valeurs des résistances des électrolytes ($R_{él}$) avant et après cyclage, des couches de passivation (R_{SEI}) et de transfert de charge (R_{ct}) sont regroupées dans le tableau (**V.3**).

Tableau (V.3) Valeurs de résistance liées aux électrolytes ($R_{él}$) avant et après cyclage, à la couche de passivation (R_{SEI}) et au transfert de charge (R_{ct}) en (Ω).

Electrolytes	%	$R_{él}$ (Ω)		R_{SEI} (Ω)	R_{ct} (Ω)
		E_{oc}	3 mV/(Na^+/Na)		
1M NaFSI/ECPC Référence (Réf)	0	10,36	7,47	620,8	1710
Réf +THF	2	10,75	10,21	359,4	1436
	10	1,54	1,41	458,0	1598
	33	9,38	7,89	231,3	1418
Réf +méthylTHF	2	13,81	13,60	196,7	1222
	10	10,39	10,08	404,6	1875
	33	7,79	7,42	567,6	1930
Réf +diméthylTHF	2	10,17	10,16	314,5	1792
	10	8,89	7,72	544,1	1014
	33	10,12	8,21	480,8	424
Réf +éthoxyTHF	2	5,82	5,90	464,5	469,8
	10	8,43	8,02	391,7	301,5

	33	**21,54**	**15,34**	**488,9**	**382,2**
Réf +diméthoxyTHF	**2**	**3,4**	**9,21**	**279,0**	**227**
	10	**6,74**	**5,59**	**412,6**	**411**
	33	**14,46**	**14,40**	**542,9**	**351**

Les résistances d'électrolyte ($\mathbf{R_{él}}$) les plus basses sont celle obtenues avec les mélanges à base de 10% THF et de 2% éthoxyTHF et diméthoxyTHF. Ces résultats sont en accord avec ceux de la conductivité ionique (cf chapitre **III**). En comparant les systèmes à base de THF, la résistance $\mathbf{R_{SEI}}$ (liées à la couche de passivation) est de 458 Ω dans le cas du mélange à 10% contre 359 et 231 Ω pour 2 et 33% THF respectivement. Ceci explique les faibles capacités de décharge obtenues dans le cas du mélange à 10% THF malgré les résultats prometteurs en terme de conductivité ionique. Les résistances liées à la SEI dans le cas de diméthoxyTHF sont égales à 279, 412 et 542 Ω pour les systèmes à 2, 10 et 33% respectivement. Des résultats similaires ont été rapporté dans la littérature en utilisant des sels de sodium dissous dans des solvants organiques [313], [314]

V.5 Conclusion

Cette étude a permis d'évaluer les performances électrochimiques des solutions électrolytiques à base de THF et de ses dérivés. L'effet de ces éthers sur le comportement électrochimique de l'électrolyte de référence a été également étudié ainsi que sur les propriétés d'interface (SEI). Les capacités irréversibles les plus faibles sont celles obtenues par les mélanges à base de THF à l'exception de la composition à 10% (200 $mA.h.g^{-1}$ soit 61%). Les mélanges à base de diméthoxyTHF ont montré des capacités irréversibles plus élevées (de 67 à 153 $mA.h.g^{-1}$). En terme de capacité de décharge, les meilleurs résultats (Q $mA.h.g^{-1}$>150 $mA.h.g^{-1}$) ont été obtenus avec les mélanges à base de 33% méthylTHF et diméthylTHF, 2% éthoxyTHF et 10 et 33% diméthoxyTHF.

La demi-cellule à base de l'électrolyte de référence (sans éther) a présenté une stabilité au cyclage galvanique intéressante sur une centaine de cycles. L'ajout de THF à 2% a eu peu d'impact sur la stabilité au cyclage contrairement aux deux autres pourcentages (10 et 33%). Avec cet éther les capacités de décharge restent très faibles et varient entre 65 et 150 $mA.h.g^{-1}$ en fonction du nombre de cycles et suivant le pourcentage utilisé. Le diméthoxyTHF améliore nettement les performances en terme de capacité de décharge des demi-piles mais provoque des fluctuations de

la stabilité au cyclage plus au moins importantes. Les diagrammes d'impédance réalisés ont montré des résistances liées à la couche de passivation (SEI) variant entre 231 et 458 Ω dans le cas du THF et entre 279 et 543 Ω pour les mélanges contenant le diméthoxyTHF. En analysant les résultats de cette étude on pourrait déduire que l'utilisation de THF induit la formation d'une couche de passivation un peu plus épaisse et donc un peu plus résistive comparativement avec le diméthoxyTHF. Ce qui expliquerait finalement les faibles capacités de décharge ainsi que les grandes résistances à la diffusion des ions Na^+ dans le matériau d'anode.

Conclusion générale

L'étude menée tout au long de cette thèse concerne la formulation d'électrolytes pour batteries à ion sodium. Le but principal de cette thèse était donc de développer des électrolytes pour SIBs et d'étudier l'effet de l'ajout de molécules organiques sur les propriétés physico-chimiques et thermodynamiques de ces électrolytes puis sur les performances électrochimiques d'une demi-pile Na/HC. Pour cela, différents électrolytes à base de carbonates d'alkyles (EC/PC 1w:1w) en présence de NaFSI ont été étudiés.

Dans un premier temps nous avons fait varier la concentration du sel (NaFSI) afin de déterminer la concentration optimale permettant d'obtenir la conductivité la plus élevée. L'étude a montré que cette concentration était de 1 mol.L^{-1}. Par la suite, nous avons comparé les propriétés de transport de cet électrolyte à base de NaFSI à 1 mol.L^{-1} dans un mélange EC/PC avec celle de deux autres sels de sodium : $NaClO_4$ et $NaPF_6$ dans le même mélange de solvant et à la même concentration (1 mol.L^{-1}). L'objectif était de comparer les propriétés du sel choisi (NaFSI) à celles des deux sels les plus étudiés dans la littérature ($NaClO_4$ et $NaPF_6$). Les résultats obtenus ont montré que l'électrolyte à base de NaFSI était à la fois moins visqueux et plus conducteur que les deux autres électrolytes. En outre, la concentration en ions libres la plus élevée a été obtenue avec le mélange à base de NaFSI traduisant ainsi une bonne dissociation du sel. Ces résultats ont été interprétés à partir de la modélisation par l'équation VTF et de la règle de Walden qui prend en compte le produit de la conductivité ionique molaire et de la viscosité de l'électrolyte. L'analyse du diagramme d'ionicité qui en découle a permis de mettre en évidence la bonne dissociation de NaFSI dans EC/PC.

Dans un second temps, l'effet d'ajout de molécules organiques de type éthers cycliques telles que THF, DOL et leurs dérivés sur les propriétés physico-chimiques et thermodynamiques de l'électrolyte à base de NaFSI et de carbonates a été étudié. L'effet des éthers (THF et ses dérivés) sur la conductivité ionique de l'électrolyte de référence (NaFSI/ECPC 1 mol.L^{-1}), lorsqu'ils ont été ajoutés à des pourcentages massiques inférieurs ou égaux à 5%, est négligeable. Utilisés en tant que co-solvant, les éthers de ce groupe ont montré des conductivités ioniques relativement proches de celle du mélange de référence malgré les faibles constantes diélectriques de ces éthers. Les conductivités ioniques des systèmes NaFSI/éther étaient faibles voire proches de zéro (diméthylTHF) à cause des faibles constantes diélectriques des éthers. En termes de conductivité ionique, deux compositions se sont distinguées : 10 et 33% THF en montrant des conductivités avoisinant 15 mS.cm^{-1} à 25 °C.

Lorsque les éthers ont été ajoutés à des taux inférieurs ou égaux à 10%, les viscosités des mélanges ont été très proches de celle du mélange sans éther. Après l'ajout de ces éthers (THF et dérivés) comme co-solvant, les viscosités ont diminué sensiblement. Dans le cas du diméthylTHF, de l'éthoxyTHF et du diméthoxyTHF cet effet reste moins notable même à 33%. Le remplacement des carbonates par ces éthers a induit une chute de viscosité plus ou moins importante en fonction de l'éther utilisé. A l'exception du mélange à base de 10% THF, des ionicités proches les unes des autres ont été observées lorsque les éthers ont été ajoutés à des pourcentages inférieurs ou égaux à 33%. En effet, le mélange à base de 10% THF a montré une ionicité très proche de la ligne idéale de KCl et donc la dissociation du sel la plus importante. Comme attendu et compte tenu des faibles constantes diélectriques des éthers, les ionicités les plus faibles ont été obtenues lorsque les éthers ont été utilisés comme solvants purs.

L'effet du sel sur le comportement volumétrique des éthers en solution a été étudié. En termes de volume spécifique d'excès, les valeurs obtenues étaient négatives que ce soit dans les mélanges avec ou sans sel (NaFSI). Ce comportement a été attribué à la forte interaction entre les molécules d'éthers et celles des carbonates cycliques (EC/PC) étant donné que la forme et la taille des éthers et des carbonates cycliques sont du même ordre de grandeur. Les résultats ont montré que les valeurs du volume spécifique d'excès sont plus négatives dans le cas des mélanges sans sel. Ceci a été expliqué par la compétition entre les interactions éther/sel et carbonate/sel avec les interactions éther/carbonate. L'étude de la contribution volumique des éthers au volume global des mélanges électrolytiques a montré que ces contributions étaient plus faibles en présence de sel NaFSI ce qui est cohérent avec les résultats en termes de volumes d'excès.

L'application d'un modèle sur les résultats viscosimétriques a permis d'évaluer le volume hydrodynamique des éthers dans le mélange de carbonates. Celui de THF a été estimé être 8 fois plus grand que le volume molaire de THF pur. Ce résultat a été attribué à la forte solvatation de l'éther par les molécules de carbonates. Pour les dérivés de THF, les volumes hydrodynamiques sont plus faibles que les volumes molaires des éthers purs. La comparaison des volumes hydrodynamiques aux volumes de Van der Waals a permis de mettre en évidence des phénomènes d'associations entre les systèmes éthers/NaFSI et carbonates/NaFSI. Dans le cas du THF, le nombre maximum (N) de ECPC/NaFSI associé à THF/NaFSI est égal à 1. Il en est de même pour méthylTHF et diméthylTHF. Pour éthoxyTHF et diméthoxyTHF, les résultats n'ont montré aucune association

possible (N=0). En présence de sel, Il serait possible d'envisager des interactions plus notables entre NaFSI et les éthers qu'entre éther et carbonates (en présence de NaFSI).

Dans le cas du DOL et de ses dérivés, la conductivité ionique augmente avec l'augmentation de la teneur en éthers. Lorsque ces éthers ont été utilisés en tant que co-solvants ou solvants les conductivités ioniques ont sensiblement chuté. L'utilisation du DOL à 2% a induit une légère augmentation de la viscosité du système. Au-delà de 2% les viscosités ont diminué mais restent très proches de celle de l'électrolyte de référence. Ce même comportement a été observé pour les trois dérivés du DOL lorsqu'ils sont ajoutés en solution en tant qu'additifs. Au-delà de 10% les viscosités ont baissé sensiblement à l'exception du mélange à 33% de méthoxyDOL qui a présenté une viscosité similaire à celle de la solution électrolytique de référence. Le produit de Walden a montré qu'à l'exception du méthylDOL, les mélanges à 10% d'éthers présentaient les produits de Walden les plus élevés. Contrairement aux éthers à base de THF, ceux à base du DOL ont montré des ionicités très proches les unes des autres lorsqu'ils sont présents en solution en tant qu'additifs. Au-delà de 10% les ionicités s'éloignent de celle de la solution de KCl indiquant ainsi une dissociation du sel moins importante.

Les résultats en termes de volume d'excès ont montré qu'à l'exception du mélange à base du méthylDOL en présence de sel, les valeurs du volume spécifique d'excès étaient négatives que ce soit dans les mélanges avec ou sans sel. Nous avons remarqué que les valeurs du volume spécifique d'excès sont plus négatives dans le cas des mélanges sans sel ce qui reflète les faibles interactions entre les molécules d'éther et celles du sel. L'effet de l'ajout du sel sur l'évolution de cette grandeur d'excès a été sensiblement visible avec le mélange contenant le méthylDOL où l'on a observé une augmentation significative du volume d'excès. Il en est de même pour le mélange ECPC/33%-diméthylDOL.

Les volumes molaires hydrodynamiques de ces éthers dans le mélange ECPC (sans sel) étaient largement supérieurs à leurs volumes de Van der Waals. Compte tenu des interactions entre éthers et carbonates qui semblaient favorables au vu des variations du volume d'excès et de la déviation de viscosité, nous avons pu envisager l'association de DOL et ses dérivés avec les carbonates. Les résultats ont indiqué également en présence de sel une possibilité d'association entre un éther et un ''ECPC''.

L'étude réalisée dans le dernier chapitre a permis d'évaluer l'effet des éthers à base de THF sur le comportement électrochimique de l'électrolyte de référence ainsi que sur les propriétés d'interface (SEI) à travers des mesures d'impédance électrochimique. La demi-pile contenant l'électrolyte de référence a montré une capacité irréversible de 100 mA.h.g^{-1} soit 50% de la capacité de la première décharge. Les systèmes électrochimiques à base de THF, à l'exception de la composition à 10%, ont montré de faibles capacités irréversibles. Les mélanges à base de diméthoxyTHF ont montré des capacités irréversibles plus grandes comparativement aux mélanges à 2 et 33% THF. Pour les systèmes à base de méthylTHF, diméthylTHF et éthoxyTHF, les capacités irréversibles sont du même ordre de grandeur que les systèmes à base de diméthoxyTHF. En termes de capacité de décharge, les meilleurs résultats (Q mA.h.g^{-1}>150 mA.h.g^{-1}) ont été obtenus avec les mélanges à base de méthylTHF et diméthylTHF à 33%, éthoxyTHF à 2% et diméthoxyTHF à 10 et 33%.

La demi-cellule à base de l'électrolyte de référence (sans éther) a présenté, malgré les faibles capacités de décharge fournies, une stabilité au cyclage galvanique intéressante sur une centaine de cycles. L'impact de l'ajout de THF à 2% sur la stabilité au cyclage a été très faible contrairement aux deux autres pourcentages (10 et 33%). Le diméthoxyTHF a amélioré nettement les performances en termes de capacité de décharge des demi-piles mais a provoqué des fluctuations de la stabilité au cyclage plus au moins importantes (suivant le pourcentage et le nombre de cycles). Les diagrammes d'impédance réalisés ont montré des résistances liées à la couche de passivation (SEI) relativement élevées. Ces résistances restent inférieures à celle du mélange de référence (621 Ω). En analysant les résultats de cette étude on a pu déduire que l'utilisation de THF conduit à la formation d'une couche de passivation un peu plus épaisse et donc un peu plus résistive comparativement au diméthoxyTHF. Ce qui peut expliquer les faibles capacités de décharge ainsi que les grandes résistances à la diffusion des ions Na^+ dans le matériau d'anode.

Par ailleurs, une étude complémentaire et approfondie des demi-cellules serait nécessaire pour comprendre les phénomènes électrochimiques se produisant notamment à la surface de l'électrode HC. L'étude de la morphologie des électrodes (HC) avant et après cyclage galvanique dans le but de mettre en évidence la formation d'une SEI serait un plus. L'étude des performances électrochimiques des électrolytes à base de ces éthers cycliques dans un dispositif complet (cellules complète) permettrait de conclure quant au rôle et à l'efficacité de ces éthers dans la formation de la couche de passivation.

1. BP. Statistical Review of World Energy globally consistent data on world energy markets . and authoritative publications in the field of energy The Statistical Review world of World Energy and data on world energy markets from is The Review has been providing. 2020:66. https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf.

2. Eklas Hossain , Hossain Mansur Resalat Faruque, Md. Samiul Haque Sunny NM and NN. A Comprehensive Review on Energy Storage Systems : 2020.

3. Li M, Lu J, Chen Z, Amine K. 30 Years of Lithium-Ion Batteries. *Adv Mater*. 2018;30(33):1–24. doi:10.1002/adma.201800561

4. Magdelaine-beuzelin C. Université françois - rabelais de tours. *Management*. 2010:476.

5. Chen Y, Kang Y, Zhao Y, et al. A review of lithium-ion battery safety concerns: The issues, strategies, and testing standards. *J Energy Chem*. 2021;59:83–99. doi:10.1016/j.jechem.2020.10.017

6. Huang W, Feng X, Han X, Zhang W, Jiang F. Questions and Answers Relating to Lithium-Ion Battery Safety Issues. *Cell Reports Phys Sci*. 2021;2(1):100285. doi:10.1016/j.xcrp.2020.100285

7. Liu K, Liu Y, Lin D, Pei A, Cui Y. Materials for lithium-ion battery safety. *Sci Adv*. 2018;4(6). doi:10.1126/sciadv.aas9820

8. Kulova TL, Fateev VN, Seregina EA, Grigoriev AS. A brief review of post-lithium-ion batteries. *Int J Electrochem Sci*. 2020;15:7242–7259. doi:10.20964/2020.08.22

9. Jones J. Université françois-rabelais de tours. 2010.

10. Tsiropoulos I, Tarvydas D, Lebedeva N. *Li-ion batteries for mobility and stationary storage applications, JRC Science for Policy Report, EU Commission.*; 2018. doi:10.2760/87175

11. Kawata K. Industrial success story. *Chem Rec*. 2001;1:406–413. http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Industrial+Success+Story#5.

12. Batteries FOR, High OF, Density E. Department of Physics, University of Tokyo, Tokyo, Japan. 1981;4:171–174.

13. Yazami R, Touzain P. A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators. *J Power Sources*. 1983;9(3):365–371. doi:10.1016/0378-7753(83)87040-2

14. Yoshino A. The birth of the lithium-ion battery. *Angew Chemie - Int Ed*. 2012;51(24):5798–5800. doi:10.1002/anie.201105006

15. Liu K, Zhang C, Sun Y, et al. Profile of Akira Yoshino , Dr . Eng ., and Overview of His Invention of the Lithium-ion Battery. *ACS Nano*. 2018;12(1):158–167. https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.7b04646.

16. Fang S, Bresser D, Passerini S. Transition Metal Oxide Anodes for Electrochemical Energy Storage in Lithium- and Sodium-Ion Batteries. *Adv Energy Mater*. 2020;10(1). doi:10.1002/aenm.201902485

17. Mauger A, Julien CM. Critical review on lithium-ion batteries: are they safe? Sustainable? *Ionics (Kiel)*. 2017;23(8):1933–1947. doi:10.1007/s11581-017-2177-8

18. Chen M, Liu Q, Wang SW, Wang E, Guo X, Chou SL. High-Abundance and Low-Cost Metal-Based Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries: Problems, Progress, and Key Technologies. *Adv Energy Mater*. 2019;9(14):1–41. doi:10.1002/aenm.201803609

19. Pelé V, Pelé V, Université M. Nouveaux matériaux d ' électrodes pour microbatteries au sodium To cite this version : HAL Id : tel-01654419 DOCTEUR DE L ' UNIVERSITÉ DE BORDEAUX NOUVEAUX MATERIAUX D ' ELECTRODES POUR. 2017.

20. O'Heir J. Building better batteries. *Mech Eng*. 2017;139(1):10–11.

21. Simone V. Développement d ' accumulateurs sodium-ion To cite this version : HAL Id : tel-01688276 Développement d ' accumulateurs sodium -ion. 2018.

22. Goriparti S, Miele E, De Angelis F, Di Fabrizio E, Proietti Zaccaria R, Capiglia C. Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries. *J Power Sources*. 2014;257:421–443. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.11.103

23. Liu C, Li F, Lai-Peng M, Cheng HM. Advanced materials for energy storage. *Adv Mater*. 2010;22(8):28–62. doi:10.1002/adma.200903328

24. Cabana J, Monconduit L, Larcher D, Palacín MR. Beyond intercalation-based Li-ion batteries: The state of the art and challenges of electrode materials reacting through conversion

reactions. *Adv Mater*. 2010;22(35):170–192. doi:10.1002/adma.201000717

25. Zhou L, Cao Z, Wahyudi W, et al. Electrolyte Engineering Enables High Stability and Capacity Alloying Anodes for Sodium and Potassium Ion Batteries. *ACS Energy Lett*. 2020;5(3):766–776. doi:10.1021/acsenergylett.0c00148

26. Bitner-Michalska A, Krztoń-Maziopa A, Żukowska G, Trzeciak T, Wieczorek W, Marcinek M. Liquid electrolytes containing new tailored salts for sodium-ion batteries. *Electrochim Acta*. 2016;222:108–115. doi:10.1016/j.electacta.2016.10.146

27. Sun Y, Shi P, Chen J, et al. Development and challenge of advanced nonaqueous sodium ion batteries. *EnergyChem*. 2020;2(2). doi:10.1016/j.enchem.2020.100031

28. Che H, Chen S, Xie Y, et al. Electrolyte design strategies and research progress for room-temperature sodium-ion batteries. *Energy Environ Sci*. 2017;10(5):1075–1101. doi:10.1039/c7ee00524e

29. Giffin GA. Ionic liquid-based electrolytes for “beyond lithium” battery technologies. *J Mater Chem A*. 2016;4(35):13378–13389. doi:10.1039/c6ta05260f

30. Noor SAM, Su NC, Khoon LT, et al. Properties of High Na-Ion Content N-Propyl-N-Methylpyrrolidinium Bis(Fluorosulfonyl)Imide -Ethylene Carbonate Electrolytes. *Electrochim Acta*. 2017;247:983–993. doi:10.1016/j.electacta.2017.07.017

31. Chen CY, Kiko T, Hosokawa T, Matsumoto K, Nohira T, Hagiwara R. Ionic liquid electrolytes with high sodium ion fraction for high-rate and long-life sodium secondary batteries. *J Power Sources*. 2016;332:51–59. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.09.099

32. Hagiwara R, Matsumoto K, Hwang J, Nohira T. Sodium Ion Batteries using Ionic Liquids as Electrolytes. *Chem Rec*. 2019;19(4):758–770. doi:10.1002/tcr.201800119

33. Kim J Il, Chung KY, Park JH. Design of a porous gel polymer electrolyte for sodium ion batteries. *J Memb Sci*. 2018;566:122–128. doi:https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.08.066

34. Vignarooban K, Badami P, Dissanayake MAKL, Ravirajan P, Kannan AM. Poly-acrylonitrile-based gel-polymer electrolytes for sodium-ion batteries. *Ionics (Kiel)*. 2017;23(10):2817–2822. doi:10.1007/s11581-017-2002-4

35. Gebert F, Knott J, Gorkin R, Chou SL, Dou SX. Polymer electrolytes for sodium-ion batteries. *Energy Storage Mater*. 2021;36(November 2020):10–30. doi:10.1016/j.ensm.2020.11.030

36. Ni'mah YL, Cheng M-Y, Cheng JH, Rick J, Hwang B-J. Solid-state polymer nanocomposite electrolyte of TiO2/PEO/NaClO4 for sodium ion batteries. *J Power Sources*. 2015;278:375–381. doi:https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.047

37. Osada I, De Vries H, Scrosati B, Passerini S. Ionic-Liquid-Based Polymer Electrolytes for Battery Applications. *Angew Chemie - Int Ed*. 2016;55(2):500–513. doi:10.1002/anie.201504971

38. Wang Y, Song S, Xu C, Hu N, Molenda J, Lu L. Development of solid-state electrolytes for sodium-ion battery–A short review. *Nano Mater Sci*. 2019;1(2):91–100. doi:https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.007

39. Wang Y, Song S, Xu C, Hu N, Molenda J, Lu L. Development of solid-state electrolytes for sodium-ion battery-A short review. *Elements*. 2021;1(2):91–100. doi:10.1016/j.nanoms.2019.02.007

40. Tours DE. Formulation d ' électrolytes sécuritaires pour supercondensateurs. 2019.

41. Donon J, Donon J, De C, Uv X, Donon J, Crepin-gilbert C. UV et rayons X , interprétées par calculs de chimie quantique Caractérisation de paires d ' ions par spectroscopies IR , UV et rayons X , interprétées par calculs de chimie quantique Thèse de doctorat. 2020.

42. Atkins PW, MacDermott AJ. The born equation and ionic solvation. *J Chem Educ*. 1982;59(4):359–360. doi:10.1021/ed059p359

43. Peled E. The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems{\textemdash}The Solid Electrolyte Interphase Model. *J Electrochem Soc*. 1979;126(12):2047–2051. doi:10.1149/1.2128859

44. Chhor S. Etude et modélisation de l'interface graphite/électrolyte dans les batteries lithium-ion. 2014.

45. Younesi R, Veith GM, Johansson P, Edström K, Vegge T. Lithium salts for advanced lithium batteries: Li–metal{,} Li–O2{,} and Li–S. *Energy Environ Sci*. 2015;8(7):1905–1922. doi:10.1039/C5EE01215E

46. Peled E. The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery System_The Solid Electrolyte Interphase Model. *J Electrochem Soc*. 1979;126:2047–2051.

47. Song J, Xiao B, Lin Y, Xu K, Li X. Interphases in Sodium-Ion Batteries. *Adv Energy Mater*. 2018;8(17). doi:10.1002/aenm.201703082

48. Takenaka N, Sakai H, Suzuki Y, Uppula P, Nagaoka M. A Computational Chemical Insight into Microscopic Additive Effect on Solid Electrolyte Interphase Film Formation in Sodium-Ion Batteries: Suppression of Unstable Film Growth by Intact Fluoroethylene Carbonate. *J Phys Chem C*. 2015;119(32):18046–18055. doi:10.1021/acs.jpcc.5b04206

49. Jo JH, Choi JU, Park YJ, Ko JK, Yashiro H, Myung ST. A new pre-sodiation additive for sodium-ion batteries. *Energy Storage Mater*. 2020;32(March):281–289. doi:10.1016/j.ensm.2020.07.002

50. Purushotham U, Takenaka N, Nagaoka M. Additive effect of fluoroethylene and difluoroethylene carbonates for the solid electrolyte interphase film formation in sodium-ion batteries: A quantum chemical study. *RSC Adv*. 2016;6(69):65232–65242. doi:10.1039/c6ra09560g

51. Bouibes A, Takenaka N, Fujie T, Kubota K, Komaba S, Nagaoka M. Concentration Effect of Fluoroethylene Carbonate on the Formation of Solid Electrolyte Interphase Layer in Sodium-Ion Batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2018;10(34):28525–28532. doi:10.1021/acsami.8b07530

52. Mosallanejad B, Malek SS, Ershadi M, et al. Cycling degradation and safety issues in sodium-ion batteries: Promises of electrolyte additives. *J Electroanal Chem*. 2021;895(June). doi:10.1016/j.jelechem.2021.115505

53. Eshetu GG, Martinez-Ibañez M, Sánchez-Diez E, et al. Electrolyte Additives for Room-Temperature, Sodium-Based, Rechargeable Batteries. *Chem - An Asian J*. 2018;13(19):2770–2780. doi:10.1002/asia.201800839

54. Benchakar M, Naéjus R, Damas C, Santos-Peña J. Exploring the use of EMImFSI ionic liquid as additive or co-solvent for room temperature sodium ion battery electrolytes. *Electrochim Acta*. 2020;330(xxxx). doi:10.1016/j.electacta.2019.135193

55. Fernández-Ropero AJ, Zarrabeitia M, Baraldi G, et al. Improved Sodiation Additive and Its Nuances in the Performance Enhancement of Sodium-Ion Batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2021;13(10):11814–11821. doi:10.1021/acsami.0c20542

56. Lu H, Wu L, Xiao L, Ai X, Yang H, Cao Y. Investigation of the Effect of Fluoroethylene Carbonate Additive on Electrochemical Performance of Sb-Based Anode for Sodium-Ion Batteries. *Electrochim Acta*. 2016;190:402–408. doi:10.1016/j.electacta.2015.12.136

57. Yang H, Hwang J, Tonouchi Y, Matsumoto K, Hagiwara R. Sodium difluorophosphate: facile synthesis, structure, and electrochemical behavior as an additive for sodium-ion batteries. *J Mater Chem A*. 2021;9(6):3637–3647. doi:10.1039/d0ta11689k

58. Fondard J, Irisarri E, Courrèges C, Palacin MR, Ponrouch A, Dedryvère R. SEI Composition on Hard Carbon in Na-Ion Batteries After Long Cycling: Influence of Salts (NaPF 6 , NaTFSI) and Additives (FEC, DMCF) . *J Electrochem Soc*. 2020;167(7):070526. doi:10.1149/1945-7111/ab75fd

59. Niu Y Bin, Guo YJ, Yin YX, et al. High-Efficiency Cathode Sodium Compensation for Sodium-Ion Batteries. *Adv Mater*. 2020;32(33):1–7. doi:10.1002/adma.202001419

60. Bai P, Han X, He Y, et al. Solid electrolyte interphase manipulation towards highly stable hard carbon anodes for sodium ion batteries. *Energy Storage Mater*. 2020;25(October 2019):324–333. doi:10.1016/j.ensm.2019.10.006

61. Kumar H, Detsi E, Abraham DP, Shenoy VB. Fundamental Mechanisms of Solvent Decomposition Involved in Solid-Electrolyte Interphase Formation in Sodium Ion Batteries. *Chem Mater*. 2016;28(24):8930–8941. doi:10.1021/acs.chemmater.6b03403

62. Eshetu GG, Elia GA, Armand M, et al. Electrolytes and Interphases in Sodium-Based Rechargeable Batteries: Recent Advances and Perspectives. *Adv Energy Mater*. 2020;10(20). doi:10.1002/aenm.202000093

63. Ponrouch A, Monti D, Boschin A, Steen B, Johansson P, Palacín MR. Non-aqueous electrolytes for sodium-ion batteries. *J Mater Chem A*. 2015;3(1):22–42. doi:10.1039/C4TA04428B

64. Ponrouch A, Marchante E, Courty M, Tarascon J-M, Palacín MR. In search of an optimized electrolyte for Na-ion batteries. *Energy Environ Sci*. 2012;5(9):8572–8583.

doi:10.1039/C2EE22258B

65. Bommier C, Ji X. Electrolytes, SEI Formation, and Binders: A Review of Nonelectrode Factors for Sodium-Ion Battery Anodes. *Small*. 2018;14(16):1–20. doi:10.1002/smll.201703576

66. Eftekhari A, Kim DW. Sodium-ion batteries: New opportunities beyond energy storage by lithium. *J Power Sources*. 2018;395(March):336–348. doi:10.1016/j.jpowsour.2018.05.089

67. Che H, Chen S, Xie Y, et al. Electrolyte design strategies and research progress for room-temperature sodium-ion batteries. *Energy Environ Sci*. 2017;10(5):1075–1101. doi:10.1039/c7ee00524e

68. M. Dubois, J. Ghanbaja DB, No L-URAC, Henri U, Nancy P. in Carbonate-Based Electrolytes Chargelt. 1997.

69. Thomas P, Ghanbaja J, Billaud D. Electrochemical insertion of sodium in pitch-based carbon fibres in comparison with graphite in NaClO4–ethylene carbonate electrolyte. *Electrochim Acta*. 1999;45(3):423–430. doi:https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00276-5

70. Shu ZX, McMillan RS, Murray JJ. Electrochemical Intercalation of Lithium into Graphite. 1993;140(4):922–927. doi:10.1149/1.2056228

71. Aurbach D, Ein-Eli Y, (Youngman) OC, Carmeli Y, Babai M, Yamin H. The Correlation Between the Surface Chemistry and the Performance of Li-Carbon Intercalation Anodes for Rechargeable `Rocking-Chair' Type Batteries. 1994;141(3):603–611. doi:10.1149/1.2054777

72. Komaba S, Ishikawa T, Yabuuchi N, Murata W, Ito A, Ohsawa Y. Fluorinated ethylene carbonate as electrolyte additive for rechargeable Na batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2011;3(11):4165–4168. doi:10.1021/am200973k

73. Komaba S, Murata W, Ishikawa T, et al. Electrochemical Na insertion and solid electrolyte interphase for hard-carbon electrodes and application to Na-ion batteries. *Adv Funct Mater*. 2011;21(20):3859–3867. doi:10.1002/adfm.201100854

74. Hasa I, Dou X, Buchholz D, et al. A sodium-ion battery exploiting layered oxide cathode, graphite anode and glyme-based electrolyte. *J Power Sources*. 2016;310:26–31. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.01.082

75. Kajita T, Itoh T. Ether-based solvents significantly improved electrochemical performance

for Na-ion batteries with amorphous GeOx anodes. *Phys Chem Chem Phys*. 2017;19(2):1003–1009. doi:10.1039/c6cp06354c

76. Kim H, Hong J, Park YU, Kim J, Hwang I, Kang K. Sodium storage behavior in natural graphite using ether-based electrolyte systems. *Adv Funct Mater*. 2015;25(4):534–541. doi:10.1002/adfm.201402984

77. Huang Y, Zhao L, Li L, Xie M, Wu F, Chen R. Electrolytes and Electrolyte/Electrode Interfaces in Sodium-Ion Batteries: From Scientific Research to Practical Application. *Adv Mater*. 2019;31(21):1–41. doi:10.1002/adma.201808393

78. Jache B, Binder JO, Abe T, Adelhelm P. A comparative study on the impact of different glymes and their derivatives as electrolyte solvents for graphite co-intercalation electrodes in lithium-ion and sodium-ion batteries. *Phys Chem Chem Phys*. 2016;18(21):14299–14316. doi:10.1039/c6cp00651e

79. Vignarooban K, Kushagra R, Elango A, et al. Current trends and future challenges of electrolytes for sodium-ion batteries. *Int J Hydrogen Energy*. 2016;41(4):2829–2846. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.12.090

80. Westman K, Dugas R, Jankowski P, et al. Diglyme Based Electrolytes for Sodium-Ion Batteries. *ACS Appl Energy Mater*. 2018;1(6):2671–2680. doi:10.1021/acsaem.8b00360

81. Li Y, Wu F, Li Y, et al. Ether-based electrolytes for sodium ion batteries. *Chem Soc Rev*. 2022;51(11):4484–4536. doi:10.1039/d1cs00948f

82. Zhang J, Wang DW, Lv W, et al. Achieving superb sodium storage performance on carbon anodes through an ether-derived solid electrolyte interphase. *Energy Environ Sci*. 2017;10(1):370–376. doi:10.1039/c6ee03367a

83. Feng J, Zhang Z, Li L, Yang J, Xiong S, Qian Y. Ether-based nonflammable electrolyte for room temperature sodium battery. *J Power Sources*. 2015;284:222–226. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.03.038

84. Shakourian-Fard M, Kamath G, Smith K, Xiong H, Sankaranarayanan SKRS. Trends in Na-Ion Solvation with Alkyl-Carbonate Electrolytes for Sodium-Ion Batteries: Insights from First-Principles Calculations. *J Phys Chem C*. 2015;119(40):22747–22759. doi:10.1021/acs.jpcc.5b04706

85. Alca\'ntara R, Lavela P, Ortiz GF, Tirado JL. Carbon Microspheres Obtained from Resorcinol-Formaldehyde as High-Capacity Electrodes for Sodium-Ion Batteries. *Electrochem Solid-State Lett*. 2005;8(4):A222. doi:10.1149/1.1870612

86. Ponrouch A, Dedryvère R, Monti D, et al. Towards high energy density sodium ion batteries through electrolyte optimization. *Energy Environ Sci*. 2013;6(8):2361–2369. doi:10.1039/c3ee41379a

87. Hapiot P, Lagrost C. Electrochemical reactivity in room-temperature ionic liquids. *Chem Rev*. 2008;108(7):2238–2264. doi:10.1021/cr0680686

88. Larisa S. Plashnitsa1, Eiji Kobayashi1, Yoshinori Noguchi2, Shigeto Okada3, 4, 1 and Jin-ichi Yamaki3, 1 2. Performance of NASICON Symmetric Cell with Ionic Liquid Electrolyte. *J Electrochem Soc*. 2010;157(4).

89. Bagno A, Butts C, Chiappe C, et al. The effect of the anion on the physical properties of trihalide-based N,N-dialkylimidazolium ionic liquids. *Org Biomol Chem*. 2005;3(9):1624–1630. doi:10.1039/b502654g

90. Wu F, Zhu N, Bai Y, Liu L, Zhou H, Wu C. Highly Safe Ionic Liquid Electrolytes for Sodium-Ion Battery: Wide Electrochemical Window and Good Thermal Stability. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2016;8(33):21381–21386. doi:10.1021/acsami.6b07054

91. Monti D, Jónsson E, Palacín MR, Johansson P. Ionic liquid based electrolytes for sodium-ion batteries: Na+ solvation and ionic conductivity. *J Power Sources*. 2014;245:630–636. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.06.153

92. Ding C, Nohira T, Hagiwara R, et al. Na[FSA]-[C3C1pyrr][FSA] ionic liquids as electrolytes for sodium secondary batteries: Effects of Na ion concentration and operation temperature. *J Power Sources*. 2014;269:124–128. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.06.033

93. Forsyth M, Yoon H, Chen F, et al. Novel Na+ Ion Diffusion Mechanism in Mixed Organic-Inorganic Ionic Liquid Electrolyte Leading to High Na+ Transference Number and Stable, High Rate Electrochemical Cycling of Sodium Cells. *J Phys Chem C*. 2016;120(8):4276–4286. doi:10.1021/acs.jpcc.5b11746

94. MATSUMOTO K, NOHIRA T, HAGIWARA R. Application of Intermediate Temperature Ionic Liquids for Electrolytes of Secondary Batteries. *Oleoscience*. 2018;18(4):175–184.

doi:10.5650/oleoscience.18.175

95. Fukunaga A, Nohira T, Hagiwara R, et al. A safe and high-rate negative electrode for sodium-ion batteries: Hard carbon in NaFSA-C1C3pyrFSA ionic liquid at 363 K. *J Power Sources*. 2014;246:387–391. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.07.112

96. Wang CH, Yang CH, Chang JK. Suitability of ionic liquid electrolytes for room-temperature sodium-ion battery applications. *Chem Commun*. 2016;52(72):10890–10893. doi:10.1039/c6cc04625h

97. Wessells CD, Peddada S V., Huggins RA, Cui Y. Nickel hexacyanoferrate nanoparticle electrodes for aqueous sodium and potassium ion batteries. *Nano Lett*. 2011;11(12):5421–5425. doi:10.1021/nl203193q

98. Wang G, Fu L, Zhao N, Yang L, Wu Y, Wu H. An Aqueous Rechargeable Lithium Battery with Good Cycling Performance. *Angew Chemie*. 2007;119(1–2):299–301. doi:10.1002/ange.200603699

99. Wu X, Cao Y, Ai X, Qian J, Yang H. A low-cost and environmentally benign aqueous rechargeable sodium-ion battery based on NaTi2(PO4)3-Na 2NiFe(CN)6 intercalation chemistry. *Electrochem commun*. 2013;31:145–148. doi:10.1016/j.elecom.2013.03.013

100. Wang Y, Liu J, Lee B, et al. Ti-substituted tunnel-type Na0.44MnO2 oxide as a negative electrode for aqueous sodium-ion batteries. *Nat Commun*. 2015;6. doi:10.1038/ncomms7401

101. Wang Y, Yu X, Xu S, et al. A zero-strain layered metal oxide as the negative electrode for long-life sodium-ion batteries. *Nat Commun*. 2013;4:1–8. doi:10.1038/ncomms3365

102. Kim DJ, Ponraj R, Kannan AG, et al. Diffusion behavior of sodium ions in Na0.44MnO2 in aqueous and non-aqueous electrolytes. *J Power Sources*. 2013;244:758–763. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.02.090

103. Deng W, Shen Y, Qian J, Yang H. A polyimide anode with high capacity and superior cyclability for aqueous Na-ion batteries. *Chem Commun*. 2015;51(24):5097–5099. doi:10.1039/c5cc00073d

104. Luo JY, Cui WJ, He P, Xia YY. Raising the cycling stability of aqueous lithium-ion batteries by eliminating oxygen in the electrolyte. *Nat Chem*. 2010;2(9):760–765.

doi:10.1038/nchem.763

105. Yun J, Pfisterer J, Bandarenka AS. How simple are the models of Na intercalation in aqueous media? *Energy Environ Sci*. 2016;9(3):955–961. doi:10.1039/c5ee03197d

106. Zhao C, Liu L, Qi X, et al. Solid-State Sodium Batteries. *Adv Energy Mater*. 2018;8(17):1703012. doi:https://doi.org/10.1002/aenm.201703012

107. Bella F, Colò F, Nair JR, Gerbaldi C. Photopolymer electrolytes for sustainable, upscalable, safe, and ambient-temperature sodium-ion secondary batteries. *ChemSusChem*. 2015;8(21):3668–3676. doi:10.1002/cssc.201500873

108. Yang YQ, Chang Z, Li MX, Wang XW, Wu YP. A sodium ion conducting gel polymer electrolyte. *Solid State Ionics*. 2015;269:1–7. doi:10.1016/j.ssi.2014.11.015

109. Zhou D, Liu R, Zhang J, et al. In situ synthesis of hierarchical poly(ionic liquid)-based solid electrolytes for high-safety lithium-ion and sodium-ion batteries. *Nano Energy*. 2017;33:45–54. doi:10.1016/j.nanoen.2017.01.027

110. Lee H, Yanilmaz M, Toprakci O, Fu K, Zhang X. A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries. *Energy Environ Sci*. 2014;7(12):3857–3886. doi:10.1039/C4EE01432D

111. Janakiraman S, Surendran A, Ghosh S, Anandhan S, Venimadhav A. Electroactive poly(vinylidene fluoride) fluoride separator for sodium ion battery with high coulombic efficiency. *Solid State Ionics*. 2016;292:130–135. doi:10.1016/j.ssi.2016.05.020

112. Singh VK, Shalu, Chaurasia SK, Singh RK. Development of ionic liquid mediated novel polymer electrolyte membranes for application in Na-ion batteries. *RSC Adv*. 2016;6(46):40199–40210. doi:10.1039/C6RA06047A

113. Hayashi A, Noi K, Sakuda A, Tatsumisago M. Superionic glass-ceramic electrolytes for room-temperature rechargeable sodium batteries. *Nat Commun*. 2012;3(May):2–6. doi:10.1038/ncomms1843

114. Hayashi A, Noi K, Tanibata N, Nagao M, Tatsumisago M. High sodium ion conductivity of glass-ceramic electrolytes with cubic Na3PS4. *J Power Sources*. 2014;258:420–423. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.02.054

115. Chi C, Katsui H, Goto T. Effect of Li addition on the formation of Na-β/β''-alumina film by laser chemical vapor deposition. *Ceram Int*. 2017;43(1):1278–1283. doi:10.1016/j.ceramint.2016.10.077

116. Kim J-J, Yoon K, Park I, Kang K. Progress in the Development of Sodium-Ion Solid Electrolytes. *Small Methods*. 2017;1(10):1700219. doi:https://doi.org/10.1002/smtd.201700219

117. Guin M, Tietz F, Guillon O. New promising NASICON material as solid electrolyte for sodium-ion batteries: Correlation between composition, crystal structure and ionic conductivity of Na3+xSc2SixP3-xO12. *Solid State Ionics*. 2016;293:18–26. doi:10.1016/j.ssi.2016.06.005

118. Monti D, Ponrouch A, Palacín MR, Johansson P. Towards safer sodium-ion batteries via organic solvent/ionic liquid based hybrid electrolytes. *J Power Sources*. 2016;324:712–721. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.06.003

119. Kumar D, Hashmi SA. Ionic liquid based sodium ion conducting gel polymer electrolytes. *Solid State Ionics*. 2010;181(8–10):416–423. doi:10.1016/j.ssi.2010.01.025

120. Song S, Kotobuki M, Zheng F, et al. A hybrid polymer/oxide/ionic-liquid solid electrolyte for Na-metal batteries. *J Mater Chem A*. 2017;5(14):6424–6431. doi:10.1039/C6TA11165C

121. Liu L, Qi X, Ma Q, et al. Toothpaste-like Electrode: A Novel Approach to Optimize the Interface for Solid-State Sodium-Ion Batteries with Ultralong Cycle Life. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2016;8(48):32631–32636. doi:10.1021/acsami.6b11773

122. Zhang Z, Zhang Q, Shi J, et al. A Self-Forming Composite Electrolyte for Solid-State Sodium Battery with Ultralong Cycle Life. *Adv Energy Mater*. 2017;7(4):1601196. doi:https://doi.org/10.1002/aenm.201601196

123. Kim JK, Lim YJ, Kim H, Cho GB, Kim Y. A hybrid solid electrolyte for flexible solid-state sodium batteries. *Energy Environ Sci*. 2015;8(12):3589–3596. doi:10.1039/c5ee01941a

124. Senthilkumar ST, Abirami M, Kim J, Go W, Hwang SM, Kim Y. Sodium-ion hybrid electrolyte battery for sustainable energy storage applications. *J Power Sources*. 2017;341:404–410. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.12.015

125. Zhang H, Qin B, Han J, Passerini S. Aqueous/Nonaqueous Hybrid Electrolyte for Sodium-Ion Batteries. *ACS Energy Lett*. 2018;3(7):1769–1770. doi:10.1021/acsenergylett.8b00919

126. Suo L, Oh D, Lin Y, et al. How Solid-Electrolyte Interphase Forms in Aqueous Electrolytes. *J Am Chem Soc*. 2017;139(51):18670–18680. doi:10.1021/jacs.7b10688

127. Firouzi A, Qiao R, Motallebi S, et al. Monovalent manganese based anodes and co-solvent electrolyte for stable low-cost high-rate sodium-ion batteries. *Nat Commun*. 2018;9(1). doi:10.1038/s41467-018-03257-1

128. Batteries S. Electrode Materials for High-Performance Sodium-Ion Batteries. 2019.

129. Hwang JY, Myung ST, Sun YK. Sodium-ion batteries: Present and future. *Chem Soc Rev*. 2017;46(12):3529–3614. doi:10.1039/c6cs00776g

130. Hosaka T, Kubota K, Hameed AS, Komaba S. Research Development on K-Ion Batteries. *Chem Rev*. 2020;120(14):6358–6466. doi:10.1021/acs.chemrev.9b00463

131. Stevens DA, Dahn JR. High Capacity Anode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *J Electrochem Soc*. 2000;147(4):1271. doi:10.1149/1.1393348

132. Whittingham MS. Lithium batteries and cathode materials. *Chem Rev*. 2004;104(10):4271–4301. doi:10.1021/cr020731c

133. Kim H, Hong J, Park KY, Kim H, Kim SW, Kang K. Aqueous rechargeable Li and Na ion batteries. *Chem Rev*. 2014;114(23):11788–11827. doi:10.1021/cr500232y

134. Company NP. o starting p h a s e i o Gs l. 1981;4:165–169.

135. You Y, Kim SO, Manthiram A. A Honeycomb-Layered Oxide Cathode for Sodium-Ion Batteries with Suppressed P3–O1 Phase Transition. *Adv Energy Mater*. 2017;7(5):1–7. doi:10.1002/aenm.201601698

136. Ma X, Chen H, Ceder G. Electrochemical Properties of Monoclinic NaMnO2. *J Electrochem Soc*. 2011;158(12):A1307. doi:10.1149/2.035112jes

137. Didier C, Guignard M, Denage C, et al. Electrochemical Na-deintercalation from NaVO2. *Electrochem Solid-State Lett*. 2011;14(5):1–5. doi:10.1149/1.3555102

138. Guignard M, Didier C, Darriet J, Bordet P, Elkaïm E, Delmas C. P2-NaxVO2 system as electrodes for batteries and electron-correlated materials. *Nat Mater*. 2013;12(1):74–80. doi:10.1038/nmat3478

139. Guo S, Yu H, Jian Z, et al. A high-capacity, low-cost layered sodium manganese oxide

material as cathode for sodium-ion batteries. *ChemSusChem*. 2014;7(8):2115–2119. doi:10.1002/cssc.201402138

140. Choi M, Jo I, Lee S, Jung Y, Moon J, Choi W. chemical Performance as Cathode Materials for Li ion Batteries. 2016;7(4):245–250.

141. Chagas LG, Buchholz D, Vaalma C, Wu L, Passerini S. Effect of synthesis parameters on the electrochemical performance of layered Na x Ni 0 . 22 Co 0 . 11 Mn 0 . 66 O 2 as cathode in Sodium-Ion Batteries. *J Solid State Chem*. 1996;117(8):111–117.

142. Yu H, Guo S, Zhu Y, Ishida M, Zhou H. Novel titanium-based O3-type NaTi0.5Ni0.5O2 as a cathode material for sodium ion batteries. *Chem Commun*. 2014;50(4):457–459. doi:10.1039/c3cc47351a

143. Umr C, Universite L, Jules DP. M. Sathiya, † K. Hemalatha, † K. Ramesha, † J.-M. Tarascon, ‡ and A. S. Prakash * , † † ‡. 2012.

144. Yoshida H, Yabuuchi N, Komaba S. NaFe0.5Co0.5O2 as high energy and power positive electrode for Na-ion batteries. *Electrochem commun*. 2013;34:60–63. doi:10.1016/j.elecom.2013.05.012

145. Yuan D, He W, Pei F, et al. Synthesis and electrochemical behaviors of layered Na 0.67[Mn0.65Co0.2Ni0.15]O 2 microflakes as a stable cathode material for sodium-ion batteries. *J Mater Chem A*. 2013;1(12):3895–3899. doi:10.1039/c3ta01430d

146. Lu Z, Dahn JR. In Situ X-Ray Diffraction Study of P2-Na[sub 2/3][Ni[sub 1/3]Mn[sub 2/3]]O[sub 2]. *J Electrochem Soc*. 2001;148(11):A1225. doi:10.1149/1.1407247

147. Kim D, Lee E, Slater M, Lu W, Rood S, Johnson CS. Layered Na[Ni 1/3Fe 1/3Mn 1/3]O 2 cathodes for Na-ion battery application. *Electrochem commun*. 2012;18(1):66–69. doi:10.1016/j.elecom.2012.02.020

148. Kim D, Kang SH, Slater M, et al. Enabling sodium batteries using lithium-substituted sodium layered transition metal oxide cathodes. *Adv Energy Mater*. 2011;1(3):333–336. doi:10.1002/aenm.201000061

149. HUYNH LE Thanh Nguyen. Structure et propriétés électrochimiques de nouveaux matériaux d'insertion à base de pentoxyde de vanadium pour électrode positive de batteries Sodium-Ion. 2016:206.

150. Nam KW, Kim S, Yang E, et al. Critical role of crystal water for a layered cathode material in sodium ion batteries. *Chem Mater*. 2015;27(10):3721–3725. doi:10.1021/acs.chemmater.5b00869

151. Cao Y, Xiao L, Wang W, Choi D, Nie Z, Yu J. Reversible Sodium Ion Insertion in Single Crystalline Manganese Oxide Nanowires with Long Cycle Life. 2011:3155–3160. doi:10.1002/adma.201100904

152. Buchholz D, Vaalma C, Chagas LG, Passerini S. Mg-doping for improved long-term cyclability of layered Na-ion cathode materials – The example of P2-type NaxMg0.11Mn0.89O2. *J Power Sources*. 2015;282(C):581–585. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.02.069

153. Clément RJ, Billaud J, Robert Armstrong A, et al. Structurally stable Mg-doped P2-Na2/3Mn1-YMgyO2 sodium-ion battery cathodes with high rate performance: Insights from electrochemical, NMR and diffraction studies. *Energy Environ Sci*. 2016;9(10):3240–3251. doi:10.1039/c6ee01750a

154. Yabuuchi N, Hara R, Kubota K, Paulsen J, Kumakura S, Komaba S. A new electrode material for rechargeable sodium batteries: P2-type Na2/3[Mg0.28Mn0.72]O2 with anomalously high reversible capacity. *J Mater Chem A*. 2014;2(40):16851–16855. doi:10.1039/C4TA04351K

155. Manuscript A. Energy & Environmental Science. 2017. doi:10.1039/C7EE00566K

156. Wang Q, Xu J, Zhang W, et al. Research progress on vanadium-based cathode materials for sodium ion batteries. *J Mater Chem A*. 2018;6(19):8815–8838. doi:10.1039/c8ta01627e

157. Ali G, Lee JH, Oh SH, Cho BW, Nam KW, Chung KY. Investigation of the Na Intercalation Mechanism into Nanosized V2O5/C Composite Cathode Material for Na-Ion Batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2016;8(9):6032–6039. doi:10.1021/acsami.5b11954

158. Su DW, Dou SX, Wang GX. Hierarchical orthorhombic V2O5 hollow nanospheres as high performance cathode materials for sodium-ion batteries. *J Mater Chem A*. 2014;2(29):11185–11194. doi:10.1039/c4ta01751j

159. He H, Jin G, Wang H, et al. Annealed NaV3O8 nanowires with good cycling stability as a novel cathode for Na-ion batteries. *J Mater Chem A*. 2014;2(10):3563–3570. doi:10.1039/c3ta14486k

160. Bouhedja L, Steunou N, Maquet J, Livage J. Synthesis of Polyoxovanadates from Aqueous Solutions. *J Solid State Chem*. 2001;162(2):315–321. doi:https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9325

161. Kang H, Liu Y, Shang M, Lu T, Wang Y, Jiao L. NaV3O8 nanosheet@polypyrrole core–shell composites with good electrochemical performance as cathodes for Na-ion batteries. *Nanoscale*. 2015;7(20):9261–9267. doi:10.1039/C5NR02064F

162. Dong Y, Li S, Zhao K, et al. Hierarchical zigzag Na1.25V3O8 nanowires with topotactically encoded superior performance for sodium-ion battery cathodes. *Energy Environ Sci*. 2015;8(4):1267–1275. doi:10.1039/c5ee00036j

163. Kim J, Park I, Kim H, Park KY, Park YU, Kang K. Tailoring a New 4V-Class Cathode Material for Na-Ion Batteries. *Adv Energy Mater*. 2016;6(6):6–9. doi:10.1002/aenm.201502147

164. Barpanda P, Liu G, Avdeev M, Yamada A. t-Na2(VO)P2O7: A 3.8V Pyrophosphate Insertion Material for Sodium-Ion Batteries. *ChemElectroChem*. 2014;1(9):1488–1491. doi:10.1002/celc.201402095

165. Liu Y, Zhang N, Jiao L, Tao Z, Chen J. Ultrasmall Sn nanoparticles embedded in carbon as high-performance anode for sodium-ion batteries. *Adv Funct Mater*. 2015;25(2):214–220. doi:10.1002/adfm.201402943

166. Ko YN, Kang YC. Electrochemical properties of ultrafine Sb nanocrystals embedded in carbon microspheres for use as Na-ion battery anode materials. *Chem Commun*. 2014;50(82):12322–12324. doi:10.1039/C4CC05275G

167. Abel PR, Lin YM, De Souza T, et al. Nanocolumnar germanium thin films as a high-rate sodium-ion battery anode material. *J Phys Chem C*. 2013;117(37):18885–18890. doi:10.1021/jp407322k

168. Qian J, Wu X, Cao Y, Ai X, Yang H. High Capacity and Rate Capability of Amorphous Phosphorus for Sodium Ion Batteries. *Angew Chemie*. 2013;125(17):4731–4734. doi:10.1002/ange.201209689

169. Nie A, Gan LY, Cheng Y, et al. Ultrafast and Highly Reversible Sodium Storage in Zinc-Antimony Intermetallic Nanomaterials. *Adv Funct Mater*. 2016;26(4):543–552. doi:10.1002/adfm.201504461

170. Baggetto L, Carroll KJ, Hah H-Y, et al. Probing the Mechanism of Sodium Ion Insertion into Copper Antimony Cu2Sb Anodes. *J Phys Chem C*. 2014;118(15):7856–7864. doi:10.1021/jp501032d

171. Xiao L, Cao Y, Xiao J, et al. High capacity{,} reversible alloying reactions in SnSb/C nanocomposites for Na-ion battery applications. *Chem Commun*. 2012;48(27):3321–3323. doi:10.1039/C2CC17129E

172. Su D, Ahn HJ, Wang G. SnO2@graphene nanocomposites as anode materials for Na-ion batteries with superior electrochemical performance. *Chem Commun*. 2013;49(30):3131–3133. doi:10.1039/c3cc40448j

173. Liu Li, Tao Ran, Gao Danqi, Qi Ting, Gao Yue DB. Dd_Citation_Export. 2021. https://www.deepdyve.com/lp/springer-journals/was-mauritius-really-successful-in-banning-plastic-carry-bags-after-ZcrsmeLVIc?

174. Yuan S, Huang XL, Ma DL, Wang HG, Meng FZ, Zhang XB. Engraving copper foil to give large-scale binder-free porous CuO arrays for a high-performance sodium-ion battery anode. *Adv Mater*. 2014;26(14):2273–2279. doi:10.1002/adma.201304469

175. Zhang N, Han X, Liu Y, Hu X, Zhao Q, Chen J. 3D Porous γ-Fe2O3@C nanocomposite as high-performance anode material of Na-ion batteries. *Adv Energy Mater*. 2015;5(5):1–7. doi:10.1002/aenm.201401123

176. Liu Y, Cheng Z, Sun H, Arandiyan H, Li J, Ahmad M. Mesoporous Co3O4 sheets/3D graphene networks nanohybrids for high-performance sodium-ion battery anode. *J Power Sources*. 2015;273:878–884. doi:https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.121

177. Alcántara R, Jaraba M, Lavela P, Tirado JL. NiCo2O4 Spinel: First Report on a Transition Metal Oxide for the Negative Electrode of Sodium-Ion Batteries. *Chem Mater*. 2002;14(7):2847–2848. doi:10.1021/cm025556v

178. Liu Y, Zhang N, Yu C, Jiao L, Chen J. MnFe2O4@C Nanofibers as High-Performance Anode for Sodium-Ion Batteries. *Nano Lett*. 2016;16(5):3321–3328. doi:10.1021/acs.nanolett.6b00942

179. Xie X, Makaryan T, Zhao M, Van Aken KL, Gogotsi Y, Wang G. MoS2 Nanosheets Vertically Aligned on Carbon Paper: A Freestanding Electrode for Highly Reversible Sodium-Ion Batteries. *Adv Energy Mater*. 2016;6(5):1–7. doi:10.1002/aenm.201502161

180. Qu B, Ma C, Ji G, et al. Layered SnS2-reduced graphene oxide composite - A high-capacity, high-rate, and long-cycle life sodium-ion battery anode material. *Adv Mater*. 2014;26(23):3854–3859. doi:10.1002/adma.201306314

181. Xiong X, Wang G, Lin Y, et al. Enhancing Sodium Ion Battery Performance by Strongly Binding Nanostructured Sb2S3 on Sulfur-Doped Graphene Sheets. *ACS Nano*. 2016;10(12):10953–10959. doi:10.1021/acsnano.6b05653

182. Fan M, Chen Y, Xie Y, et al. Half-Cell and Full-Cell Applications of Highly Stable and Binder-Free Sodium Ion Batteries Based on Cu3P Nanowire Anodes. *Adv Funct Mater*. 2016;26(28):5019–5027. doi:10.1002/adfm.201601323

183. Fullenwarth J, Darwiche A, Soares A, Donnadieu B, Monconduit L. NiP3: a promising negative electrode for Li- and Na-ion batteries. *J Mater Chem A*. 2014;2(7):2050–2059. doi:10.1039/C3TA13976J

184. Qian J, Xiong Y, Cao Y, Ai X, Yang H. Synergistic Na-Storage Reactions in Sn4P3 as a High-Capacity, Cycle-stable Anode of Na-Ion Batteries. *Nano Lett*. 2014;14(4):1865–1869. doi:10.1021/nl404637q

185. Balogun MS, Luo Y, Qiu W, Liu P, Tong Y. A review of carbon materials and their composites with alloy metals for sodium ion battery anodes. *Carbon N Y*. 2016;98:162–178. doi:10.1016/j.carbon.2015.09.091

186. Li Z, Jian Z, Wang X, Rodríguez-Pérez IA, Bommier C, Ji X. Hard carbon anodes of sodium-ion batteries: undervalued rate capability. *Chem Commun*. 2017;53(17):2610–2613. doi:10.1039/C7CC00301C

187. Ponrouch A, Goñi AR, Palacín MR. High capacity hard carbon anodes for sodium ion batteries in additive free electrolyte. *Electrochem commun*. 2013;27:85–88. doi:10.1016/j.elecom.2012.10.038

188. Dou X, Hasa I, Saurel D, et al. Hard carbons for sodium-ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry. *Mater Today*. 2019;23(March):87–104. doi:10.1016/j.mattod.2018.12.040

189. Rodríguez-García J, Cameán I, Ramos A, Rodríguez E, García AB. Graphitic carbon foams as anodes for sodium-ion batteries in glyme-based electrolytes. *Electrochim Acta*.

2018;270:236–244. doi:10.1016/j.electacta.2018.03.084

190. Wahid M, Puthusseri D, Gawli Y, Sharma N, Ogale S. Hard Carbons for Sodium-Ion Battery Anodes: Synthetic Strategies, Material Properties, and Storage Mechanisms. *ChemSusChem*. 2018;11(3):506–526. doi:10.1002/cssc.201701664

191. Bai P, He Y, Zou X, Zhao X, Xiong P, Xu Y. Elucidation of the Sodium-Storage Mechanism in Hard Carbons. *Adv Energy Mater*. 2018;8(15):1–9. doi:10.1002/aenm.201703217

192. Thomas P, Billaud D. Electrochemical insertion of sodium into hard carbons. *Electrochim Acta*. 2002;47(20):3303–3307. doi:10.1016/S0013-4686(02)00250-5

193. Li Z, Bommier C, Chong Z Sen, et al. Mechanism of Na-Ion Storage in Hard Carbon Anodes Revealed by Heteroatom Doping. *Adv Energy Mater*. 2017;7(18):1–10. doi:10.1002/aenm.201602894

194. Alvin S, Yoon D, Chandra C, et al. Revealing sodium ion storage mechanism in hard carbon. *Carbon N Y*. 2019;145:67–81. doi:10.1016/j.carbon.2018.12.112

195. Ellis LD, Hatchard TD, Obrovac MN. Reversible Insertion of Sodium in Tin. *J Electrochem Soc*. 2012;159(11):A1801--A1805. doi:10.1149/2.037211jes

196. Xu Y, Zhu Y, Liu Y, Wang C. Electrochemical performance of porous carbon/tin composite anodes for sodium-ion and lithium-ion batteries. *Adv Energy Mater*. 2013;3(1):128–133. doi:10.1002/aenm.201200346

197. Zhu H, Jia Z, Chen Y, et al. Tin Anode for Sodium-Ion Batteries Using Natural Wood Fiber as a Mechanical Buffer and Electrolyte Reservoir. *Nano Lett*. 2013;13(7):3093–3100. doi:10.1021/nl400998t

198. Liu Y, Xu Y, Zhu Y, et al. Tin-Coated Viral Nanoforests as Sodium-Ion Battery Anodes. *ACS Nano*. 2013;7(4):3627–3634. doi:10.1021/nn400601y

199. Darwiche A, Marino C, Sougrati MT, Fraisse B, Stievano L, Monconduit L. Better Cycling Performances of Bulk Sb in Na-Ion Batteries Compared to Li-Ion Systems: An Unexpected Electrochemical Mechanism. 2012.

200. He M, Kravchyk K, Walter M, Kovalenko M V. Monodisperse Antimony Nanocrystals for High-Rate Li-ion and Na- ion Battery Anodes: Nano versus Bulk. 2014.

201. Ji X. Chemical Communications. 2014;50(41). doi:10.1039/c4cc01326c

202. Wu L, Hu X, Qian J, et al. Sb–C nanofibers with long cycle life as an anode material for high-performance sodium-ion batteries. *Energy Environ Sci*. 2014;7(1):323–328. doi:10.1039/C3EE42944J

203. Qian J, Chen Y, Wu L, Cao Y, Ai X, Yang H. High capacity Na-storage and superior cyclability of nanocomposite Sb/C anode for Na-ion batteries. *Chem Commun*. 2012;48(56):7070–7072. doi:10.1039/C2CC32730A

204. Yang F, Gao H, Chen J, Guo Z. Phosphorus-Based Materials as the Anode for Sodium-Ion Batteries. 2017;1700216:1–14. doi:10.1002/smtd.201700216

205. Sun J, Zheng G, Lee H-W, et al. Formation of Stable Phosphorus–Carbon Bond for Enhanced Performance in Black Phosphorus Nanoparticle–Graphite Composite Battery Anodes. *Nano Lett*. 2014;14(8):4573–4580. doi:10.1021/nl501617j

206. Kim Y, Park Y, Choi A, et al. An Amorphous Red Phosphorus / Carbon Composite as a Promising Anode Material for Sodium Ion Batteries. 2013:3045–3049. doi:10.1002/adma.201204877

207. Li W, Hu S, Luo X, Li Z, Sun X, Li M. Confined Amorphous Red Phosphorus in MOF-Derived N-Doped Microporous Carbon as a Superior Anode for Sodium-Ion Battery. 2017;1605820. doi:10.1002/adma.201605820

208. Wang C, Ding T, Sun Y, Zhou X, Liu Y, Yang Q. nanotubes with enhanced electrocatalytic and. 2015:19241–19249. doi:10.1039/c5nr05432j

209. Liu J, Kopold P, Wu C, van Aken PA, Maier J, Yu Y. Uniform yolk–shell Sn4P3@C nanospheres as high-capacity and cycle-stable anode materials for sodium-ion batteries. *Energy Environ Sci*. 2015;8(12):3531–3538. doi:10.1039/C5EE02074C

210. Liu Y, Zhang A, Shen C, et al. Red Phosphorus Nanodots on Reduced Graphene Oxide as a Flexible and Ultra-Fast Anode for Sodium-Ion Batteries. *ACS Nano*. 2017;11(6):5530–5537. doi:10.1021/acsnano.7b00557

211. Song J, Yu Z, Gordin ML, et al. Chemically Bonded Phosphorus/Graphene Hybrid as a High Performance Anode for Sodium-Ion Batteries. 2014.

212. Valvo M, Lindgren F, Lafont U, Björefors F, Edström K. Towards more sustainable negative electrodes in Na-ion batteries via nanostructured iron oxide. *J Power Sources*. 2014;245:967–978. doi:https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.159

213. Hu Z, Zhang K, Zhu Z, Tao Z, Chen J. FeS2 microspheres with an ether-based electrolyte for high-performance rechargeable lithium batteries. 2015:12898–12904. doi:10.1039/C5TA02169C

214. Shao-Horn Y, Osmialowski S, Horn QC. Nano-{FeS}[sub 2] for Commercial Li/{FeS}[sub 2] Primary Batteries. *J Electrochem Soc*. 2002;149(11):A1499. doi:10.1149/1.1513558

215. Zhang SS. electrolytes for lithium and sodium batteries. 2015:7689–7694. doi:10.1039/C5TA00623F

216. Shadike Z, Zhou Y, Ding F, et al. The new electrochemical reaction mechanism of Na / FeS 2 cell at ambient temperature. 2014;260:72–76. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.03.011

217. Chen W, Qi S, Guan L, et al. Pyrite FeS 2 microspheres anchoring on reduced graphene oxide aerogel as an enhanced electrode. 2017:5332–5341. doi:10.1039/C7TA00114B

218. Ohzuku T, Iwakoshi Y, Sawai K. Formation of Lithium-Graphite Intercalation Compounds in Nonaqueous Electrolytes and Their Application as a Negative Electrode for a Lithium Ion (Shuttlecock) Cell. *J Electrochem Soc*. 1993;140(9).

219. Aurbach D, Markovsky B, Weissman I, Levi E, Ein-Eli Y. On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative electrodes for Li io[1] D. Aurbach, B. Markovsky, I. Weissman, E. Levi, and Y. Ein-Eli, “On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative el. *Electrochim Acta*. 1999;45(1):67–86. doi:https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00194-2

220. Jache B, Adelhelm P. Use of Graphite as a Highly Reversible Electrode with Superior Cycle Life for Sodium-Ion Batteries by Making Use of Co-Intercalation Phenomena ** Angewandte. 2014:10333–10337. doi:10.1002/ange.201403734

221. Wen Y, He K, Zhu Y, et al. Expanded graphite as superior anode for sodium-ion batteries. *Nat Commun*. 2014;5(1):4033. doi:10.1038/ncomms5033

222. Zhu Z, Cheng F, Hu Z, Niu Z, Chen J. Highly stable and ultrafast electrode reaction of graphite for sodium ion batteries. 2015;293:626–634. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.05.116

223. Mabuchi A. A Survey on the Carbon Anode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *TANSO*. 1994;1994(165):298–306. doi:10.7209/tanso.1994.298

224. Hou H, Qiu X, Wei W, Zhang Y, Ji X. Carbon Anode Materials for Advanced Sodium-Ion Batteries. *Adv Energy Mater*. 2017;7(24):1–30. doi:10.1002/aenm.201602898

225. Lotfabad EM, Ding J, Cui K, et al. High-Density Sodium and Lithium Ion Battery Anodes from Banana Peels. *ACS Nano*. 2014;8(7):7115–7129. doi:10.1021/nn502045y

226. Dou X, Hasa I, Hekmatfar M, Diemant T, J R. Pectin , Hemicellulose , or Lignin ? Impact of the Biowaste Source on the Performance of Hard Carbons for Sodium- Ion Batteries. 2017:2668–2676. doi:10.1002/cssc.201700628

227. Thomas P, Billaud D. Sodium electrochemical insertion mechanisms in various carbon fibres. *Electrochim Acta*. 2001;46(22):3359–3366. doi:https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00536-9

228. Saurel D, Orayech B, Xiao B, Carriazo D, Li X. From Charge Storage Mechanism to Performance : A Roadmap toward High Specific Energy Sodium-Ion Batteries through Carbon Anode Optimization. 2018;1703268:1–33. doi:10.1002/aenm.201703268

229. Irisarri E, Electrochem J, Soc A, Irisarri E, Ponrouch A, Palacin MR. Review — Hard Carbon Negative Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries Review — Hard Carbon Negative Electrode Materials for. 2015. doi:10.1149/2.0091514jes

230. Puthusseri D, Gawli Y, Ogale SB. Accepted Manuscript. doi:10.1002/cssc.201701664

231. Stevens DA, Dahn JR. The Mechanisms of Lithium and Sodium Insertion in Carbon Materials. *J Electrochem Soc*. 2001;148(8):A803. doi:10.1149/1.1379565

232. Stevens DA, Dahn JR. High Capacity Anode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *J Electrochem Soc*. 2000;147(4):1271. doi:10.1149/1.1393348

233. Zhao J, Zhao L, Chihara K, Okada S, Yamaki J. Electrochemical and thermal properties of hard carbon-type anodes for Na-ion batteries. 2013;244:752–757. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.06.109

234. Hong K, Qie L, Zeng R, et al. Biomass derived hard carbon used as a high performance anode material for sodium ion. 2014:12733–12738. doi:10.1039/C4TA02068E

235. Eshetu GG, Diemant T, Hekmatfar M, et al. Impact of the electrolyte salt anion on the solid electrolyte interphase formation in sodium ion batteries. *Nano Energy*. 2019;55(August 2018):327–340. doi:10.1016/j.nanoen.2018.10.040

236. Xu GL, Amine R, Abouimrane A, et al. Challenges in Developing Electrodes, Electrolytes, and Diagnostics Tools to Understand and Advance Sodium-Ion Batteries. *Adv Energy Mater*. 2018;8(14):1–63. doi:10.1002/aenm.201702403

237. Xu K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chem Rev*. 2004;104(10):4303–4417. doi:10.1021/cr030203g

238. Ould DMC, Menkin S, Smith HE, et al. Sodium Borates: Expanding the Electrolyte Selection for Sodium-Ion Batteries. *Angew Chemie*. 2022;202202133. doi:10.1002/ange.202202133

239. Tian Z, Zou Y, Liu G, et al. Electrolyte Solvation Structure Design for Sodium Ion Batteries. *Adv Sci*. 2022;2201207:1–29. doi:10.1002/advs.202201207

240. Naejus R, Damas C, Lemordant D, Coudert R, Willmann P. Excess thermodynamic properties of the ethylene carbonate-trifluoroethyl methyl carbonate and propylene carbonate-trifluoroethyl methyl carbonate systems at T = (298.15 or 315.15) K. *J Chem Thermodyn*. 2002;34(6):795–806. doi:10.1006/jcht.2001.0877

241. Lee J, Lee Y, Lee J, et al. Ultraconcentrated sodium bis(fluorosulfonyl)imide-based electrolytes for high-performance sodium metal batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2017;9(4):3723–3732. doi:10.1021/acsami.6b14878

242. Emstu ÉD, Berhaut CL. LiTDI et LiFSI Application à la formulation d ’ électrolytes optimisés pour batteries Li-ion. 2016.

243. Zhou L, Cao Z, Zhang J, et al. Engineering Sodium-Ion Solvation Structure to Stabilize Sodium Anodes: Universal Strategy for Fast-Charging and Safer Sodium-Ion Batteries. *Nano Lett*. 2020;20(5):3247–3254. doi:10.1021/acs.nanolett.9b05355

244. Patra J, Huang HT, Xue W, et al. Moderately concentrated electrolyte improves solid–electrolyte interphase and sodium storage performance of hard carbon. *Energy Storage Mater*. 2019;16(April 2018):146–154. doi:10.1016/j.ensm.2018.04.022

245. Zhang Y, Narayanan A, Mugele F, Cohen Stuart MA, Duits MHG. Charge inversion and colloidal stability of carbon black in battery electrolyte solutions. *Colloids Surfaces A*

Physicochem Eng Asp. 2016;489:461–468. doi:10.1016/j.colsurfa.2015.08.041

246. Schmeisser M, Illner P, Puchta R, Zahl A, van Eldik R. Gutmann Donor and Acceptor Numbers for Ionic Liquids. *Chem – A Eur J*. 2012;18(35):10969–10982. doi:https://doi.org/10.1002/chem.201200584

247. Powell RE, Roseveare WE, Eyring H. Diffusion, Thermal Conductivity, and Viscous Flow of Liquids. *Ind Eng Chem*. 1941;33(4):430–435. doi:10.1021/ie50376a003

248. Richardson PM, Voice AM, Ward IM. Pulsed-Field gradient NMR self diffusion and ionic conductivity measurements for liquid electrolytes containing libf4 and propylene carbonate. *Electrochim Acta*. 2014;130:606–618. doi:10.1016/j.electacta.2014.03.072

249. Vogel H. The temperature dependence law of the viscosity of fluids. *Phys Z*. 1921;22(35):645–646.

250. Tammann G, Davidson JH. *On Glasses as supercooled liquids*.; 1925.

251. Fulcher GS. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *J Am Ceram Soc*. 1992;75(5):1043–1055.

252. Adam G, Gibbs JH. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *J Chem Phys*. 1965;43(1):139–146.

253. Cohen MH, Turnbull D. Molecular transport in liquids and glasses. *J Chem Phys*. 1959;31(5):1164–1169.

254. Laidler KJ. The development of the Arrhenius equation. *J Chem Educ*. 1984;61(6):494.

255. Azeez F, Fedkiw PS. Conductivity of libob-based electrolyte for lithium-ion batteries. *J Power Sources*. 2010;195(22):7627–7633. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.06.021

256. Morales D, Chagas LG, Paterno D, Greenbaum S, Passerini S, Suarez S. Transport studies of NaPF6 carbonate solvents-based sodium ion electrolytes. *Electrochim Acta*. 2021;377:138062. doi:10.1016/j.electacta.2021.138062

257. de Grotthuss CJT. Memoir on the decomposition of water and of the bodies that it holds in solution by means of galvanic electricity. *Biochim Biophys Acta - Bioenerg*. 2006;1757(8):871–875. doi:10.1016/j.bbabio.2006.07.004

258. Thorsmølle VK, Rothenberger G, Topgaard D, et al. Extraordinarily Efficient Conduction in a

Redox-Active Ionic Liquid. *ChemPhysChem*. 2011;12(1):145–149. doi:https://doi.org/10.1002/cphc.201000819

259. Yoshizawa M, Xu W, Angell CA. Ionic Liquids by Proton Transfer: Vapor Pressure, Conductivity, and the Relevance of ΔpKa from Aqueous Solutions. *J Am Chem Soc*. 2003;125(50):15411–15419. doi:10.1021/ja035783d

260. Einstein A. A new determination of molecular dimensions. *Ann Phys*. 1906;19:289–306.

261. Einstein A. Eine neue bestimmung der molekuldimensionen. *Ann Phys*. 1911;34:591–592.

262. Jones G, Dole M. THE VISCOSITY OF AQUEOUS SOLUTIONS OF STRONG ELECTROLYTES WITH SPECIAL REFERENCE TO BARIUM CHLORIDE. *J Am Chem Soc*. 1929;51(10):2950–2964. doi:10.1021/ja01385a012

263. Breslau BR, Miller IF. On the viscosity of concentrated aqueous electrolyte solution. *J Phys Chem*. 1970;74(5):1056–1061.

264. Kaminsky M. Zähigkeit wäßriger Lösungen. 1957;231:206–231.

265. Dey NC, Kumar G, Saikia BK, Haque I. Viscosities and densities of tetraalkylammonium bromides in dimethylformamide-water mixtures at 25 and 35° C. *J Solution Chem*. 1985;14(1):49–58.

266. Chagnes A, Carré B, Willmann P, Lemordant D. Modeling viscosity and conductivity of lithium salts in γ-butyrolactone. *J Power Sources*. 2002;109(1):203–213.

267. Desnoyers JE, Perron G. The viscosity of aqueous solutions of alkali and tetraalkylammonium halides at 25°C. *J Solution Chem*. 1972;1(3):199–212. doi:10.1007/BF00645101

268. Zhang J, Wang DW, Lv W, et al. Ethers Illume Sodium-Based Battery Chemistry: Uniqueness, Surprise, and Challenges. *Adv Energy Mater*. 2018;8(26):1–14. doi:10.1002/aenm.201801361

269. Rodríguez S, Lafuente C, López MC, Royo FM, Urieta JS. Excess volumes and excess viscosities of binary mixtures of cyclic ethers with bromobenzene. *J Solution Chem*. 1997;26(2):207–215. doi:10.1007/BF02767922

270. Mac M, Milart P, Kwiatkowski P, Tokarczyk B. Influence of lithium perchlorate on electron

transfer processes occurring in bianthryl in 2-methyltetrahydrofuran. *J Lumin*. 1999;81(3):199–208. doi:10.1016/S0022-2313(98)00168-9

271. Crutchfield FE, Gibson JA, Hall JL. Dielectric Constant and Refractive Index from 20 to 35° and Density at 25° for the System Tetra-hydrofuran-Water. *J Am Chem Soc*. 1953;75(23):6044–6045. doi:10.1021/ja01119a509

272. Zhang C, Wang Y, Yang W, Zheng J. Biobased 2 , 5-Dimethyltetrahydrofuran as a Green Aprotic Ether Solvent. 2022. doi:10.1021/acs.oprd.2c00136

273. Heckman JJ, Pinto R, Savelyev PA. *済無No Title No Title No Title*.; 1967.

274. Lin Z, Xia Q, Wang W, Li W, Chou S. Recent research progresses in ether- and ester-based electrolytes for sodium-ion batteries. *InfoMat*. 2019;1(3):376–389. doi:10.1002/inf2.12023

275. Wahlers J, Fulfer KD, Harding DP, Kuroda DG, Kumar R, Jorn R. Solvation Structure and Concentration in Glyme-Based Sodium Electrolytes: A Combined Spectroscopic and Computational Study. *J Phys Chem C*. 2016;120(32):17949–17959. doi:10.1021/acs.jpcc.6b06160

276. Geysens P, Rangasamy VS, Thayumanasundaram S, et al. Solvation Structure of Sodium Bis(fluorosulfonyl)imide-Glyme Solvate Ionic Liquids and Its Influence on Cycling of Na-MNC Cathodes. *J Phys Chem B*. 2018;122(1):275–289. doi:10.1021/acs.jpcb.7b10158

277. Ethers A, Sulfides A. Glass Transformation Temperatures of ns. 1964;2:4559–4572.

278. Kim J Il, Choi YG, Ahn Y, Kim D, Park JH. Optimized ion-conductive pathway in UV-cured solid polymer electrolytes for all-solid lithium/sodium ion batteries. *J Memb Sci*. 2021;619(August 2020):118771. doi:10.1016/j.memsci.2020.118771

279. Diana MI, Selvin PC, Selvasekarapandian S, Krishna MV. Investigations on Na-ion conducting electrolyte based on sodium alginate biopolymer for all-solid-state sodium-ion batteries. *J Solid State Electrochem*. 2021;25(7):2009–2020. doi:10.1007/s10008-021-04985-z

280. Zhu N, Zhang K, Wu F, Bai Y, Wu C. Review Article Ionic Liquid-Based Electrolytes for Aluminum / Magnesium / Sodium-Ion Batteries. 2021;2021.

281. Jin T, Ji X, Wang P, et al. High-Energy Aqueous Sodium-Ion Batteries. *Angew Chemie*. 2021;133(21):12050–12055. doi:10.1002/ange.202017167

282. Lourenço TC, Dias LG, Da Silva JLF. Theoretical Investigation of the Na+Transport Mechanism and the Performance of Ionic Liquid-Based Electrolytes in Sodium-Ion Batteries. *ACS Appl Energy Mater*. 2021;4(5):4444–4458. doi:10.1021/acsaem.1c00059

283. Sinclair CD, Vincent CA. Derivation of partial molal volumes in binary systems. *J Chem Soc Faraday Trans 1 Phys Chem Condens Phases*. 1974;70(4):1926–1933. doi:10.1039/F19747001926

284. Lakshmi KV. Study of Thermodynamic and Transport Properties of Binary Liquid Mixtures of Methyl Acrylate with Alkoxy Ethanols at 308.15 K. *Int J Sci Res*. 2016;5(7):2082–2089. https://www.ijsr.net/archive/v5i7/ART2016736.pdf.

285. Belhadj D, Bahadur I, Negadi A, Muñoz-Rujas N, Montero E, Negadi L. Thermodynamic, Ultrasonic, and Transport Study of Binary Mixtures Containing 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol and Alcohols at (293.15-323.15) K. *J Chem Eng Data*. 2020;65(11):5192–5209. doi:10.1021/acs.jced.0c00330

286. Naejus R, Lemordant D, Coudert R, Willmann P. Excess thermodynamic properties of binary mixtures containing linear or cyclic carbonates as solvents at the temperatures 298.15 K and 315.15 K. *J Chem Thermodyn*. 1997;29(12):1503–1515. doi:10.1006/jcht.1997.0260

287. Wu JY, Chen YP, Su CS. Density and viscosity of ionic liquid binary mixtures of 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate with acetonitrile, N,N-dimethylacetamide, methanol, and N-methyl-2-pyrrolidone. *J Solution Chem*. 2015;44(3–4):395–412. doi:10.1007/s10953-014-0273-1

288. Chen X, Zhang X, Li H, Zhang Q. Cation−Solvent, Cation−Anion, and Solvent−Solvent Interactions with Electrolyte Solvation in Lithium Batteries. *Batter Supercaps*. 2019;2(2):128–131. doi:10.1002/batt.201800118

289. Hayashi K, Nemoto Y, Tobishima S, Yamaki J. Mixed solvent electrolyte for high voltage lithium metal secondary cells. 1999;44:2337–2344.

290. Unusual dielectric response of 4-methyl-1,3-dioxolane derivatives Enhanced Reader.pdf.

291. აანაკლიის პორტი არის. No Title ანაკლიის პორტი არის ამ ქვეყნის მომავალი უსაფრთხოების და ეკონომიკის კონტექსტში, არავის გამოუვა ვალდებულებებს თავი აარიდოს. *NewsGe*. 20189:https://news.ge/anakliis-porti-aris-qveynis-momava.

292. Slater MD, Kim D, Lee E, Johnson CS. Sodium-ion batteries. *Adv Funct Mater*. 2013;23(8):947–958. doi:10.1002/adfm.201200691

293. Zhao LF, Hu Z, Lai WH, et al. Hard Carbon Anodes: Fundamental Understanding and Commercial Perspectives for Na-Ion Batteries beyond Li-Ion and K-Ion Counterparts. *Adv Energy Mater*. 2021;11(1). doi:10.1002/aenm.202002704

294. Xiao B, Rojo T, Li X. Hard Carbon as Sodium-Ion Battery Anodes: Progress and Challenges. *ChemSusChem*. 2019;12(1):133–144. doi:10.1002/cssc.201801879

295. Chen D, Zhang W, Luo K, et al. Hard carbon for sodium storage: Mechanism and optimization strategies toward commercialization. *Energy Environ Sci*. 2021;14(4):2244–2262. doi:10.1039/d0ee03916k

296. Sun N, Qiu J, Xu B. Understanding of Sodium Storage Mechanism in Hard Carbons: Ongoing Development under Debate. *Adv Energy Mater*. 2022;12(27). doi:10.1002/aenm.202200715

297. Chen X, Liu C, Fang Y, et al. Understanding of the sodium storage mechanism in hard carbon anodes. *Carbon Energy*. 2022;4(6):1133–1150. doi:10.1002/cey2.196

298. Buiel E, George AE, Dahn JR. On the Reduction of Lithium Insertion Capacity in Hard-Carbon Anode Materials with Increasing Heat-Treatment Temperature. *J Electrochem Soc*. 1998;145(7):2252. doi:10.1149/1.1838629

299. Meng Q, Lu Y, Ding F, Zhang Q, Chen L, Hu Y-S. Tuning the Closed Pore Structure of Hard Carbons with the Highest Na Storage Capacity. *ACS Energy Lett*. 2019;4(11):2608–2612. doi:10.1021/acsenergylett.9b01900

300. Au H, Alptekin H, Jensen ACS, et al. Erratum: A revised mechanistic model for sodium insertion in hard carbons (Energy and Environmental Science (2020) 13 (3469-3479) DOI: 10.1039/D0EE01363C). *Energy Environ Sci*. 2021;14(5):3216. doi:10.1039/d1ee90018h

301. Suo L, Borodin O, Wang Y, et al. “Water-in-Salt” Electrolyte Makes Aqueous Sodium-Ion Battery Safe, Green, and Long-Lasting. *Adv Energy Mater*. 2017;7(21):1–10. doi:10.1002/aenm.201701189

302. Qiu S, Xiao L, Sushko ML, et al. Manipulating Adsorption–Insertion Mechanisms in Nanostructured Carbon Materials for High-Efficiency Sodium Ion Storage. *Adv Energy Mater*. 2017;7(17):1–11. doi:10.1002/aenm.201700403

303. Jin Y, Sun S, Ou M, et al. High-Performance Hard Carbon Anode: Tunable Local Structures and Sodium Storage Mechanism. *ACS Appl Energy Mater*. 2018;1(5):2295–2305. doi:10.1021/acsaem.8b00354

304. Zhang B, Ghimbeu CM, Laberty C, Vix-Guterl C, Tarascon JM. Correlation between Microstructure and Na Storage Behavior in Hard Carbon. *Adv Energy Mater*. 2016;6(1):1–9. doi:10.1002/aenm.201501588

305. Bin DS, Li Y, Sun YG, et al. Structural Engineering of Multishelled Hollow Carbon Nanostructures for High-Performance Na-Ion Battery Anode. *Adv Energy Mater*. 2018;8(26):1–8. doi:10.1002/aenm.201800855

306. Li Y, Hu Y-S, Qi X, et al. Advanced sodium-ion batteries using superior low cost pyrolyzed anthracite anode: towards practical applications. *Energy Storage Mater*. 2016;5:191–197. doi:https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.07.006

307. Cao Y, Xiao L, Sushko ML, et al. Sodium ion insertion in hollow carbon nanowires for battery applications. *Nano Lett*. 2012;12(7):3783–3787. doi:10.1021/nl3016957

308. Ding J, Wang H, Li Z, et al. Carbon nanosheet frameworks derived from peat moss as high performance sodium ion battery anodes. *ACS Nano*. 2013;7(12):11004–11015. doi:10.1021/nn404640c

309. Bommier C, Surta TW, Dolgos M, Ji X. New Mechanistic Insights on Na-Ion Storage in Nongraphitizable Carbon. *Nano Lett*. 2015;15(9):5888–5892. doi:10.1021/acs.nanolett.5b01969

310. Nagmani, Pahari D, Verma P, Puravankara S. Are Na-ion batteries nearing the energy storage tipping point? – Current status of non-aqueous, aqueous, and solid-sate Na-ion battery technologies for sustainable energy storage. *J Energy Storage*. 2022;56(October 2021). doi:10.1016/j.est.2022.105961

311. He Y, Bai P, Gao S, Xu Y. Marriage of an Ether-Based Electrolyte with Hard Carbon Anodes Creates Superior Sodium-Ion Batteries with High Mass Loading. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2018;10(48):41380–41388. doi:10.1021/acsami.8b15274

312. Pan K, Lu H, Zhong F, Ai X, Yang H, Cao Y. Understanding the Electrochemical Compatibility and Reaction Mechanism on Na Metal and Hard Carbon Anodes of PC-Based Electrolytes for

Sodium-Ion Batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2018;10(46):39651–39660. doi:10.1021/acsami.8b13236

313. Qu L, Ren T, Wang N, Shi Y, Zhuang Q. Electrochemical Impedance Spectroscopy Study on the First Sodium Insertion Process of Hard Carbon Material Electrode. *Acta Chim Sin*. 2019;77(7):634–640. doi:10.6023/A19030103

314. Dubois M, Billaud D. Electrochemical impedance spectroscopic study of the intercalation of lithium and sodium ions into polyparaphenylene in carbonate-based electrolytes. *Electrochim Acta*. 2002;47(28):4459–4466. doi:10.1016/S0013-4686(02)00517-0

Annexe

A.I Grandeurs caractéristiques des accumulateurs

Les performances électrochimiques d'un accumulateur sont traduites par différentes grandeurs dont:

1. **La capacité (A.h)**, qui représente la quantité d'électricité stockée dans le dispositif. Elle est donnée par la loi de Faraday (***Équation A.I-1***) :

$$\boldsymbol{Q = i.t = \frac{m.n.F}{3600.M}} \qquad \textbf{A.I.1}$$

avec i le courant en (A), t la durée de la décharge en (h), m la masse du matériau actif en (g), n le nombre d'électrons échangés par mole de matériau actif, M la masse molaire du matériau actif en ($g.mol^{-1}$) et F la constante de Faraday (F = 96 485 $C.mol^{-1}$).

2. **La tension (V) de la cellule**, ou la force électromotrice (f.e.m.), déterminée par la formule de Nernst (***Équation A.I-2***) :

$$\boldsymbol{E = E^0 - R.T.ln\ \frac{Q_r}{n.F}} \qquad \textbf{A.I.2}$$

où E^0 est la f.e.m. standard de la cellule en circuit ouvert en (V), elle est égale à la différence entre les tensions d'abandon des deux pôles par rapport à la référence, R est la constante molaire des gaz parfaits (R=8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$), T est la température absolue en (K) et Qr le quotient réactionnel à l'instant t relié aux activités chimiques de chaque espèce.

3. **La densité d'énergie spécifique (W.h)** : C'est l'énergie pouvant être obtenue par un système. Elle est le produit de la capacité et de la tension de fonctionnement lors d'un cycle de décharge complète. Pour tenir compte de l'encombrement ou la masse d'un accumulateur, l'énergie est souvent exprimée en densité d'énergie volumique ($W.h.L^{-1}$) ou massique ($W.h.g^{-1}$).

4. **La densité de puissance électrique (W) :** Elle représente l'aptitude de la cellule à fournir rapidement de l'énergie.

5. **L'efficacité coulombique (%) :** Elle est définie comme le rapport de la quantité d'électricité stockée sur la quantité d'électricité fournie. Elle permet de mesurer la rétention de capacité à chaque cycle charge/décharge. Elle traduit la perte d'énergie (d'électricité) au cours d'un cycle de charge/décharge.

6. Le régime de cyclage (noté C/n) : Il détermine le courant à appliquer pour faire cycler la cellule électrochimique afin d'obtenir l'ensemble de la capacité théorique en n heures. C représente la capacité attendue. Un régime de C/10, par exemple, permettra de décharger une cellule en 10 heures.

7. Enfin, les accumulateurs se doivent d'avoir une **durée de vie** importante afin d'assurer un nombre de cycles de charge/décharge élevé.

A.II Les matériaux d'électrodes

a. Oxydes de métaux de transition (OMT)

Kim et al. ont rapporté que P2-$Na_{0.85}Li_{0.17}Ni_{0.21}Mn_{0.64}O_2$ peut fournir une capacité de 100 mA.h.g^{-1} entre 2,0 et 4,2 V (vs Na^+/Na), avec une tension moyenne de 3,4 V (vs Na^+/Na) et une perte de capacité de seulement 2% observée après 50 cycles. Selon cette équipe, la participation du couple Ni^{4+}/Ni^{2+} a permis d'obtenir de tels résultats en terme de capacité et la plupart du lithium est resté fixé dans les couches d'oxyde de métaux de transition [1]. Une étude plus récente menée par Xu et al. a révélé que le lithium permet à plus d'ions Na^+ de pénétrer dans les sites prismatiques formés par les oxygènes et le métal de transition [2]. Yuan et al. ont proposé P2-$Na_{0.67}(Mn_{0.65}Co_{0.2}Ni_{0.15})O_2$ dopé au cobalt comme matériau de cathode prometteur pour les SIBs [3]. Il fournit une capacité initiale de 141 mA.h.g^{-1} qui diminue à 125 mA.h.g^{-1} après 50 cycles à 0,15 C entre 2,0 et 4,4 V (vs Na^+/Na). La stabilité de l'électrode au cours du cyclage a été améliorée par une substitution partielle du cobalt par de l'aluminium [3].

Li et al. ont démontré que $Na(Mn_{0.25}Fe_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25})O_2$ cristallisant dans une structure type O3, est un matériau pouvant être utilisé comme cathode pour SIBs [4]. Une capacité initiale de 180 mA.h.g^{-1} et une densité d'énergie de 578 Wh.kg^{-1} ont été obtenues. Ces performances ont été attribuées à l'excellente réversibilité d'insertion des ions Na^+ dans la structure O3 [4]. Un autre matériau cristallisant dans le même type de structure (O3) qui est $Na(Ni0.{}_{45-x}Mn_{0.25}Ti_{0.3}Co_x)O_2$ (x optimal de 0,05) a été étudié par Zhou et al. Il est rapporté que la substitution du Nickel (Ni) par le Cobalt (Co) améliore les performances électrochimiques de ce matériau [5]. Ce dernier fournit une capacité spécifique de 180 mA.h.g^{-1} à une densité de courant de 10 mA.g^{-1}. En effet, le cobalt augmente les performances en améliorant la conductivité électronique et la cinétique de l'ion Na^+ [5].

Yabuuchi et al. ont étudié une cathode à base de $Na_x(Fe_{0.5}Mn_{0.5})O_2$ de type P2 [6]. Une capacité spécifique maximale de 190 mA.h.g^{-1}, et une densité d'énergie de 520 mW.h.g^{-1}, ont été obtenues. Selon Yabuuchi et son équipe, ces résultats sont en partie dus à la participation du couple redox Fe^{3+}/Fe^{4+} dans les réactions d'oxydoréduction via l'intercalation de Na^+ [6]. Une autre électrode de type P2 $Na_{0.5}(Ni_{0.23}Fe_{0.13}Mn_{0.63})O_2$ étudiée par Hasa et al [4] a développé une capacité de 200 mA.h.g^{-1} à une densité de courant de 15 mA.g^{-1} avec une efficacité coulombique de presque 100% [7].

P. Wang et al. [8] ont rapporté la synthèse en couche mince par la méthode sol-gel de $Na(Ni_{0.5}Mn_{0.5})O_2$, un oxyde de type O3. Utilisé comme matériau d'électrode positive dans une cellule avec du sodium métallique comme anode ($Na/Na(Ni_{0.5}Mn_{0.5})O_2$), il a pu fournir une capacité réversible de 141 mA.h.g^{-1} dans une gamme de potentiel de 2,0-4,0 V (vs Na^+/Na) avec une faible perte de capacité (10% après 100 cycles). D'autres études ont été menées ces dernières années portant sur des oxydes de fer et de cobalt tels que: $NaFeO_2$, $Na_{0.66}CoO_2$, $Na_{0.66}(Fe_{0.5}Mn_{0.5})O_2$ et $Na(Fe_{0.5}Co_{0.5})O_2$ avec des capacités spécifiques allant de 80 à 150 mA.h.g^{-1} selon le composé considéré [9]. C. Johnson et al. [10] ont étudié un composé lamellaire $Na(Ni_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ comme cathode pour SIBs. La tension moyenne était de 2,75 V (vs. Na^+/Na) pour une capacité de 100 mA.h.g^{-1} sur 150 cycles avec un régime de 1C.

Les travaux de S. Komaba [11] ont montré que le couple $Na(Ni_{0.5}Mn_{0.5})O_2$ (120 mA.h.g^{-1}) / carbone dur (240 mA.h.g^{-1}) est très performant grâce aux caractéristiques des deux électrodes, notamment, avec un électrolyte composé de perchlorate de sodium ($NaClO_4$) à 1 mol.L^{-1} dissous dans le carbonate de propylène (PC). Pour ce système, il est rapporté que la couche de passivation (SEI pour "solid electrolyte interphase") constituée essentiellement de composés inorganiques joue le même rôle que la SEI sur graphite pour le système au lithium, ce qui est un atout pour la sécurité.

b. Oxydes de manganèse (MnO_x)

$NaMnO_2$ a été synthétisé puis testé, par X. Ma et al, comme cathode pour SIBs à C/10 et C/30 (C=240 mA.h.g^{-1}). A C/10, les capacités de charge/décharge au premier et au dixième cycles sont respectivement de 214/185 mA.h.g^{-1} et 165/149 mA.h.g^{-1}. A C/30, 209/194 mA.h.g^{-1} est atteinte au premier cycle et 207/144 mA.h.g^{-1} au dixième cycle. Les efficacités coulombiques sont faibles aux deux régimes C/10 et C/30 (C/10 : 86,4 % pour le premier cycle, 90,3 % pour le dixième cycle ; C/30 : 92,8 % pour le premier cycle, 70 % pour le dixième cycle). Le faible rendement peut s'expliquer par l'apparition de réactions secondaires, peut-être avec l'électrolyte, qui ont lieu pendant la charge,

surtout à haute tension. Lors des tests à C/30 la cellule subit notamment une tension élevée plus longtemps, provoquant plus de réactions parasites [12].

D'autres oxydes de manganèse pour les électrodes positives SIBs ont été étudiés. Le P2-$Na_{0.7}MnO_{2.25}$ délivre une capacité de décharge de 163 mA.h.g^{-1}. Cette capacité est comparable à celles rapportées pour $Na_{0.44}MnO_2$ (qui fournit 130 mA.h.g^{-1}) et pour $Na_{0.6}MnO_2$ (150 mA.h.g^{-1}) [13]–[15]. H. Lee et al. ont testé un matériau à base d'hexacyanomanganate de manganèse $Na_2Mn^{II}[Mn^{II}(CN)_6]$, comme électrode positive pour SIB. Ils rapportent une capacité de décharge de 209 mA.h.g^{-1} à C/5 (40 mA.g^{-1}) et une excellente stabilité au cours du cyclage [16]. Un matériau P2-$Na_{0,53}MnO_2$ a été étudié et présente une capacité réversible élevée allant jusqu'à 135,7 mA.h.g^{-1} (la capacité théorique étant de 140 mA.h.g^{-1}) à 0,1 C dans la gamme de tension 2-4,3 V (vs Na^+/Na) [17].

c. Oxydes de vanadium (VO_x)

L**.** Mai et al. [18] ont étudié le mécanisme de stockage des ions Na^+ dans α-V_2O_5. Ils ont enregistré, au premier cycle, une capacité de décharge de 170 mA.h.g^{-1} et ont constaté une transformation de phase irréversible de α-V_2O_5 en NaV_2O_5. Au deuxième cycle la capacité diminue rapidement pour atteindre 71 mA.h.g^{-1}, ce qui correspond à une perte de capacité de 99 mA.h.g^{-1}. Cette importante perte de capacité est due, selon cette équipe, au fait que la transition de phase (α-V_2O_5 à NaV_2O_5) est irréversible [18].

d. Antimoine

Ko et al. [19] ont synthétisé des microsphères composites Sb-carbone en incorporant des nanocristaux de Sb ultrafins dans des matrices de carbone, ce qui a permis une stabilité électrochimique car les matrices de carbone peuvent s'adapter aux changements de volume, empêcher l'agrégation des particules pendant les cyclages électrochimiques et améliorer les conductivités électriques. Les capacités initiales de décharge et de charge des microsphères composites Sb-carbone sont de 625 et 402 mA.h.g^{-1} respectivement, alors que celles de la poudre de Sb sont de 690 et 510 mA.h.g^{-1} respectivement. Ceci s'explique par les fortes teneurs en carbone des microsphères composites Sb-carbone entraînant une diminution de la masse de Sb actif dans le matériau composite ce qui conduit à de faibles capacités initiales. Après 100 cycles à 0,3 A.g^{-1}, les capacités de décharge des microsphères et de la poudre de Sb sont de 372 et 46 mA.h.g^{-1}, respectivement. Les microsphères composites présentent dès lors les meilleures performances de

cyclage avec une rétention de capacité de 90 %. La matrice de carbone a, donc, pu améliorer la stabilité structurelle de l'anode pendant l'insertion d'ions Na^+ [19].

e. Matériaux à base de Fer

En raison de sa nature semi-conductrice et de la dégradation de sa morphologie au cours du processus de charge/décharge, le matériau FeS_2 perd de ses performances électrochimiques. Certaines stratégies permettant de résoudre ce problème ont été rapportées, comme la préparation de particules de FeS_2 nanostructurées avec une morphologie spécifique [20], [21] ou l'introduction de matériaux carbonés dans les cellules Na/FeS_2 [22].

Wang et ses collègues [22], ont préparé et testé des nanoparticules de FeS_2 recouvertes de carbone comme anode pour SIBs ; celles-ci ont présenté une capacité spécifique relativement élevée de 640 $mA.h.g^{-1}$ à 20 $mA.g^{-1}$ entre 0,5 et 3 V (vs Na/Na^+). Cependant, les performances de ce matériau doivent encore être améliorées car au bout de 100 cycles, une perte de capacité de 21,7 % est enregistrée. De plus cyclé à 200 $mA.g^{-1}$, le matériau fournit une capacité de 290 $mA.h.g^{-1}$ uniquement. Le groupe de Kovalenko [21] a rapporté les résultats obtenus avec des nanoparticules de FeS_2 (50 à 100 nm). Selon ces chercheurs la petite taille est bénéfique pour le transport rapide des ions sodium, conduisant à une meilleure performance en termes de densité de courant. Cependant, ces nanoparticules ne permettent pas de résoudre le problème de perte de capacité, puisque après 600 cycles à 1000 $mA.g^{-1}$ (1,11C) une perte de capacité de 50 % a été observée [21].

f. Matériaux à base de carbone

D'autres chercheurs se sont intéressés aux matériaux carbonés nanostructurés. En 2012, Maier et al. [23] ont rapporté les résultats obtenus à partir d'une anode à base de nanosphères creuses de carbone (HCNS). Testées à une densité de courant de 50 $mA.g^{-1}$, les électrodes délivrent des capacités initiales de décharge et de charge de 537 et 223 $mA.h.g^{-1}$ respectivement, et une capacité réversible de 160 $mA.h.g^{-1}$ a été maintenue après 100 cycles. La capacité irréversible (314 $mA.h.g^{-1}$) s'explique, d'après cette équipe, à la fois par la décomposition de l'électrolyte à l'interface électrode/électrolyte (formation de la SEI) et par l'insertion irréversible d'un certain nombre d'ions Na^+. La même année Cao et al. [24] ont rapporté les performances électrochimiques de nanofils creux de carbone (HCNWs) utilisés comme anode pour SIBs. Ces nanofils ont présenté de bonnes performances électrochimiques. À une densité de courant de 50 $mA.g^{-1}$, la capacité réversible initiale était de 251 $mA.h.g^{-1}$ avec

une rétention de capacité de 82,2 % (206,3 mA.h.g^{-1}) après 400 cycles. Une capacité de 149,9 mA.h.g^{-1} a été obtenue à une densité de courant de 0,5 A.g^{-1} ce qui démontre la stabilité de cyclage même à des régimes élevés. En se basant sur les caractérisations électrochimiques et par comparaison avec les résultats obtenus pour les systèmes Li/HCNWs dans 1 mol.L^{-1} $LiPF_6$/EC:EMC (1V:1V), les chercheurs concluent que les ions Na^+ subissent deux types de mécanismes entre 0,0 et 1,0 V. Une réaction de transfert de charge à la surface des clusters graphitiques entre 0,2 à 1,0 V (vs Na/Na^+) et une réaction d'insertion réversible des ions Na^+ entre les couches graphitiques dans la gamme de tension de 0,0-0,2 V (vs Na/Na^+).

Une étude portant sur l'utilisation de carbone hautement désordonné (HDC) comme anode pour SIBs a été publié en 2014 [25]. Ce matériau présente de bonnes performances électrochimiques en termes de capacité réversible et de stabilité au cours du cyclage. Il fournit une capacité réversible de 225 mA.h.g^{-1} à 100 mA.g^{-1} et une rétention de capacité de 92% après 180 cycles [25]. Des nanofibres de carbone (CNF) ont été synthétisées et caractérisées par l'équipe de L. Pan [26]. Ces nanofibres fournissent une capacité de 233 et 82 mA.h.g^{-1} à 50 mA.g^{-1} et 2 A.g^{-1} respectivement, avec une rétention de capacité de 97,7 % après 200 cycles. Les performances électrochimiques de cette anode sont intéressantes, puisqu'elle maintient une capacité de 217 mA.h.g^{-1} après 50 cycles à 50 mA.g^{-1}. Bien que l'électrode présente une faible efficacité coulombique initiale (58,2 %), celle-ci augmente rapidement à 96,7 % au deuxième cycle et atteint plus de 99 % après 10 cycles, témoignant de l'excellente réversibilité de l'insertion du sodium dans le matériau d'anode. Après 5 cycles à 50 mA.g^{-1}, l'anode a été soumise à des cycles prolongés à des densités de courant différentes (0,2, 1,0 et 2,0 A.g^{-1}) pour obtenir une SEI stable. Il convient de noter que l'électrode présente une capacité relativement élevée dans les cinq premiers cycles en raison de la faible densité de courant (50 mA.g^{-1}) mais cette capacité diminue avec l'augmentation des densités de courant dans les cycles suivants, car les densités de courant élevées entraînent une plus grande polarisation ce qui provoque une chute soudaine de la capacité. A une densité de courant de 0,2 A.g^{-1}, l'électrode présente une capacité initiale de 173 mA.h.g^{-1} et maintient une capacité de 169 mA.h.g^{-1} après 200 cycles avec une rétention de capacité de 97,7 %. Aux densités de courant de 1,0 A.g^{-1} et 2,0 A.g^{-1}, les valeurs de rétention de capacité sont de 99,7% et de 98,6 % après 200 cycles, respectivement [26].

A.III Conductivités, viscosités et masses volumiques des mélanges électrolytiques

Tableau A.I : Valeurs de conductivité, de viscosité et de masse volumique des électrolytes à base de EC:PC (1w:1w) et de NaX (X=ClO_4^-, PF_6^- et FSI^-) à 1 mol.L^{-1}.

T/ °C	$NaClO_4$			$NaPF_6$			NaFSI		
	σ/ mS.cm^{-1}	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**	**σ/ mS.cm^{-1}**	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**	**σ/ mS.cm^{-1}**	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**
10	**5,09**	**9,966**	**1,345**	**5,13**	**9,537**	**1,363**	**5,82**	**8,985**	**1,364**
15	**5,85**	**8,439**	**1,339**	**6,07**	**8,093**	**1,358**	**6,59**	**7,696**	**1,358**
20	**6,64**	**7,23**	**1,334**	**7,01**	**6,952**	**1,352**	**7,53**	**6,659**	**1,352**
25	**7,57**	**6,266**	**1,328**	**7,92**	**6,038**	**1,346**	**8,54**	**5,819**	**1,346**
30	**8,35**	**5,489**	**1,323**	**8,76**	**5,291**	**1,341**	**9,40**	**5,137**	**1,341**
35	**9,33**	**4,849**	**1,317**	**9,70**	**4,683**	**1,335**	**10,46**	**4,563**	**1,335**
40	**10,29**	**4,321**	**1,312**	**10,67**	**4,186**	**1,330**	**11,49**	**4,087**	**1,330**
45	**11,24**	**3,885**	**1,307**	**11,66**	**3,769**	**1,324**	**12,70**	**3,687**	**1,325**
50	**12,43**	**3,521**	**1,301**	**12,7**	**3,422**	**1,319**	**13,86**	**3,339**	**1,320**
55	**13,40**	**3,212**	**1,296**	**13,75**	**3,124**	**1,313**	**14,91**	**3,046**	**1,315**
60	**14,43**	**2,947**	**1,291**	**14,78**	**2,877**	**1,308**	**16,03**	**2,788**	**1,309**

Tableau A.II : Valeurs de conductivité, de viscosité et de masse volumique des électrolytes à base de EC:PC-THF et de NaFSI à 1 mol.L^{-1}.

T/ °C	NaFSI/EC:PC			NaFSI/EC:PC-2%THF			NaFSI/EC:PC-5%THF		
	σ/ mS.cm^{-1}	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**	**σ/ mS.cm^{-1}**	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**	**σ/ mS.cm^{-1}**	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**
10	**5,82**	**8,985**	**1,364**	**6,29389**	**9,3843**	**1,36166**	**8,72183**	**9,0747**	**1,35345**
15	**6,59**	**7,696**	**1,358**	**7,25045**	**7,9746**	**1,35619**	**9,486868**	**7,73045**	**1,34801**
20	**7,53**	**6,659**	**1,352**	**8,25586**	**6,8676**	**1,35069**	**10,32055**	**6,66735**	**1,34250**
25	**8,54**	**5,819**	**1,346**	**9,38581**	**5,9747**	**1,34522**	**10,97992**	**5,8106**	**1,33704**
30	**9,40**	**5,137**	**1,341**	**9,97008**	**5,2468**	**1,33975**	**11,71583**	**5,11015**	**1,33159**
35	**10,46**	**4,563**	**1,335**	**11,0589**	**4,6517**	**1,33430**	**12,64284**	**4,53415**	**1,32615**
40	**11,49**	**4,087**	**1,330**	**12,1868**	**4,1524**	**1,32886**	**13,612917**	**4,0529**	**1,32074**
45	**12,70**	**3,687**	**1,325**	**13,2864**	**3,7356**	**1,32343**	**14,581858**	**3,64895**	**1,31532**
50	**13,86**	**3,339**	**1,320**	**14,3321**	**3,3817**	**1,31802**	**15,61471**	**3,30445**	**1,30991**
55	**14,91**	**3,046**	**1,315**	**15,5214462**	**3,076**	**1,31261**	**16,549262**	**3,00775**	**1,30452**
60	**16,03**	**2,788**	**1,309**	**16,8909626**	**2,8155**	**1,30722**	**17,5280218**	**2,75315**	**1,29913**
T/ °C	NaFSI/EC:PC-10%THF			NaFSI/EC:PC-33%THF			NaFSI/THF		
	σ/ mS.cm^{-1}	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**	**σ/ mS.cm^{-1}**	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**	**σ/ mS.cm^{-1}**	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**
10	**11,44366**	**8,7897**	**1,33924**	**11,20265**	**6,482**	**1,26571**	**5,57677**	**2,0704**	**1,08076**
15	**12,97374**	**7,5109**	**1,32982**	**12,54545**	**5,7103**	**1,26136**	**5,94922**	**1,9138**	**1,07531**
20	**14,6411**	**6,4917**	**1,32431**	**14,06009**	**5,0635**	**1,25897**	**6,35278**	**1,7678**	**1,06979**
25	**15,95984**	**5,6711**	**1,32185**	**15,10566**	**4,5099**	**1,25360**	**6,57770**	**1,636**	**1,06425**
30	**17,43166**	**4,9981**	**1,31342**	**16,15186**	**4,0428**	**1,23823**	**6,90273**	**1,5155**	**1,0587**
35	**19,28569**	**4,4412**	**1,30799**	**17,52293**	**3,647**	**1,21286**	**7,56661**	**1,4058**	**1,05312**
40	**21,22583**	**3,978**	**1,30262**	**18,94809**	**3,3068**	**1,20750**	**7,58567**	**1,3059**	**1,04754**
45	**23,16371**	**3,5869**	**1,29720**	**20,77837**	**3,0148**	**1,20216**	**7,92000**	**1,2167**	**1,04194**
50	**25,22942**	**3,2518**	**1,29179**	**21,78941**	**2,7652**	**1,19681**	**8,28271**	**1,1351**	**1,03632**
55	**27,09852**	**2,9641**	**1,28642**	**24,12659**	**2,409**	**1,19146**	**8,57392**	**1,0608**	**1,03068**
60	**29,05604**	**2,7154**	**1,28104**	**25,08911**	**2,2313**	**1,18613**	**9,23407**	**0,99454**	**1,02503**

Tableau A.III : Valeurs de conductivité, de viscosité et de masse volumique des électrolytes à base de EC:PC-MeTHF et de NaFSI à 1 mol.L^{-1}.

T/ °C	NaFSI/EC:PC			NaFSI/EC:PC-2%MeTHF			NaFSI/EC:PC-5%MeTHF		
	σ/ mS.cm^{-1}	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**	**σ/ mS.cm^{-1}**	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**	**σ/ mS.cm^{-1}**	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**
10	**5,82**	**8,985**	**1,364**	**5,83203**	**9,3843**	**1,36382**	**5,92639**	**9,0747**	**1,35421**
15	**6,59**	**7,696**	**1,358**	**6,649769**	**7,9746**	**1,35835**	**6,74029**	**7,73045**	**1,34878**
20	**7,53**	**6,659**	**1,352**	**7,589937**	**6,8676**	**1,35285**	**7,69699**	**6,66735**	**1,34330**
25	**8,54**	**5,819**	**1,346**	**8,50638**	**5,9747**	**1,34737**	**8,73473**	**5,8106**	**1,33784**
30	**9,40**	**5,137**	**1,341**	**9,65560**	**5,2468**	**1,34190**	**9,61634**	**5,11015**	**1,33240**
35	**10,46**	**4,563**	**1,335**	**10,68062**	**4,6517**	**1,33644**	**10,73039**	**4,53415**	**1,32696**
40	**11,49**	**4,087**	**1,330**	**11,84182**	**4,1524**	**1,33100**	**11,76380**	**4,0529**	**1,32154**
45	**12,70**	**3,687**	**1,325**	**12,93117**	**3,7356**	**1,32558**	**12,96698**	**3,64895**	**1,31614**
50	**13,86**	**3,339**	**1,320**	**14,22574**	**3,3817**	**1,32017**	**14,23045**	**3,30445**	**1,31075**
55	**14,91**	**3,046**	**1,315**	**15,34106**	**3,076**	**1,31477**	**15,38639**	**3,00775**	**1,30537**
60	**16,03**	**2,788**	**1,309**	**16,4828205**	**2,8155**	**1,30937**	**16,5405361**	**2,75315**	**1,29999**
T/ °C	NaFSI/EC:PC-10%MeTHF			NaFSI/EC:PC-33%MeTHF			NaFSI/MeTHF		
	σ/ mS.cm^{-1}	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**	**σ/ mS.cm^{-1}**	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**	**σ/ mS.cm^{-1}**	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**
10	**6,04939**	**8,7897**	**1,34460**	**7,22601**	**6,482**	**1,26689**	**3,37243**	**2,0704**	**1,01127**
15	**6,86329**	**7,5109**	**1,33920**	**8,11956**	**5,7103**	**1,26162**	**3,55467**	**1,9138**	**1,00629**
20	**7,819998**	**6,4917**	**1,33375**	**9,05905**	**5,0635**	**1,25631**	**3,72825**	**1,7678**	**1,00122**
25	**8,857731**	**5,6711**	**1,32831**	**10,0335**	**4,5099**	**1,25102**	**3,94037**	**1,636**	**0,99612**
30	**9,739341**	**4,9981**	**1,32289**	**10,8588**	**4,0428**	**1,24573**	**4,09566**	**1,5155**	**0,991**
35	**10,85339**	**4,4412**	**1,31748**	**11,86758**	**3,647**	**1,24044**	**4,30751**	**1,4058**	**0,98584**
40	**11,88681**	**3,978**	**1,31208**	**12,80242**	**3,3068**	**1,23516**	**4,49055**	**1,3059**	**0,98067**
45	**13,08998**	**3,5869**	**1,30670**	**13,86438**	**3,0148**	**1,22989**	**4,70134**	**1,2167**	**0,97546**
50	**14,353446**	**3,2518**	**1,30132**	**14,81401**	**2,7652**	**1,22463**	**4,88098**	**1,1351**	**0,97022**
55	**15,50939**	**2,9641**	**1,29596**	**15,96742**	**2,409**	**1,21937**	**5,09171**	**1,0608**	**0,96494**
60	**16,66353**	**2,7154**	**1,29060**	**16,97293**	**2,2313**	**1,21411**	**5,28969**	**0,99454**	**0,95963**

Tableau A.IV : Valeurs de conductivité, de viscosité et de masse volumique des électrolytes à base de EC:PC-DiMeTHF et de NaFSI à 1 mol.L^{-1}.

T/ °C	NaFSI/EC:PC			NaFSI/EC:PC-2%DiMeTHF			NaFSI/EC:PC-5%DiMeTHF		
	σ/ mS.cm^{-1}	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**	**σ/ mS.cm^{-1}**	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**	**σ/ mS.cm^{-1}**	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**
10	**5,82**	**8,985**	**1,364**	**5,71757**	**10,805**	**1,36517**	**5,07423**	**9,98405**	**1,35320**
15	**6,59**	**7,696**	**1,358**	**6,55914**	**8,4057**	**1,35971**	**5,91980**	**8,102**	**1,34776**
20	**7,53**	**6,659**	**1,352**	**7,49973**	**7,527**	**1,35421**	**6,90433**	**7,1231**	**1,34102**
25	**8,54**	**5,819**	**1,346**	**8,44132**	**6,2772**	**1,34873**	**8,0023**	**6,06175**	**1,33560**
30	**9,40**	**5,137**	**1,341**	**9,47660**	**5,734**	**1,34326**	**8,89492**	**5,437**	**1,33021**
35	**10,46**	**4,563**	**1,335**	**10,60895**	**5,0554**	**1,33781**	**9,91929**	**4,8014**	**1,32483**
40	**11,49**	**4,087**	**1,330**	**11,69601**	**4,3301**	**1,33237**	**11,1041**	**4,1946**	**1,31946**
45	**12,70**	**3,687**	**1,325**	**12,80489**	**3,8837**	**1,32696**	**12,20876**	**3,7643**	**1,31409**
50	**13,86**	**3,339**	**1,320**	**13,99031**	**3,5141**	**1,32155**	**13,49556**	**3,4044**	**1,30871**
55	**14,91**	**3,046**	**1,315**	**15,27928**	**3,1925**	**1,31615**	**14,66071**	**3,09395**	**1,30332**
60	**16,03**	**2,788**	**1,309**	**16,53678**	**3,0599**	**1,31076**	**15,89750**	**2,8965**	**1,29790**
T/ °C	NaFSI/EC:PC-10%DiMeTHF			NaFSI/EC:PC-33%DiMeTHF			NaFSI/DiMeTHF		
	σ/ mS.cm^{-1}	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**	**σ/ mS.cm^{-1}**	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**	**σ/ mS.cm^{-1}**	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**
10	**6,074229**	**9,2277**	**1,34122**	**6,20891**	**9,0762**	**1,28335**	**0,62682**	**2,0582**	**0,98436**
15	**6,919796**	**7,8629**	**1,33581**	**7,11699**	**7,768**	**1,27811**	**0,673089**	**1,8763**	**0,97937**
20	**7,904330**	**6,7838**	**1,32783**	**7,96796**	**6,7243**	**1,27284**	**0,717180**	**1,7071**	**0,97433**
25	**9,002348**	**5,9109**	**1,32247**	**9,06075**	**5,8699**	**1,26758**	**0,773827**	**1,5615**	**0,9693**
30	**9,894916**	**5,2046**	**1,31716**	**9,95309**	**5,1693**	**1,26232**	**0,817836**	**1,4337**	**0,96425**
35	**10,919289**	**4,612**	**1,31185**	**10,93512**	**4,5929**	**1,25707**	**0,917608**	**1,3224**	**0,95921**
40	**12,10408**	**4,1237**	**1,30655**	**11,94244**	**4,096**	**1,25182**	**0,929245**	**1,2251**	**0,95416**
45	**13,20876**	**3,7095**	**1,30122**	**13,10578**	**3,6852**	**1,24659**	**0,97096**	**1,1383**	**0,94911**
50	**14,49556**	**3,3593**	**1,29587**	**14,35541**	**3,3228**	**1,24135**	**1,039165**	**1,0607**	**0,94404**
55	**15,66071**	**3,06**	**1,29048**	**15,46344**	**3,0205**	**1,23612**	**1,088371**	**0,99105**	**0,93895**
60	**16,89750**	**2,7977**	**1,28503**	**16,61048**	**2,7595**	**1,23090**	**1,148569**	**0,92905**	**0,93384**

Tableau A.V : Valeurs de conductivité, de viscosité et de masse volumique des électrolytes à base de EC:PC-éthoxyTHF et de NaFSI à 1 mol.L^{-1}.

T/ °C	NaFSI/EC:PC			NaFSI/EC:PC-2%EthoxyTHF			NaFSI/EC:PC-5%EthoxyTHF		
	σ/ mS.cm^{-1}	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**	**σ/ mS.cm^{-1}**	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**	**σ/ mS.cm^{-1}**	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**
10	**5,82**	**8,985**	**1,364**	**5,564007**	**8,9251**	**1,35911**	**5,785218**	**9,10995**	**1,35052**
15	**6,59**	**7,696**	**1,358**	**6,435681**	**7,5982**	**1,35365**	**6,666520**	**7,7469**	**1,34509**
20	**7,53**	**6,659**	**1,352**	**7,236423**	**6,5493**	**1,34815**	**7,566807**	**6,6714**	**1,33961**
25	**8,54**	**5,819**	**1,346**	**8,182332**	**5,907**	**1,34266**	**8,654190**	**5,8795**	**1,33416**
30	**9,40**	**5,137**	**1,341**	**9,212486**	**5,0271**	**1,33719**	**9,546390**	**5,10865**	**1,32871**
35	**10,46**	**4,563**	**1,335**	**10,29298**	**4,4571**	**1,33173**	**10,61702**	**4,52925**	**1,32328**
40	**11,49**	**4,087**	**1,330**	**11,38911**	**3,9899**	**1,32628**	**11,70886**	**4,0496**	**1,31786**
45	**12,70**	**3,687**	**1,325**	**12,42314**	**3,5934**	**1,32085**	**12,76583**	**3,6446**	**1,31245**
50	**13,86**	**3,339**	**1,320**	**13,80613**	**3,2558**	**1,31543**	**14,06865**	**3,2989**	**1,30706**
55	**14,91**	**3,046**	**1,315**	**14,92306**	**2,9662**	**1,31002**	**15,11384**	**3,00395**	**1,30167**
60	**16,03**	**2,788**	**1,309**	**16,058183**	**2,7152**	**1,30462**	**16,37466**	**2,74875**	**1,29630**
T/ °C	NaFSI/EC:PC-10%EthoxyTHF			NaFSI/EC:PC-33%EthoxyTHF			NaFSI/EthoxyTHF		
	σ/ mS.cm^{-1}	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**	**σ/ mS.cm^{-1}**	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**	**σ/ mS.cm^{-1}**	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**
10	**5,572218**	**9,2708**	**1,34453**	**5,080549**	**8,4408**	**1,28120**	**3,080549**	**6,5599**	**1,093365**
15	**6,453521**	**7,8716**	**1,33913**	**5,835941**	**7,1852**	**1,27594**	**3,535941**	**5,6443**	**1,088475**
20	**7,353807**	**6,7695**	**1,33367**	**6,541292**	**6,1965**	**1,27064**	**3,941292**	**4,9077**	**1,083531**
25	**8,441190**	**5,8853**	**1,32825**	**7,439319**	**5,3934**	**1,26536**	**4,539319**	**4,2891**	**1,078589**
30	**9,333390**	**5,1662**	**1,32283**	**8,202154**	**4,7418**	**1,26007**	**5,002154**	**3,775**	**1,073638**
35	**10,40403**	**4,5774**	**1,31742**	**9,003040**	**4,2047**	**1,25479**	**5,503040**	**3,349**	**1,068682**
40	**11,49587**	**4,0853**	**1,31203**	**9,915213**	**3,7571**	**1,24951**	**6,115213**	**2,9883**	**1,06373**
45	**12,55284**	**3,6718**	**1,30665**	**10,88994**	**3,3758**	**1,24424**	**6,789942**	**2,688**	**1,058786**
50	**13,85565**	**3,318**	**1,30128**	**11,96803**	**3,054**	**1,23896**	**7,568031**	**2,431**	**1,053885**
55	**14,90084**	**3,0177**	**1,29592**	**12,84070**	**2,7781**	**1,23370**	**8,14070**	**2,1834**	**1,049126**
60	**16,16166**	**2,7583**	**1,29057**	**13,88240**	**2,5352**	**1,22844**	**8,882401**	**2,078**	**1,044385**

Tableau A.VI : Valeurs de conductivité, de viscosité et de masse volumique des électrolytes à base de EC:PC-diméthoxyTHF et de NaFSI à 1 mol.L^{-1}.

T/ °C	NaFSI/EC:PC			NaFSI/EC:PC-2%DMTXTHF			NaFSI/EC:PC-5%DMTXTHF		
	σ/ mS.cm^{-1}	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**	**σ/ mS.cm^{-1}**	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**	**σ/ mS.cm^{-1}**	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**
10	**5,82**	**8,985**	**1,364**	**5,410151**	**9,6928**	**1,36543**	**5,436465**	**9,5456**	**1,35922**
15	**6,59**	**7,696**	**1,358**	**6,303051**	**8,2046**	**1,36297**	**6,250955**	**8,3985**	**1,35379**
20	**7,53**	**6,659**	**1,352**	**7,135551**	**7,0435**	**1,35747**	**7,057648**	**7,18645**	**1,34832**
25	**8,54**	**5,819**	**1,346**	**8,24541**	**6,1037**	**1,34850**	**8,137659**	**6,18305**	**1,34287**
30	**9,40**	**5,137**	**1,341**	**9,165049**	**5,3523**	**1,34652**	**8,995818**	**5,50435**	**1,33742**
35	**10,46**	**4,563**	**1,335**	**10,68872**	**4,7328**	**1,34106**	**9,919499**	**4,7736**	**1,33199**
40	**11,49**	**4,087**	**1,330**	**11,29480**	**4,115**	**1,33162**	**11,04763**	**4,1827**	**1,32657**
45	**12,70**	**3,687**	**1,325**	**12,46560**	**3,7842**	**1,33019**	**12,18215**	**3,7788**	**1,32117**
50	**13,86**	**3,339**	**1,320**	**13,704583**	**3,4169**	**1,32477**	**13,34314**	**3,41365**	**1,31578**
55	**14,91**	**3,046**	**1,315**	**14,727094**	**3,1039**	**1,31936**	**14,36256**	**3,04865**	**1,31039**
60	**16,03**	**2,788**	**1,309**	**16,02948**	**2,8302**	**1,31096**	**15,62089**	**2,8223**	**1,30501**
T/ °C	NaFSI/EC:PC-10%DMTXTHF			NaFSI/EC:PC-33%DMTXTHF			NaFSI/DMTXTHF		
	σ/ mS.cm^{-1}	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**	**σ/ mS.cm^{-1}**	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**	**σ/ mS.cm^{-1}**	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**
10	**5,283465**	**9,423**	**1,35001**	**4,271108**	**9,9794**	**1,29868**	**0,575079**	**8,9292**	**1,15928**
15	**6,097955**	**8,617**	**1,34460**	**5,011314**	**8,3641**	**1,29342**	**0,693806**	**7,4124**	**1,15415**
20	**6,90465**	**7,354**	**1,33916**	**5,784011**	**7,1115**	**1,28811**	**0,825855**	**6,2654**	**1,14892**
25	**7,984659**	**6,287**	**1,33374**	**6,640684**	**6,1182**	**1,28282**	**1,003128**	**5,3691**	**1,1437**
30	**8,842818**	**5,681**	**1,32832**	**7,299056**	**5,3253**	**1,27753**	**1,150421**	**4,6567**	**1,13847**
35	**9,766499**	**4,839**	**1,32291**	**8,226191**	**4,6784**	**1,27226**	**1,322515**	**4,0823**	**1,13323**
40	**10,89463**	**4,175**	**1,31752**	**9,154827**	**4,1482**	**1,26700**	**1,518768**	**3,604**	**1,12796**
45	**12,02915**	**3,798**	**1,31215**	**10,13082**	**3,7041**	**1,26175**	**1,733268**	**3,2093**	**1,12267**
50	**13,19014**	**3,435**	**1,30678**	**11,15894**	**3,3278**	**1,25649**	**1,973033**	**2,8805**	**1,11737**
55	**14,20956**	**3,018**	**1,30142**	**12,120427**	**3,0127**	**1,25123**	**2,202331**	**2,5573**	**1,11207**
60	**15,46790**	**2,849**	**1,29606**	**13,17888**	**2,7411**	**1,24593**	**2,456150**	**2,3569**	**1,1069**

Tableau A.VII : Valeurs de conductivité, de viscosité et de masse volumique des électrolytes à base de EC:PC-DOL et de NaFSI à 1 mol.L^{-1}.

T/ °C	NaFSI/EC:PC			NaFSI/EC:PC-2%DOL			NaFSI/EC:PC-5%DOL		
	σ/ mS.cm^{-1}	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**	**σ/ mS.cm^{-1}**	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**	**σ/ mS.cm^{-1}**	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**
10	**5,82**	**8,985**	**1,364**	**6,02220**	**10,132**	**1,36821**	**6,350152**	**8,7891**	**1,3627**
15	**6,59**	**7,696**	**1,358**	**6,76735**	**8,6197**	**1,36282**	**7,213109**	**7,5265**	**1,35732**
20	**7,53**	**6,659**	**1,352**	**7,56750**	**7,4256**	**1,35738**	**8,639428**	**6,5158**	**1,35186**
25	**8,54**	**5,819**	**1,346**	**8,42265**	**6,4645**	**1,35195**	**9,617379**	**5,696**	**1,34643**
30	**9,40**	**5,137**	**1,341**	**9,33280**	**5,6792**	**1,34653**	**10,72287**	**5,0296**	**1,34099**
35	**10,46**	**4,563**	**1,335**	**10,29795**	**5,0405**	**1,34111**	**11,93532**	**4,4694**	**1,33555**
40	**11,49**	**4,087**	**1,330**	**11,31810**	**4,4888**	**1,33571**	**12,98709**	**3,9993**	**1,33012**
45	**12,70**	**3,687**	**1,325**	**12,39325**	**4,0264**	**1,33034**	**14,65014**	**3,6062**	**1,32471**
50	**13,86**	**3,339**	**1,320**	**13,52340**	**3,634**	**1,32498**	**15,79928**	**3,2696**	**1,31933**
55	**14,91**	**3,046**	**1,315**	**14,70855**	**3,3149**	**1,31962**	**17,30779**	**2,982**	**1,31396**
60	**16,03**	**2,788**	**1,309**	**15,94870**	**3,0173**	**1,31427**	**18,559**	**2,7289**	**1,3086**
T/ °C	NaFSI/EC:PC-10%DOL			NaFSI/ECPC-33% DOL(estimée)			NaFSI/DOL(estimée)		
	σ/ mS.cm^{-1}	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**	**σ/ mS.cm^{-1}**	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**	**σ/ mS.cm^{-1}**	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**
10	**7,746894**	**8,8064**	**1,35476**	**1,398451**	**11,8064**	**1,30165**	**0,998451**	**13,8064**	**1,16726**
15	**8,758644**	**7,5425**	**1,34938**	**1,512647**	**10,5425**	**1,29606**	**1,112647**	**12,5425**	**1,161233**
20	**9,845394**	**6,5227**	**1,34398**	**1,714586**	**9,5227**	**1,29042**	**1,114586**	**11,5227**	**1,155113**
25	**11,00714**	**5,6848**	**1,33856**	**2,113584**	**8,6848**	**1,28478**	**1,513584**	**10,6848**	**1,148964**
30	**12,24389**	**4,998**	**1,33304**	**2,31487**	**7,998**	**1,27915**	**1,71487**	**9,998**	**1,142777**
35	**13,55564**	**4,4237**	**1,32735**	**2,681425**	**7,4237**	**1,27351**	**1,981425**	**9,4237**	**1,136561**
40	**14,94239**	**3,9304**	**1,32151**	**2,848381**	**6,9304**	**1,26788**	**2,148381**	**8,9304**	**1,1303**
45	**16,40414**	**3,5082**	**1,31562**	**3,410631**	**6,5082**	**1,26223**	**2,610631**	**8,5082**	**1,123996**
50	**17,94089**	**3,142**	**1,30986**	**3,997881**	**6,142**	**1,25658**	**3,097881**	**8,142**	**1,117656**
55	**19,55264**	**2,8341**	**1,30431**	**4,610131**	**5,8341**	**1,25093**	**3,710131**	**7,8341**	**1,111271**
60	**21,23939**	**2,5113**	**1,29887**	**5,247381**	**5,5113**	**1,24527**	**4,047381**	**7,5113**	**1,104836**

Tableau A.VIII : Valeurs de conductivité, de viscosité et de masse volumique des électrolytes à base de EC:PC-Me-DOL et de NaFSI à 1 mol.L^{-1}.

T/ °C	NaFSI/EC:PC			NaFSI/EC:PC-2%MeDOL			NaFSI/EC:PC-5%MeDOL		
	σ/ mS.cm^{-1}	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**	**σ/ mS.cm^{-1}**	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**	**σ/ mS.cm^{-1}**	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**
10	**5,82**	**8,985**	**1,364**	**5,67740859**	**10,42**	**1,36644**	**5,802879**	**9,5365**	**1,35748**
15	**6,59**	**7,696**	**1,358**	**6,56863346**	**8,8252**	**1,36104**	**6,694103**	**8,1025**	**1,35209**
20	**7,53**	**6,659**	**1,352**	**7,46190061**	**7,5815**	**1,3556**	**7,587371**	**6,9854**	**1,34666**
25	**8,54**	**5,819**	**1,346**	**8,38331165**	**6,5761**	**1,35018**	**8,508782**	**6,0699**	**1,34121**
30	**9,40**	**5,137**	**1,341**	**9,64873967**	**5,7542**	**1,34477**	**9,84421**	**5,3297**	**1,33584**
35	**10,46**	**4,563**	**1,335**	**10,46011933**	**5,0896**	**1,33937**	**11,38559**	**4,722**	**1,33044**
40	**11,49**	**4,087**	**1,330**	**12,27877507**	**4,5308**	**1,33398**	**13,20425**	**4,2191**	**1,32506**
45	**12,70**	**3,687**	**1,325**	**13,31128297**	**4,069**	**1,32861**	**14,23675**	**3,7897**	**1,31969**
50	**13,86**	**3,339**	**1,320**	**14,73936448**	**3,6699**	**1,32326**	**15,73191**	**3,43**	**1,31434**
55	**14,91**	**3,046**	**1,315**	**15,7830008**	**3,3244**	**1,31791**	**16,77555**	**3,1171**	**1,30899**
60	**16,03**	**2,788**	**1,309**	**17,12656102**	**3,0334**	**1,31258**	**18,11911**	**2,847**	**1,30368**
T/ °C	NaFSI/EC:PC-10%MeDOL			NaFSI/EC:PC-33%MeDOL			NaFSI/MeDOL		
	σ/ mS.cm^{-1}	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**	**σ/ mS.cm^{-1}**	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**	**σ/ mS.cm^{-1}**	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**
10	**6,157749**	**8,6762**	**1,33008**	**4,433927**	**6,0361**	**1,28516**	**3,522014**	**4,6099**	**1,156609**
15	**7,048973**	**7,3975**	**1,32473**	**5,255727**	**5,3015**	**1,27979**	**4,117914**	**4,1334**	**1,151062**
20	**8,342263**	**6,3898**	**1,31934**	**6,137527**	**4,6769**	**1,27438**	**4,743813**	**3,5739**	**1,145256**
25	**9,263674**	**5,5761**	**1,31397**	**7,079327**	**4,1476**	**1,26897**	**5,399713**	**3,1241**	**1,139475**
30	**10,79899**	**4,9082**	**1,30861**	**8,081127**	**3,7034**	**1,26357**	**6,085614**	**2,635**	**1,133708**
35	**12,34037**	**4,3605**	**1,30324**	**9,142927**	**3,3284**	**1,25818**	**6,801514**	**2,3442**	**1,127934**
40	**14,15903**	**3,8995**	**1,29789**	**10,26473**	**3,0102**	**1,25279**	**7,547413**	**2,1048**	**1,122161**
45	**15,372**	**3,5112**	**1,29255**	**11,44653**	**2,7378**	**1,24743**	**8,323313**	**1,9016**	**1,116392**
50	**16,86716**	**3,1834**	**1,28721**	**12,68833**	**2,4141**	**1,24208**	**9,129214**	**1,7282**	**1,110635**
55	**17,91079**	**2,9**	**1,28189**	**13,99013**	**2,225**	**1,23674**	**9,965114**	**1,5793**	**1,104886**
60	**19,25436**	**2,5871**	**1,27655**	**15,35193**	**2,0549**	**1,23141**	**10,83101**	**1,4507**	**1,099132**

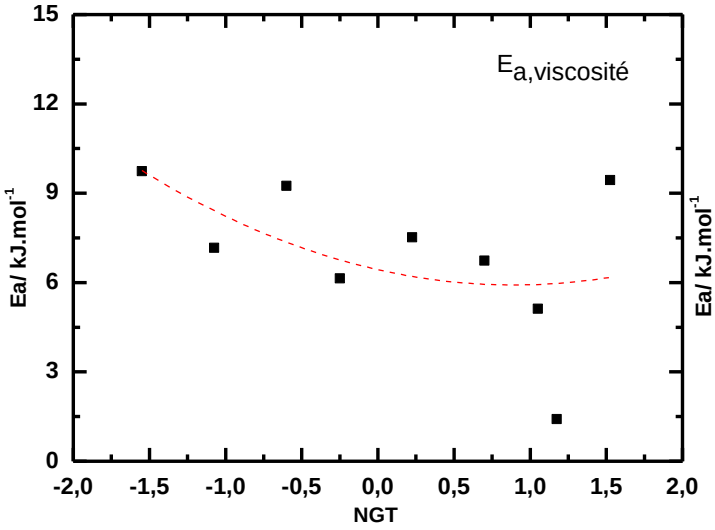
Tableau A.IX : Valeurs de conductivité, de viscosité et de masse volumique des électrolytes à base de EC:PC-DiMe-DOL et de NaFSI à 1 mol.L^{-1}.

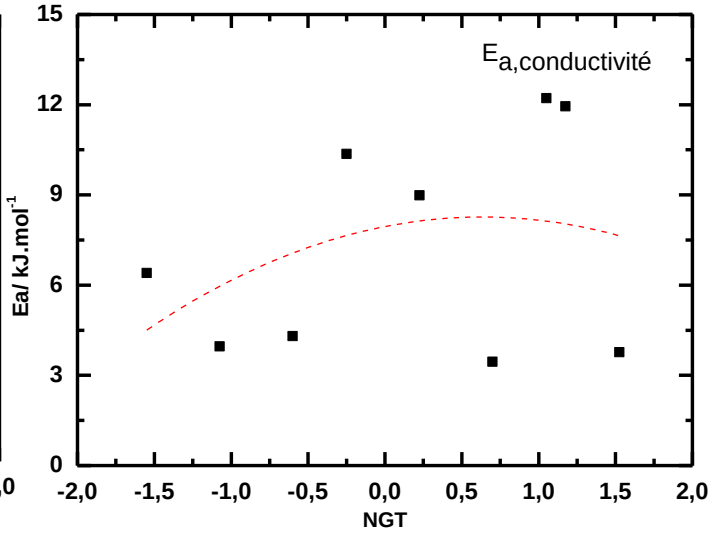
T/ °C	NaFSI/EC:PC			NaFSI/EC:PC-2%DiMeDOL			NaFSI/EC:PC-5%DiMeDOL		
	σ/ mS.cm^{-1}	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**	**σ/ mS.cm^{-1}**	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**	**σ/ mS.cm^{-1}**	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**
10	**5,82**	**8,985**	**1,364**	**5,69000699**	**10,631**	**1,36498**	**5,927447**	**10,134**	**1,3549**
15	**6,59**	**7,696**	**1,358**	**6,58123186**	**9,0326**	**1,35959**	**6,818671**	**8,6252**	**1,34953**
20	**7,53**	**6,659**	**1,352**	**7,47449901**	**7,7664**	**1,35416**	**7,711939**	**7,426**	**1,34412**
25	**8,54**	**5,819**	**1,346**	**8,39591005**	**6,7452**	**1,34874**	**8,63335**	**6,4612**	**1,33872**
30	**9,40**	**5,137**	**1,341**	**9,66133807**	**5,898**	**1,34334**	**9,968778**	**5,661**	**1,33332**
35	**10,46**	**4,563**	**1,335**	**10,47271773**	**5,2148**	**1,33796**	**11,51016**	**5,0086**	**1,32795**
40	**11,49**	**4,087**	**1,330**	**12,29137347**	**4,6313**	**1,33257**	**13,32881**	**4,458**	**1,32258**
45	**12,70**	**3,687**	**1,325**	**13,32388137**	**4,1536**	**1,32722**	**14,36132**	**4,0019**	**1,31724**
50	**13,86**	**3,339**	**1,320**	**14,75196288**	**3,7458**	**1,32186**	**15,85648**	**3,6092**	**1,31191**
55	**14,91**	**3,046**	**1,315**	**15,7955992**	**3,396**	**1,31652**	**16,90012**	**3,279**	**1,30658**
60	**16,03**	**2,788**	**1,309**	**17,13915942**	**3,0975**	**1,31121**	**18,24368**	**2,9897**	**1,30127**
T/ °C	NaFSI/EC:PC-10%DiMeDOL			NaFSI/EC:PC-33%DiMeDOL			NaFSI/DiMeDOL		
	σ/ mS.cm^{-1}	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**	**σ/ mS.cm^{-1}**	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**	**σ/ mS.cm^{-1}**	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**
10	**7,008085**	**9,5278**	**1,34016**	**2,522491**	**7,6319**	**1,26575**	**1,622491**	**1,622491**	**1,103977**
15	**7,899309**	**8,112**	**1,33482**	**3,021591**	**6,5651**	**1,26053**	**1,821591**	**1,821591**	**1,09848**
20	**9,192599**	**6,9961**	**1,32943**	**3,590691**	**5,7133**	**1,25527**	**1,990691**	**1,990691**	**1,092936**
25	**10,11401**	**6,0986**	**1,32405**	**4,229791**	**5,013**	**1,25079**	**2,229791**	**2,229791**	**1,087375**
30	**11,64933**	**5,3571**	**1,31869**	**4,938892**	**4,4353**	**1,24554**	**2,438892**	**2,438892**	**1,081806**
35	**13,19071**	**4,758**	**1,31334**	**5,717992**	**3,9542**	**1,24029**	**2,717992**	**2,717992**	**1,076206**
40	**15,00937**	**4,2485**	**1,308**	**6,567091**	**3,5515**	**1,23504**	**3,067091**	**3,067091**	**1,070589**
45	**16,22234**	**3,817**	**1,30268**	**7,486191**	**3,2048**	**1,2298**	**3,486191**	**3,486191**	**1,064968**
50	**17,71749**	**3,4558**	**1,29737**	**8,475292**	**2,9097**	**1,22456**	**3,975292**	**3,975292**	**1,059332**
55	**18,76113**	**3,1397**	**1,29207**	**9,534392**	**2,6073**	**1,21933**	**4,534392**	**4,534392**	**1,053674**
60	**20,10469**	**2,8697**	**1,28677**	**10,66349**	**2,3945**	**1,21408**	**5,163492**	**5,163492**	**1,047993**

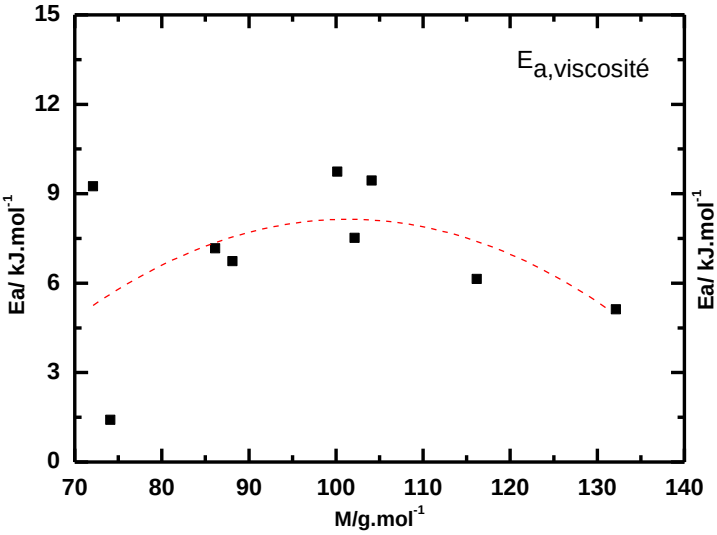
Tableau A.X : Valeurs de conductivité, de viscosité et de masse volumique des électrolytes à base de EC:PC-méthoxyDOL et de NaFSI à 1 mol.L^{-1}.

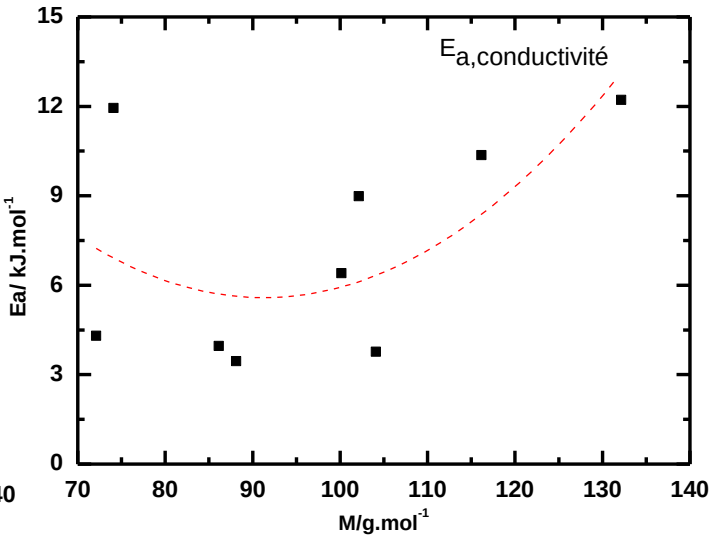
T/ °C	NaFSI/EC:PC			NaFSI/EC:PC-2%MetxyDOL			NaFSI/EC:PC-5%MetxyDOL		
	σ/ mS.cm^{-1}	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**	**σ/ mS.cm^{-1}**	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**	**σ/ mS.cm^{-1}**	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**
10	**5,82**	**8,985**	**1,364**	**5,59178554**	**10,681**	**1,36879**	**5,840034**	**10,368**	**1,36414**
15	**6,59**	**7,696**	**1,358**	**6,48301041**	**9,0709**	**1,36341**	**6,731259**	**8,8356**	**1,35875**
20	**7,53**	**6,659**	**1,352**	**7,37627756**	**7,8066**	**1,35797**	**7,624526**	**7,6088**	**1,35333**
25	**8,54**	**5,819**	**1,346**	**8,2976886**	**6,7874**	**1,35254**	**8,545937**	**6,6134**	**1,34791**
30	**9,40**	**5,137**	**1,341**	**9,56311662**	**5,9555**	**1,34713**	**9,881365**	**5,813**	**1,3425**
35	**10,46**	**4,563**	**1,335**	**10,37449628**	**5,2589**	**1,34174**	**11,42274**	**5,1347**	**1,33712**
40	**11,49**	**4,087**	**1,330**	**12,19315202**	**4,6839**	**1,33635**	**13,2414**	**4,5819**	**1,33174**
45	**12,70**	**3,687**	**1,325**	**13,22565992**	**4,1961**	**1,33099**	**14,27391**	**4,0991**	**1,32638**
50	**13,86**	**3,339**	**1,320**	**14,65374143**	**3,7843**	**1,32563**	**15,76907**	**3,6979**	**1,32103**
55	**14,91**	**3,046**	**1,315**	**15,69737775**	**3,428**	**1,32029**	**16,8127**	**3,3533**	**1,31569**
60	**16,03**	**2,788**	**1,309**	**17,04093797**	**3,1251**	**1,31495**	**18,15626**	**3,0624**	**1,31036**
T/ °C	NaFSI/EC:PC-10%MetxyDOL			NaFSI/EC:PC-33%MetxyDOL			NaFSI/MetxyDOL		
	σ/ mS.cm^{-1}	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**	**σ/ mS.cm^{-1}**	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**	**σ/ mS.cm^{-1}**	**η/ mPa.s**	**ρ/ g.mL^{-1}**
10	**6,883505**	**9,9709**	**1,35705**	**4,298817**	**8,8366**	**1,328**	**1,698817**	**6,9988**	**1,255821**
15	**7,774729**	**8,4706**	**1,35168**	**4,583767**	**7,5878**	**1,3227**	**1,983767**	**5,9739**	**1,250546**
20	**9,068019**	**7,2847**	**1,34627**	**4,883717**	**6,5639**	**1,31737**	**2,283717**	**5,1626**	**1,245226**
25	**9,98943**	**6,3238**	**1,34087**	**5,198667**	**5,7376**	**1,31203**	**2,598667**	**4,4983**	**1,239888**
30	**11,52475**	**5,5559**	**1,33548**	**5,528617**	**5,0462**	**1,30668**	**2,928617**	**3,9564**	**1,234523**
35	**13,06613**	**4,9164**	**1,3301**	**5,873567**	**4,4716**	**1,30133**	**3,273567**	**3,5008**	**1,229113**
40	**14,88479**	**4,3886**	**1,32473**	**6,233517**	**3,9885**	**1,29598**	**3,633517**	**3,111**	**1,223639**
45	**16,09776**	**3,9431**	**1,31938**	**6,608467**	**3,5867**	**1,29064**	**4,008467**	**2,7735**	**1,218054**
50	**17,59291**	**3,5656**	**1,31403**	**6,998417**	**3,2446**	**1,2853**	**4,398417**	**2,3953**	**1,212355**
55	**18,63655**	**3,2348**	**1,3087**	**7,403367**	**2,9541**	**1,27998**	**4,803367**	**2,1434**	**1,206357**
60	**19,98011**	**2,9556**	**1,30337**	**7,823317**	**2,6394**	**1,27466**	**5,223317**	**1,9355**	**1,200427**

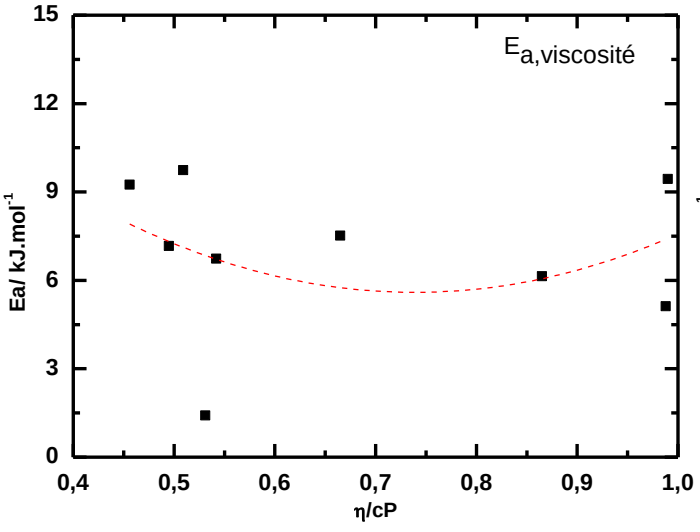
A.IV Evolution des pseudo-énergies d'activation relatives à la conductivité et à la fluidité des mélanges

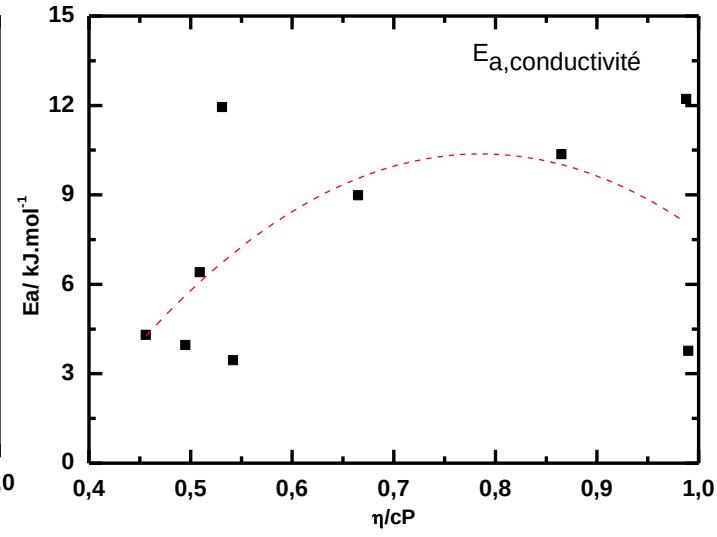












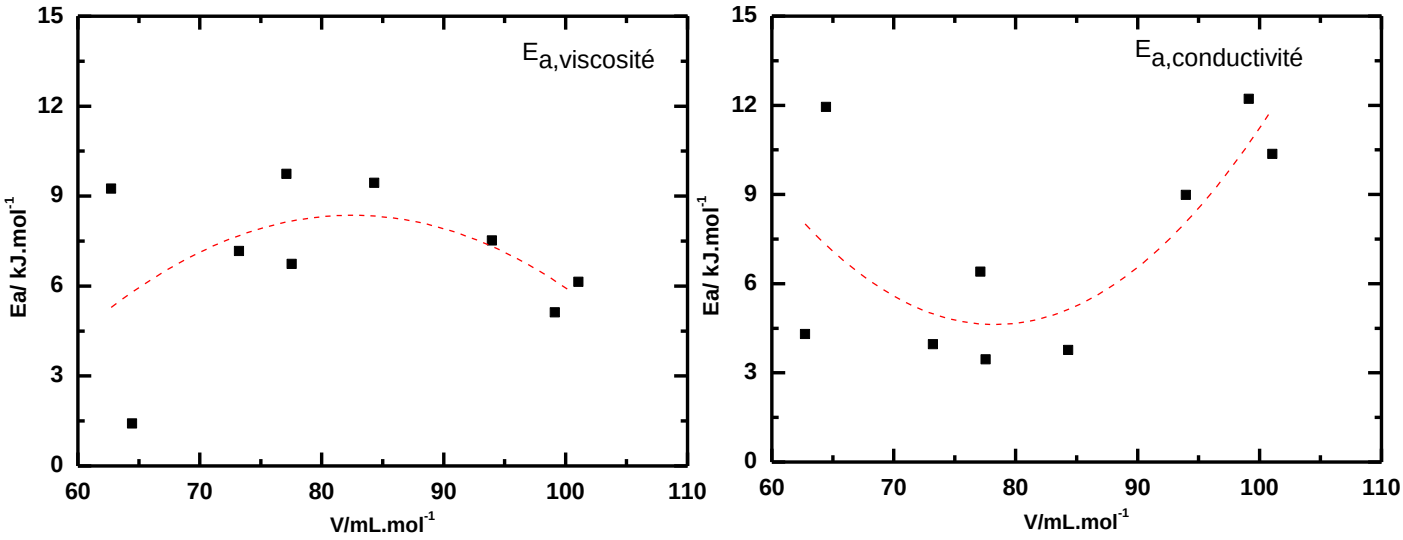
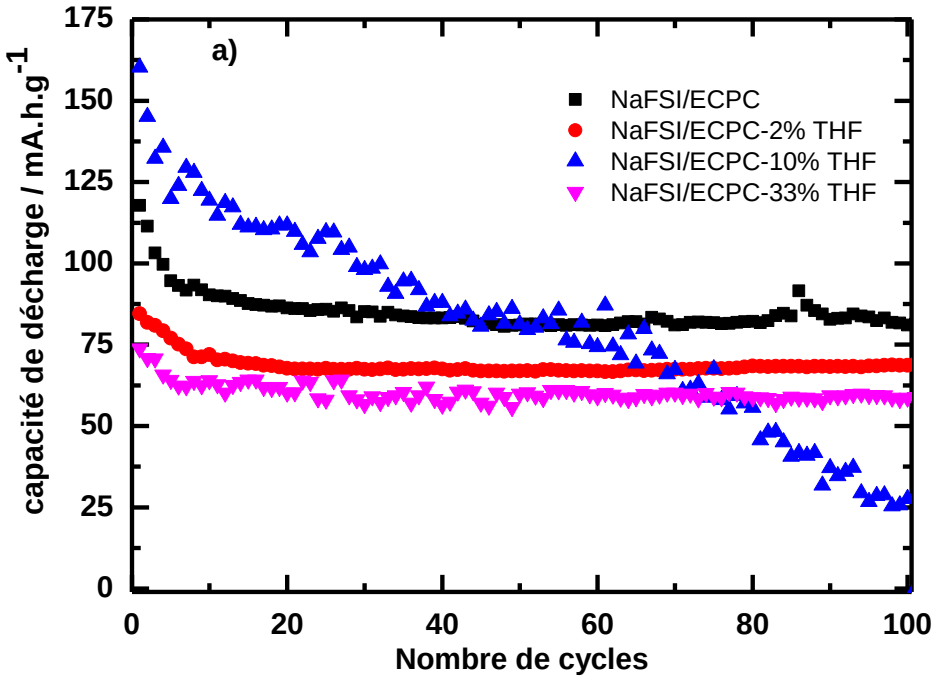


Figure A.1 Evolution des pseudo-énergies d'activation relatives à la conductivité et à la fluidité des mélanges électrolytiques en fonction du nombre de groupe total, de la masse molaire des éthers, de la viscosité des éthers et du volume molaire des éthers.

A.V Capacité de décharge des systèmes à base de THF et de diméthoxyTHF sur 100 cycles.



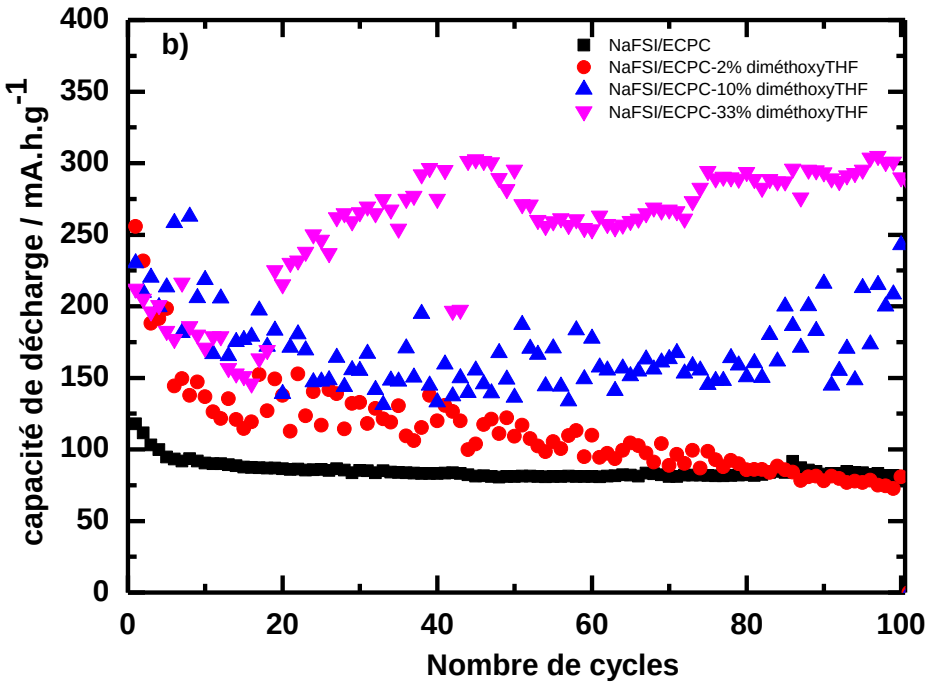
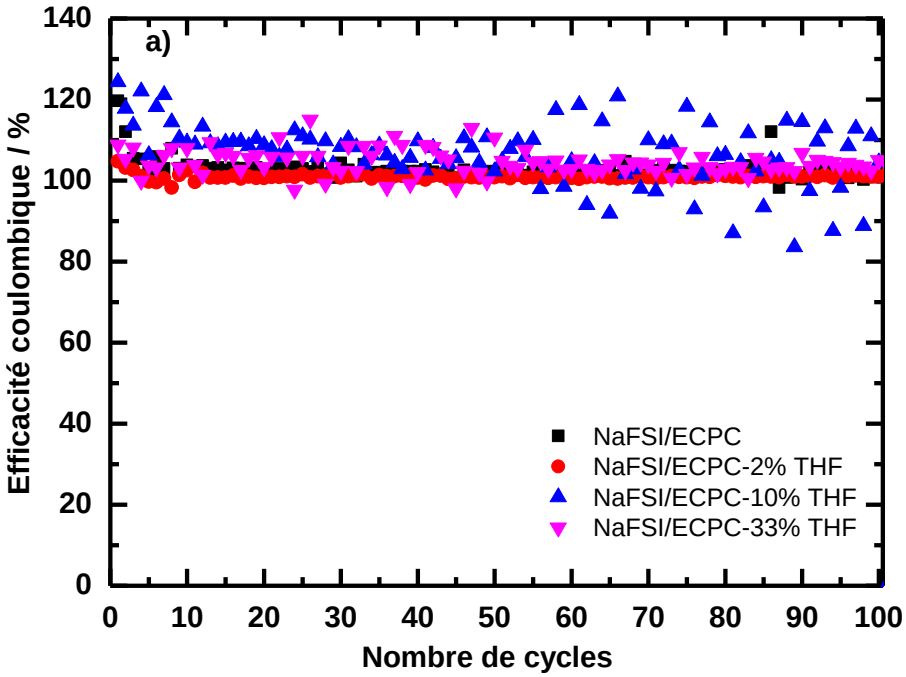


Figure A.II Capacité de décharge des systèmes à base de THF et de diméthoxyTHF sur 100 cycles.

A.VI Efficacité coulombique des systèmes à base de THF et de diméthoxyTHF sur 100 cycles.



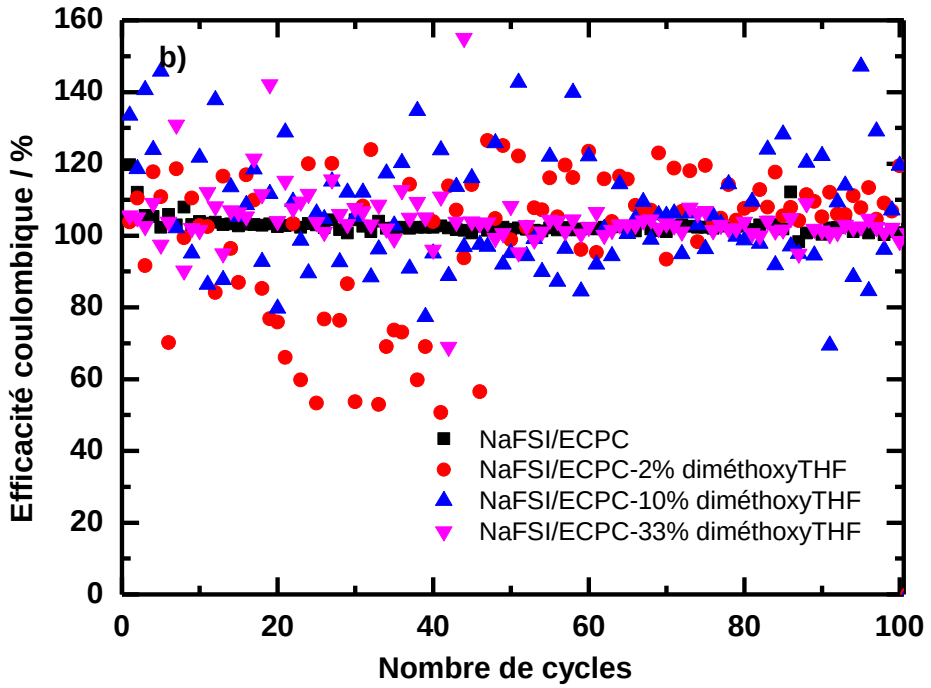
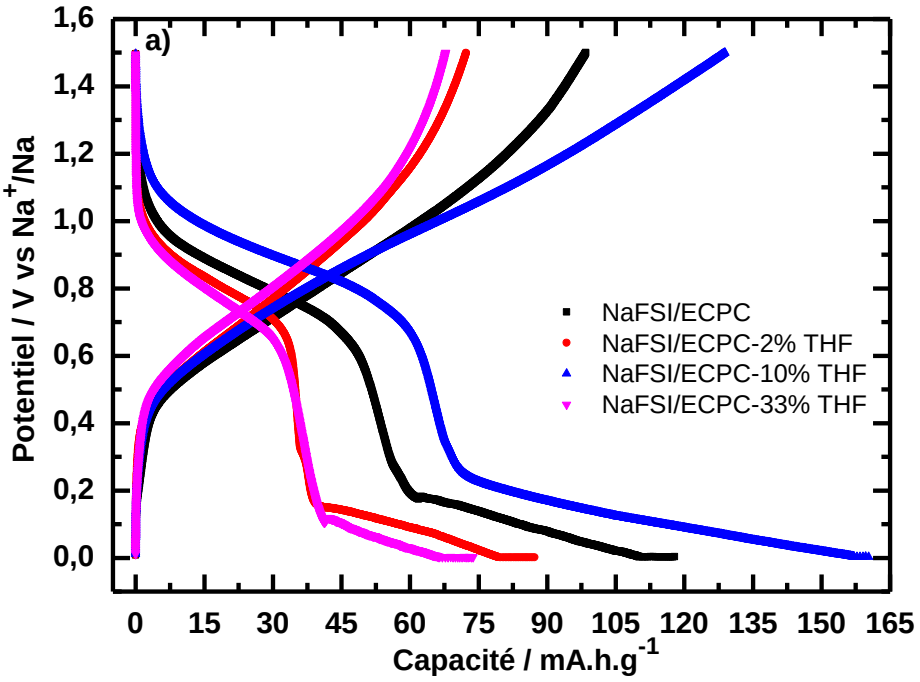
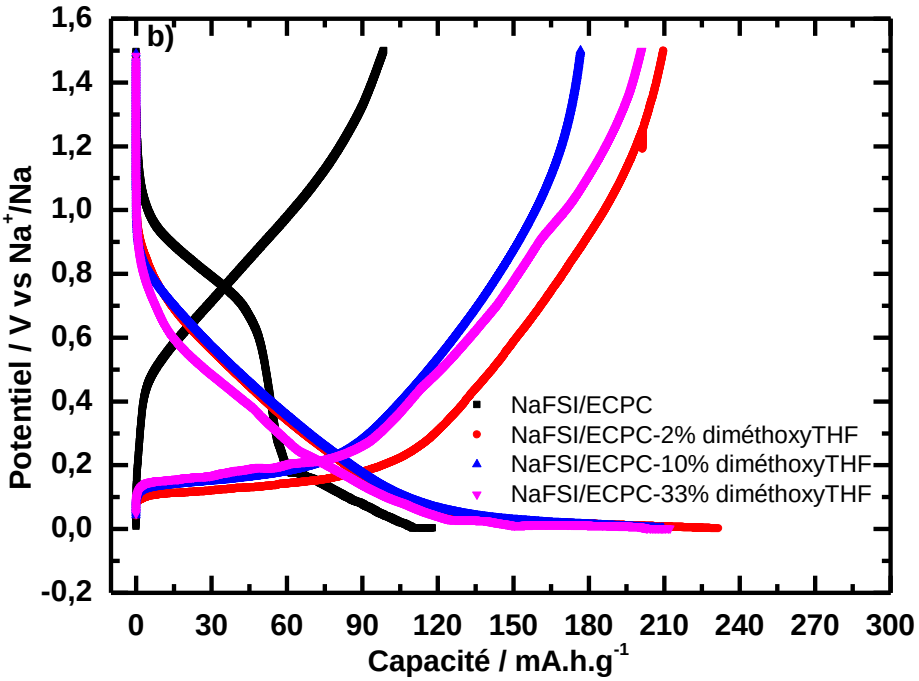
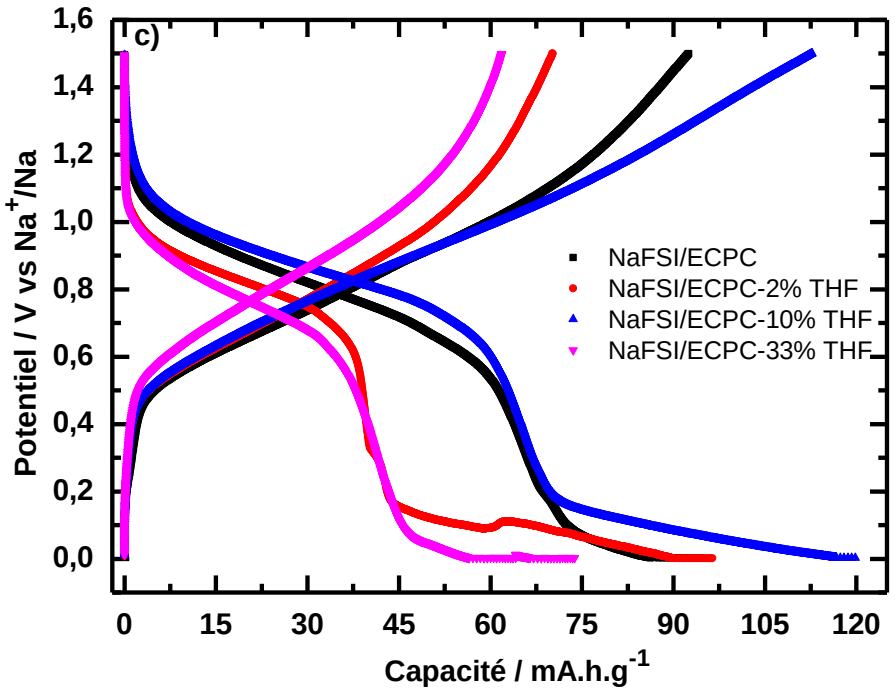


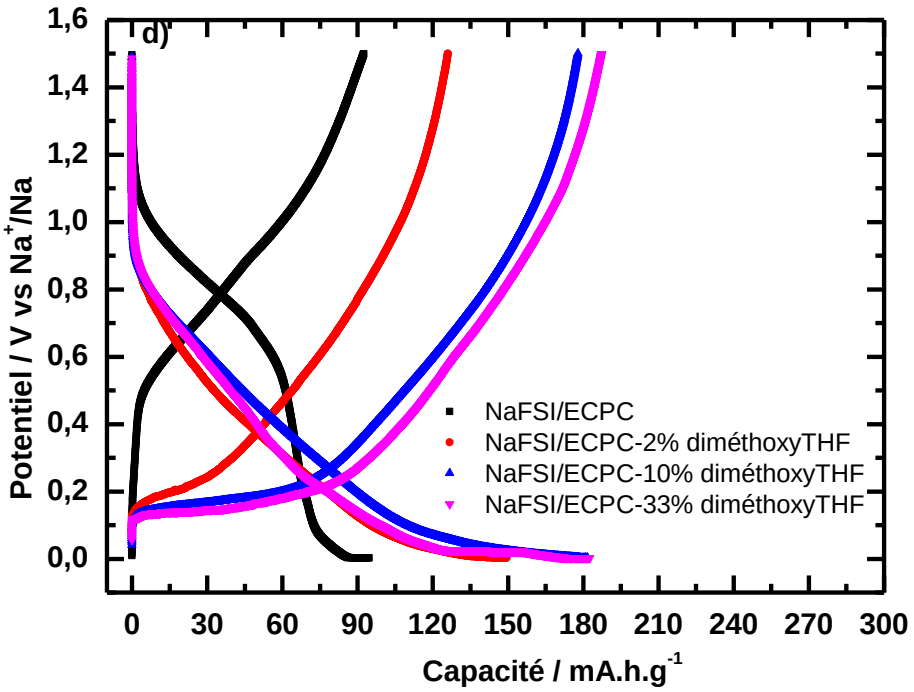
Figure A.III Efficacité coulombique des systèmes à base de THF et de diméthoxyTHF sur 100 cycles.

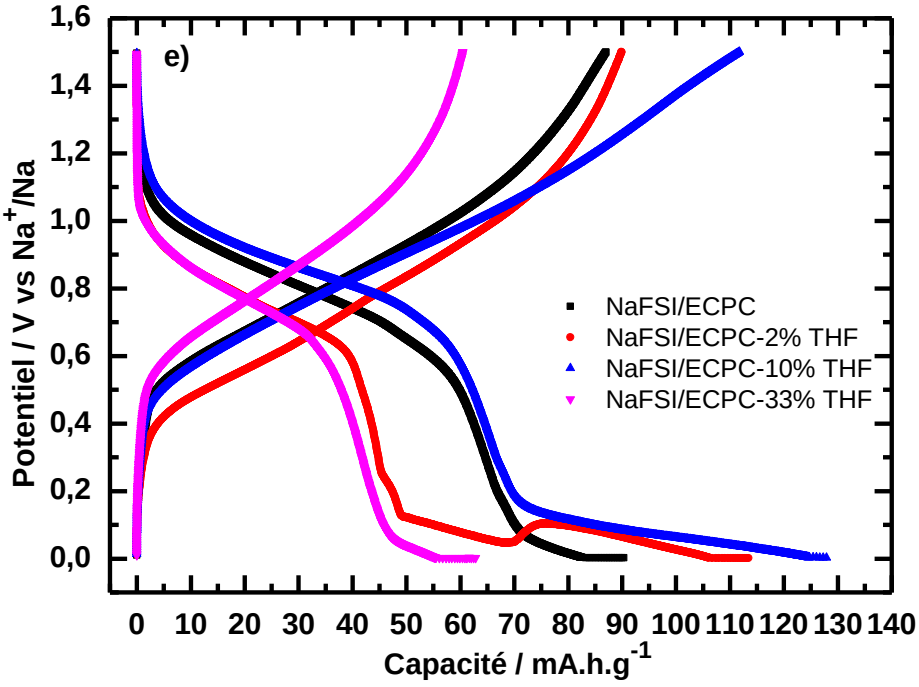
A.VI Courbes charge/décharge des systèmes à base de THF et de diméthoxyTHF.




b)
Potentiel / V vs Na+/Na
Capacité / mA.h.g-1
NaFSI/ECPC
NaFSI/ECPC-2% diméthoxyTHF
NaFSI/ECPC-10% diméthoxyTHF
NaFSI/ECPC-33% diméthoxyTHF


c)
Potentiel / V vs Na+/Na
Capacité / mA.h.g-1
NaFSI/ECPC
NaFSI/ECPC-2% THF
NaFSI/ECPC-10% THF
NaFSI/ECPC-33% THF


d)
Potentiel / V vs Na+/Na
Capacité / mA.h.g-1
NaFSI/ECPC
NaFSI/ECPC-2% diméthoxyTHF
NaFSI/ECPC-10% diméthoxyTHF
NaFSI/ECPC-33% diméthoxyTHF


e)
Potentiel / V vs Na+/Na
Capacité / mA.h.g-1
NaFSI/ECPC
NaFSI/ECPC-2% THF
NaFSI/ECPC-10% THF
NaFSI/ECPC-33% THF

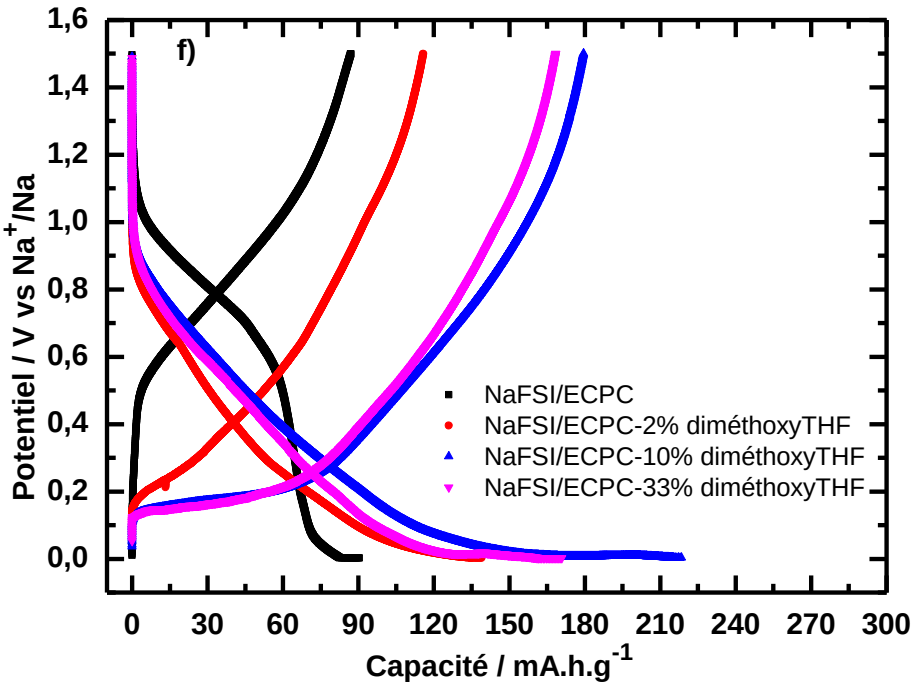
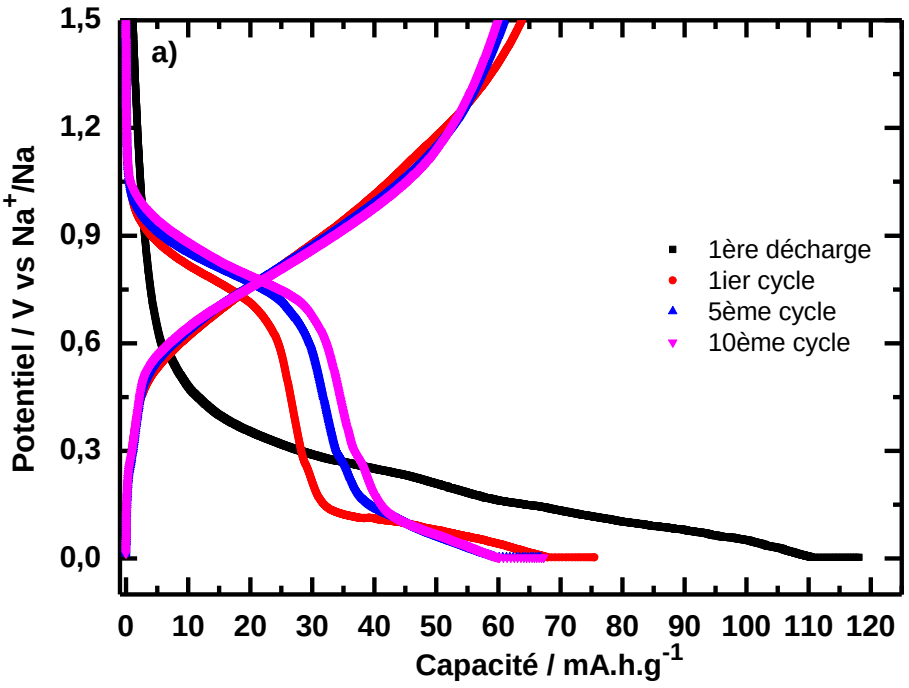
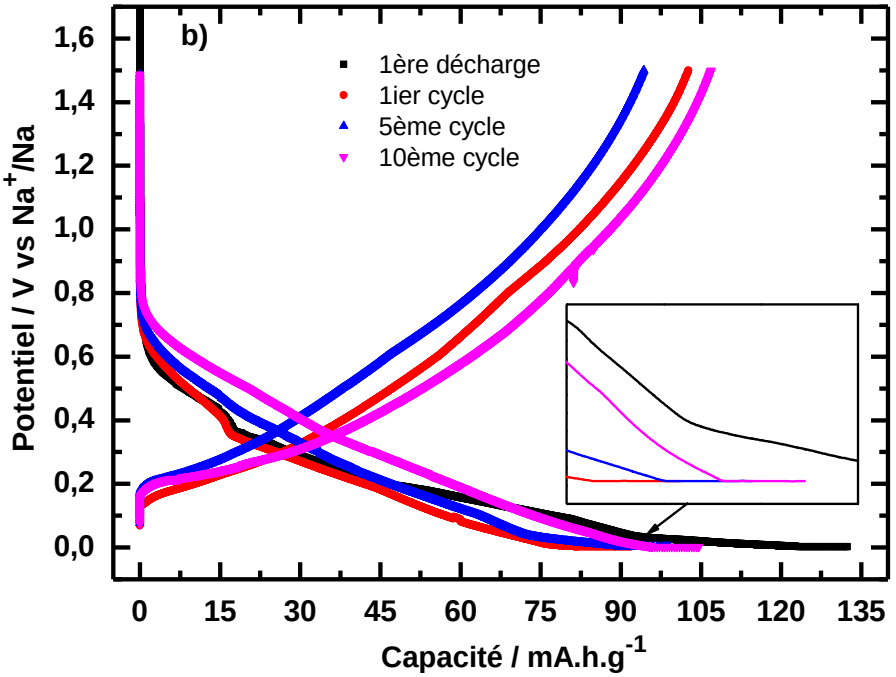


Figure A.IV Courbes charge/décharge à 20 mA.g^{-1} de demi-cellule Na/NaFSI 1M/HC dans les mélanges ternaires ECPC/éthers : THF : a) 1^{ier} cycle, c) 5ème cycle, e) 10ème cycle et diméthoxyTHF : b) 1^{ier} cycle, d) 5ème cycle, f) 10ème cycle.

A.VII Courbes charge/décharge des systèmes à base de MeTHF, diMeTHF et de éthoxyTHF.


a)
1ère décharge
1ier cycle
5ème cycle
10ème cycle
Potentiel / V vs Na+/Na
Capacité / mA.h.g-1
1,5
1,2
0,9
0,6
0,3
0,0
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120


b)
1ère décharge
1ier cycle
5ème cycle
10ème cycle
Potentiel / V vs Na+/Na
Capacité / mA.h.g-1
1,6
1,4
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
0 15 30 45 60 75 90 105 120 135

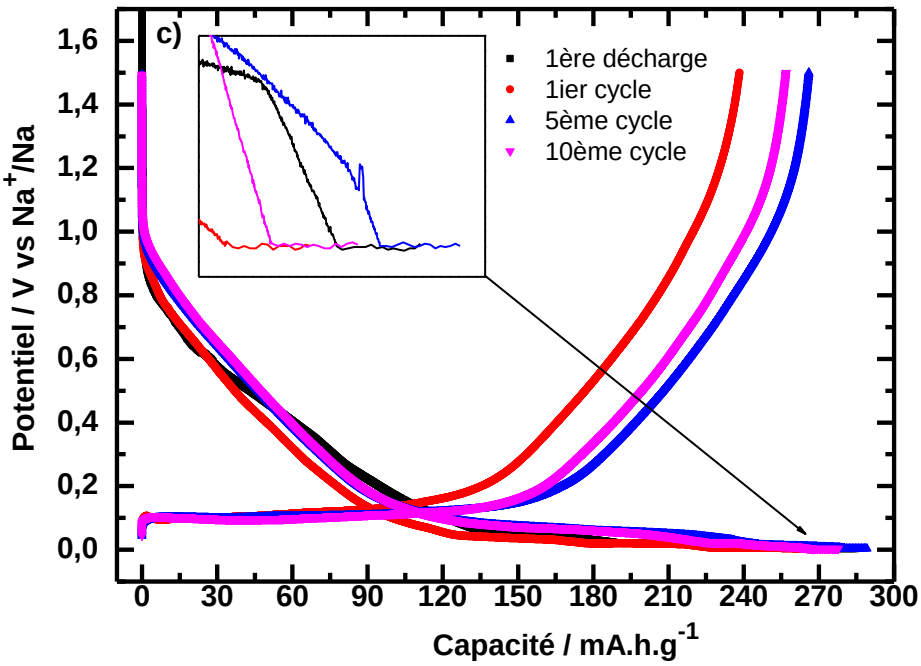
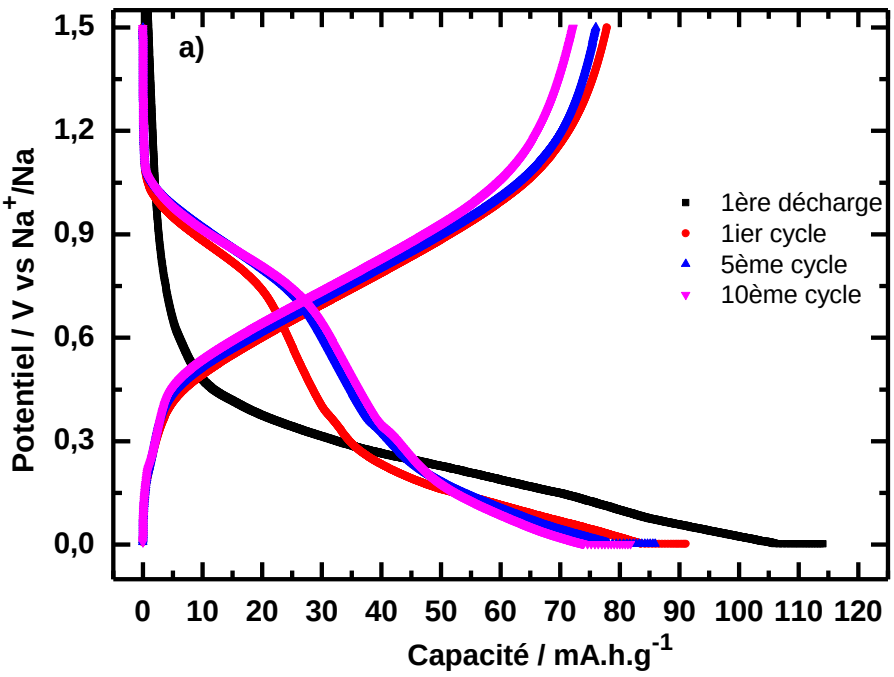


Figure A.V Courbes de charge/décharge à 20 mA.g^{-1} de demi-cellule Na/NaFSI 1M/HC dans les mélanges ternaires ECPC/MeTHF (a) 2%MeTHF, (b) 10% MeTHF, (c) 33% MeTHF.



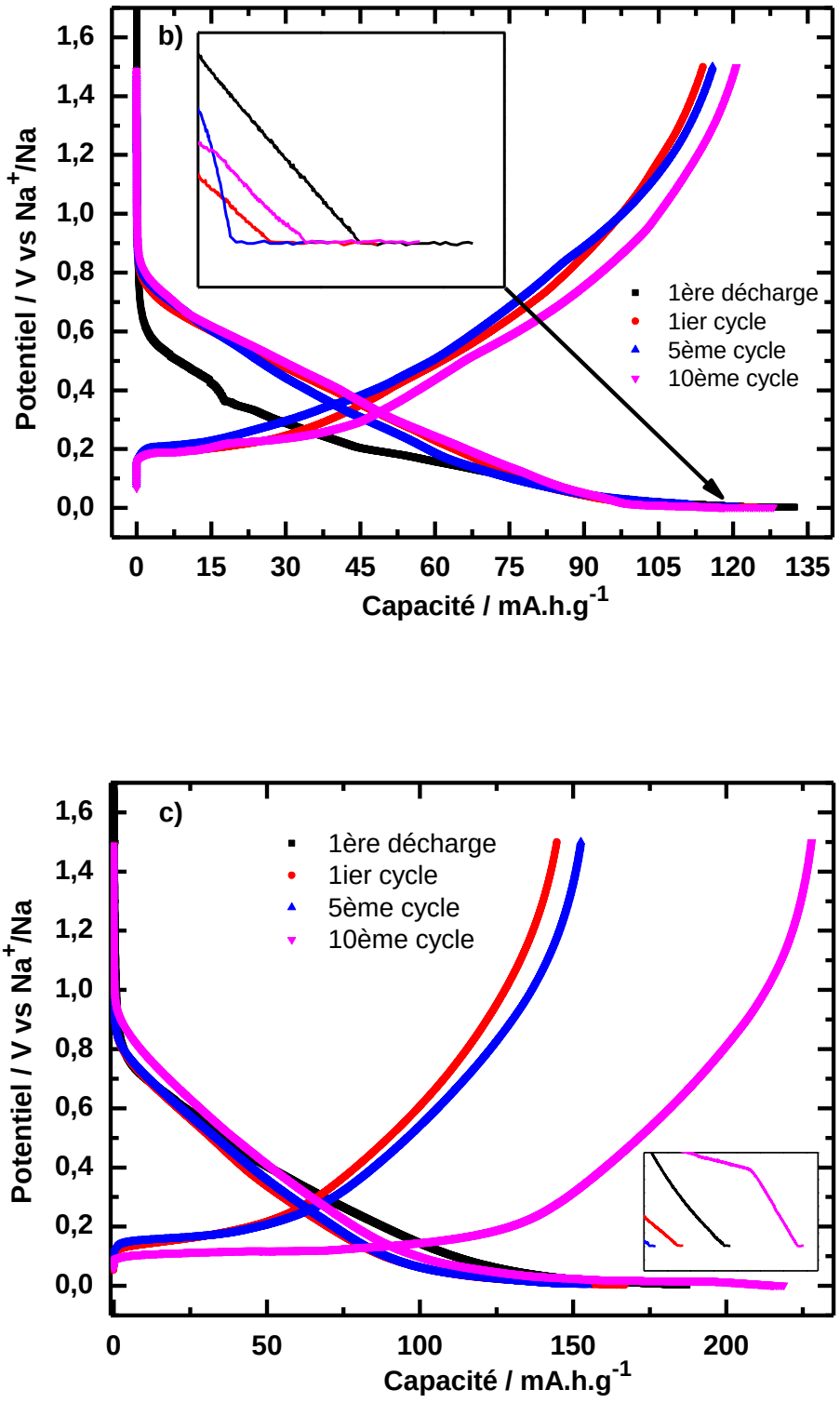
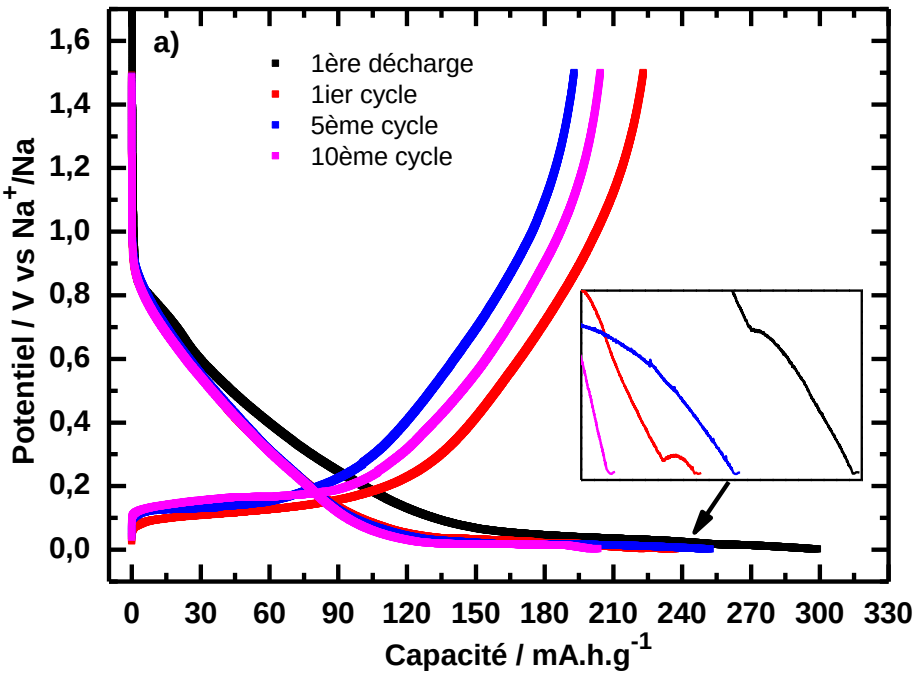
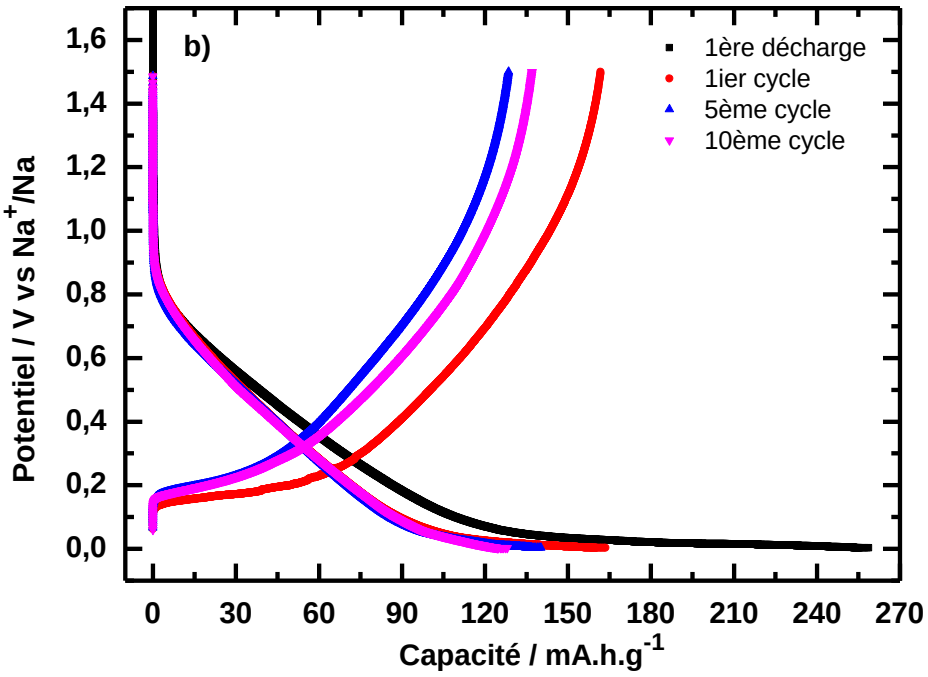


Figure A.VI Courbes de charge/décharge à 20 mA.g^{-1} de demi-cellule Na/NaFSI 1M/HC dans les mélanges ternaires ECPC/diMeTHF (a) 2%diMeTHF, (b) 10% diMeTHF, (c) 33% diMeTHF.


a)
1ère décharge
1ier cycle
5ème cycle
10ème cycle
Potentiel / V vs Na+/Na
Capacité / mA.h.g-1
0,0
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0
1,2
1,4
1,6
0
30
60
90
120
150
180
210
240
270
300
330


b)
1ère décharge
1ier cycle
5ème cycle
10ème cycle
Potentiel / V vs Na+/Na
Capacité / mA.h.g-1
0,0
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0
1,2
1,4
1,6
0
30
60
90
120
150
180
210
240
270

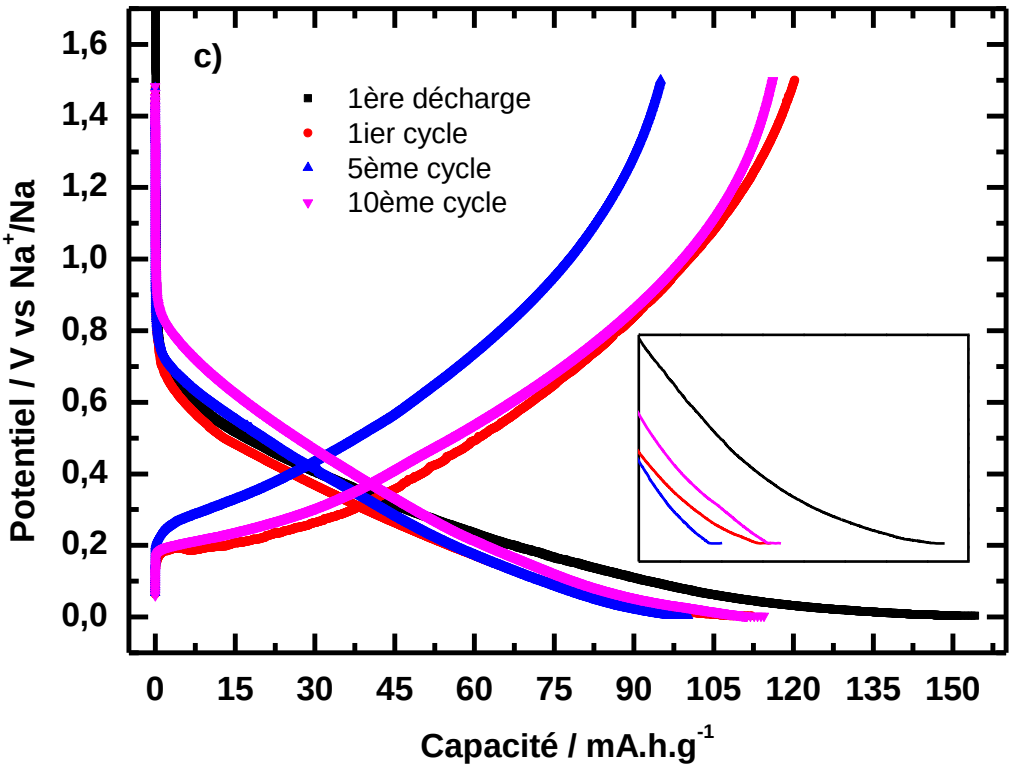


Figure A.VII Courbes de charge/décharge à 20 mA.g^{-1} de demi-cellule Na/NaFSI 1M/HC dans les mélanges ternaires ECPC/éthoxyTHF (a) 2%éthoxyTHF, (b) 10%éthoxyTHF, (c) 33%éthoxyTHF.

Chalal TACHOUAFT

Formulation d'électrolytes pour batteries à ion sodium

Résumé

L'étude menée tout au long de cette thèse concerne la formulation d'électrolytes pour batteries Na-ion. L'objectif principal est d'étudier l'effet de l'ajout de molécules organiques, de types éthers cycliques, sur les propriétés physico-chimiques et thermodynamiques de ces électrolytes. Pour cela, différents électrolytes à base de carbonates d'alkyles (EC/PC 1w:1w) en présence de sel de sodium NaFSI ont été étudiés. Dans la littérature, les études portant sur la formulation d'électrolytes pour batteries en général et pour SIBs en particulier mettent généralement l'accent sur l'optimisation de la conductivité ionique grâce aux différents systèmes sel/solvant utilisés, mais dans une moindre mesure sur l'étude de leurs propriétés physico-chimiques en termes de viscosité et de densité. Peu d'études ont donc été menées sur l'impact des molécules organiques ajoutées sur les propriétés de la solution électrolytique en termes d'interaction avec les différentes molécules organiques et sur la manière dont ces interactions peuvent être modifiées en présence de sels. L'objectif de ce travail est aussi de fournir de nouvelles perspectives dans la compréhension du comportement en solution des molécules organiques ajoutées dans la formulation des électrolytes pour les batteries Na-ion en utilisant des concepts volumétriques. Les éthers présentent une structure de solvatation stable qui permet des réactions de co-intercalation hautement réversibles et la formation d'une SEI fine et stable. De plus la bonne stabilité de cyclage, la cinétique de sodiation rapide et la compatibilité chimique avec les électrodes ainsi que la bonne mouillabilité constituent des critères de choix pour cette catégorie de molécules. L'effet de ces molécules sur les performances électrochimiques d'une demi-pile Na/carbone dur (HC) a été étudié.

Mots clés : Stockage d'énergie, batteries Na-ion, Electrolyte, Formulation, Conductivité, Viscosité, Densité, NaFSI, SEI, carbone dur.

Summary :

The study conducted throughout this thesis concerns the formulation of electrolytes for Na-ion batteries. The main objective is to study the effect of organic molecules, such as cyclic ethers, on the physicochemical and thermodynamic properties of these electrolytes. For this purpose, different alkyl carbonate electrolytes (EC/PC 1w:1w) in the presence of NaFSI sodium salt were studied. In literature, studies on the formulation of electrolytes for batteries in general and for SIBs in particular generally focus on the optimization of ionic conductivity through the different salt/solvent systems used, but to a lesser extent on the study of their physicochemical properties in terms of viscosity and density. Few studies have therefore been conducted on the impact of added organic molecules on the properties of the electrolyte solution in terms of interaction with the different organic molecules and on how these interactions can be modified in the presence of salts. The aim of this work is also to provide new insights into the understanding of the solution behaviour of organic molecules added in the formulation of electrolytes for Na-ion batteries using volumetric concepts. Ethers exhibit a stable solvation structure that allows highly reversible co-intercalation reactions and the formation of a thin and stable IES. In addition, good cycling stability, fast sodiation kinetics and chemical compatibility with electrodes as well as good wettability are criteria for this class of molecules. The effect of these molecules on the electrochemical performance of a Na/hard carbon (HC) half-cell has been studied.

Keywords: Energy storage, Na-ion batteries, Electrolyte, Formulation, Conductivity, Viscosity, Density, NaFSI, SEI, Hard carbon.