

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Option : Génie des polymères

Par

KEROUANI SAMIRA

Thème

***Elaboration et étude des propriétés physico-chimique
d'un polymère électrolyte.***

Soutenu le : / /2005

Devant le jury

PRESIDENT
RAPPORTEUR
EXAMINATEURS

Pr D. BENACHOUR
Pr N. HADDAOUI
Dr N. CHELLALI
Dr A. MERZOUKI

PROFESSEUR
PROFESSEUR
PROFESSEUR
M.C

UFA. SETIF
UFA. SETIF
C. U. B.B.A
UFA. SETIF

DEDICACES

A ma chère mère,

A mes parents,

A mon mari,

A mes frères et sœurs

A mes neveux et nièces et principalement Anissa Nouicer

A toutes mes amies

Je dédie ce mémoire

Samira

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physico-Chimie des Haut Polymère (LPCHP), Département de Génie des Procédés, Faculté de l'Ingénieur Université F. ABBAS de Sétif, dirigé par Monsieur le Professeur N. HADDAOUI. Je le remercie de m'avoir accueillie dans son laboratoire.

J'exprime mes remerciements à monsieur le Professeur N. HADDAOUI encadreur de ce travail, pour l'attention qu'il portait au travail que j'effectuais et pour tous ses conseils et ses encouragements.

Je remercie infiniment les membres du jury d'avoir bien voulu consacrer leur précieux temps pour examiner ce travail et de me faire honneur d'en faire partie.

Si, j'ai laissé les membres de ma famille les derniers c'est parce qu'ils sont les plus proches et les plus chers. Je tiens à ce qu'ils sachent qu'aucun compliment ne pourrait exprimer mes sentiments. Je leur dis tout simplement merci pour leur soutien permanent et sans faille.

INTRODUCTION

Plusieurs pays, conscients du problème environnemental lié à la consommation d'énergie, ont signé en 1997 un protocole visant à réduire en moyenne de 5.2 % les émissions de gaz à effet de serre entre 2008 et 2012 par rapport au niveau de 1990. Si ce protocole rentre en vigueur, on peut prédire que le recours aux énergies non-émettrices de CO₂ va favoriser le développement de nouvelles applications, particulièrement, dans le secteur des transports, qui représente à lui seul environ 30% de la consommation mondiale d'énergie : le véhicule électrique est l'une de ces applications possibles.

Les véhicules électriques actuels fonctionnent à l'aide de batteries au plomb, nickel-cadmium ou nickel-hydrure métallique. Plusieurs types de générateurs électrochimiques assurant une meilleure autonomie sont envisagés pour l'avenir : en particulier les batteries lithium-ion, lithium-polymère et les piles à combustible (PAC). La batterie lithium-ion est déjà très présente dans le secteur de l'électronique portable. En revanche, dans le secteur du véhicule électrique, elle en est encore au stade du prototype. Le problème le plus sérieux qui limite son introduction dans cette application reste son coût plus élevé. L'électrolyte reste l'un des composants les plus chers.

Au niveau fondamental, la batterie lithium-ion est à l'heure actuelle l'objet de nombreux sujets de recherche. Leur objectif commun est une meilleure compréhension des mécanismes physico-chimiques mis en jeu et une amélioration des performances, qui tient compte à la fois des aspects économiques et environnementaux, et qui se traduit par un choix optimisé des matériaux.

Le travail présenté dans ce mémoire, concerne la caractérisation électrochimique d'électrolytes organiques à base de perchlorate de lithium (LiClO₄) pour une « application lithium-ion ».

Il a pour premier objectif l'étude des propriétés physico-chimique et électrochimique d'électrolytes organiques liquides et celles d'électrolytes polymères gels.

Ce travail tente également de faire une comparaison entre l'électrolyte liquide non aqueux et l'électrolyte polymère gélifié.

Ce mémoire s'organise en trois chapitres ; le chapitre I de source bibliographiques sur l'électrolyte organique liquide et polymère gel.

Dans le chapitre II on présente les modes opératoires de préparation des électrolytes liquides (DMF/THF/LiClO₄) [avec différents rapports volumiques en solvant et différentes concentrations en sel (LiClO₄)] et les électrolytes polymères gels [A%(DMF/THF/LiClO₄) /B % PMMA], les techniques expérimentales physico-chimiques et électrochimiques mises en œuvre dans ce travail ainsi que les cellules électrochimiques dans lesquelles ces électrolytes sont étudiés.

Le chapitre III regroupe les caractérisations physico-chimiques et électrochimiques des différents électrolytes de l'étude ainsi que leurs interprétation.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Comparaison de caractéristiques de batteries utilisant des couples d'électrodes différents	04
Tableau I-2 donne quelques caractéristiques de différentes électrodes positives à 'tension élevée' ou 'tension basse'	08
Tableau I-3 : Tension de décharge moyenne et densité d'énergie d'électrodes positives à 'tension basse ou élevée'	08
Tableau I.4 : Caractéristiques de quelques solvants utilisés pour les électrolytes des batteries lithium-ion	13
Tableau I. 5 : Comparaison de quelques sels utilisés (ou potentiellement utilisables) dans les électrolytes des batteries lithium-ion.....	14
Tableau I. 6: "Nombres donneurs" de quelques solvants organiques	17
Tableau II-1: Les concentrations en sel des différents électrolytes liquides	36
Tableau II-2 : composition en % volumique des différents mélanges de solvants utilisés dans la préparation des électrolytes liquides pour chaque concentration.....	37
Tableau II-3: les compositions en % massique des différents films étudiés dans notre travail :.....	37
Tableau II-4: p_{H_2O} en fonction de la température.....	44

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Mécanisme schématisé du déplacement de Li^+ dans la phase amorphe du solvant POE, les ronds représentant les oxygènes du POE	06
Figure I.2 : Schéma du principe du générateur lithium-ion	11
Figure.II.1: Cellule électrochimique : (1) cas des solutions (2) cas des films d'électrolytes polymères.....	39
Figure II-2 Viscosimètre selon Ubbelohde.....	43
Figure II-3 : Le pycnomètre.....	44
Figure .II-4 : conductimètre avec sa cellule.....	46
Figure II-5: détail de la cellule.....	46
Figure II-6 : Dispositif expérimental de la voltampérométrie cyclique.....	51
Figure.II-7: Exemple de spectre d'impédance relatif à une électrode de graphite au contact de l'électrolyte Li.....	53
Figure. II-8: Montage expérimental utilisé pour la mesure d'impédance : en solution(a) solide (b)	54
Figure.III-1 : Evolution de la conductivité spécifique(σ) des électrolytes liquides(DMF/THF/ LiClO_4) en fonction de la concentration en sel (LiClO_4).....	59
Figure.III-2 : Evolution de la conductivité spécifique (σ) des électrolytes liquides (DMF/THF/ LiClO_4) en fonction du % enTHF.....	62
Figure. III-3 : Variation de la conductivité spécifique (σ) des électrolytes liquides (DMF/THF/ LiClO_4) en fonction de la température.....	66
Figure III-4 : Variation de la conductivité équivalente(Λ) des électrolytes liquides (DMF/THF/ LiClO_4) en fonction de la concentration en sel (LiClO_4).....	70
Figure III-5 : Evolution de la viscosité dynamique(η) des électrolytes liquides(DMF/THF/ LiClO_4) en fonction de la concentration en sel (LiClO_4).....	74
figure III-6 : Evolution du produit de Walden ($\Lambda\sigma\eta_0$) en fonction du rapport volumique en THF.....	75
figure III-7: Voltampérogrammes correspondants à l'électrolyte liquide DMF/ LiClO_4 : (a) : 1 balayage (b) : 10 balayages.....	76
figure. III-8: Voltampérogrammes correspondants à l'électrolyte liquide THF/ LiClO_4 : (a) : 1 balayage (b) : 10 balayages.....	77

Figure III-9: Voltampérogrammes correspondants à l'électrolyte liquide DMF/THF/LiClO ₄ : (a) : 1 balayage (b) : 10 balayages.....	78
Figure III-10 : diagrammes de Nyquist correspondants aux électrolytes polymères gels :.....	82
Figure III-11 : Evolution de la conductivité spécifique (σ) des électrolytes gels préparés en fonction du % en PMMA.....	83
Figure III-12 : Voltampérogrammes correspondants à l'électrolyte gel 95% (DMF/THF/LiClO ₄) / 5%PMMA :(a) : 1 balayage (b) : 10 balayages.....	85
Figure III-13 : Voltampérogrammes correspondants à l'électrolyte gel 80% (DMF/THF/LiClO ₄) / 20%PMMA :.....	86
Figure III-14 : Spectre IR mélange de solvant (DMF/THF (1 :1)).....	87
Figure III-15 : Spectre IR de l'électrolyte liquide (DMF/THF (1 :1)/ LiClO ₄) 1M)...	88
Figure III-16 : Spectre IR du PMMA pur.....	88
Figure III-17: Spectre IR du PMMA dans le mélange de solvant (DMF/THF (1 :1). 89	
Figure III-18 : Spectre IR de l'électrolyte polymère gel 95% (DMF/THF/LiClO ₄) / 05%PMMA]	89

SOMMAIRE

INTRODUCTION	01
--------------------	----

ETUDE THEORIQUE

CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1.HISTORIQUE.....	03
I.2. DESCRIPTION DE LA BATTERIE LITHIUM-ION ET DE LA BATTERIE LITHIUM-POLYMERE :	04
I.2.1. L'ELECTROLYTE :	05
I.2.2.L'ELECTRODE POSITIVE :	07
I.2.3. L'ELECTRODE NEGATIVE :	09
I.2.4. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE LA BATTERIE LITHIUM-ION :	10
I.3. LES ELECTROLYTES LIQUIDES :	11
I.3.1. LES SOLVANTS :	12
I.3.2. LES SELS DE LITHIUM :	13
I.3.2.1. LE SEL LICLO ₄	15
I.3.3. LA DISSOLUTION DES SELS DANS LES SOLVANTS :.....	16
I.3.3.1Aspect structurel de la solvation ionique :.....	18
I.3.3.2Interaction ion-ion.	18
I.3.3.3 Paires d'ions :	19
I.3.4.PROCESSUS ELECTROCHIMIQUE DES SOLUTIONS IONIQUES :	20
I.3.4.1.Le transfert de masse :	20
I.3.4.2.Les réactions chimiques :	22
I.3.4.3.Les réactions de surface :	23
I.3.4.4.Transfert de charges :	23
I.3.5.CONDUCTION IONIQUE :	23
I.3.5.1. Relation entre la concentration et la conductivité ionique :.....	24
I.3.5.2.Relation entre la viscosité dynamique et la conductivité ionique :.....	25
I.4. ELECTROLYTE POLYMERE:.....	26
I.4.1.GENERALITES:.....	26
I.4.2.POLYMERES POLAIRES CONDUCTEURS IONIQUES :.....	27
I.4.3. MOBILITE ET MECANISME DE TRANSPORT IONIQUE DANS	

LES POLYMERES AMORPHES :.....	29
I.4.4. PARAMETRES AFFECTANT LA CONDUCTIVITE IONIQUE DES ELECTROLYTES POLYMERES :	31
Effet de la concentration en sel :.....	31
Effet de la composition en polymère :.....	31
I.5. INFLUENCE DE L'ELECTROLYTE SUR LES PERFORMANCES DE L'ELECTRODE NEGATIVE :.....	32
I.5.1.COMPOSITION DU FILM DE PASSIVATION :.....	33

CHAPITRE II : TECHNIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES

II.1.METHODES DE PREPARATION DES ELECTROLYTES :.....	35
II.1.1. CARACTERISTIQUES DES PRODUITS UTILISES :.....	35
1-Le sel :	35
2-les solvants :	35
3-Le polymère :	36
Le polyméthylmetacrylate (PMMA) :	36
II.1.2.PREPARATION DES ELECTROLYTES LIQUIDES :.....	36
II.1.3.PREPARATION DES ELECTROLYTES POLYMERES GELS :	37
II.2.CARACTERISTIQUES DES EQUIPEMENTS UTILISES :.....	38
1-Balance analytique de précision :.....	38
2.Etuve :	38
3.Cellules et électrodes de mesures :.....	38
<i>a. Electrodes</i> :.....	38
<i>b. Cellule électrochimique de mesure</i> :.....	38
II.3. METHODES DE CARACTERISATION :.....	39
II.3.1.METHODES DE CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE :.....	39
II.3.1.1. La spectroscopie FTIR :.....	39
II.3.1.2.Viscosimétrie :.....	40
<i>a) écoulement et viscosité</i> :.....	40
MESURE ET APPLICATION DE LA VISCOSITE :.....	41
Appareillage :	41
Viscosimètre à tube capillaire :.....	41
II.3.1.3.La méthode pycnométrique :.....	44
II.3.1.4.Conductimétrie :.....	45

Appareillage :.....	46
II.3.2.METHODES DE CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE :.....	47
II.3.2.1.Voltampérométrie :.....	47
VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE :.....	47
Expressions mathématiques des courants et des potentiels de pic dans un transfert de charge :.....	48
Caractéristiques des différents systèmes électrochimiques:.....	49
Domaine de stabilité Red/Ox d'un électrolyte :.....	50
Appareillage utilisé dans l'étude électrochimique :.....	50
a. Cellule de mesure utilisée :.....	50
b. Dispositif expérimental utilisé:.....	51
II.3.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique :.....	52
II.3.2.3 Montage expérimental :.....	53

ETUDE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

III.1. RESULTATS ET INTERPRETATIONS DE L'ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE DES ELECTROLYTES LIQUIDES :.....	55
III.1.1. PARAMETRES VARIABLES DANS L'ETUDE DE LA CONDUCTIVITE DES ELECTROLYTES LIQUIDES :.....	55
III.1.2.RESULTAT ET INTERPRETATIONS DE L'ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES ELECTROLYTES LIQUIDES :.....	55
III.1.2.1Influence de la concentration en sel sur la conductivité spécifique dans l'intervalle de température 298K à 328K :.....	55
III.1.2.2.Influence du rapport volumique des co-solvants DMF/THF sur la conductivité spécifique des électrolytes liquides dans l'intervalle de température 298K à 328K :.....	59
III.1.2.3. Influence de la température sur la conductivité spécifique des électrolytes liquides:.....	63
III.1.2.4 . Influence de la concentration sur la conductivité équivalente des électrolytes liquides dans l'intervalle de température 298K à 328K :	66
III.1.2.5.Influence de la concentration sur la viscosité dynamique des électrolytes liquides dans l'intervalle de température 298K à 328K :	70
III.1.2.6.Produit Walden ($\Lambda_0\eta_0$):.....	74

III.1.3.Voltampérométrie cyclique des électrolytes liquides (DMF/THF/LiClO ₄):	75
L'électrolyte DMF/LiClO ₄ :.....	75
L'électrolyte THF/LiClO ₄ :.....	77
L'électrolyte DMF/THF/LiClO ₄ :.....	78
III.2. RESULTATS ET INTERPRETATIONS DE L'ETUDE	
ELECTROCHIMIQUE DE L'ELECTROLYTE POLYMERE GEL :.....	79
III.2.1.ETUDE PAR IMPEDANCEMETRIE DES ELECTROLYTES GELS A	
BASE DE PMMA :.....	79
III- 2-2- VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE DES ELECTROLYTES GELS	
A BASE DE PMMA :.....	84
III-2-3 FTIR : :.....	87
CONCLUSION :.....	91
Références bibliographiques :.....	

CONCLUSION

Dans ce travail nous avons déterminé l'influence de plusieurs paramètres sur le transport de masse et ionique concernant les électrolytes non-aqueux à savoir le DMF, le THF et leurs mélanges avec le sel LiClO_4 dont la concentration varie aussi, ainsi que la température dans un intervalle bien définie.

Les fonctions étudiées sont la conductivité spécifique et équivalente ainsi que la viscosité dynamique.

En outre, les propriétés électrochimiques aussi bien des électrolyte liquide que gels sont étudiées par voltammétrie cyclique.

Pour la conductivité, il ressort que la conductivité spécifique augmente avec la concentration du sel LiClO_4 ainsi qu'avec l'augmentation de la température [298 K-328 K]. Dans tous les cas, on constate que la conductivité spécifique atteint un maximum au delà de 0,8M en LiClO_4 .

La meilleure conductivité spécifique est constatée pour un rapport en volume des co-solvants oscillant entre 50% et 60% en tétrahydrofurane ce qui dénote une meilleure dissociation du sel en ions libres transporteurs de charge.

En ce qui concerne la conductivité équivalente, elle est élevée pour les faibles concentrations et pour les forts concentrations, elle atteint une valeur moyenne de 20 mS/cm^2 mole.

Il a été constaté que la viscosité dynamique s'accroît avec l'augmentation de la concentration surtout aux fortes valeurs de cette dernière. La température, au contraire, fait diminuer assez faiblement.

L'étude voltamperométrique des électrolytes non-aqueux de mélange de solvant avec LiClO_4 , à différent, rapport, volumiques et différent concentrations a fait ressortir une fenêtre de stabilité électrochimique de 4V/ECS ce qui est appréciable.

Les balayages n'ont pas changé l'allure générale des voltamperogramme à savoir que les pics d'oxydation et/ou réduction du Li^+ apparaissent toujours aux même potentiels.

L'étude électrochimique de l'électrolyte-polymère-gel a fait ressortir une bonne conductivité déterminée au moyen de l'impédancemétrie ; les meilleures valeurs de la conductivité sont celles

des l'électrolytes polymère-gels qui ont les compositions suivantes: 20% PMMA + 80% [50% DMF - 50%THF/LiClO₄ 1M)] et 5% PMMA + 95% [50% DMF-50%THF - LiClO₄ 1M] et qui sont respectivement de $1,9094.10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ et $1,4964. 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$.

La voltampérométrie cyclique des électrolytes polymère-gel à 5% et 20% en PMMA a permis de constater que la fenêtre électrochimique est toujours de 4V. Le courant rédox du Li⁺ est plus grand pour l'EPG qui possède 5% en PMMA. Il a été alors choisi comme électrolyte polymère-gel (E.P.G) pour la batterie secondaire au lithium

I.1.HISTORIQUE

Le travail avant- gardiste sur la batterie au lithium débutera en 1912 avec G. N. Lewis, cependant il a fallu attendre jusqu'au début des années 1970 avant la mise sur le marché des premières batteries non-rechargeables au lithium.

Les tentatives pour développer les batteries rechargeables au lithium ont suivi pendant les années 1980, cependant celles-ci échouèrent à cause des problèmes liés à la sécurité.

Le lithium est le plus léger des métaux, il offre le plus grand potentiel électrochimique et il génère la plus grande quantité d'énergie. Les batteries rechargeables qui utilisent du métal lithium comme électrodes négatives (anodes) peuvent fournir une tension élevée et une excellente capacité énergétique, résultant ainsi en une densité énergétique extraordinairement élevée.

Après de nombreuses recherches sur les batteries rechargeables au lithium pendant les années 1980, on a découvert que le cyclage altère les électrodes au lithium, ce qui réduit sa stabilité thermique, et ce qui cause une perte de potentiel thermique. Si ça se produit, la température de l'élément s'approche rapidement du point de fusion du lithium, ce qui résulte en une violente réaction. Une grande quantité de batteries rechargeables au lithium qui avaient été expédiées au Japon ont dû être rappelées en 1991 après qu'une batterie utilisée dans un téléphone cellulaire eut généré des gaz brûlants, ce qui infligea des brûlures à la figure d'un homme. A cause de l'instabilité inhérente du métal lithium, surtout pendant la charge, les recherches ont été réorientées vers une batterie au lithium non-métallique utilisant le lithium-ion. Bien que sa densité énergétique soit légèrement plus faible que celle du métal lithium, la batterie lithium-ion est sécuritaire pourvu que certaines précautions soient prises pendant la charge et décharge. En 1991, Sony corporation a commercialisé la première batterie de li-ion. Les autres fabricants ont suivi par la suite. Aujourd'hui, la batterie de composition chimique li-ion est la batterie qui connaît l'expansion la plus rapide et qui est la plus prometteuse [1].

I.2. DESCRIPTION DE LA BATTERIE LITHIUM-ION ET DE LA BATTERIE LITHIUM-POLYMERE :

La demande en sources rechargeables de haute densité d'énergie pour les applications dans le portable et dans le véhicule électrique a suscité des efforts de recherche pour rendre le système au lithium rechargeable et ce depuis les années 80, alors que les systèmes classiques, type batteries au plomb ou nickel-cadmium, n'offrent que des densités d'énergie relativement limitées. En effet, avec le générateur au lithium, des différences de potentiel de fonctionnement de 4 V semblent enfin envisageables [2].

Générateur	Ni – Cd	Ni –MH	Acide Plomb étanche	Li-ion	Li- polymère	Alcaline réutilisable
Densité d'énergie Wh kg ⁻¹	40 –60	60 –80	30	130 –150	150	80
cycles de vie	1500	500	200 –500	500- 1000	100 –150	100
autodécharge par mois (àT° ambiante)	20 %	30 %	5%	10 %	-	0.3%
Ddp nominale /V	1.25	1.25	2	3.6	2.5/3	1.5
Régime de charge	> 2C	0.5 – 1C	0.2 C	≤ 1C	0.2 C	0.2 C
Température de fonctionnement /°C	[-40,60]	[-20, 60]	[-20, 60]	-	(0.63)	
Prix typique de la batterie	50 \$ (7.5V)	70\$ (7.5V)	25\$(6V)	100\$ (7.2V)	90\$ (8.1V)	5\$(9V)
Sur le marché depuis	1950	1990	1970	1991	-	1992

Tableau I.1 : Comparaison de caractéristiques de batteries utilisant des couples d'électrodes différents [2].

Les piles au lithium du type Li/MnO₂, Li/CF_x ou Li/SOCl₂ sont commercialisées depuis les années 70, les systèmes rechargeables ne sont eux disponibles que depuis les années 90. Il a fallu en effet, un peu plus de temps pour développer ceux-ci, car le lithium massif s'est avéré être un mauvais candidat comme matériau d'électrode négative [3], en particulier dans le cas d'un usage avec des électrolytes liquides ou gélifiés. Il présente un rendement en cyclage assez faible

dû à des réactions parasites de corrosion entraînant à sa surface la croissance de couches de passivation. Celles-ci peuvent affecter l'uniformité du dépôt de lithium lors de la charge de la batterie en favorisant la formation de dendrites qui sont susceptibles, lors des décharges suivantes, de se transformer en lithium isolé ou d'être à l'origine de court-circuits entraînant un échauffement local, voire une explosion.

Les matériaux d'insertion carbonés commencent alors à être envisagés comme remplaçants du lithium dans les générateurs à électrolytes solides, liquides ou gélifiés : les batteries lithium-ion voient ainsi le jour.

les batteries à électrolyte solide polymère conservent, quant à elles, le lithium comme électrode négative : la formation de dendrites à la surface du lithium est moins problématique, car moins importante. D'une part, les électrolytes solides polymères semblent être moins réactifs que les électrolytes liquides ou gélifiés au contact du lithium, et, d'autre part, ils sont utilisés sous la forme de couches minces et étendues, permettant d'utiliser des densités de courant plus faibles qu'en milieu liquide, ce qui, par conséquent, réduit également le risque de formation de dendrites. Cependant, cette technologie reste handicapée par la température relativement élevée ($> 50^{\circ}\text{C}$) à laquelle le générateur fonctionne [4,5].

I.2.1. L'ELECTROLYTE :

Entre les deux électrodes, l'électrolyte liquide, polymère sec ou gélifié assure le transport des ions Li^+ du pôle négatif au pôle positif pendant la décharge et inversement pendant la charge.

Les électrolytes liquides utilisés dans les générateurs lithium-ion sont constitués d'un sel de lithium et d'un solvant aprotique (LiC_6 est très instable en présence d'ions H^+ ou de molécules contenant des atomes d'hydrogène labiles) et dipolaire pour favoriser une bonne dissolution du sel de lithium. Ils assurent le transport des ions Li^+ du pôle négatif (anode) au pôle positif (cathode) pendant la charge et inversement pendant la décharge. Ils affichent des conductivités de l'ordre de $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à la température ambiante (TA) [6].

Les électrolytes polymères 'secs' ont des conductivités plus faibles, comprises entre 10^{-5} et $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à TA. Ils sont constitués d'un polymère de masse moléculaire élevée, tel que le poly(oxyéthylène) (POE), dans lequel un sel de lithium LiX a été dissous. La conduction de

l'électrolyte POE-LiX est principalement assurée par la phase amorphe de celui-ci, sa phase cristalline étant très faiblement conductrice ionique. Les batteries au lithium utilisant ce type d'électrolyte doivent donc fonctionner au dessus de 70°C, température en dessous de laquelle le POE a tendance à cristalliser. Au dessus de cette température, le POE forme des 'solutions élastomères' : les chaînes du polymère n'étant plus figées, les cations Li^+ , complexés par approximativement 5 atomes d'oxygène de la chaîne POE, vont pouvoir sauter d'oxygène en oxygène.

Ces électrolytes solides présentent l'avantage de pouvoir être conditionnés sous forme de films très minces dans des boîtiers non rigides contrairement aux électrolytes liquides, ce qui les rend notamment attractifs pour une application dans les cartes à puce. De plus, ces électrolytes solides minimisent les risques de fuite et les dégagements gazeux [7,8].

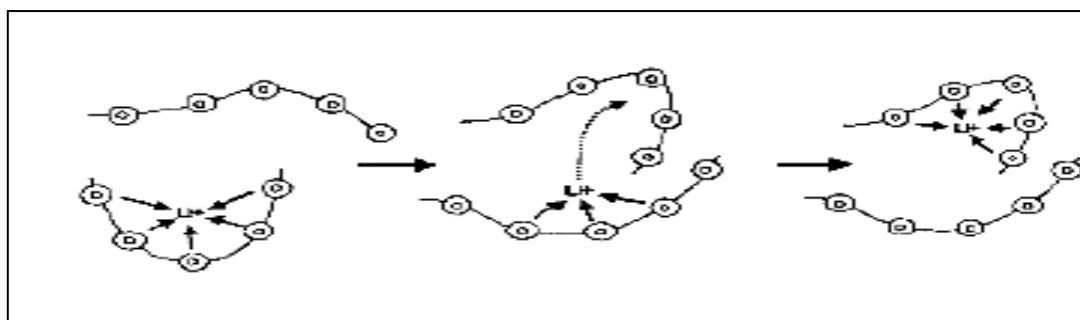


Figure I-1 : Mécanisme schématisé du déplacement de Li^+ dans la phase amorphe du solvant POE, les ronds représentant les oxygènes du POE [8].

Pour remédier au problème de la faible conductivité des électrolytes polymères solides, une alternative a été proposée, à savoir l'usage d'électrolytes gélifiés [3] Cette technique consiste à immobiliser un électrolyte de type liquide dans une matrice polymère tel que le polyacrylonitrile, le polyméthylméthacrylate ou le fluorure de polyvinylidène.

Malencontreusement, l'amélioration de la conductivité de ces polymères gélifiés (de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-2}S.cm^{-1} à TA) peut éventuellement entraîner une baisse de leur tenue mécanique et de leur stabilité chimique [9,10].

I.2.2.L'ELECTRODE POSITIVE :

L'électrode positive des batteries au lithium (noté $\text{Li}_n\text{A}_z\text{B}_y$) est composée généralement d'un matériau d'insertion, qui répond idéalement aux critères suivants :

- Haute capacité volumique et massique,
- Réversibilité de la réaction d'insertion du lithium (modification très légère de la structure),
- Haut potentiel redox,
- Coefficient de diffusion élevé pour les ions lithium (rapidité en cyclage),
- Bonne conductivité électronique,
- Non-toxicité et faible coût.

Pour les générateurs lithium-ion utilisant un électrolyte liquide ou polymère gélifié à large fenêtre de stabilité électrochimique, on pourra choisir des oxydes de métaux lithiés de structure hexagonale LiMO_2 (avec $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) ou de structure cubique (spinelle) tel que LiMn_2O_4 , pour lesquels l'insertion et la désinsertion du lithium se produit autour de 4 V vs. Li^+/Li .

Pour les batteries au lithium utilisant des électrolytes polymères secs à fenêtre de stabilité électrochimique plus réduite, on préférera des composés d'insertion dits à 'basse tension' qui intercalent de façon réversible le lithium autour de 2 ou 3 V vs. Li^+/Li , tels que les oxydes de vanadium, comme V_6O_{13} , ou de manganèse comme MnO_2 [11,12].

Matériau	Tension de décharge moyenne / V vs. Li⁺/Li	Densité d'énergie / Wh kg⁻¹
Nb Se ₃	1.6	390
MoS ₂	1.8	300
NiPS ₃	1.8	390
TiS ₂	2.1	500
V ₆ O ₁₃	2.3	410
MnO ₂	2.8	520
V ₂ O ₅	3.2	450
LiNiO ₂	3.8	520
LiCoO ₂	3.9	530
LiMn ₂ O ₄	4.1	600

Le tableau I-2 donne quelques caractéristiques de différentes électrodes positives à 'tension élevée' ou 'tension basse'.

Matériau	Tension de décharge moyenne / V vs . Li⁺/Li	Densité d'énergie /Wh Kg-1
NbSe ³	1.6	390
MoS ₂	1.8	300
NiPS ₃	1.8	390
TiS ₂	2.1	500
V ₆ O ₁₃	2.3	410
MnO ₂	2.8	520
V ₂ O ₅	3.2	450
LiNiO ₂	3.8	520
LiCoO ₂	3.9	530
LiMn ₂ O ₄	4.1	600

Tableau I-3 : Tension de décharge moyenne et densité d'énergie d'électrodes positives à 'tension basse ou élevée' [13].

Les polymères conducteurs électroniques tels que le polyacétylène $(CH)_x$, le polypyrrole $(C_4H_5N)_x$, ou encore la polyaniline $(C_6H_5NH_2)_x$, ont été également envisagés comme matériaux d'électrode positive pour le générateur au lithium [3]. Le processus électrochimique mis en jeu dans ces électrodes polymères est assez similaire à celui d'une réaction d'intercalation. Lors de la charge, le polymère (noté P) s'oxyde et dans le même temps, l'anion $X^{\square\square\square}$ du sel LiX s'insère dans sa structure[3].

Ces électrodes sont cependant restées au stade de la prospective, des problèmes d'instabilité, d'auto-décharge et de densité d'énergie trop faible rendant ces matériaux moins intéressants que les oxydes de métaux lithiés.

I.2.3. L'ELECTRODE NEGATIVE :

L'électrode négative du générateur lithium-polymère est constituée de lithium tandis que, dans le générateur lithium-ion, elle est composée de matériau carboné, généralement du graphite, pour les raisons évoquées précédemment. Le potentiel thermodynamique standard du couple Li^+/Li se situe à -3.045 V vs. ENH (0 V vs. Li^+/Li) tandis que le graphite intercale de façon réversible le lithium entre 0 et 0.2 V vs. Li^+/Li . Les électrolytes solides polymères ont une fenêtre de stabilité électrochimique moins étendue que les électrolytes liquides. Au delà de 3 V vs. Li^+/Li , ils commencent à s'oxyder, Il n'est donc pas possible d'utiliser des électrodes positives à 'tension élevée' avec ce type d'électrolytes. Comme l'une des caractéristiques recherchées d'une batterie est de fournir une ddp élevée, le métal lithium est plus intéressant que le carbone dans la technologie 'lithium-polymère' [14].

La réaction électrochimique sur l'électrode négative de lithium peut s'écrire sous la forme:



tandis que la réaction d'insertion du lithium dans l'électrode négative de carbone s'écrit :



Dans la première génération des batteries lithium-ion, le coke (carbone peu cristallisé) était utilisé comme électrode négative. Sa capacité faradique étant plus faible que celle du graphite, le remplacement de ce carbone par du graphite s'est très rapidement imposé. Ceci implique une ddp aux bornes du générateur plus élevée et plus stable, et par conséquent une densité d'énergie supérieure à celle d'un générateur dont l'électrode négative est composée de coke.[13]

I.2.4. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE LA BATTERIE LITHIUM-ION :

La batterie lithium-ion est basée sur l'échange réversible de l'ion lithium entre ses pôles positif et négatif selon le principe du "rocking chair". Tout au long des cycles de charge-décharge, le lithium reste à l'état ionique sans dépôt métallique. Comme pôle positif, on utilise le plus souvent un oxyde de métal de transition lithié LiMO_2 où $M = \text{Co}, \text{Ni}$ ou des spinelles de manganèse LiMnO_4 . On observe l'intercalation du lithium à des potentiels élevés, de l'ordre de 4V vs Li/Li^+ [14].

Comme pôle négatif, on emploie un composé carboné de type graphite ou coke. Le graphite intercale de façon réversible le lithium entre 0 et 0.3 V vs Li/Li^+ , ce qui permet de quasiment conserver le potentiel très bas du lithium en évitant les problèmes de sécurité.

Au départ (après le montage) la batterie se trouve à l'état déchargé : tout le lithium se trouve dans LiMO_2 . Au cours de la première décharge on observe tout d'abord la formation d'une couche de passivation pour un potentiel d'environ 0.7V vs Li/Li^+ le potentiel diminue ensuite en marquant différents paliers qui correspondent aux différents stades d'intercalation du lithium dans le graphite. Les cycles suivants ne présentent plus de paliers de passivation et les temps de charge et décharge sont similaires.

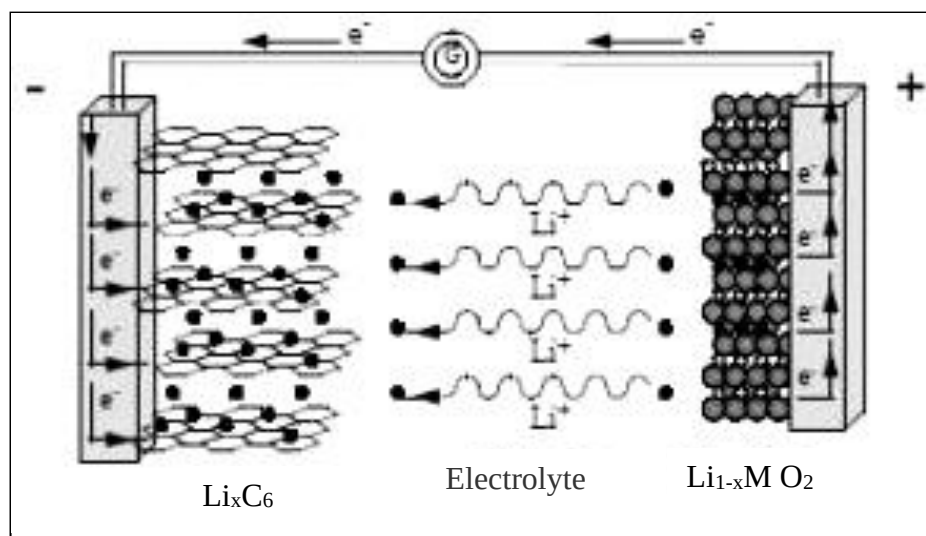
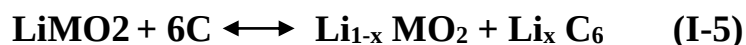
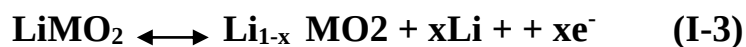


Figure I.2 : Schéma du principe du générateur lithium-ion [14].



I.3. LES ELECTROLYTES LIQUIDES :

L'électrolyte liquide est composé d'un sel dissout dans un mélange de solvants, imprégnant les deux électrodes composites du générateur et un film en polyéthylène de très faible épaisseur.

Idéalement, l'électrolyte liquide d'un générateur lithium-ion doit satisfaire les conditions suivantes :

- avoir une grande conductivité ionique (de l'ordre de $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à TA et supérieure à $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ à -20°C),
- posséder une conductivité électronique très faible, inférieure à $10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$,
- être stable thermodynamiquement et/ou cinétiquement vis à vis des électrodes Li_xC_6 et $\text{Li}_{1-x} \text{MO}_2$,

- avoir un large domaine de stabilité thermique (de $\square 20$ à 70°C) et électrochimique (de 0 à 4.5 V vs. Li^+/Li),
- être composé d'un ou plusieurs solvants détenant un grand 'nombre donneur' d'électrons pour assurer une dissociation facile de la liaison LiX ,
- afficher un haut degré de pureté, être non-toxique et bon marché [15].

I.3.1. LES SOLVANTS :

Dans le but d'avoir un générateur lithium-ion avec toutes les performances exigées le solvant doit posséder :

- une permittivité relative ϵ_r grande pour qu'il y ait le plus d'ions libres en solution (en effet, lorsque ϵ_r est grande, la force électrostatique entre le cation et l'anion du sel est faible),
- une faible viscosité pour assurer une grande mobilité ionique.

Hélas, pour un même solvant (dipolaire aprotique), lorsque la permittivité est importante, la viscosité l'est aussi. En pratique, un mélange de deux ou plusieurs solvants organiques est donc utilisé :

- l'un possédant une permittivité élevée,
- l'autre possédant une viscosité faible.

Les solvants les plus couramment utilisés (cf. tableau I.4) sont les carbonates d'alkyles (carbonates d'éthylène, de propylène, de diméthyle et de diéthyle) et les éthers, ces derniers étant instables au delà de 4V vs. Li^+/Li . Ces solvants sont évidemment tous aprotiques, c'est à- dire dépourvus d'eau ou plus généralement d'atomes d'hydrogène labiles. En effet, la présence d'eau est incompatible avec celle du lithium et de LiC_6 [15,16].

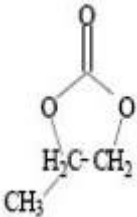
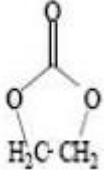
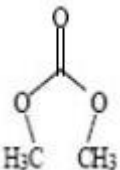
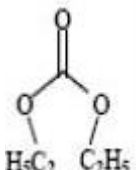
Solvants	Carbonates cycliques		Carbonates acycliques		Ethers (n, faible)
Nom usuel (abréviation)	Carbonate de propylène (PC)	Carbone	Te d'éthylène (EC)	Carbonate d'éthyle (DEC)	Diméthoxy-Ethane (DME)
Formule chimique					$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$
M/g mol -	102.0	88.1	90.1	118.1	90.1
Densité	1.189	1.321	1.069	0.98	0.867
Température de fusion/ C°	-49	36	3	-43	-58
Température d'ébullition /C°	240	248	91	126	85
Viscosité / cP à 25C°	2.51	A 40 C° 1.86	0.585	0.748	0.455
Constante diélectrique relative	64.9	95.3	3.12	2.82	7.05
Provenance	Merck	Acros	Aldrich	Aldrich	Janssen
Pureté	Selectipur Wasserfrei8	99%+	99%	99%	99%+

Tableau I.4 : Caractéristiques de quelques solvants utilisés pour les électrolytes des batteries lithium-ion [14].

I. 3.2. LES SELS DE LITHIUM :

Les sels de lithium choisis doivent être stables et très solubles dans le solvant utilisé et ce sur une large plage de température. Ils doivent également avoir un poids moléculaire assez faible et ne pas être la cause de réactions indésirables avec des composants de la batterie.

Enfin, ils doivent être non-toxiques et, si possible, bon marché.

Le tableau I.5 donne un rapide aperçu des sels qui peuvent être utilisés dans les batteries lithium-ion.

Sels de lithium	Avantages	Inconvénients
LiPF ₄	Conductivité très élevée excellente stabilité	Très hygroscopique prix élevé
LiAsF ₆	Conductivité élevée excellente stabilité anodique	Toxique
LiClO ₄	Bon marché conductivité moyenne excellente stabilité anodique	Dangereux et explosif
LiBF ₄	Coût modéré	Faible conductivité
LiCF ₃ SO ₃	Coût modéré, non-toxique excellente stabilité thermique	Faible conductivité Eventuelle réaction en aluminium aux potentiels élevées
LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	Conductivité élevée non toxique	Prix élevé réaction avec le substrat de la positive en aluminium aux potentiels élevés

Tableau I. 5 : Comparaison de quelques sels utilisés (ou potentiellement utilisables) dans les électrolytes des batteries lithium-ion.

Actuellement, LiPF₆ est le sel le plus utilisé dans le commerce : il présente de bonnes propriétés conductrices tout comme LiAsF₆ [16], mais a l'avantage par rapport à ce dernier de ne pas être toxique.

Guyomard et Tarascon [17] ont montré que l'électrolyte LiClO₄ 1M dissous dans un mélange binaire EC-DMC en proportions volumiques identiques (1:1) a une large fenêtre de stabilité électrochimique. En effet, il ne s'oxyde qu'au dessus de 5.1 V vs. Li⁺/Li sur une électrode de Li_{1+x}Mn₂O₄. De plus, il est compatible avec une électrode négative de carbone, contrairement à d'autres solvants, comme le carbonate de propylène (PC), qui, utilisé seul, conduit à de mauvaises performances en cyclage.

En 1970, les études de Dey et Sullivan, ainsi que d'autres études complémentaires plus récentes [18], ont montré que le PC a tendance à se co-insérer avec le cation Li⁺ et à exfolier le graphite avant et pendant son processus de réduction.

L'électrolyte LiClO_4 1M + EC-DMC (1:1) possède une conductivité de 11 mS.cm^{-1} à 20°C et conserve une conductivité raisonnable dans un large domaine de température $[-20, 60]^\circ\text{C}$ [17].

La concentration typique de LiPF_6 est de 1 mol.l^{-1} , car la conductivité de la solution présente un maximum pour cette valeur d'après les travaux de Guyomard et Tarascon [17]. D'autres auteurs [19] ont montré pour d'autres sels de lithium dissous dans un mélange EC-PC que l'évolution de la conductivité en fonction de la concentration du sel est similaire à celle donnée par le LiPF_6 .

Au delà de 2 mol.l^{-1} , la conductivité de la solution diminue, plusieurs phénomènes interviennent et participent au fait que la conductivité soit plus faible :

- la mobilité ionique diminue, car la viscosité du milieu augmente,
- il y a formation de paires d'ions, qui n'ont pas de contribution à la conductivité électrolytique : $\text{Li}^+ + \text{ClO}_4^- \longrightarrow \text{LiClO}_4$

- les interactions inter-ioniques sont plus importantes du fait que la distance entre deux ions de signe opposé est plus faible [20].

I. 3.2.1. Le sel LiClO_4

Le perchlorate de lithium (LiClO_4) a la teneur en oxygène la plus élevée (en poids) de tous les perchlorates, il est également hygroscopique et forme le trihydrate. Il a une température de fusion de 247°C et de décomposition de 400°C , le trihydrate est la forme la plus commune du sel et il est extrêmement difficile d'éliminer l'eau absorbée.

Le LiClO_4 est un très fort agent oxydant, il est souvent utilisé pour sa bonne stabilité électrochimique [20,21].

Les perchlorates de lithium peuvent être obtenus de différentes manières :

- Electrolyse du chlorate sous une densité de courant de 200mA et une température supérieure à 20°C .
- Par action de l'acide perchlorique sur le carbonate ou l'hydroxyde de lithium.

- En ajoutant le carbonate ou l'hydroxyde au perchlorate d'ammonium et porté à ébullition pour éliminer l'ammoniaque[22].

I. 3.3. LA DISSOLUTION DES SELS DANS LES SOLVANTS :

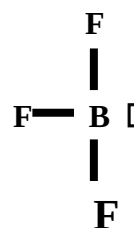
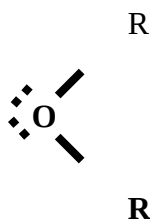
Dans les électrolytes liquides, le soluté est constitué par le sel du métal alcalin , il est important d'exposer les critères qui régissent la formation de l'électrolyte en se basant sur les notions d'acido-basicité . La basicité, au sens de Lewis est définie le plus simplement par la capacité d'un élément moléculaire à céder un doublet électronique . Un acide dispose par contre d'orbitales vides susceptibles d'accepter une paire d'électron [23].

Exemple :

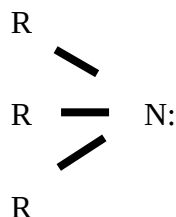
Bases (donneurs)

Acides (accepteur)

Ether



Amine



H⁺

□ : orbitale vide

Une réaction acido- basique est donc un échange de doublet selon :

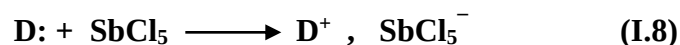


Dans ce concept très général ,un sel MX est formé par l'association d'une base X⁻ et d'un acide M⁺. La séparation d'une paire d'ions de ce type ne pourra être observée que si le sel MX est mis en présence d'une base plus forte que X⁻ selon:



B : solvate alors l'ion M^+ . L'anion X^- n'interagit que faiblement avec les solvants aprotiques .

La solvation du cation est conditionnée par le caractère électrodonneur des solvants, afin de procéder à une estimation quantitative de ce caractère ,Gutmann [24] a proposé la définition du "Nombre Donneur" DN qui est déterminé à partir de l'enthalpie molaire de formation entre le solvant et l'accepteur type, le pentachlorure d'antimoine , en solution diluée dans le dichloro-1,2-éthane :



$$DN = -\Delta H \text{ (Kcal/mol)} \quad (I.9)$$

Nous pouvons donner, à titre d'exemple , les valeurs des DN de quelques solvants :

Solvant	Nombre Donneur
Benzène	0,1
Nitrobenzène	4,4
Acétonitrile	14,1
Acétone	17
Ether diéthylique	19,2
Tétrahydrofur	20
Diméthoxyéthane	24
Eau (liquide)	≈ 33
Ethylamine	55,5
Triéthylamine	61
Diméthylformamide	26,6

Tableau I. 6 "Nombres donneurs" de quelques solvants organiques [24].

Le nombre donneur est une grandeur importante qui permet d'apprécier les interactions solvation. On constate que dans cette échelle, tous les composés de type éther se placent dans l'intervalle : $19 < DN < 24$.

I. 3.3.1 Aspect structurel de la solvation ionique :

La présence d'un ion dans un solvant polaire entraîne une orientation des dipôles au voisinage de l'ion. Cette zone où l'ion induit un ordre en réduisant les rotations des molécules s'appelle de façon générale couche de solvation. Cet ordre induit, diffère de l'ordre structural du solvant et entre ces deux ordres, il existe une région désordonnée. Si le nombre de molécules de solvant est plus grand dans la couche de solvation que dans la couche désordonnée, l'ion est dit structure-maker (Li^+ , F^- , Mg^{2+}) alors que dans le cas inverse, l'ion est dit structure-breaker (Cs^+ , Rb^+ , ClO_4^-).

Dans un solvant polaire, l'agitation thermique se traduit par une rotation libre des dipôles. La présence d'un ion oriente les dipôles en contact avec ce dernier, mais influence aussi l'orientation des dipôles à l'extérieur de la première couche de solvation.

Dans le cas d'un cation, l'énergie d'interaction ion-dipôle sera négative et maximale si le dipôle est aligné avec le vecteur du champ électrique généré par l'ion et à l'opposé l'interaction sera positive et maximale si le dipôle est dirigé vers l'ion [25].

I. 3.3.2 Interaction ion-ion.

En solution, la charge électrique des ions engendre des forces entre ces derniers (répulsion et attraction suivant les signes).

Ces interactions électrostatiques sont d'autant plus intenses que la concentration est plus élevée, car la distance entre les ions diminue. Les propriétés des électrolytes en solution dépendent par conséquent largement de cette interaction [24,26].

Pour calculer l'interaction ion-ion, on peut calculer quelle serait la variation d'énergie de Gibbs ΔG , correspondant au passage d'une solution idéale, formée d'ions déchargés, ou l'interaction ion-ion est donc absente, à la même solution réelle, formée d'ions chargés ou l'interaction ion-ion se manifeste.

Pour une solution idéale infiniment diluée en solutés neutres, le travail de dilution osmotique de C_1 à C_2 (P et T constantes) s'écrit

$$W_{\text{osm}} = nRT \ln (C_2 / C_1) \quad (\text{I.10})$$

Où n représente le nombre total de moles de solutés et C la concentration.

Si $C_2 < C_1$, alors $W_{\text{osm}} < 0$: il y a bien libération d'un travail au cours de la dilution.

Si le soluté devient chargé, la solution perd son caractère idéale et le travail de dilution totale s'exprime alors par :

$$W_{\text{dilut}} = nRT \ln (a_2 / a_1) \quad (\text{I.11})$$

Où a_2 et a_1 représentent les activités thermodynamiques dans l'échelle des concentrations. S'agissant de solutions assez diluées pour que seules les interactions électrostatiques entre les ions soient responsables de la déviation par rapport au comportement idéal, le travail de dilution d'une solution électrolytique s'écrit donc :

$$W_{\text{dilut}} = W_{\text{osm}} + W_{\text{elec}} = nRT \ln (a_2 / a_1) \quad (\text{I.12})$$

$$= nRT \ln (C_2 / C_1) + nRT \ln (\gamma_2 / \gamma_1) \quad (\text{I.13})$$

$$W_{\text{elec}} = nRT \ln (\gamma_2 / \gamma_1) \quad (\text{I.14})$$

γ_1 et γ_2 représentent les coefficients d'activité dans l'échelle de concentration.

Etant donné que γ tend vers l'unité quand la concentration décroît, il en résulte que le composant électrique du travail de dilution W_{elec} est positif, il y a donc absorption d'énergie lors de la dilution. Ceci est dû au travail nécessaire pour diminuer les interactions ion-ion.

I. 3.3.3 Paires d'ions :

La théorie de Debye-Huckel considère que les ions sont des charges ponctuelles qui s'entourent d'une atmosphère ionique de signe opposé. Cependant, il se peut que des ions de charges identiques s'approchent suffisamment l'un de l'autre pour que l'attraction coulombienne soit plus forte que l'énergie cinétique d'agitation thermique. Dans ce cas, ils forment une paire d'ion qui peut être représentée comme un dipôle fluctuant. Bjerrum montre que les ions n'ont pas besoin d'être en contact physique pour qu'une paire d'ion existe, alors que dans la théorie de Fuoss, on ne considère comme paire d'ion que des ions de charges opposées en contact pour une durée arbitraire. Les solutions concentrées peuvent être le siège de la formation de triplets ioniques résultants de l'association de deux paires d'ions, suivi de l'ionisation du complexe ainsi formé [26-28].

I. 3.4.PROCESSUS ELECTROCHIMIQUE DES SOLUTIONS IONIQUES :

D'une manière générale on peut décomposer la réaction électrochimique des électrolytes ioniques liquides (pendant la charge et décharge des batteries) en plusieurs étapes :[29]

I. 3.4.1.Le transfert de masse :

c'est le transfert de la matière du cœur de la solution à la surface de l'électrode et vice versa. Ce mode de transport peut être classé en trois processus différents :

a- Le transport par migration : concerne le déplacement des ions sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique, c'est à dire sous l'effet d'un champs électrique E. En l'absence de gradient de diffusion ou de concentration et d'écoulement de fluide, le flux de migration d'une espèce ionique i, de charge Z et de conductivité ionique équivalente λ_i est donnée par :

$$n_{i,migr} = c_i \lambda_i / F \cdot \text{grad} \phi = Z_i F D c_i / RT \cdot \text{grad} \phi \quad (I.15)$$

D : coefficient de diffusion exprimé en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$

Cette migration ionique a pour résultat global de maintenir l'électroneutralité en régime de circulation de courant : au transfert électrochimique de la charge +Q à l'anode et -Q à la cathode correspond le transfert simultanée, par électromigration ionique, de la même charge Q du

compartiment anodique au compartiment cathodique (à travers la jonction électrolytique). Chacun des deux compartiments reste ainsi électriquement neutre.

Tous les ions mobiles présents dans une phase électrolytique subissent l'effet du champ électrique qui provoque leur migration et participent ainsi au transport du courant à travers l'électrolyte (indépendamment de leur participation, ou non aux réactions aux électrodes) [30].

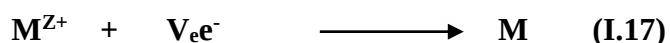
b- Le transport par diffusion : concerne le déplacement de matière sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique, c'est à dire des milieux les plus concentrés vers les milieux les moins concentrés. Il est important de souligner que les phénomènes de diffusion en solution ne peuvent être observés si l'agitation thermique voire mécanique homogénéise la concentration des solutés. Ces phénomènes ne peuvent être aussi observés que près des parois solides. En effet, à l'interface solide /liquide, il existe une couche de solution "stagnante" appelée couche de diffusion d'épaisseur de l'ordre du micromètre. Ainsi, les phénomènes de diffusion sont souvent mesurés dans des systèmes poreux (membrane en verre fritté, gel de polyacrylamide, etc) où les phénomènes de convection sont négligeables. De plus, la diffusion seule est un processus non stationnaire, c'est à dire que sur un temps long, on observe une diminution régulière de sa vitesse puisque le gradient de concentration tend à diminuer.

La première loi de Fick est la description la plus générale du transport de matière par diffusion en l'absence de transport de matière additionnel par convection :

$$n_{\text{diff}} = -D(\delta c / \delta y)_{y=0} \quad (\text{I.16})$$

Pour une densité de courant i donné, le gradient (dc/dy) à la surface de l'électrode ($y=0$) est constant.

Pour la réduction des ions métalliques :



On obtient :

$$D(dc/dy)_{y=0} = i/V_e F \quad (\text{I.18})$$

Avec : V_e : nombre de charge
 F : nombre de Faraday.

Et la seconde loi de Fick décrit le changement de profil de concentration à l'électrode en fonction du temps :

$$\delta c / \delta t = D(\delta^2 c / \delta^2 y) \quad (\text{I.18})$$

D coefficient de diffusion exprimé en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$

Après le temps τ , la concentration du métal à l'électrode tend vers zéro, et le flux de matière $i/V_e F$ ne peut se maintenir plus longtemps. Ainsi, le courant sera consommé par un autre processus d'électrode, par exemple par dégagement d'hydrogène H_2 lors d'un processus cathodique, ou par le dégagement d'oxygène O_2 lors d'un processus anodique.

La densité de courant de tout processus électrochimique consommant des espèces dissoutes par conversion électrochimique couple la vitesse de la conversion électrochimique avec le transport de matière par diffusion à et vers la surface de l'électrode :

$$i = n_0 V_e F = D(\partial c / \partial y)_{y=0} V_e F \quad (\text{I.19})$$

L'indice 0 se réfère à $y=0$ et se rapporte à la surface de l'électrode.

Dans des conditions quelconques, la vitesse du transport de matière et les densités de courant associées sont données par le produit du coefficient de transport de matière K_m , qui peut être facilement mesuré, et de la différence de concentration effective $\Delta c = (c_\infty - c_0)$:

$$i = n_0 V_e F \quad (\text{I.20})$$

$$= K_m (c_\infty - c_0) V_e F \quad (\text{I.21})$$

$$= K_m \Delta c V_e F \quad (\text{I.22})$$

c- Transport par convection : concerne le déplacement de matière sous l'effet d'un gradient de température ou d'agitation mécanique. La convection est le mouvement des espèces ioniques ou neutres avec la solution qui l'entoure [30].

I. 3.4.2. Les réactions chimiques :

Il peut s'agir de réactions acido-basiques, de complexation, de déshydratation qui se déroulent avant ou après les réactions d'électrodes.

I. 3.4.3. Les réactions de surface :

Il s'agit des phénomènes d'adsorption ou de désadsorption ou de croissance cristallines.

I. 3.4.4. Transfert de charges :

C'est le transfert des ions à la surface de l'électrode et plus précisément dans la double couche [31].

I. 3.5. CONDUCTION IONIQUE :

La conductivité d'un électrolyte est d'une grande importance, non seulement pour la réduction de la résistance interne de la cellule électrochimique mais aussi pour le comportement ionique des solutions électrolytiques, qui affecte les réactions aux électrodes de la cellule [32].

Les solutions électrolytiques obéissent à la loi d'Ohm tout comme les conducteurs métalliques ; la résistance (R) d'un conducteur dépend de sa nature et de sa géométrie :

$$R = \rho l / A \quad (I.23)$$

Appliqué à une solution électrolytique, l est la distance entre les électrodes, A la surface de celles-ci, et ρ est la résistivité spécifique.

L'inverse de la résistance est la conductance (L) (Ohm^{-1}) et l'inverse de la résistivité spécifique est la conductivité spécifique (σ) ($\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$) ou (S.cm^{-1})

$$L = 1/R \quad (I.24)$$

$$\sigma = 1/\rho \quad (I.25)$$

la conductivité spécifique augmente presque linéairement avec la concentration ; pour mieux faire apparaître l'effet des interactions sur la conductivité, une nouvelle quantité est définie, la conductivité équivalente (Λ) ($\text{cm}^2 \text{equiv}^{-1} \text{Ohm}^{-1}$) : c'est la conductance d'un volume

de solution(en cm^3) contenant un équivalent de soluté placé entre deux électrodes parallèles distantes de 1cm.

$$\Lambda = 1000 \cdot \sigma / C \quad (\text{I.26})$$

La concentration C est exprimée en équivalent par litre, un équivalent est le nombre de mole de substance associé au transfert d'un Faraday d'électricité [29].

I. 3.5.1. Relation entre la concentration et la conductivité ionique :

la conductivité molaire diminue avec une augmentation de la concentration pour les solutés appelés électrolytes forts (ionophore) ; ceci est dû à deux effets qui se conjuguent pour empêcher le déplacement indépendant des ions :

La relaxation : l'atmosphère ionique autour de l'ion crée un champ opposé à son déplacement (la formation et destruction de l'atmosphère ionique est en quelque sorte une relaxation dans la distribution d'équilibre des ions).

L'effet d'électrophorèse : lorsque la concentration augmente, l'association entre les ions augmente elle aussi et a pour effet de diminuer la conductivité.

Lorsque la concentration du soluté diminue, la conductivité molaire tend vers une limite supérieure qu'on appelle la conductivité molaire à dilution infinie, Λ^0 .

A faible concentration, la dépendance de la conductivité molaire de la concentration est bien décrite par l'équation de Debye-Onsager :

$$\Lambda = \Lambda^0 - A\sqrt{C} \quad (\text{I.27})$$

Λ^0 est la conductivité équivalente à dilution infinie, c'est à dire où il n'y a aucune interaction soluté- soluté : les ions sont indépendant le uns des autres, et Λ^0 peut être exprimé comme étant la somme des contributions de chaque ion séparé :

$$\Lambda^0 = \Lambda^{0+} + \Lambda^{0-} \quad (\text{I.28})$$

Kohlrausch [31] a trouvé que dans le domaine des concentrations faibles la conductivité équivalente d'un électrolyte fort varie avec la concentration suivant une équation empirique appelée règle de la racine carrée :

$$\Lambda = \Lambda^0 - SC^{1/2} \quad (\text{I.28})$$

C : concentration de l'électrolyte et S : constante empirique

Pour des électrolytes forts, de concentration élevée un meilleur accord avec l'expérimental est garanti par l'équation :

$$\Lambda = \Lambda^0 - SC^{1/3} \quad (\text{I.29})$$

I. 3.5.2. Relation entre la viscosité dynamique et la conductivité ionique :

Les propriétés principales d'un solvant qui déterminent le caractère de la variation de la conductivité électrique sont la viscosité et la constante diélectrique [31].

La mobilité ionique (μ) d'un ion est définie par la relation :

$$V_i = \mu_i E \quad (\text{I.30})$$

C'est donc la constante de proportionnalité entre la vitesse (V) d'un ion et l'intensité du champ électrique (E). Il existe une relation simple entre la mobilité électrique d'un ion et sa conductivité équivalente :

$$\mu_i = \Lambda_i / F \quad (\text{I.31})$$

où F est la constante de Faraday.

Une force de friction s'oppose au déplacement de l'ion en solution, cette force est reliée à la viscosité dynamique (η) du milieu, cette dernière est déduite de la formule de Poiseuille :

$$\eta = (\pi R^4 / 8QL) \cdot \rho \cdot t \text{ en mPa.s} \quad (\text{I.32})$$

$$= K \cdot t \cdot \rho \quad (\text{I.33})$$

avec :

$K.t$: la viscosité cinématique en $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$

$K = \pi R^4/8QL$ constante caractéristique du capillaire

ρ : densité de l'électrolyte (g/ml)

t : temps d'écoulement de la solution (seconde)

Stocks a établi la relation suivante :

$$V = F / 6 \pi \eta r \quad (\text{I.34})$$

V est la vitesse d'une particule de rayon r , soumise à une force F dans un milieu de viscosité η .

Dans le cas de la mobilité ionique, la force impliquée est :

$$F = Z_i q F \quad (\text{I.35})$$

Z_i est la valence de l'ion et q sa charge.

En combinant les quatre dernières équations, on obtient :

$$\eta \Lambda_i = Z_i q F / 6 \pi r_i \quad (\text{I.36})$$

Cette équation implique que le produit de la viscosité dynamique par la conductivité équivalente est une constante pour un ion ou pour un électrolyte donné ($\eta \Lambda = \text{constante}$) cette expression est connue sous le nom de "règle de Walden"

A dilution infinie le produit Walden ($\eta_0 \Lambda_0$) est presque constant pour différents sels et dans différents solvants, la faible variation peut être attribuée à la taille effective des ions solvatés dans les solutions [30-33].

I. 4. ELECTROLYTE POLYMERE:

I. 4.1.GENERALITES:

Parmi les premiers électrolytes utilisés dans les batteries lithium-ion la solution LiPF_6 dans un mélange de propylène carbonate(PC) et diéthyl carbonate (DEC) [34].

Les derniers travaux tendent à exclure le propylène carbonate à cause du phénomène d'exfoliation de l'anode qu'il provoque par intercalation des ions lithium solvatés dans les couches du graphène accompagnée d'un dégagement de gaz dans la structure du carbone et une large capacité irréversible. De ce fait on a eu recours au remplacement de l'électrolyte liquide par un électrolyte polymère solide [35]. Les travaux de Fenton ont montré dès 1973 la possibilité de dissoudre des sels de lithium tels que l'iodure de lithium (LiI) ou le thiocyanate (LiSCN) dans un polyéther, le polyoxyde d'éthylène (POE), il faudra cependant attendre les travaux de M. Armant, pour que les complexes (POE)-sel de lithium soient proposés comme électrolyte polymère solide pour des applications en électrochimie [36,37]. Ces derniers ont été largement étudiés ces deux dernières décades, malgré leur bonne stabilité mécanique et dimensionnelles, ces électrolytes polymères solides, dépourvus de toutes traces de solvant organique possèdent une faible conductivité ionique ($\sigma = 10^{-8} \sim 10^{-6} \text{ S. cm}^{-1}$) pour une utilisation électrochimique [35]. Pour améliorer cette conductivité, un certain nombre d'électrolytes polymères non conventionnels, ayant une conductivité ionique à température ambiante de l'ordre de $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$, sont à présent développés dans plusieurs laboratoires [38-40], il s'agit d'électrolytes polymères gels qui sont préparés par incorporation de solution d'électrolyte formée par dissolution des sels de lithium, LiX, dans un mélange de solvants organiques tels que éthylène carbonate (EC) et propylène carbonate (PC) dans une matrice de polymère hôte comme le poly(acrylonitrile) (PAN) ou poly(méthyl méthacrylate) (PMMA).

Ces électrolytes gels donnent une conductivité suffisamment élevée pour une application dans les batteries lithium-ion [41-43].

Plusieurs de ces gels ont été étudiés par Nagai et al [44], leurs travaux ont porté sur les propriétés du gel à base de poly(méthyl méthacrylate)-poly(éthylène glycol)-LiClO₄. Sa conductivité ionique est de $2.10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à 290K. Une variété de gel PMMA/ sel de lithium/PC-EC sont reportés par d'autres chercheurs et ont montré l'important rôle joué par le PMMA [45].

I. 4.2. POLYMERES POLAIRES CONDUCTEURS IONIQUES :

Les polymères polaires sont des chaînes macromoléculaires présentant des dipôles qui peuvent être parallèles ou antiparallèles, dans le second cas il y a compensation sur une échelle de l'ordre du nanomètre et se comporte comme un polymère non polaire : la permittivité et les pertes

diélectriques sont faibles et peu dépendantes de la fréquence. Comme c'est le cas du poly(tétrafluoroéthylène) ou PTFE appelé souvent Téflon. les chaines de poly(chlorure de vinyle) ou PVC de poly(fluorure de vinylidène) ou PVDF ou le poly(méthyl de méthacrylate) ou PMMA possèdent des dipôles parallèles [46].

Le PMMA aux basses températures présente une permittivité faible, lorsque la température s'élève, on observe un phénomène de relaxation secondaire ou relaxation β : le mouvement des dipôles est activé mais l'ensemble des chaines est immobile. Tous les dipôles ne participent pas nécessairement de la même façon à ce phénomène de relaxation, car tous les dipôles ne voient pas le même environnement à cause d'une distribution du désordre. Ce phénomène de relaxation diélectrique est associé à une élévation importante de la permittivité. Lorsque la température continue de s'élever, l'ensemble des chaines devient mobile : c'est la coopérativité associée à la transition vitreuse, il s'agit du mécanisme de relaxation principale ou α . Les dipôles évoluent dans un milieu liquide. La dynamique de ce liquide conditionne la dynamique des mouvements dipôlares. Aux températures plus élevées en phase liquide, les pertes diélectriques augmentent à nouveau à cause d'un mécanisme de conduction électrique associé pour l'essentiel à des impuretés. Les relaxations associées à la transition vitreuse α qui résultent des mouvements coopératifs obéissent à la loi de type WLF (Williams Landel and Ferry), pour les polymères amorphes :

$$\text{Log } a_t = -C_1(T-T_g)/(C_2+T-T_g) \quad (\text{I. 37})$$

Où

C_1 et C_2 sont des constantes universelles égales à 17.2 et 51.6 respectivement.

T : température de référence.

T_g : température de transition vitreuse.

Plusieurs groupes ont reporté que la relation WLF peut bien être s'exprimée en conductivité spécifique (σ) pour les électrolytes polymères amorphes comme suit : [47]

$$\text{Log} (\sigma(T)/ \sigma(T_g)) = -C_1(T-T_g)/(C_2+T-T_g) \quad (\text{I.38})$$

σ : conductivité spécifique en S. cm^{-1} .

cette dernière l'équation sera équivalente à l'équation de Vogel–Tammann–Fulcher :

$$\sigma = \sigma_0 \text{Exp}\{-E_a/R(T-T_0)\} \quad (\text{I.39})$$

en prenant : $C_2 = T_g - T_0$, $C_1 = E / (2.303RC_2)$ et $\log \sigma(T_g) = \log \sigma_0 - C_1$

- La conduction électrique peut être assurée par les ions mobiles. En pratique les polymères conducteurs ioniques sont des complexes polymères/sels. La présence dans une macromolécule d'hétéroatomes tels que O,S,P,N ayant des doublets ioniques libres permet des interactions avec les cations, la mobilité de la chaîne qui a lieu essentiellement dans la phase amorphe favorise le mouvement des porteurs de charges. Pour réaliser un système bon conducteur ionique, il faut une bonne solvation du sel et une bonne mobilité des macromolécules. Un des meilleurs compromis flexibilité/pouvoir solvant est trouvé avec les polyéthers. Un exemple est donné par le poly(oxyde d'éther). Le mélange PEO/LiClO₄ est un exemple de polymère conducteur ionique [46].

I. 4. 3. MOBILITE ET MECANISME DE TRANSPORT IONIQUE DANS LES POLYMERES AMORPHES :

Le déplacement des porteurs ioniques peut être rattaché à deux types de mécanisme :

- Le premier, pour lequel l'expression de transport activé est utilisée et il correspond au réseau cristallin : les porteurs de charges se déplacent dans un réseau qui peut être considéré comme immobile à l'échelle du temps d'un saut élémentaire.
- Le second mécanisme s'observe lorsque le temps du saut élémentaire est voisin de celui des déformations locales de la matrice. Ces déformations facilitent le transport, on utilise l'expression "transport assisté" pour désigner ce type de mécanisme et il est principalement observé dans la phase amorphe des macromolécules, ce mécanisme peut être expliqué par le concept du volume libre [20].

Concept du volume libre :

Ce concept a été introduit dans les années cinquante par Doolittle puis Cohen et Turnbull. Il repose sur quatre hypothèses simples :

- A chaque unité structurale (atome ou segment de chaîne) il est possible d'associer un volume V représentatif de l'enveloppe des déplacements de son centre géométrique.
- Lorsque ce volume atteint et dépasse une valeur critique V_c , la valeur

$$(V - V_c) = V_l \quad (I.40)$$

où V_l désigne le volume libre.

est considérée comme libre, c'est à dire non seulement accessible pour une espèce mobile, mais aussi susceptible d'être redistribué sans apport d'énergie complémentaire. Cela revient à dire que si l'on considère en particulier deux cages adjacentes, leurs volumes libres respectifs peuvent s'échanger sans modifier l'énergie globale car l'augmentation d'énergie de la cage en expansion sera exactement compensée par la diminution d'énergie de la cage qui se contracte.

- Le déplacement d'une unité structurale est possible lorsque sa cage acquiert un volume libre suffisant, ce volume doit autoriser un déplacement de l'ordre de grandeur des dimensions de l'unité structurale.
- A une température donnée, le volume libre fluctue sans apport d'énergie autour d'une valeur moyenne.

L'ensemble de ces quatre hypothèses permet par un traitement statistique classique, d'exprimer la probabilité de déplacement d'une particule donnée, segment de chaîne ou ion.

Le processus du transport ionique est relié aux propriétés viscoélastiques du polymère hôte, la solvation des ions lithium par le polymère inhibe le mouvement local des segments de chaînes du polymère par la formation de liaisons qui cause l'augmentation de T_g .

Aux températures inférieures à la température de transition vitreuse (T_g) l'espèce mobile n'attend plus la formation d'un volume libre favorable, mais force le passage à travers un milieu figé. On parle ainsi d'un mécanisme de déplacement entropique (transport assisté). Aux températures supérieures à la température de transition vitreuse, le transport de l'espèce mobile se fait par l'intermédiaire du volume libre résultant des déformations locales des macromolécules, c'est un mécanisme enthalpique (transport activé).

Pour le cas des complexes polymère/sel, l'anion n'est pas fixé à la chaîne macromoléculaire et l'on observe des nombres de transport anionique et cationique du même ordre de grandeur. Nous nous intéresserons essentiellement à la conductivité cationique ; celle-ci est la plus utile dans les applications pratiques. Elle peut être décomposée en deux étapes : formation du défaut responsable du transport et migration du porteur de charge[46].

En générale, une large fraction du volume libre conduit à l'amélioration du transport des espèces chargées, ceci peut être dû à deux effets : [48]

- a- mouvement local plus facile des segments de chaîne à l'intérieur du volume libre.
- b- L'augmentation de la probabilité du saut des ions entre les sites vacants dans le polymère.

I. 4.4. PARAMETRES AFFECTANT LA CONDUCTIVITE IONIQUE DES ELECTROLYTES POLYMERES :

En général, la conductivité des électrolytes que ce soit liquide ou polymère dépend de la concentration des porteurs de charges et de leur mobilité. La dissociation du sel donnant des espèces chargées est influencée par la constante diélectrique ou le nombre donneur du solvant, polymère ou encore de la nature du sel lui-même [49].

La concentration en sel et la composition en polymère font partie des paramètres les plus importants qui peuvent affecter la conductivité ionique des électrolytes polymères.

Effet de la concentration en sel :

Si la concentration en sel augmente et dépasse un certain taux donnant une conductivité maximale, la distance interionique diminue donc les interactions ioniques augmentent et forment des ions associés (paires d'ions, triplet d'ions et des agrégats ioniques) ce qui cause la réduction du nombre d'ions libres (ions dissociés) et par conséquent, la conductivité ionique diminue [50].

Effet de la composition en polymère :

La conductivité ionique des électrolytes polymères est reliée aux propriétés viscoélastiques du polymère, les travaux de I. Albinsson et al[51] , sur l'électrolyte polymère gel à base du PAN ont montré que la conductivité du gel est meilleure que celle de l'électrolyte liquide de même

composition en sel et en solvant, elle est de $2.5.10^{-3} \text{S.cm}^{-1}$ et $1.4.10^{-3} \text{S.cm}^{-1}$ respectivement, ceci a permis de confirmer que le polymère ne se comporte pas seulement comme une matrice hôte inerte mais c'est un constituant actif de l'électrolyte, qui est probablement dû à l'existence d'interactions entre les cations comme par exemple les Li^+ avec les dipôles du réseau polymérique.

L'ajout graduel du polymère à l'électrolyte a pour effet d'augmenter les interactions entre les cations (Li^+) et le polymère, la viscosité du milieu augmente, l'environnement du mouvement moléculaire du mélange diminue, la température de transition vitreuse augmente, cette augmentation fait retarder le mouvement local des chaînes et par conséquent, la conductivité ionique diminue [52-54].

I. 5. INFLUENCE DE L'ELECTROLYTE SUR LES PERFORMANCES DE L'ELECTRODE NEGATIVE :

A l'état initial, la batterie lithium-ion est déchargée : l'oxyde métallique (électrode positive) est complètement lithié, tandis que le carbone (électrode négative) ne contient pas de lithium inséré. Lors de la première charge, il y a insertion du lithium dans le carbone : ce phénomène est couplé à des processus irréversibles classiquement associés à des réactions parasites de réduction d'espèces électrolytiques (sel, solvants et impuretés), qui génèrent des gaz et différentes espèces solubles ou insolubles. Les produits insolubles précipitent à la surface du carbone formant ainsi un film 'hétérogène' de passivation composé de produits organiques et inorganiques, appelé 'SEI' (solid electrolyte interphase) [55]. Ce film superficiel, idéalement protecteur, stable et conducteur ionique, empêche la réaction de réduction de l'électrolyte de se poursuivre.

La formation du film de passivation est principalement observée dans le domaine de potentiels [0.8, 0.6] V vs. Li^+/Li [56]. La consommation irréversible de lithium liée à la formation de la couche de passivation superficielle entraîne une perte de capacité lors des tous premiers cycles (essentiellement le premier), appelée 'capacité irréversible'.

Minimiser ces réactions secondaires de réduction est évidemment primordial pour le bon fonctionnement de l'électrode négative de carbone. Néanmoins, il n'est pas possible de les

éradiquer totalement dans la mesure où l'électrolyte est thermodynamiquement instable vis-à-vis de Li_xC_6 . De plus, la présence du film de passivation est nécessaire pour assurer la réversibilité de l'intercalation du lithium. En effet, il empêche l'insertion simultanée de molécules provenant du solvant et donc la destruction de la structure graphitée par exfoliation [57].

La composition et la qualité du film sont conditionnées par la nature de l'électrolyte : le film de passivation est donc également un facteur à prendre en compte dans le choix du sel et du mélange de solvants. D'ailleurs, pour améliorer les qualités protectrices de ce film, l'ajout d'additifs dans l'électrolyte a été étudié : ces additifs peuvent être du CO_2 , N_2O , CO [58], des polysulfures S_x^{2-} [59] des éthers couronnes [60], du carbonate de chloroéthylène du carbonate de vinylène ou encore d'autres solvants halogénés (β -bromo- α -butyrolactone) [61].

Les batteries au lithium vendues dans le commerce possèdent une électrode de carbone déjà passivée. Les constructeurs font subir au préalable à leurs batteries quelques cycles de charge-décharge, appelés cycles de formation, après quoi la batterie fonctionne réversiblement avec un rendement en capacité proche de 100 %.

I. 5.1.COMPOSITION DU FILM DE PASSIVATION :

Les réactions de réduction d'espèces électrolytiques se produisant à la surface du carbone sont similaires à celles observées à la surface du lithium. La différence entre les deux matériaux d'électrode négative consiste dans le fait que sur le lithium les réactions de réduction sont spontanées alors que sur le carbone, il faut se trouver dans une zone de potentiel suffisamment cathodique pour que le film de passivation commence à se former[62].

La nature du film de passivation dépend de beaucoup de facteurs, à savoir le type de carbone, le sel, les solvants utilisés et les impuretés en présence. A titre d'illustration, l'électrode de graphite, lorsqu'elle est au contact d'un électrolyte composé de carbonate de propylène, présente de très mauvaises performances électrochimiques[63]. En effet, Aurbach et al. ont pu observer par MEB de nombreuses fractures à la surface d'un graphite polarisé à 0.05 V vs. Li^+/Li dans un électrolyte à base de LiAsF_6 et de carbonate de propylène. Les produits de réduction de ce solvant ne forment pas un film assez compact pour qu'il puisse assurer son rôle protecteur. La co-intercalation de molécules de solvant et leur réduction au sein même de la structure du graphite induit alors une détérioration rapide de celui-ci [14].

Barsoukov et al. [40] ont estimé l'épaisseur du film, par spectroscopie d'impédance électrochimique, à une vingtaine d'angströms sur du graphite ce qui correspond également aux valeurs données par Aurbach et Zaban pour la couche de passivation sur lithium. Chu et al., quant à eux, ont estimé l'épaisseur du film à quelques centaines de nanomètres sur du HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) dans un électrolyte composé de LiPF_6 + EC-DMC. Ils ont constaté également qu'il existait des zones préférentielles de formation du film en fonction du potentiel de l'électrode.

La formation du film se fait en deux étapes :

- formation d'un film initial essentiellement composé de produits inorganiques tels que Li_2CO_3 .
- formation du film principal composé en majeure partie par des produits organiques tels ROCO_2Li , $\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li}$, ...etc [62].

Dans ce chapitre, sont décrits les modes opératoires de préparation des électrolytes liquides (LiClO_4 / solvant) et des électrolytes polymère gels (LiClO_4 / solvant/ polymère) ainsi que les techniques expérimentales utilisées.

Les techniques utilisées sont séparées en deux parties :

Les méthodes de caractérisation physico-chimique (IR, viscosimétrie, pycnométrie et conductimétrie) et les méthodes de caractérisation électrochimique (Voltampérométrie et spectroscopie d'impédance).

II.1.METHODES DE PREPARATION DES ELECTROLYTES :

Les électrolytes utilisés dans ce travail sont les suivants :

- Electrolytes organiques liquides.
- Electrolytes polymère gels.

II.1.1. CARACTERISTIQUES DES PRODUITS UTILISES :

1-Le sel :

Le sel de lithium LiClO_4 (perchlorate de lithium) produit (Fluka 99%).

- Point de fusion ($^{\circ}\text{C}$)236
- La masse molaire (g/mol)..... 106,39
- La masse volumique (g/cm^3)......2.428

2-les solvants :

Plusieurs solvants organiques ont été sélectionnés selon leur viscosité et leur constante diélectrique et notre choix est porté sur le tétrahydrofurane(THF) et le diméthylformamide (DMF) de caractéristiques :

α -Le N, N- Diméthylformamide (DMF) :

- formule générale..... $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$
- Masse molaire (g/mole) 73.1
- Pureté (%) 99

- Densité à 25°C (g/cm ³)	0.944
- Constante diélectrique	36.7
- Viscosité dynamique (25°) (mPa.s)	0.7939
- Point d'ébullition (°C)	153

b- le Tetrahydrofurane (THF) :

- formule générale.....	C ₄ H ₈ O
- Masse molaire (g/mole)	72.1
- Pureté (%)	99
- Densité à 25°C (g/cm ³).....	0.8819
- Constante diélectrique	7.6
- Viscosité dynamique à 25°C (mPa.s)	0.459
- Point d'ébullition (°C)	67

3-Le polymère :**Le polyméthylmetacrylate (PMMA) :**

- Densité à 23°C (ASTM D792).....	1.18
- Absorption d'eau à 23°C (D570).....	0.13%
- Température de transition vitreuse (°C).....	87
- Masse moléculaire moyenne en poids (Aldrich).....	1.7.10 ⁵

II.1.2.PREPARATION DES ELECTROLYTES LIQUIDES :

Ces électrolytes sont préparés par dissolution du sel (LiClO₄) qui a été séché dans une étuve à une température de 100°C pendant 24 h, dans les solvants organiques qui ont également été entreposés sur tamis moléculaire pour éliminer au maximum toute trace d'eau ; un balayage en concentration en sel (Tableau II.1) et en volume des solvants (Tableau II.2) a été effectué.

Concentration en sel (g/mole)	0.01	0.1	0.5	0.8	1	1.5
----------------------------------	------	-----	-----	-----	---	-----

Tableau II-1: Les concentrations en sel des différents électrolytes liquides .

DMF(%)	0	20	40	50	60	80	100
THF (%)	100	80	60	50	40	20	0

Tableau II-2 : composition en % volumique des différents mélanges de solvants utilisés dans la préparation des électrolytes liquides pour chaque concentration.

Avant toute utilisation, les électrolytes doivent être laissés au repos pendant 24h pour assurer une bonne dissolution du sel.

II.1.3.PREPARATION DES ELECTROLYTES POLYMERES GELS :

PMMA,DMF,THF et LiClO₄ sont les produits utilisés dans l'élaboration de l'électrolyte polymère gel.

L'élaboration d'un fin film d'électrolyte polymère gel se fait en suivant les étapes successives suivantes :

- Séchage du PMMA et du LiClO₄ sous vide à 75°C et 100°C pendant 12h et 24h respectivement.
- Entreposer les solvants purs ainsi que leur mélange équimolaire (1:1) sur tamis moléculaire pendant au moins 24h.
- Dissolution du sel dans les solvants préparés avec agitation.
- Ajout d'une quantité appropriée de polymère à la solution précédente ; soumettre le tout à une agitation continue à une température de 50°C jusqu'à obtention d'une solution visqueuse, homogène et transparente "gel" .
- Dégazage sous vide pour éviter la formation de bulles d'air au séchage.
- Le gel est ensuite coulé entre deux plaques en verre pour obtenir un fin film d'électrolyte polymère gel.
- Placer ces plaques dans un dessiccateur et laisser évaporer le solvant pendant 24h.

Plusieurs films de différentes compositions sont préparés d'une manière similaire, en gardant la concentration en sel constante et égale à 1mole/l et en variant le rapport massique entre le polymère et l'électrolyte liquide(DMF/THF/LiClO₄) (Tableau II.3) :

PMMA(%)	5	10	15	20	25	30
(DMF/THF/LiClO₄) (%)	95	90	85	80	75	70

Tableau II-3: les compositions en % massique des différents films étudiés dans notre travail :

II.2.CARACTERISTIQUES DES EQUIPEMENTS UTILISES :

1-Balance analytique de précision :

- Marque..... Moteur Toledo
- Poids max (g)..... 210
- Poids min (g) 0.01
- Référence AB 204

2.Etuve :

- Type UE 400
- Tension (V)..... 230
- Température max (°C)..... 300
- Référence DIN 12 80 80 – K1 :3.1

3.Cellules et électrodes de mesures :

a. Electrodes :

Pour les liquides on a utilisé :

- Electrode de référence : E_R électrode au calomel saturé en KCl (ECS) de potentiel égal à + 0.242V/ENH.
- Electrode de travail : (E_T) en carbone vitreux.
- Electrode auxiliaire ou contre électrode : (E_C) en fil de platine.

Pour les films on a utilisé deux électrodes bloquantes de même nature, en acier.

b. Cellule électrochimique de mesure :

L'étude électrochimique de l'électrolyte liquide, voltampérométrie cyclique, et spectroscopie d'impédance, a été effectuée en utilisant une cellule Metrohm, dans laquelle sont introduites les trois électrodes (figure II-1). Les mesures ont été réalisées à différentes températures de 25°C à 55°C avec un pas de 10°C. Le dégazage ou l'élimination de l'oxygène de la solution est assuré par bullage à l'aide d'un gaz inerte, l'argon. La cellule est munie d'un couvercle permettant l'introduction des trois électrodes.

Pour l'électrolyte solide on utilise une cellule avec deux électrodes en acier et à température ambiante (figure II-2).

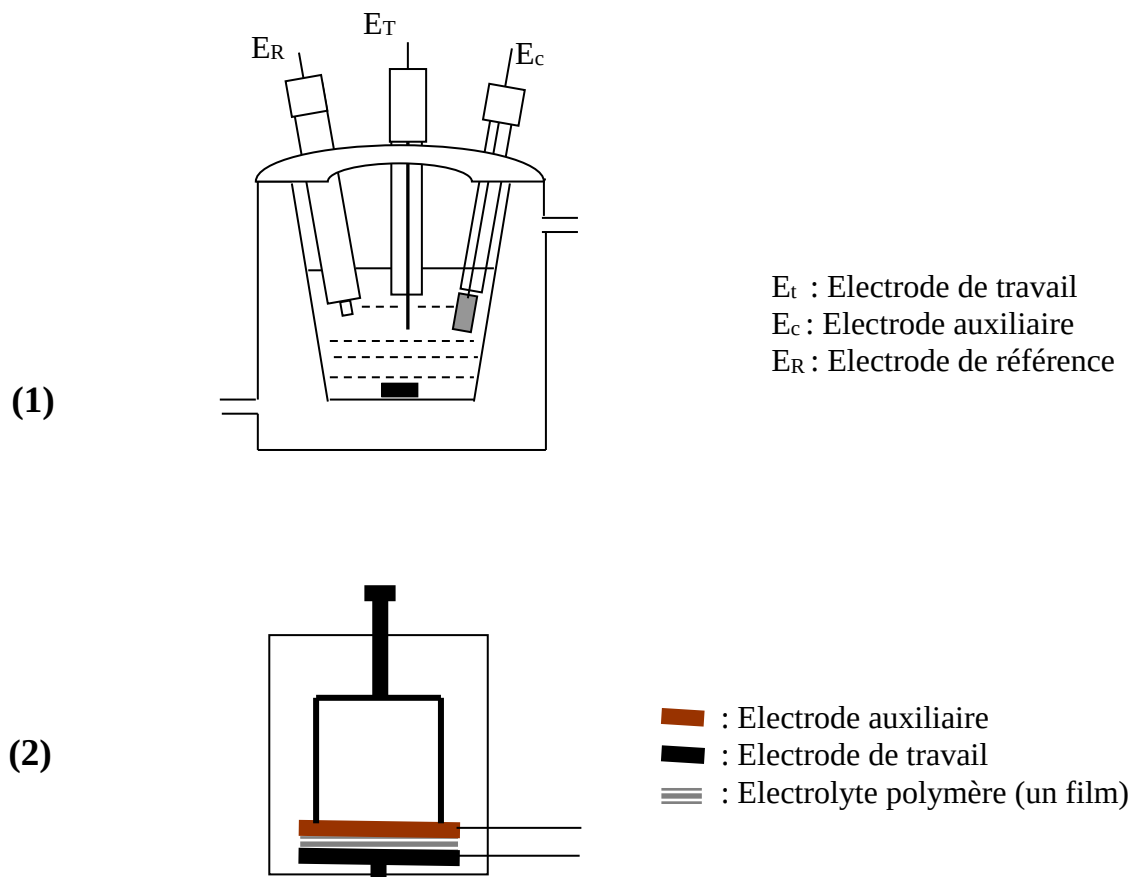


Figure. II.1: Cellule électrochimique : (1) cas des solutions
(2) cas des films d'électrolytes polymères

II.3. METHODES DE CARACTERISATION :

II.3.1.METHODES DE CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE :

II.3.1.1. La spectroscopie FTIR :

Principe :

C'est une méthode d'analyse qualitative qui permet l'identification des groupements présents dans une molécule organique par la bande de vibration ou de rotation des liaisons.

L'échantillon est traversé par un faisceau de lumière IR, la lumière transmise par la cellule qui le contient est dispersée par un prisme ou réseau, qui est l'élément essentiel du monochromateur. Grâce à un détecteur qui transforme le rayonnement en un signal électrique, il est ensuite amplifié à l'aide d'un amplificateur.

Le spectre IR peut être obtenu à partir d'une substance dans n'importe quelle phase physique (gazeuse, liquide ou solide) [63,64].

II.3.1.2. Viscosimétrie :

a) écoulement et viscosité :

Lorsque l'on communique un mouvement à une partie d'un liquide, il se transmet graduellement au reste du liquide. Selon la nature du liquide, le déplacement du front en mouvement se fait plus ou moins rapidement.

Cette observation fut attribuée, par Newton, à un manque de glissement entre les particules du liquide est analogue au frottement entre deux surfaces solides en contact. Ce phénomène, appelé viscosité, est dû aux forces attractives qui s'exercent entre les molécules voisines et qui s'oppose au déplacement relatif des unes par rapport aux autres. L'étude de ce phénomène est possible et aisée uniquement dans des conditions d'écoulement laminaire, comme dans le cas de tubes longs et étroits.

La présence de particules de soluté, considérées rigides, non-perméables et grandes par rapport aux molécules de solvant, perturbera l'écoulement du solvant.

Ainsi, le solvant doit contourner les particules solides ce qui entraîne un travail supplémentaire des forces de frottement et une viscosité accrue.

Il est évident que l'augmentation de la viscosité sera d'autant plus grande que le volume occupé (dépend de la masse moléculaire, du solvant et de la structure du soluté) par les molécules de soluté est important[65].

MESURE ET APPLICATION DE LA VISCOSITE :

Les mesures de viscosité sont une technique très répandue à cause de sa facilité de mise en œuvre et de la possibilité qu'elle offre d'obtenir rapidement des renseignements qualitatifs sur les solutions.

Toutes les théories de la viscosité des solutions étaient fondées sur les hypothèses suivantes :

- Indépendance des molécules du soluté donc à la limite concentration nulle.
- Comportement newtonien de la solution, c'est à dire un faible gradient de vitesse de l'écoulement.

Or, la viscosité étant fonction de la concentration et du gradient de vitesse, les mesures doivent donc être extrapolées à concentration nulle et au gradient nul.

Appareillage :

De nombreux appareils ont été conçu dont les principaux peuvent se classer en trois catégories, suivant le principe sur lequel ils sont fondés :

- Durée d'écoulement à travers un tube capillaire.
- Mesure du couple exercé par les forces de frottement sur une paroi mobile.
- Temps du déplacement d'une bille calibrée.

En pratique, les viscosimètres les plus employés sont ceux de la première catégorie, on examinera en détail leur principe :

Viscosimètre à tube capillaire :

Dans ces appareils on mesure le temps mis par un volume connu de liquide pour s'écouler à travers un capillaire.

Soit un tube capillaire de longueur, l , de rayon, r à travers lequel s'écoule un liquide sous la différence de pression, P , existant entre les extrémités du tube, lorsque le liquide est newtonien, la force de frottement par unité de surface est égale au produit de la viscosité η par le gradient de vitesse dv/dr .

Si en outre l'écoulement à l'intérieur du tube est laminaire, alors à l'équilibre existant en régime stationnaire entre les forces de frottement et de pression conduit à la relation :

$$-\eta \, dv/dr \cdot 2\pi r^2 P = \pi \cdot r^2 \cdot P \quad \text{II-1}$$

$$\Rightarrow dv/dr = -Pr/2 \, \eta l \quad \text{II-2}$$

l'intégration de cette équation, en se rappelant que la vitesse est nulle sur les parois donne :

$$v = P/4\eta l (R^2 - r^2) \quad \text{II-3}$$

pendant un temps t, le volume total écoulé Q a pour valeur :

$$Q = 2 \cdot \pi \, t \int v r \, dr = (\pi P R^4 / 8\eta l) \cdot t \quad \text{II-4}$$

D'où l'on tire :

$$\eta = (\pi R^4 / 8Ql) \cdot P \cdot t \quad \text{équation de Poiseuille} \quad \text{II-5}$$

où :

$\pi R^4 / 8Ql$: constante caractéristique du viscosimètre.

L'un des plus répandus des viscosimètres à tube capillaire et aussi celui qu'on a utilisé est le viscosimètre de Ubbelohde figure (II-2) les mesures de viscosité se déroulent de la manière suivante :

Après avoir introduit dans le réservoir 4 une quantité de liquide suffisante, on ferme le tube 1 et applique une pression à l'extrémité du tube 3 pour faire passer le liquide au bulbe 5, 8 et finalement 9. lorsque le niveau du liquide est assez élevé au dessus du repère M_1 , la pression est supprimée et le tube 1 débouché, un niveau suspendu se forme alors à l'extrémité du capillaire. On mesure ensuite le temps mis par le ménisque pour descendre du repère M_1 à M_2 [65. 66].

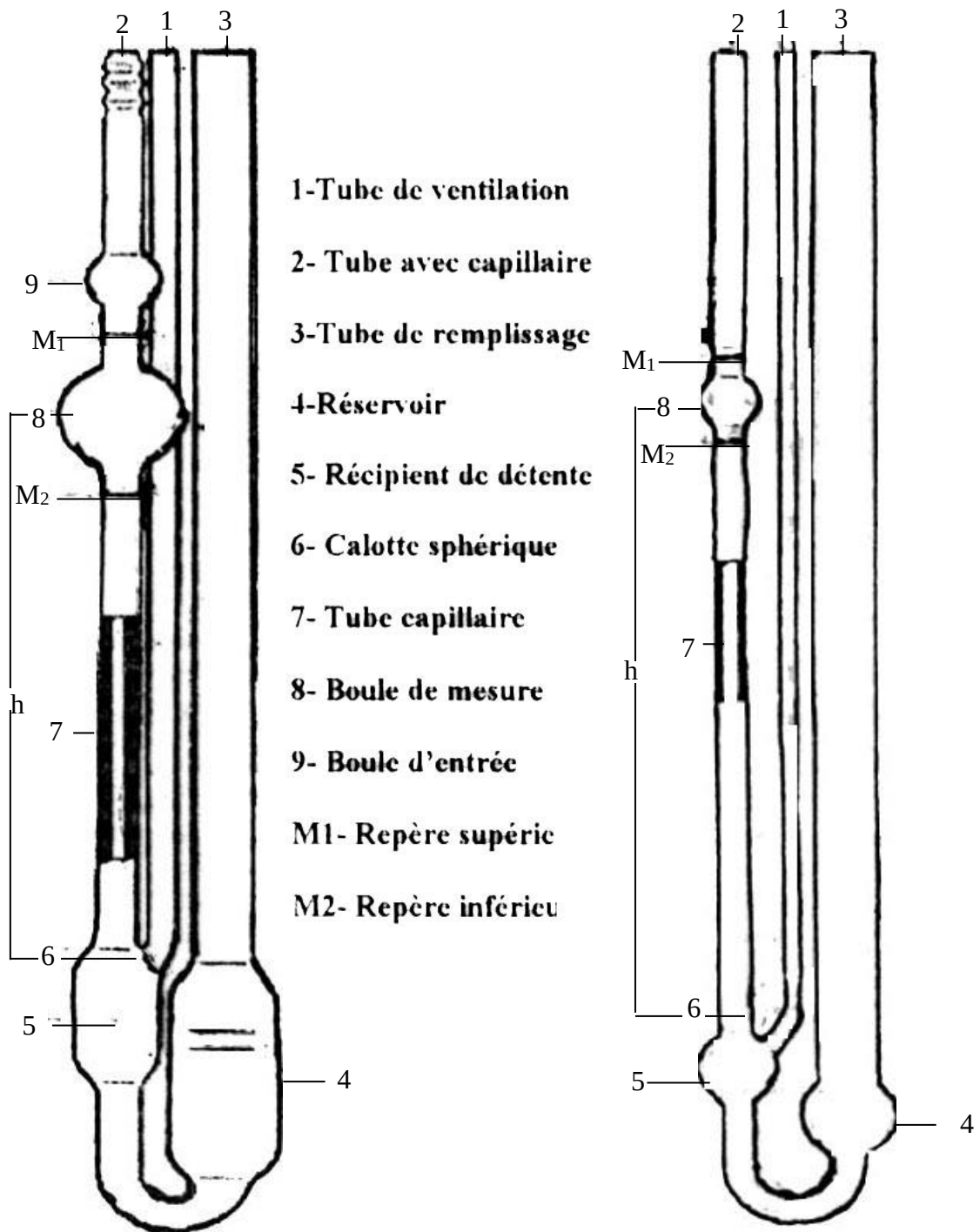


Figure II-2 Viscosimètre selon Ubbelohde

II.3.1.3. La méthode pycnométrique :

la méthode pycnométrique est une méthode utilisée pour déterminer la densité des solutions électrolytiques à l'aide d'un pycnomètre (figure II-4). Pour déterminer la densité d'une solution on procède comme suit :

- 1- On pèse le pycnomètre sec et vide On obtient la masse m_p
- 2- On remplit le pycnomètre avec de l'eau distillée, jusqu'au repère r et on rétablit l'équilibre avec la masse $m_p + H_2O$. le volume du pycnomètre est égal

$$V_p = \frac{m_{H_2O} + \bar{\rho} m_p}{\rho_{H_2O}} \quad \text{II-6}$$

- 3- Après avoir lavé le pycnomètre, on le remplit de l'électrolyte et on obtient à chaque fois la masse m_i .

La masse volumique d'un l'électrolyte (i) est donc :

$$\rho_i = \frac{m_i - m_p}{V} \quad \text{II-7}$$

ρ_{H_2O} est donnée en fonction de la température dans le tableau suivant :

t [°C]	25°	35°	45°	55°	65°
ρ_{H_2O}	0.997045	0.994032	0.990213	0.985696	0.980557

Tableau II-4: ρ_{H_2O} en fonction de la température.

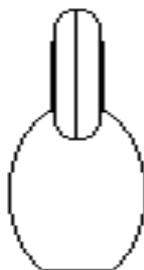


Figure II-3 : Le pycnomètre

II.3.1.4. Conductimétrie :**Principe :**

la conductimétrie est l'étude quantitative de la conductivité des solutions conductrices, c'est une technique précise, rapide et la plus utilisée pour la caractérisation physico-chimique des solutions électrolytiques.

Si on applique un champ électrique à deux électrodes plongeant dans un électrolyte, les ions vont se diriger vers l'électrode de charge opposée de manière à créer une résistance qui sera fonction du nombre d'ions ainsi que de leur mobilité (qui elle-même est fonction de la charge et de la taille de l'ion, de la température et de la nature de l'électrolyte).

Le fait d'imposer un potentiel alternatif évite tout problème d'électrolyse ou phénomène d'accumulation de charges à la surface des électrodes.

Le courant passant entre les deux électrodes suit la loi d'Ohm :

$$E = RI \quad \text{II-8}$$

Où E est la tension appliquée, I le courant mesuré entre les deux électrodes et R la résistance électrique.

La conductance se définit alors comme suit :

$$G = 1/R \quad \text{en Siemens (S)} \quad \text{II-9}$$

On relie alors conductance et conductivité par la relation :

$$\sigma = K.G \quad \text{II-10}$$

où K est une constante fonction de la cellule.

Appareillage :

on utilise un conductimètre, c'est un ohmètre, il mesure une résistance.

La sonde de mesure est une cellule conductimétrique : à l'extrémité se trouvent deux plaques en platine recouvertes de noir de platine poreux (évite les bulles de dégazage), chacune de

surface s et espacées entre elle d'une distance l . Chaque cellule a donc ses caractéristiques géométriques reflétées par une constante qui lui est propre notée k (en m^{-1}) :

$$K = l/s$$

II-11

La cellule conductimétrique est reliée à un voltmètre et un ampèremètre intégrés dans un boîtier de type CD 6 NG Tacussel.

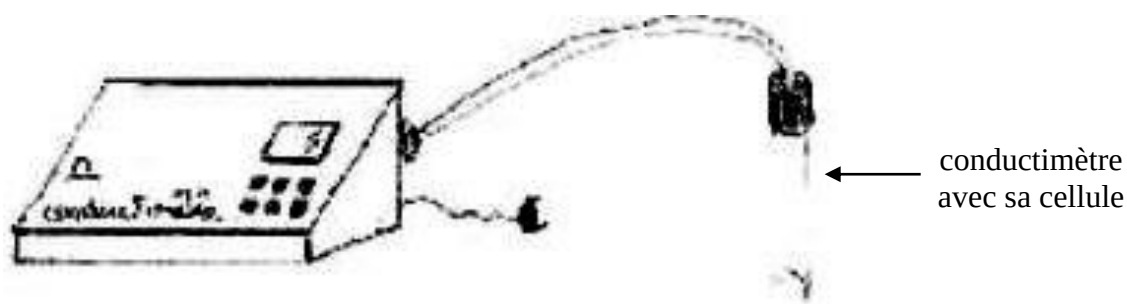


Figure .II-4 : conductimètre avec sa cellule

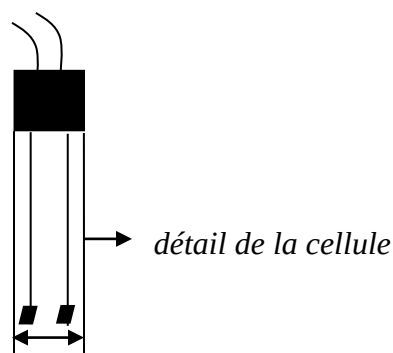


Figure II-5 : détail de la cellule

II.3.2.METHODES DE CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE :

II.3.2.1.Voltampérométrie :

La voltampérométrie, ou en abrégé "voltamétrie" (un seul "m" mais deux en anglais : voltammetry = "volt - am(pero) - metry") est un nom général pour toutes les méthodes à balayage de potentiel pendant lequel on mesure le courant. Le balayage est dit linéaire lorsque sa vitesse est constante. Son utilisation la plus fréquente consiste à effectuer deux balayages linéaires, le premier dit "aller" et le second dit "retour" en sens inverse de façon à revenir au potentiel de départ, après avoir effectué un cycle.

VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE :

La voltamétrie n'atteint donc sa véritable puissance que lorsqu'on la pratique en aller-retour (et à différentes vitesses de balayage ...). En effet le renversement du balayage a pour effet de retourner le mécanisme, c'est à dire soit réduire les espèces qui ont été oxydées par un balayage positif, soit l'inverse. Le test de réversibilité est donc immédiat et le degré d'irréversibilité (l'éloignement de la cinétique du régime réversible) peut être quantifié. De plus lorsque l'espèce produite B est instable ou entreprend une réaction chimique avec les réactifs présents, le fait de ne pas récupérer la totalité de l'espèce produite lors du balayage aller peut être quantifié. Dans le cas usuel, les vitesses des deux balayages sont identiques (en valeur absolue) à l'aller et au retour. [57].

Principe

C'est une méthode potentiodynamique, qui apporte par une expérience simple et rapide de nombreuses informations sur le comportement du système rédox fixé à la surface de l'électrode. Cette méthode, consiste à appliquer à l'électrode un potentiel variant linéairement en fonction du temps par rapport à une électrode de référence à partir d'un potentiel initial E_i jusqu'à la valeur de potentiel final E_f selon l'équation suivante:

$$E_f = E_i + vt \quad \text{II-12}$$

v : La vitesse de balayage en potentiel exprimée en Volts/s.

t : Temps en seconde.

Dans le cas où le balayage est suffisamment rapide le produit formé à l'aller (Ox) est encore présent au balayage retour (et peut se réduire). On enregistre sur le voltampérogramme les courbes : $I = f(E)$ anodiques et cathodiques du système.

La voltampérométrie cyclique est la méthode électrochimique la plus utilisée pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique [57]. La courbe $I = f(E)$ obtenue est un voltampérogramme cyclique qui est caractéristique des réactions d'oxydo-réduction se produisant sur l'électrode lors d'un balayage de potentiel positif (aller) et négatif (retour).



Pour un mécanisme réversible par exemple, le voltampérogramme peut présenter un pic anodique et un pic cathodique pour un cycle complet. Les caractéristiques des voltampérogrammes dépendent du mécanisme global de la réaction électrochimique. Dans le cas d'un système Ox/Red simple, ce mécanisme peut être réversible ou irréversible.

Parmi les principaux avantages de la voltampérométrie, on peut citer par exemple :

- la rapidité de la mesure.
- La possibilité de limiter le nombre de réactions en jouant sur l'étendue du potentiel balayé.
- L'étude de la réoxydation des produits déposés sur la surface de l'électrode.
- La possibilité d'étudier des réactions inverses.
- L'analyse des solutions et la détermination des conditions d'oxydation ou de réduction électrochimique.

Expressions mathématiques des courants et des potentiels de pic dans un transfert de charge :

1. Lors d'une cinétique de transfert électronique rapide (réversible) comparée à celle de diffusion du réactif, le courant de pic est donné par l'expression suivant :

$$I_p = 0.269 A n^{3/2} D_{Ox}^{1/2} C_{Ox} v^{1/2} \quad (\text{II-14})$$

Et le potentiel de pic est donné par l'expression :

$$E_p = E_{1/2} - 0.029/n \quad (\text{II-15})$$

processus semi-rapide [58].

On note que pour un processus qui est régit par la diffusion, le courant du pic est proportionnel à la concentration des espèces électroactives.

La différence des potentiels de pic de réduction et d'oxydation est exprimée par :

$$(E_{pc} - E_{pa}) = 0.059/n \quad (II-16)$$

2. Dans le cas de la cinétique de transfert électronique semi-rapide, le courant est donné par la relation:

$$I_p = 0,269 A n^{3/2} D_{ox}^{1/2} C_{ox} K_s v^{1/2} \quad (II-17)$$

3. Quant la cinétique de transfert électronique est lente (irréversible), l'expression du courant devient :

$$I_p = 0.299 A n (n\alpha)^{1/2} D_{ox}^{1/2} C_{ox} v^{1/2} \quad (II-18)$$

Où :

D_{ox} : coefficient de diffusion de l'espèce réactive (cm^2/s)

C : concentration de l'espèce réagissant au sein de l'électrolyte ($mole/cm^3$)

n : nombre total d'électrons transférés

v : vitesse de balayage (V/s)

A : surface de l'électrode (cm^2)

I_p : intensité du courant du pic (A)

α : coefficient de transfert de charge

K_s : constante de Matsuda

Caractéristiques des différents systèmes électrochimiques:

L'étude des variations du courant et du potentiel en fonction de la vitesse de balayage ($I_p = f(v^{1/2})$ et $E_p = f(\log v)$) peut donner des informations sur la nature de l'étape limitant dans un processus électrochimique et sur le mécanisme à l'électrode :

- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite, la réaction est régit uniquement par diffusion.

- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une courbe concave vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption, et dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage, cela signifie qu'une réaction chimique est associée au transfert de charges.

- Si $E_p = f(\log(v))$ est une droite :

a- de pente nulle, la réaction à l'électrode est rapide.

b- de pente différente de zéro, il s'agit d'un transfert de charge lent.

- Si $E_p = f(\log(v))$ est une courbe et $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite, on a affaire à un processus semi-rapide [58].

On note que pour un processus qui est régi par la diffusion, le courant du pic est proportionnel à la concentration des espèces électroactives.

Domaine de stabilité Red/Ox d'un électrolyte :

C'est le domaine de tension dans lequel l'électrolyte est utilisable, c'est à dire le domaine où ni le solvant ni le soluté qui le constituent ne subissent de réactions qui peuvent causer sa dégradation.

Lorsque se produit une telle réaction à potentiel donné, le courant résultant croît tant que la réaction se poursuit. Il augmente d'autant plus rapidement que la vitesse de diffusion des éléments qui réagissent est plus élevée ; il n'y a pas de pic mais plutôt une courbe de pente plus ou moins rapide appelée "Mur" d'oxydation ou de réduction.

Appareillage utilisé dans l'étude électrochimique :

a. Cellule de mesure utilisée :

Les études électrochimiques des électrolytes liquides DMF/THF/LiClO₄ et des électrolytes polymères gels DMF/THF/LiClO₄/PMMA ont été réalisées par voltampérométrie cyclique à balayage de potentiel en utilisant un montage classique à trois électrodes:

Pour les électrolytes liquides :

- l'électrode de travail, est une électrode de carbone vitreux

- l'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (ECS) de KCl.
- la contre électrode est un fil en platine de 1mm de diamètre.

Ces électrodes sont plongées dans une cellule électrochimique contenant la solution électrolytique.

Pour les électrolytes polymères gels :

Le gel placé entre deux électrodes en acier, l'une jouant le rôle d'électrode de référence et l'autre le rôle de contre électrode et électrode de travail en même temps.

L'électrode de travail est nettoyée par polissage à l'aide d'un papier émeri de faible granulométrie, elle est ensuite rincée avec de l'eau distillée puis avec l'acétone et enfin, séchée avec du papier Josef, avant chaque manipulation.

b. Dispositif expérimental utilisé:

Le dispositif expérimental se compose en plus de la cellule, d'un potentiostat/galvanostat (100V/A type DEA 332) type Voltalab 32 assisté par micro-ordinateur sur lequel sont enregistrés les voltampérogrammes (figure II-6).

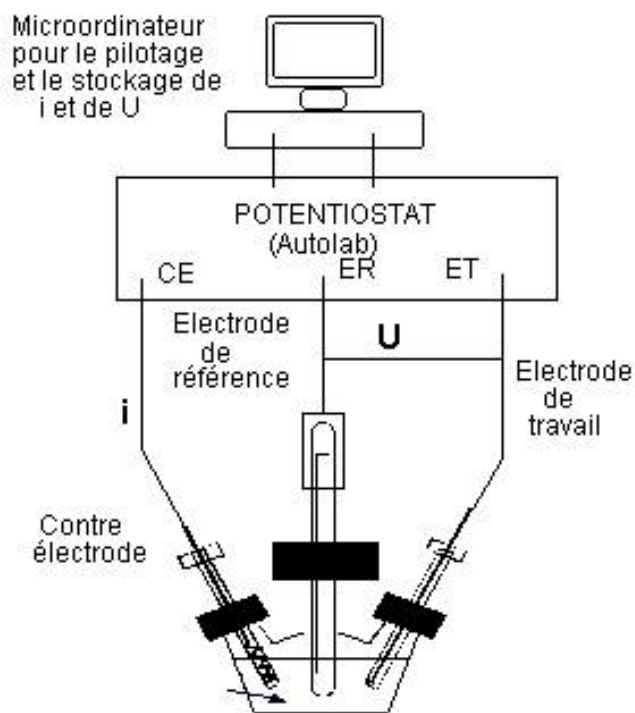


Figure II-6 : Dispositif expérimental de la voltampérométrie cyclique.

II.3.2.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique :

La SIE est la méthode la plus utilisée pour la caractérisation et l'étude des systèmes électrochimiques. Contrairement aux méthodes PITT et GITT (potentiostatic intermittent titration technic, galvanostatic intermittent technic), généralement utilisées en régime transitoire, la SIE est une méthode employée en régime permanent. Le signal d'excitation, en potentiel ou courant, est le plus souvent une sinusoïde de faible amplitude centrée sur un point de fonctionnement stationnaire du système étudié.

Dans les conditions de linéarité, la réponse permanente en courant ou en potentiel respectivement, est elle-même sinusoïdale, et l'impédance du système est déterminée par son module et son argument comme le rapport des amplitudes et la différence des angles de phase des signaux en potentiel et courant. La mesure est répétée pour différentes fréquences du signal d'excitation, généralement en progression géométrique, et l'impédance tracée graphiquement le plus souvent dans les représentations de Nyquist ou de Bode.

De nombreuses équipes de recherche ont adopté cette méthode pour étudier l'insertion du lithium dans le carbone. Elle est notamment utilisée, à potentiel contrôlé, pour :

- l'étude de la cinétique d'intercalation des ions Li^+ dans les matériaux carbonés [40], la détermination du coefficient de diffusion des ions Li^+ dans le graphite [40, 58], et son évolution en fonction du taux d'insertion et du potentiel de l'électrode,
- l'étude de la formation des couches de passivation sur le carbone, dans différents électrolytes [60], à différentes températures,
- la détermination de la conductivité de ces films [40].

Dans la littérature, l'influence de facteurs comme l'épaisseur de l'électrode composite, la taille des grains de graphite, la nature, la concentration de l'électrolyte, le potentiel de polarisation de l'électrode [40, 64] sur l'allure des spectres d'impédance a été très largement étudiée.

L'ensemble des articles concernant l'étude de l'insertion du lithium dans le carbone par SIE s'accorde pour dire que le processus menant à l'intercalation est complexe. Il prend en compte le transport de matière des ions lithium en phase liquide dans l'électrolyte, leur

migration à travers les films de surface couvrant les particules de graphite, leur transfert à l'interface film/carbone et enfin leur diffusion dans le matériau d'insertion.

La figure (II-7) illustre l'allure typique des spectres d'impédance relatifs à une électrode de graphite au contact de l'électrolyte LiPF₆ 1M + EC-DMC, que l'on peut trouver dans la littérature. L'arc hautes fréquences (HF) est classiquement attribué aux phénomènes de conduction ionique dans les films de passivation présents à la surface du graphite [40,64] et/ou, plus récemment, à l'interface graphite/collecteur de courant. Le second arc observé en moyennes fréquences (MF) est, quant à lui, le plus souvent associé au transfert de charge de la réaction d'insertion en parallèle à la capacité de double-couche interfaciale [40,64]. Enfin, la partie basse fréquence (BF) est habituellement attribuée à la diffusion du lithium inséré en phase solide [40,64]. Lorsque la fréquence d'excitation décroît, cette diffusion, initialement de type semi-infinie (impédance de Warburg), devient restreinte ou bloquante « restricted diffusion » ou « blocking diffusion » ou « finite space diffusion » dans la littérature anglo-saxonne) à cause de la condition de nullité du flux de diffusion (condition de symétrie) au centre de chaque particule de graphite. Cette condition se traduit idéalement par une droite verticale BF sur le graphe de Nyquist de l'impédance de l'électrode mais le plus souvent, du point de vue expérimental, par une partie BF plus ou moins inclinée (comportement non idéal).

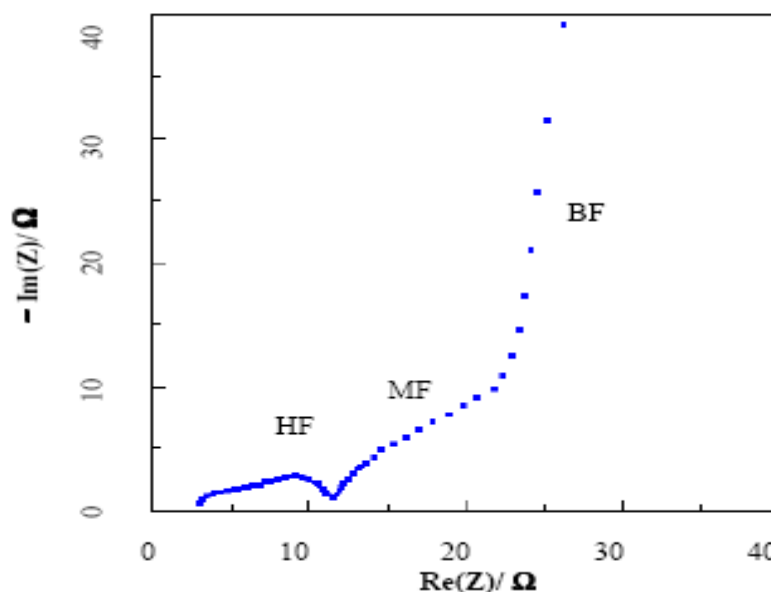


Figure.II-7: Exemple de spectre d'impédance relatif à une électrode de graphite au contact de l'électrolyte Li

Une méthode d'interprétation des graphes d'impédance expérimentaux consiste à modéliser le comportement de l'interface carbone/électrolyte par l'intermédiaire de circuits équivalents. Dans la littérature, les circuits proposés sont nombreux [40] .

3-2-3 Montage expérimental :

Les mesures d'impédances ont été réalisées à l'aide d'un appareil, impédancemètre analyseur de type Hewlett-Packard HP 4192 ALT (figure II-8), présentant une large gamme de fréquences allant de 13MHz à 5Hz.

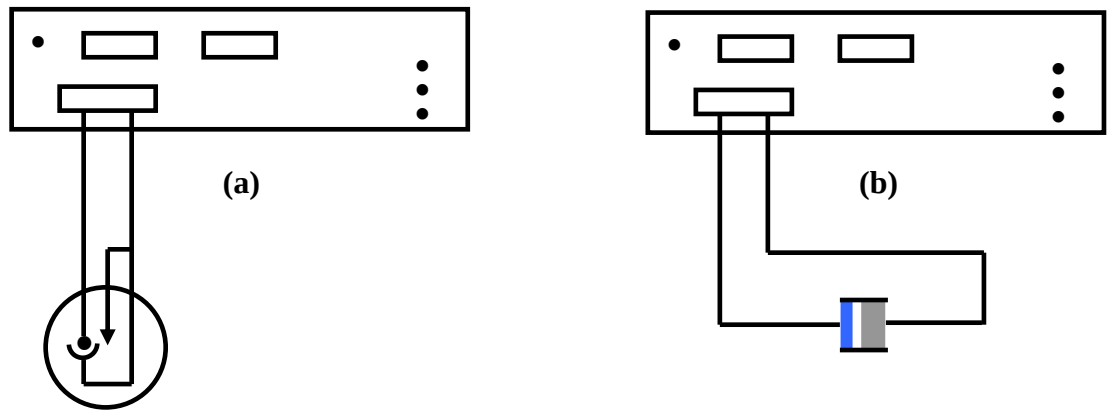


Figure. II-8: Montage expérimental utilisé pour la mesure d'impédance :
en solution(a).
en solide (b).

III.1. RESULTATS ET INTERPRETATIONS DE L'ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE ET ELECTROCHIMIQUE DES ELECTROLYTES LIQUIDES :

III.1.1. PARAMETRES VARIABLES DANS L'ETUDE DE LA CONDUCTIVITE DES ELECTROLYTES LIQUIDES :

Afin d'étudier les différents paramètres qui peuvent influencer la conductivité électrique des électrolytes liquides et de pouvoir comparer leurs comportements, les paramètres variables qu'on a choisis sont :

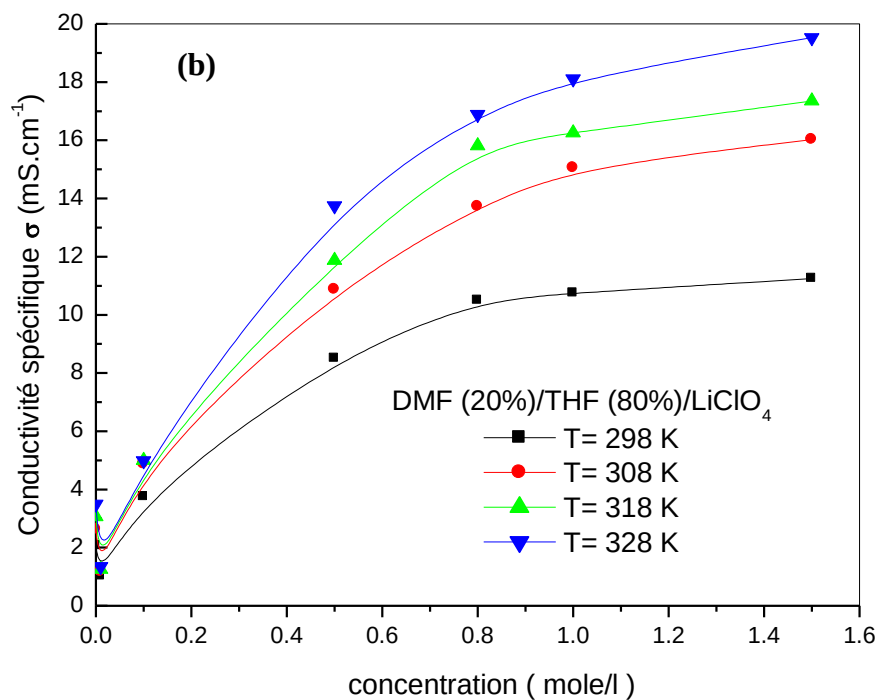
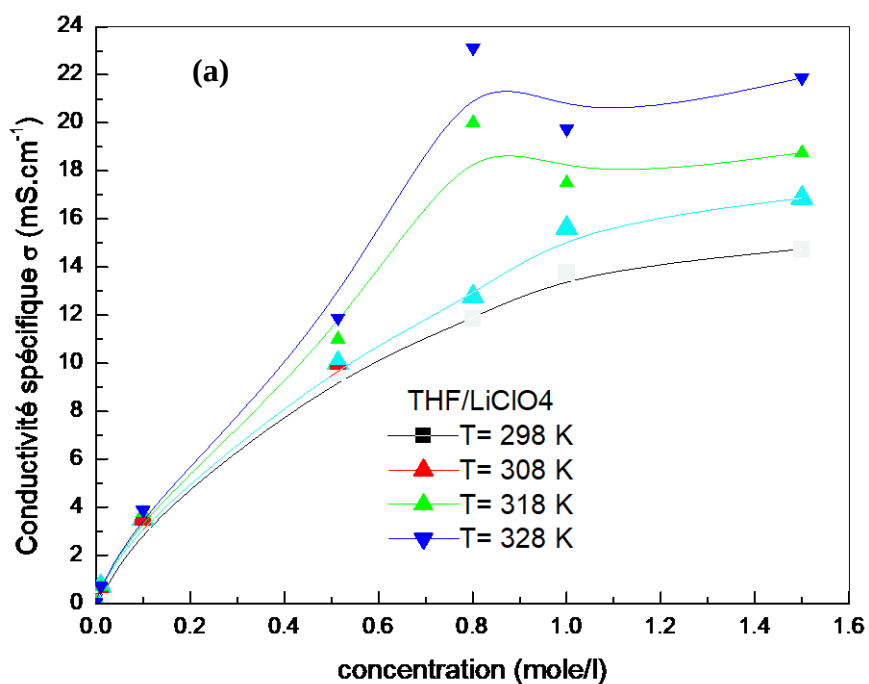
- A- Influence de la concentration en sel: afin de voir l'évolution de la conductivité des électrolytes en fonction de la concentration molaire en sel (LiClO_4), on a préparé des électrolytes(DMF/THF/ LiClO_4) de concentration : 0.01mole/l, 0.1 mole/l, 0.5mole/l, 0.8mole/l,1mole/l et 1.5 mole/l.
- B- Influence de la variation du rapport volumique des solvants dans le mélange : pour l'étude de ce paramètre, deux solvants différents (DMF/THF) ont été utilisés selon les rapports volumiques suivants : 0/100, 20/80, 40/60, 50/50, 60/40, 80/20 et 100/0 pour chaque concentration en sel et pour chaque température [298K,308 ;318 et 328K].
- D- Influence de la température :dans le but de voir l'effet de la température sur la conductivité spécifique des électrolytes, on a choisi l'intervalle de température qui vari de 298K à 328K avec un pas de 10K.
- C- Influence de la viscosité dynamique : pour voir l'effet de la viscosité sur la conductivité ionique des solutions électrolytiques concentrées une approche semi-empirique a été développée basée sur le concept du produit de Walden « $\eta_0 \Lambda_0$ » .

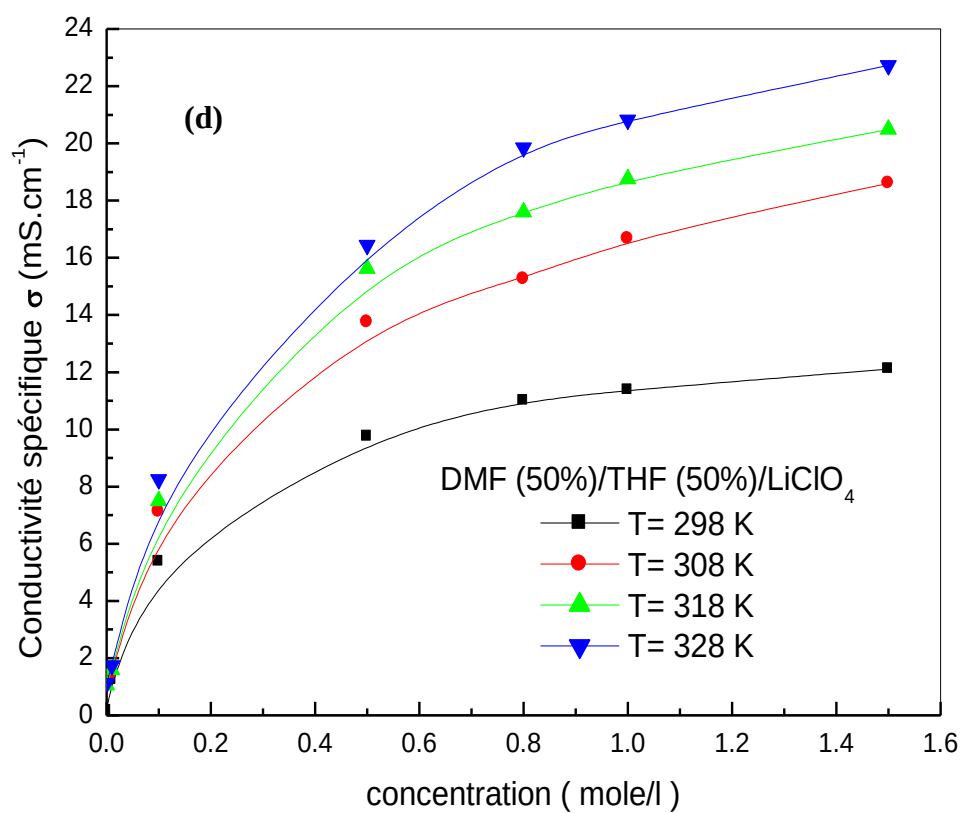
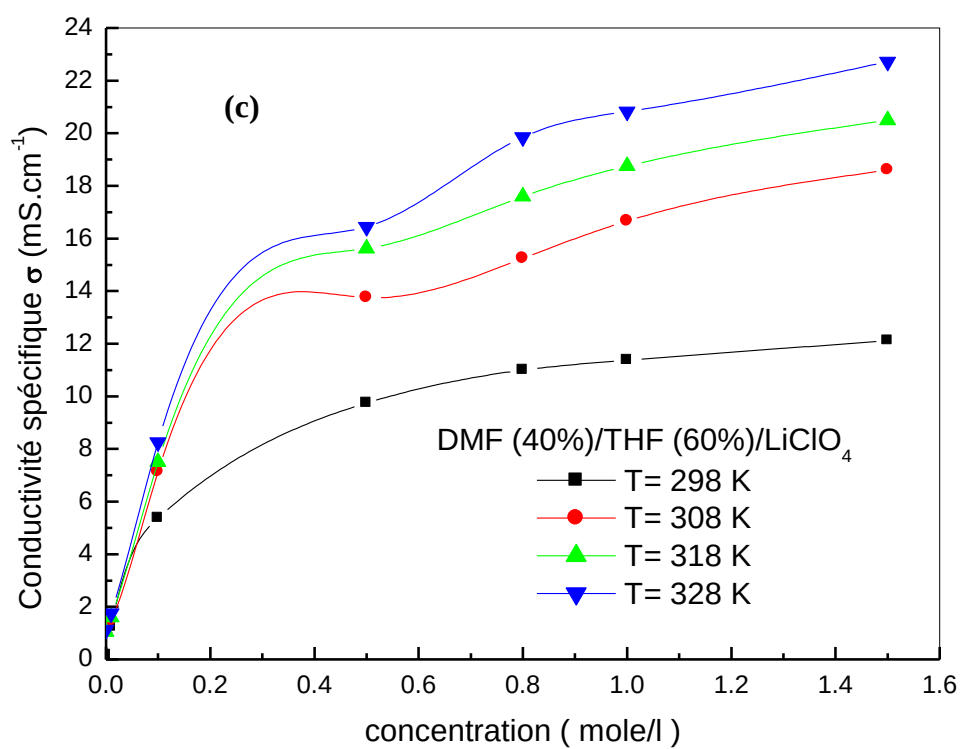
III.1.2.RESULTAT ET INTERPRETATIONS DE L'ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES ELECTROLYTES LIQUIDES :

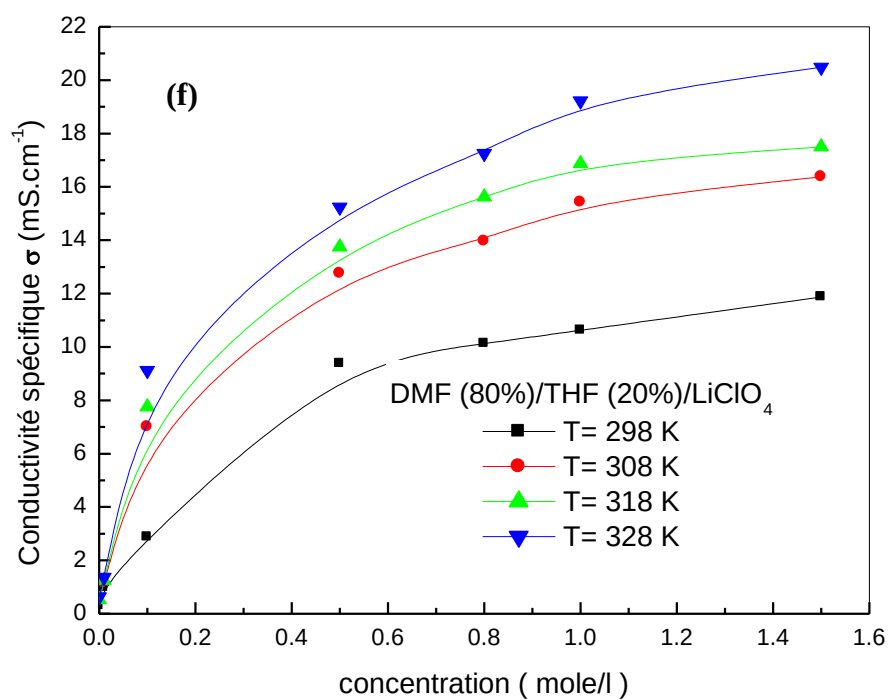
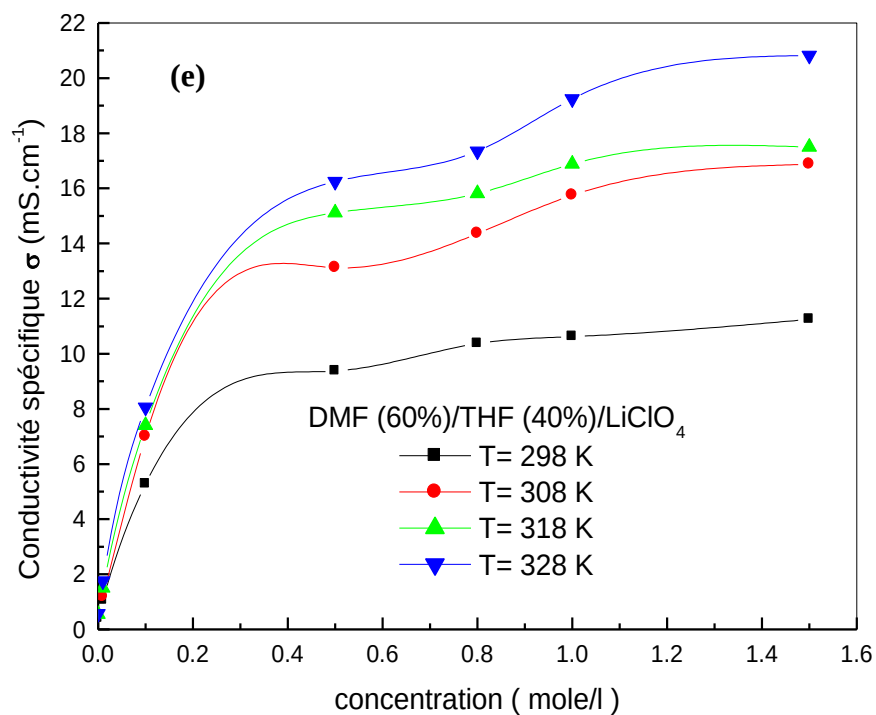
III.1.2.1Influence de la concentration en sel sur la conductivité spécifique dans l'intervalle de température 298K à 328K :

Les résultats de la variation de la conductivité spécifique des électrolytes liquides (DMF/THF/ LiClO_4) en fonction de la concentration en sel (LiClO_4) représentés sur les figure III.1(a,b,c,d,e,f et g) montrent que la conductivité spécifique (σ [mS.cm^{-1}]) augmente au fur et à mesure qu'augmente la concentration en sel et la température; aux faibles concentrations

la conductivité spécifique est presque constante pour une même température et ce pour tous les mélanges électrolytes considérés.







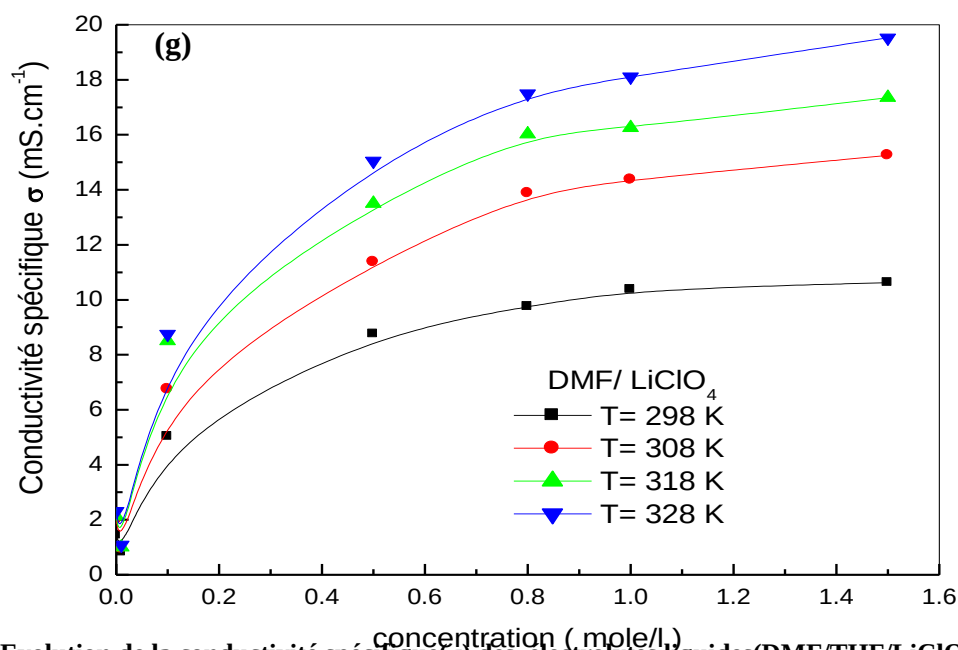
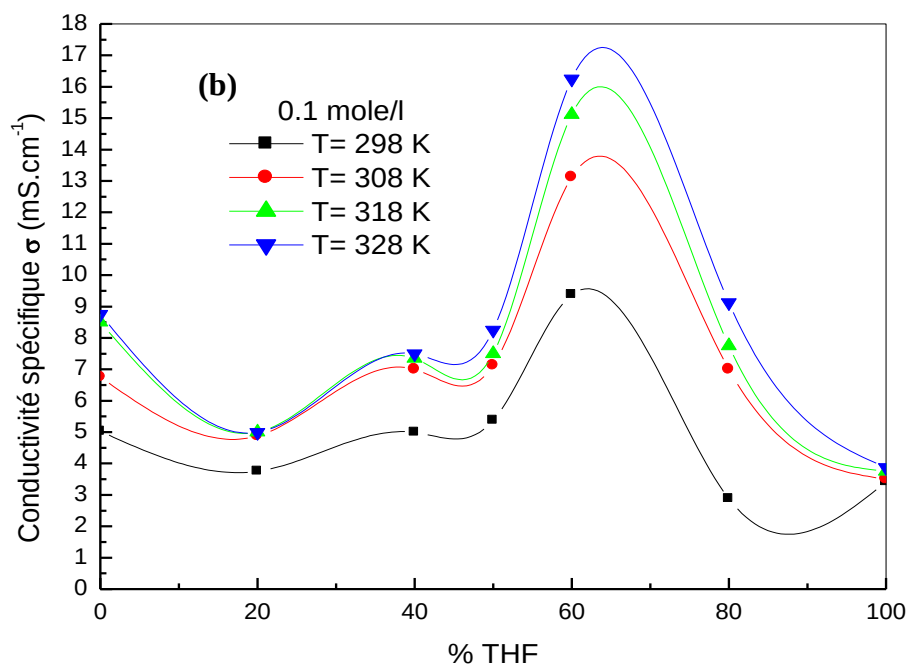
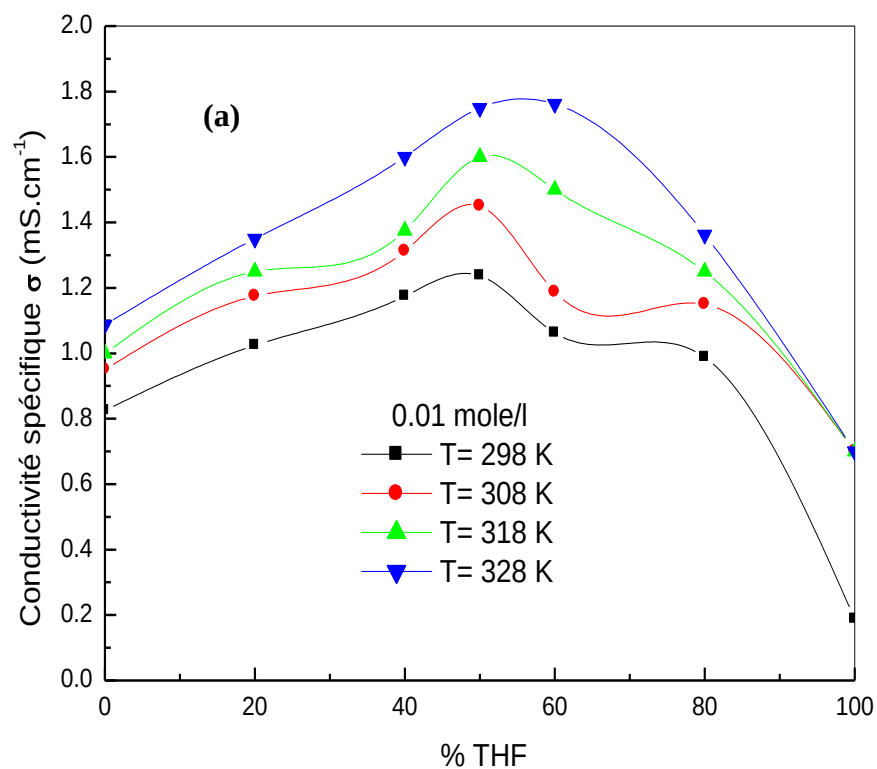
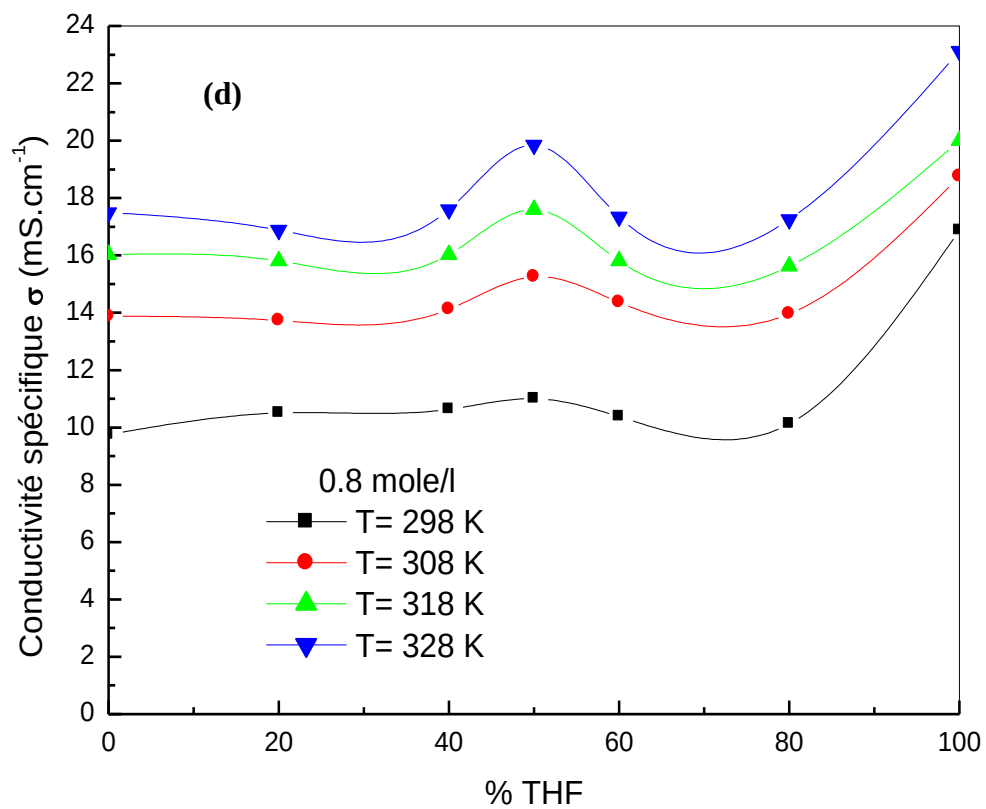
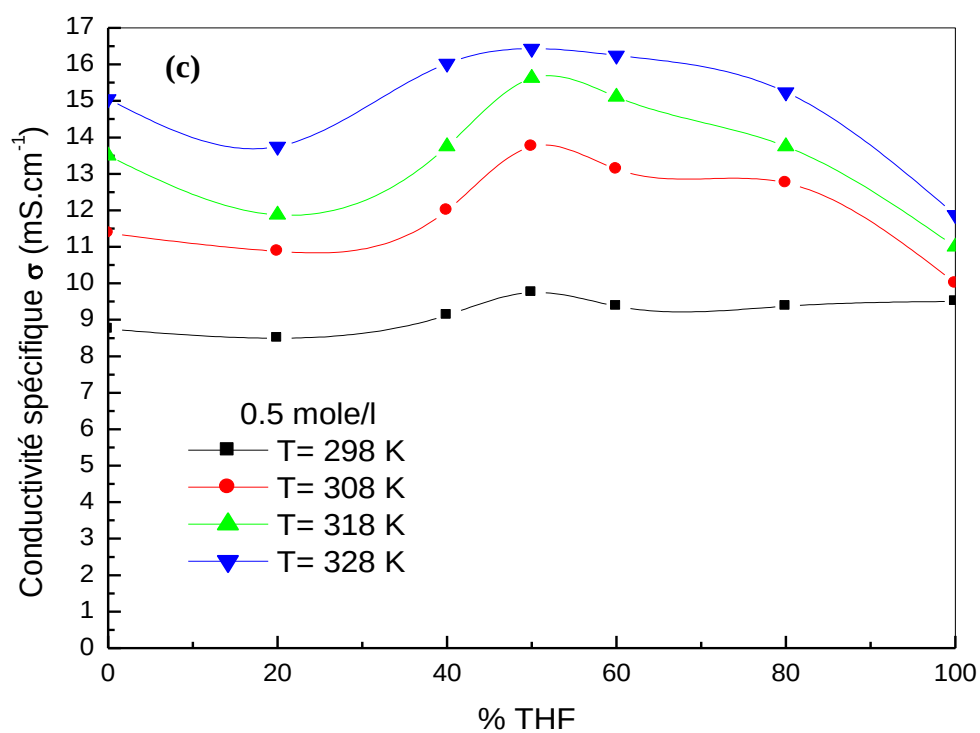


Figure.III-1 : Evolution de la conductivité spécifique(σ) des électrolytes liquides(DMF/THF/ LiClO_4) en fonction de la concentration en sel (LiClO_4).

III.1.2.2.Influence du rapport volumique des co-solvants DMF/THF sur la conductivité spécifique des électrolytes liquides dans l'intervalle de température 298K à 328K :

La meilleure conductivité spécifique est constatée pour un rapport volumique des co-solvants oscillant entre 50% et 60% en THF, ceci est constaté avec toutes les températures et toutes les concentrations, à ce rapport volumique on devrait avoir la meilleure dissociation du sel en ions libres transporteurs de charges.(figure III-2 [a, b, c, d, e , f]).





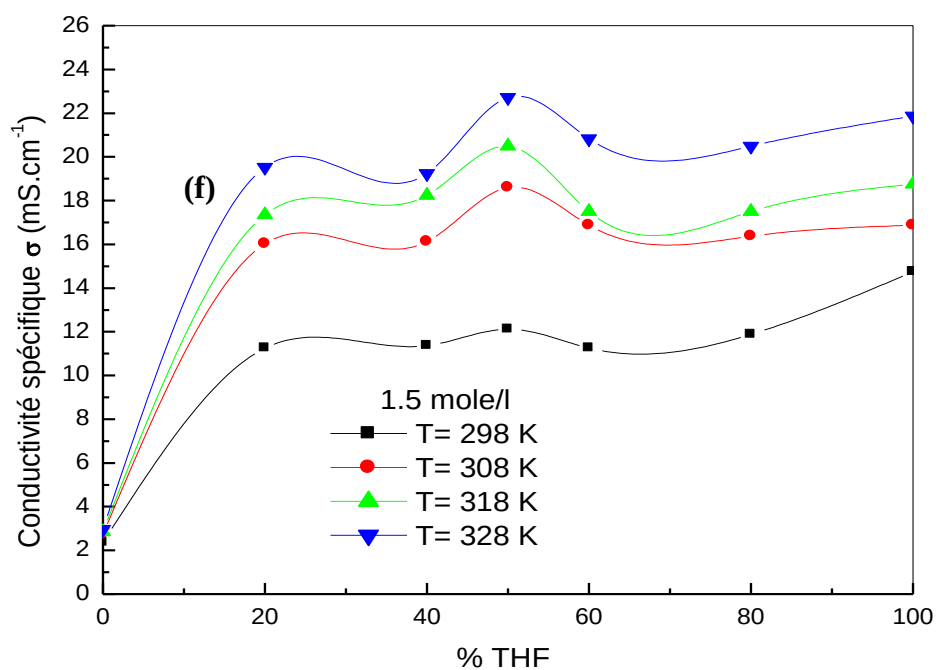
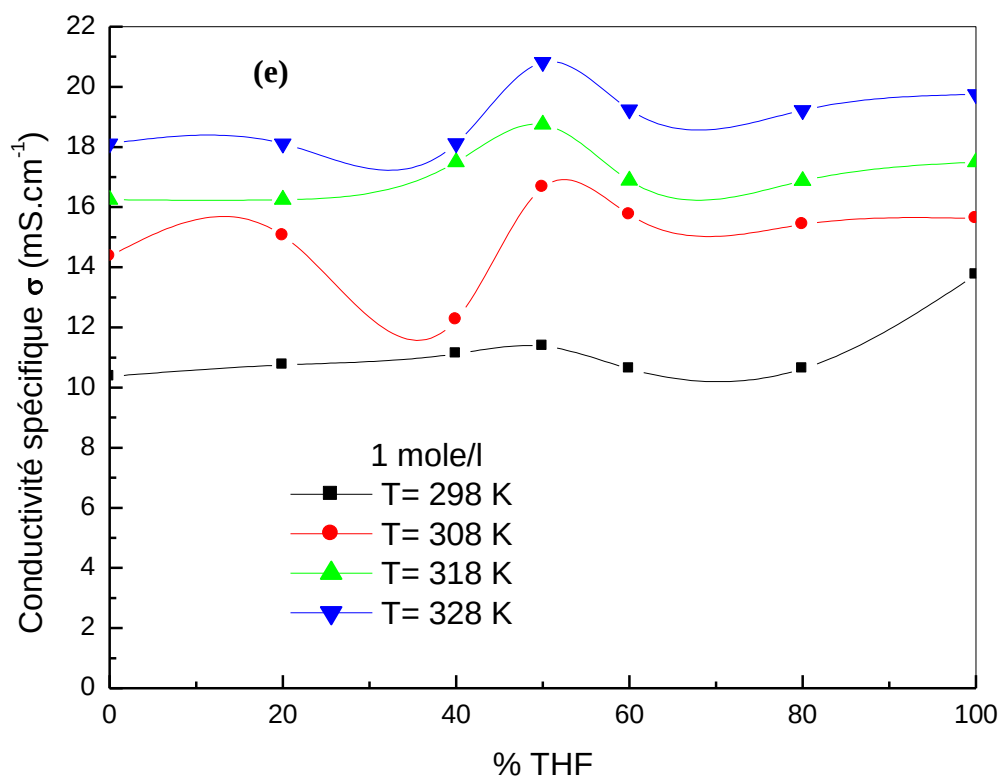
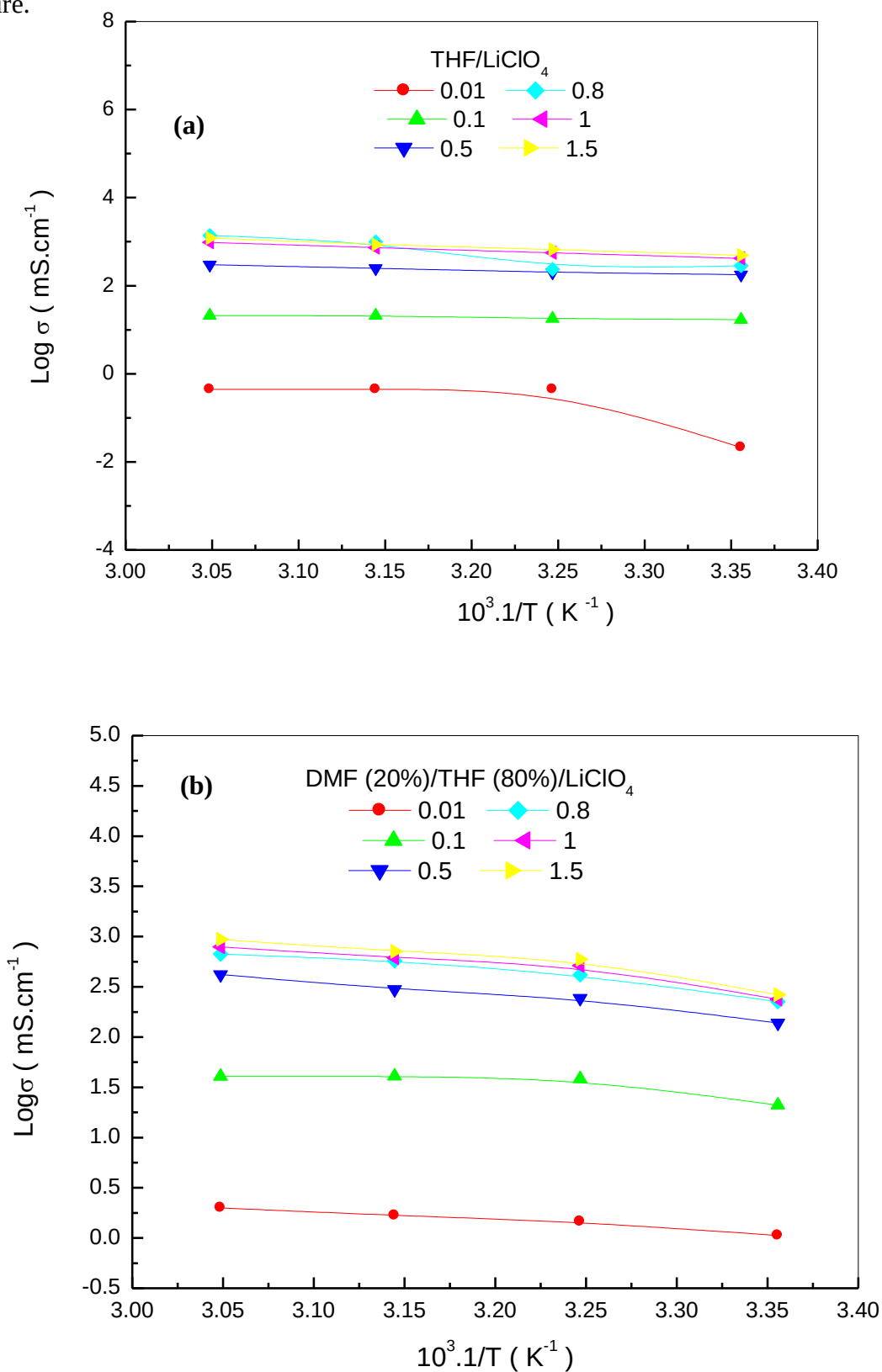
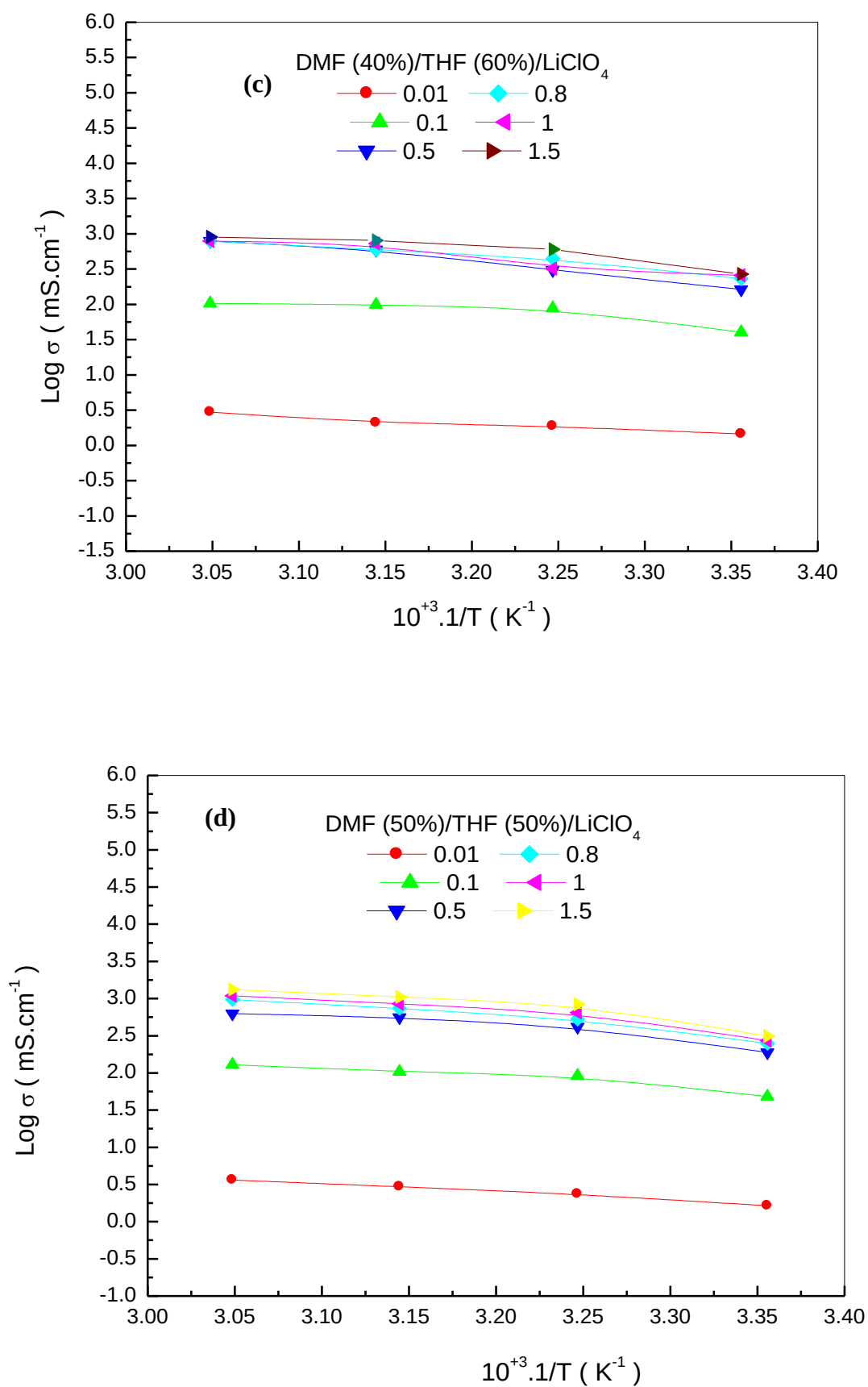


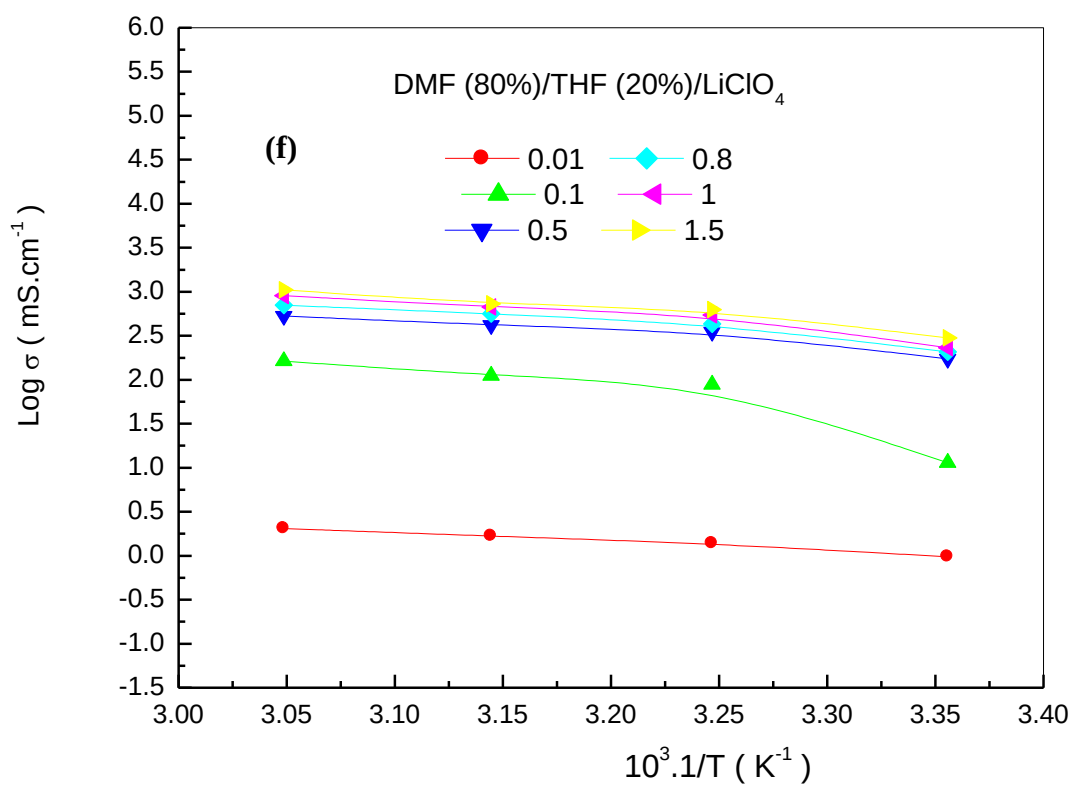
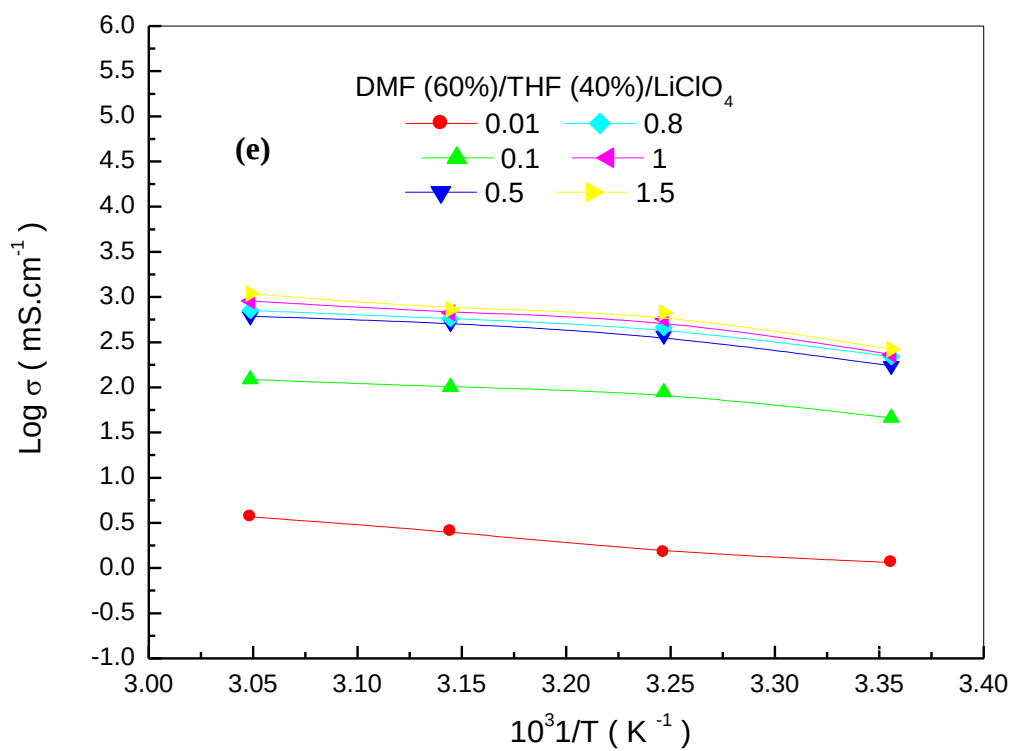
Figure.III-2 : Evolution de la conductivité spécifique (σ) des électrolytes liquides (DMF/THF/LiClO₄) en fonction du % en THF.

III.1.2.3. Influence de la température sur la conductivité spécifique des électrolytes liquides:

A partir des figures III-3(a, b, c, d, e, f, g) il est constaté que les courbes ont une allure de type Arrhénius $\sigma = \sigma_0 \exp [E_a/RT]$ et que la conductivité croît avec l'élévation de la température.







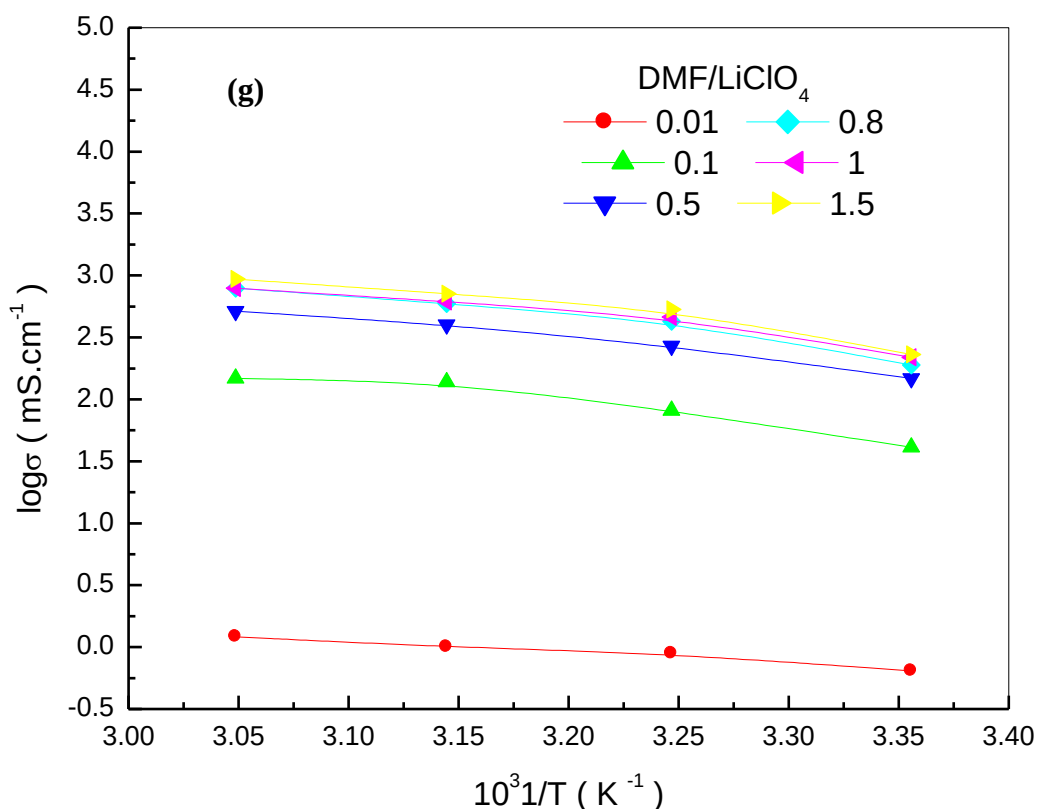
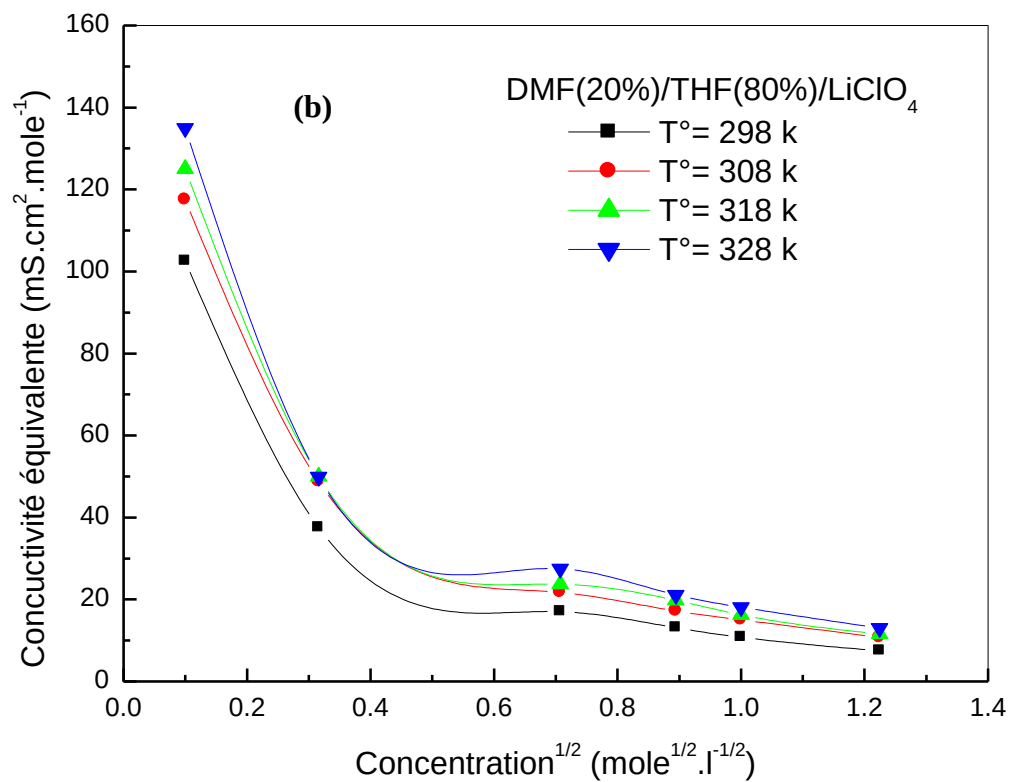
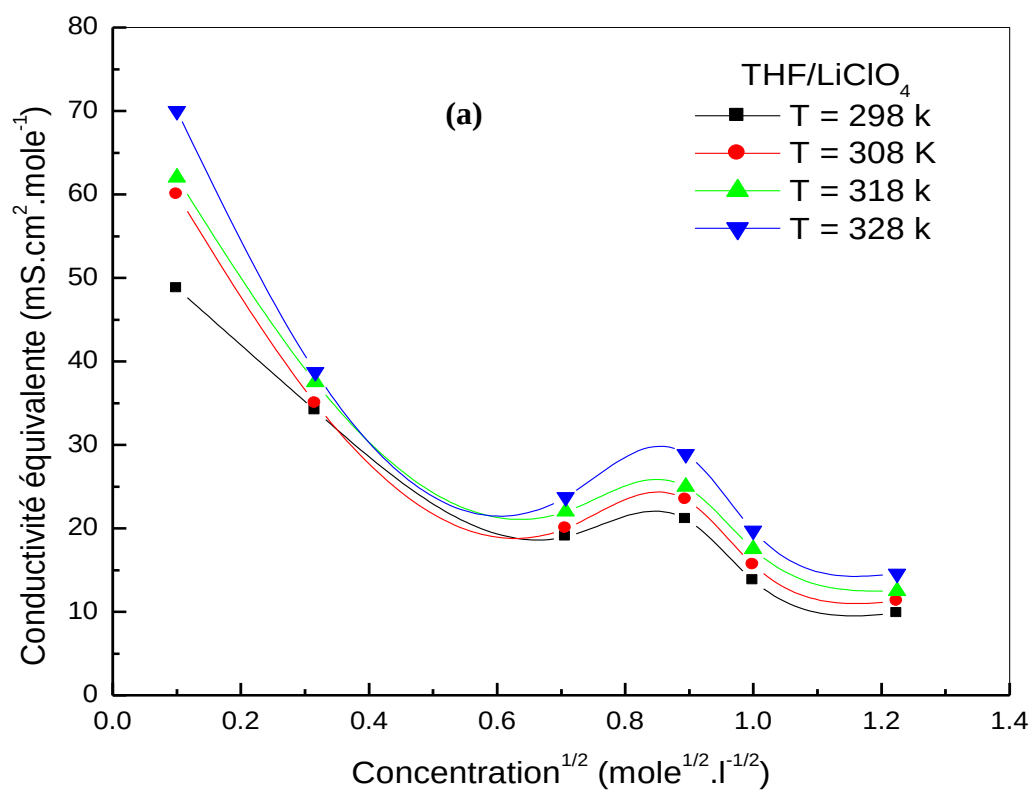


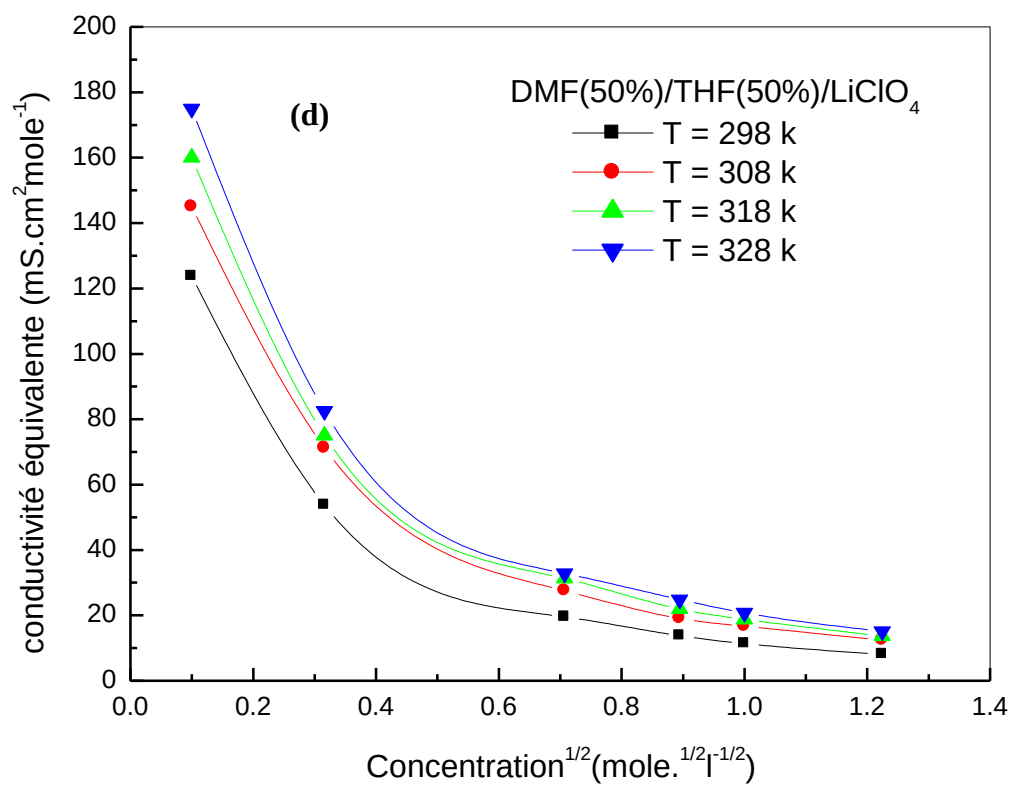
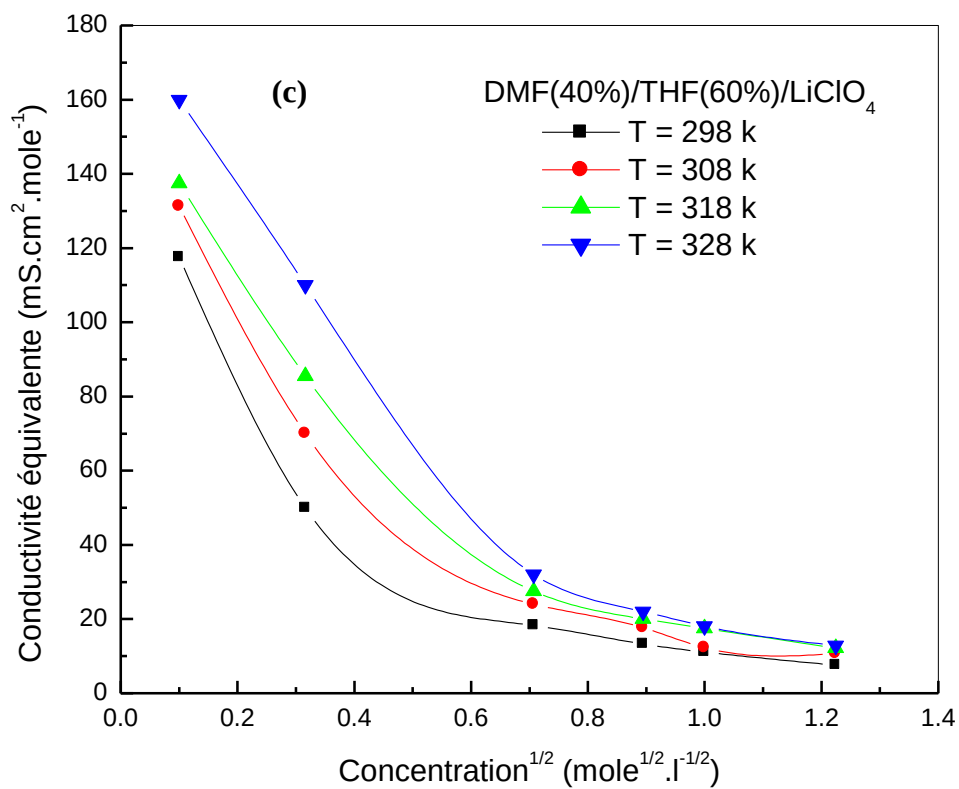
Figure. III-3 : Variation de la conductivité spécifique (σ) des électrolytes liquides (DMF/THF/LiClO₄) en fonction de la température

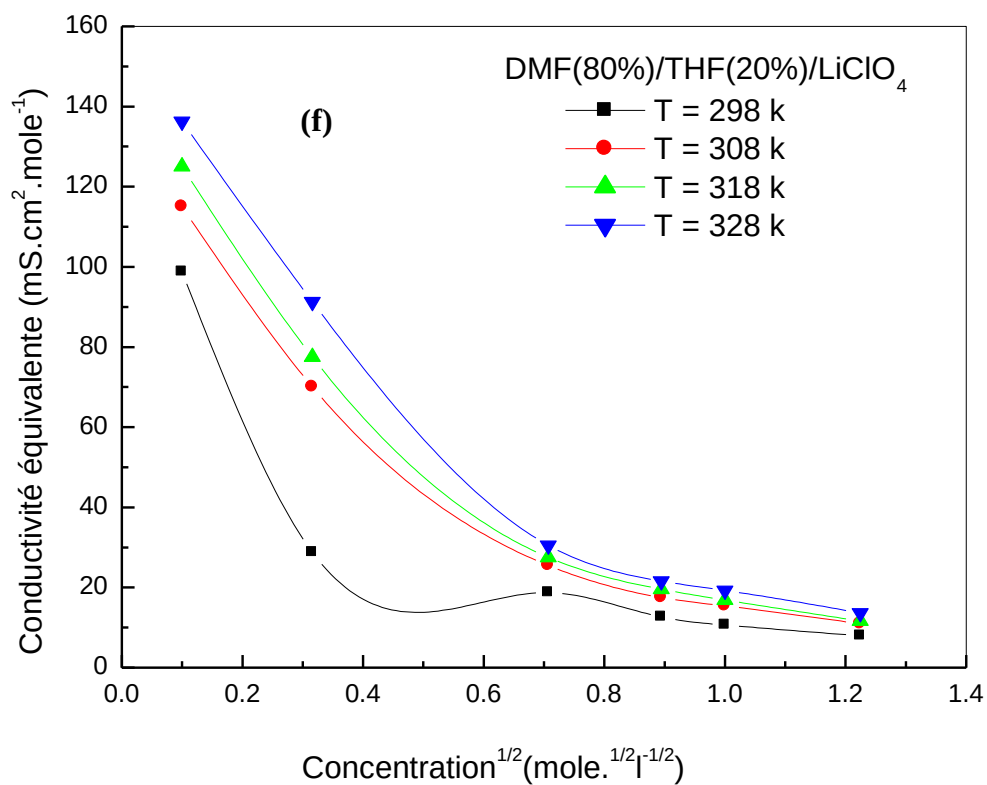
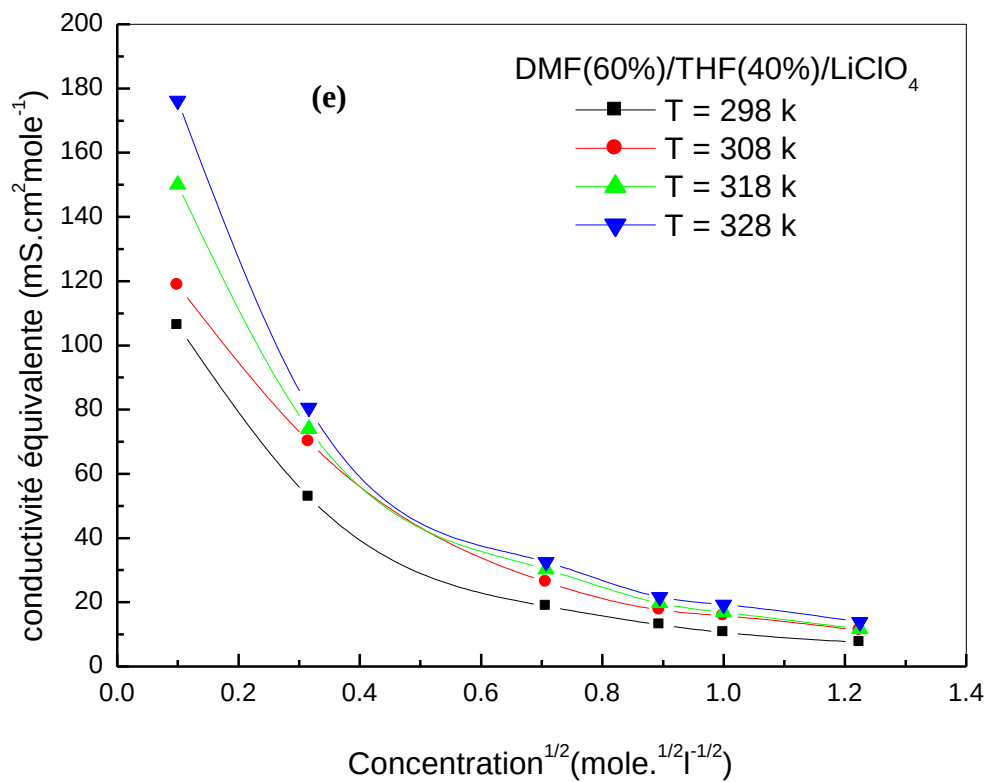
III.1.2.4 . Influence de la concentration sur la conductivité équivalente des électrolytes liquides dans l'intervalle de température 298K à 328K :

A l'aide des équations (I-27) et à partir des résultats de la conductivité spécifique, on a calculé la conductivité équivalente des électrolytes pour tous les mélanges de solvants, toutes les concentrations et toutes les températures; à partir des résultats obtenus (figure III-4 [a, b, c, d, e, f, g]) on constate que la conductivité équivalente diminue avec l'augmentation de la concentration et qu'aux faibles concentrations cette diminution de la conductivité équivalente est beaucoup plus importante qu'aux fortes concentrations(> 0.5 mole/l) ceci pourrait être attribué à la mobilité ionique qui devient faible à ces concentrations.

Aux faibles concentrations (0.01 mole /l et 0.1 mole/l) la valeur de la conductivité équivalente est élevée par rapport aux fortes concentrations en sel, pour ces dernières, elle est d'une valeur moyenne de 20(mScm² mole⁻¹) et ce quelque soit la température considérée c'est à dire dans tout l'intervalle de température 298K à 328K.







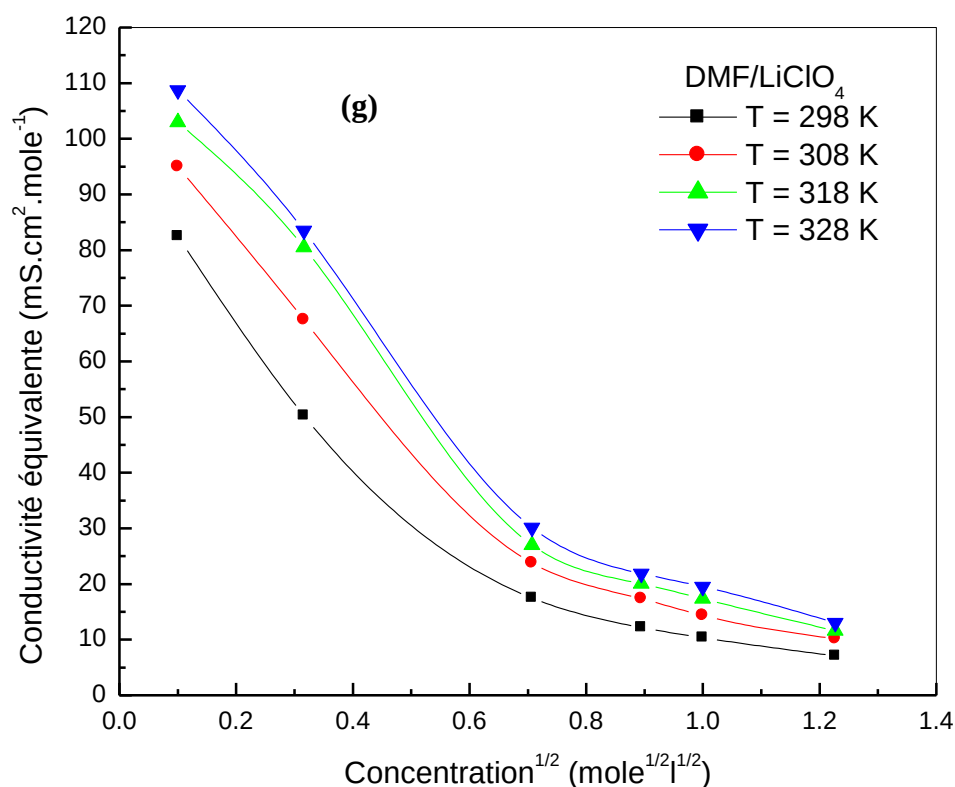
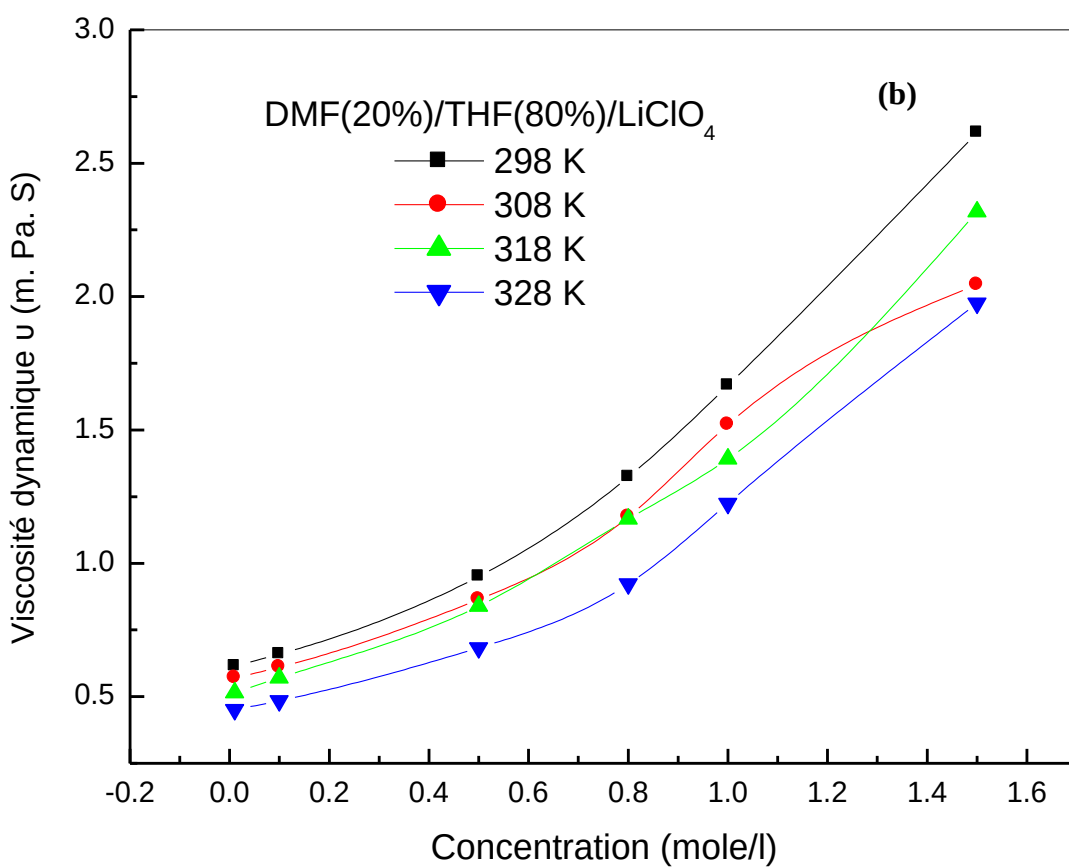
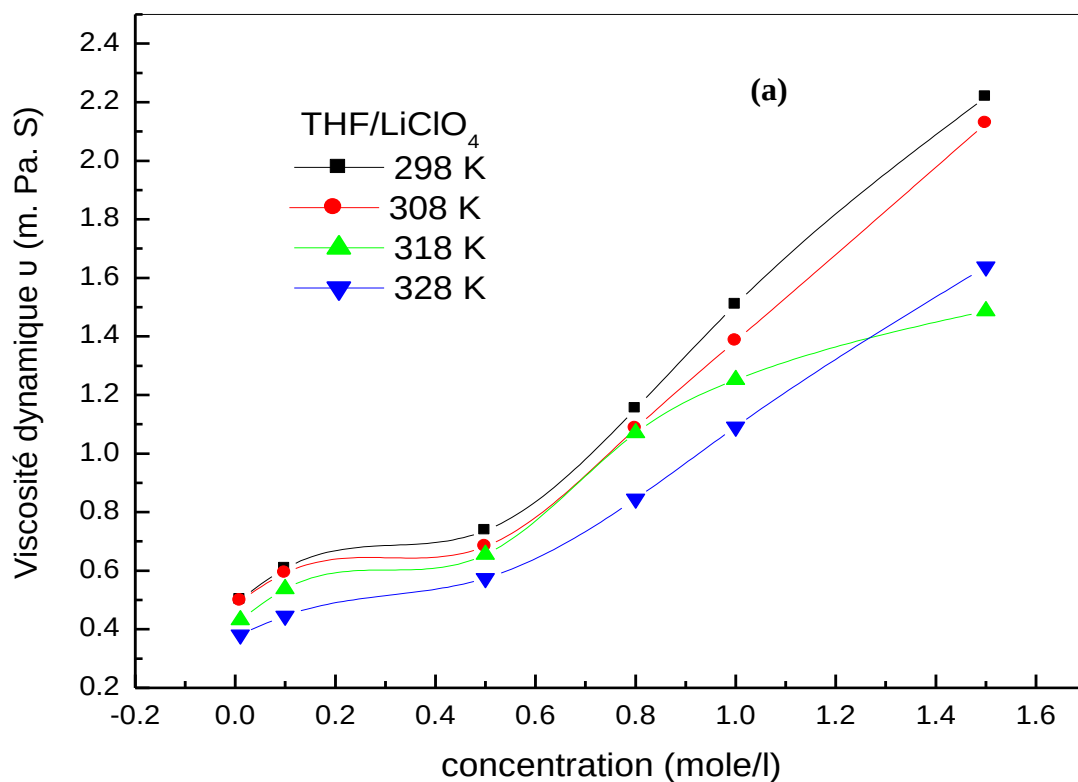


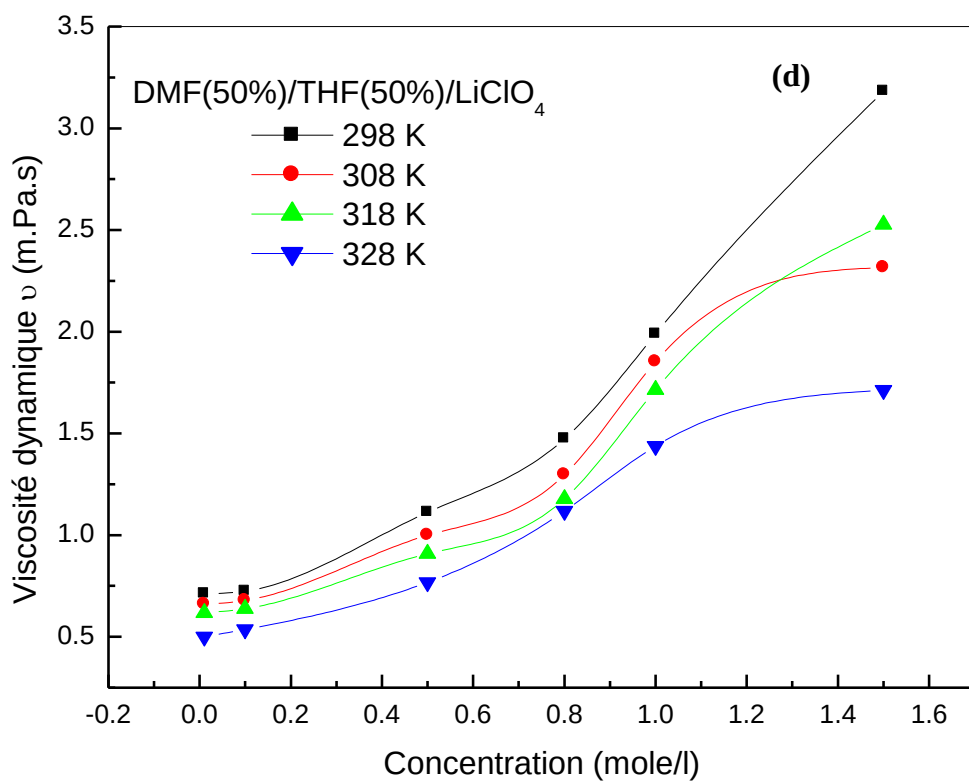
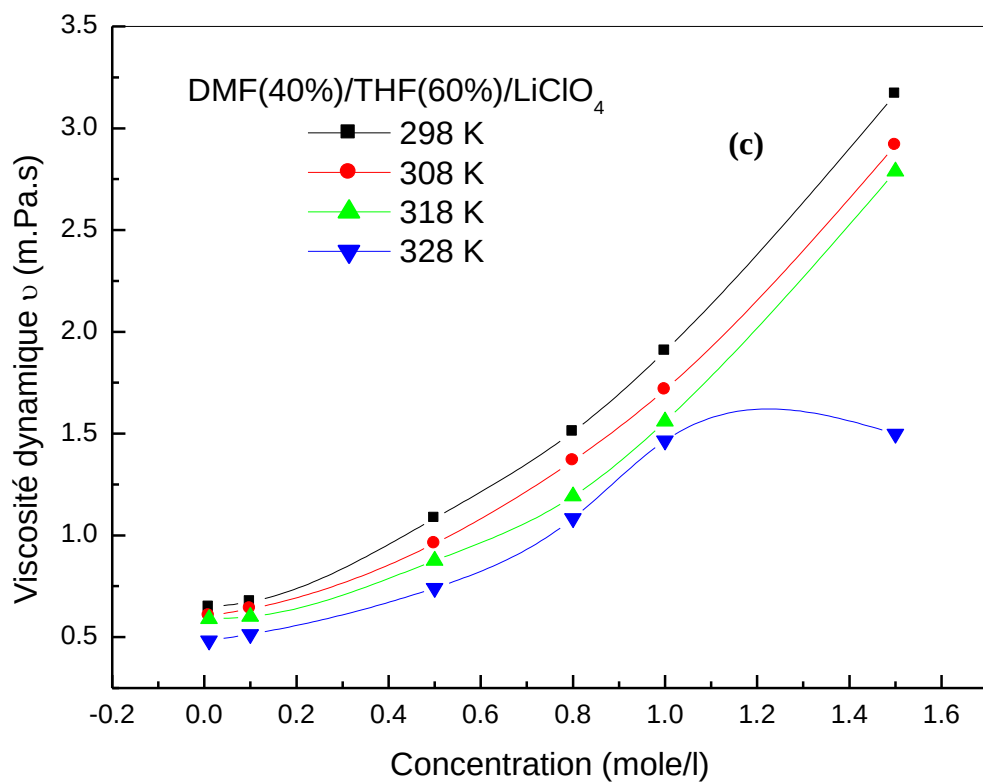
Figure III-4 : Variation de la conductivité équivalente(Λ) des électrolytes liquides (DMF/THF/LiClO₄) en fonction de la concentration en sel (LiClO₄).

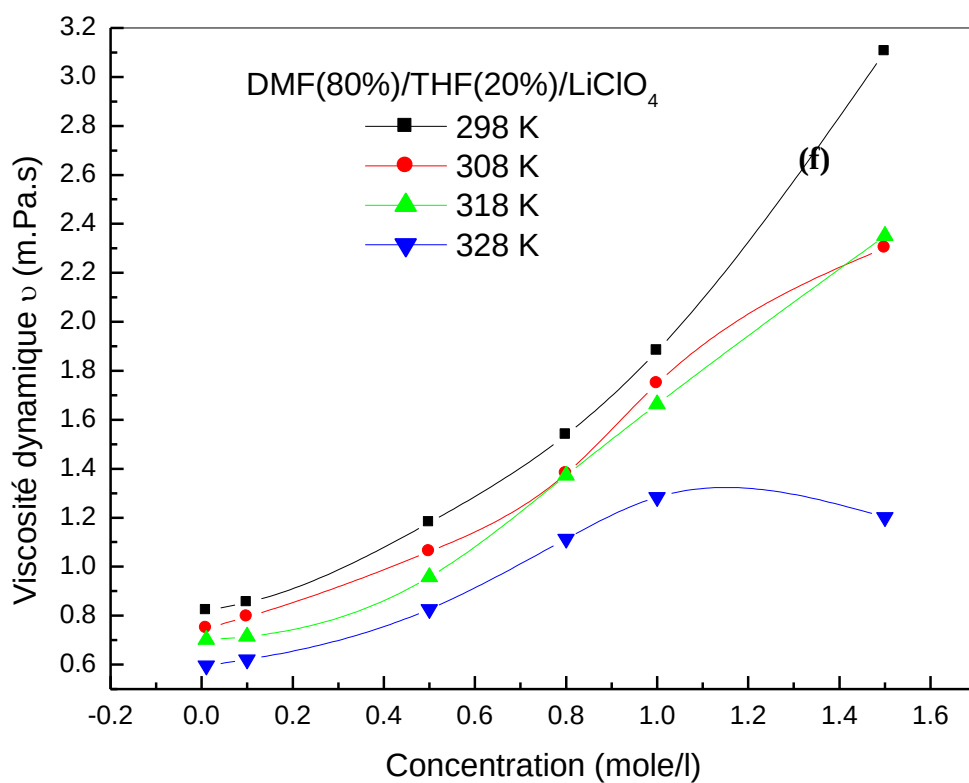
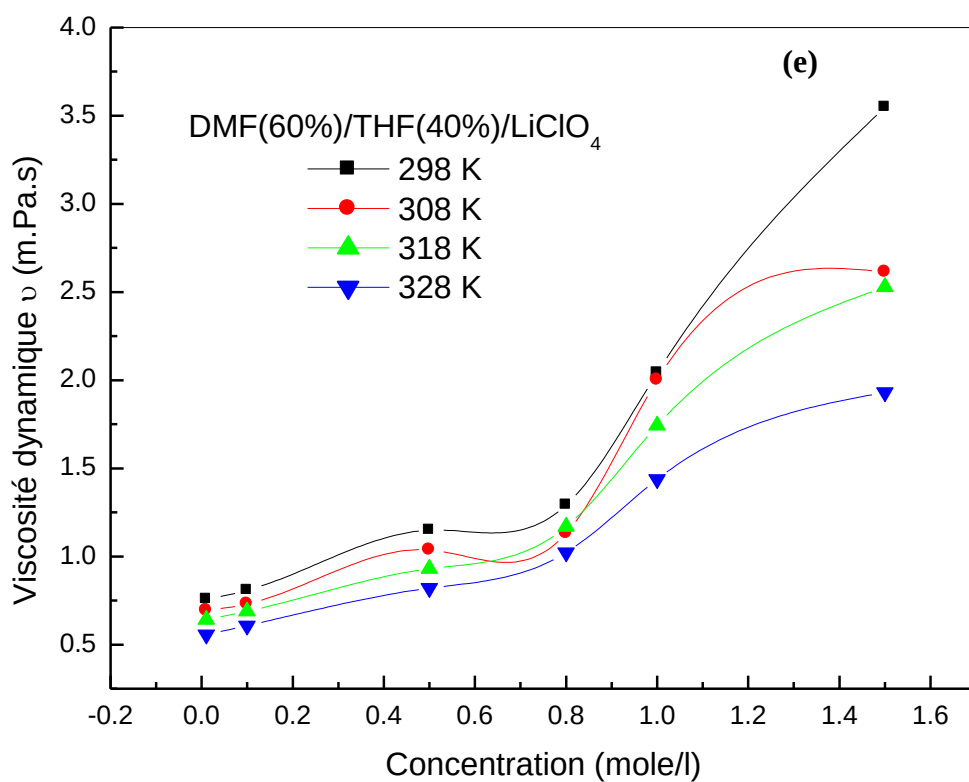
III.1.2.5. Influence de la concentration sur la viscosité dynamique des électrolytes liquides dans l'intervalle de température 298K à 328K :

Après avoir mesurer le temps d'écoulement de chaque électrolyte et à chaque température à l'aide du viscosimètre et à partir de l'équation de Poiseuille (II-5) on a calculé la viscosité dynamique de tous les électrolytes.

A partir des résultats obtenus de la variation de la viscosité dynamique en fonction de la concentration(figure III-5 [a, b, c, d, e, f, g]) on remarque que l'accroissement de cette dernière fait augmenter la viscosité mais d'une manière plus remarquable aux fortes concentrations qu'aux faibles concentrations. Alors que la température fait diminuer faiblement cette viscosité et ce pour toutes les concentrations considérées et ceci est constaté avec tous les électrolytes étudiés..







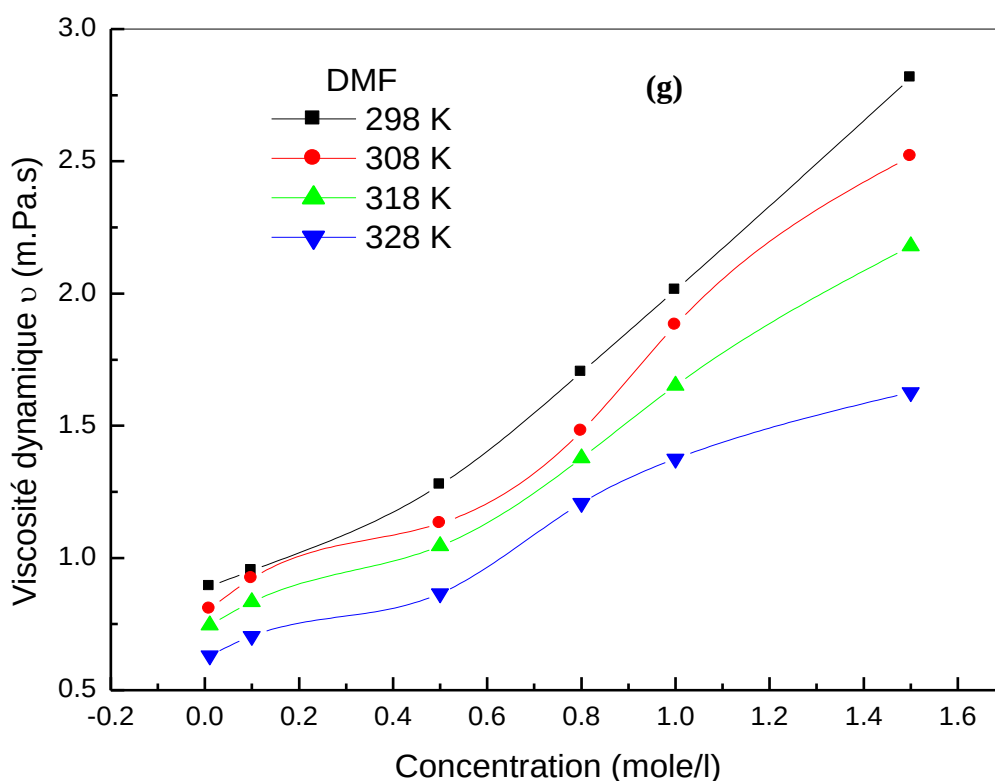


Figure III-5 : Evolution de la viscosité dynamique(η) des électrolytes liquides(DMF/THF/LiClO₄) en fonction de la concentration en sel (LiClO₄).

III.1.2.6. Produit Walden ($\Lambda_0\eta_0$):

Par extrapolation à concentration nulle des courbes de la conductivité équivalente et de la viscosité dynamique en fonction de la concentration on obtient les valeurs de la conductivité équivalente limite (Λ_0) et celles de la viscosité dynamique limite(η_0) respectivement, à partir de ces valeurs on calcule le produit Walden pour tous les électrolytes préparés et à toutes les températures(298K,308K, 318K, 328K).

A partir des résultats obtenus du produit Walden (figure III-6) on peut dire qu'aux faibles rapports volumiques en THF le produit Walden avoisine la valeur de 80 à 90, il atteint la valeur maximale pour des rapports en THF qui oscillent entre 50%et 60% (plateau), entre 80% et 100%en THF il descend d'une manière abrupte vers la valeur de 35 et ceci pour toutes les températures considérées.

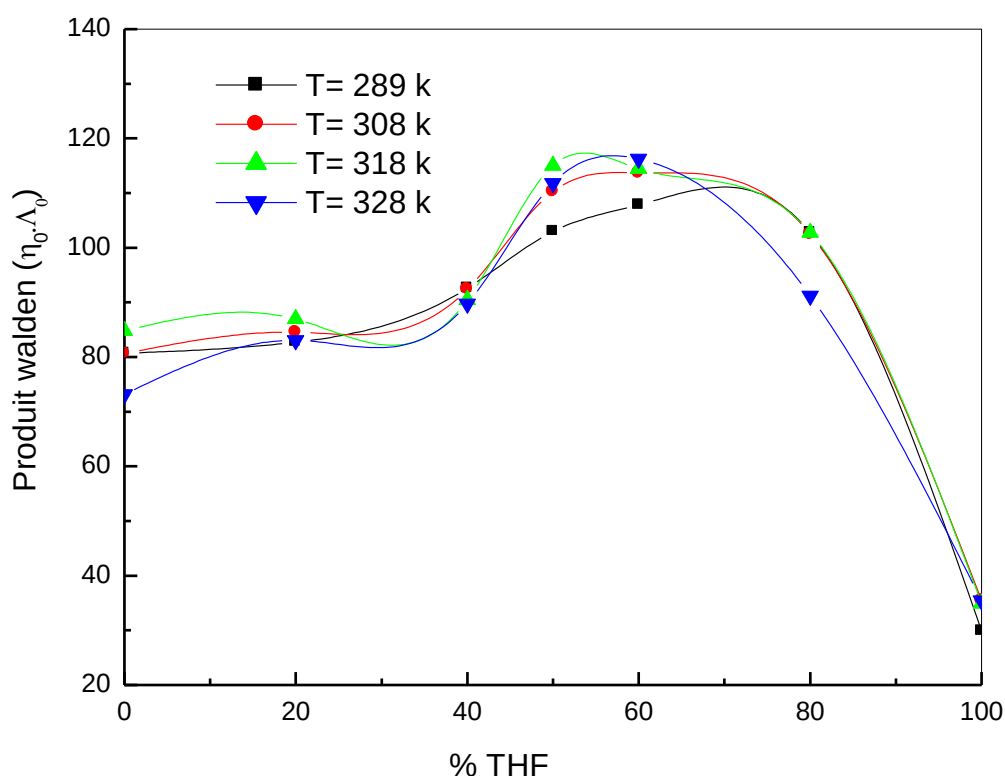


figure III-6 : Evolution du produit de Walden ($\Lambda_0\eta_0$) en fonction du rapport volumique en THF

III.1.3. Voltampérométrie cyclique des électrolytes liquides (DMF/THF/LiClO₄):

Les figures III-7 (a ,b), III-8(a,b)et III-9(a,b) montrent l'évolution des voltampérogrammes des électrolytes liquides DMF/ LiClO₄, THF/ LiClO₄et DMF /THF/ LiClO₄ respectivement avec une concentration en sel de 1M et un rapport volumique des solvants de (1:1) compris entre deux électrodes de platine, carbone vitreux et une électrode de référence ECS à une vitesse de balayage de 100mV , (a : 1balayage et b : 10 balayages).

L'électrolyte DMF/LiClO₄:

Au potentiel $-E = 3000$ mV/ECS apparaît un pic de réduction de l'ion Li⁺ et un pic d'oxydation à $E = +1300$ mV/ECS .

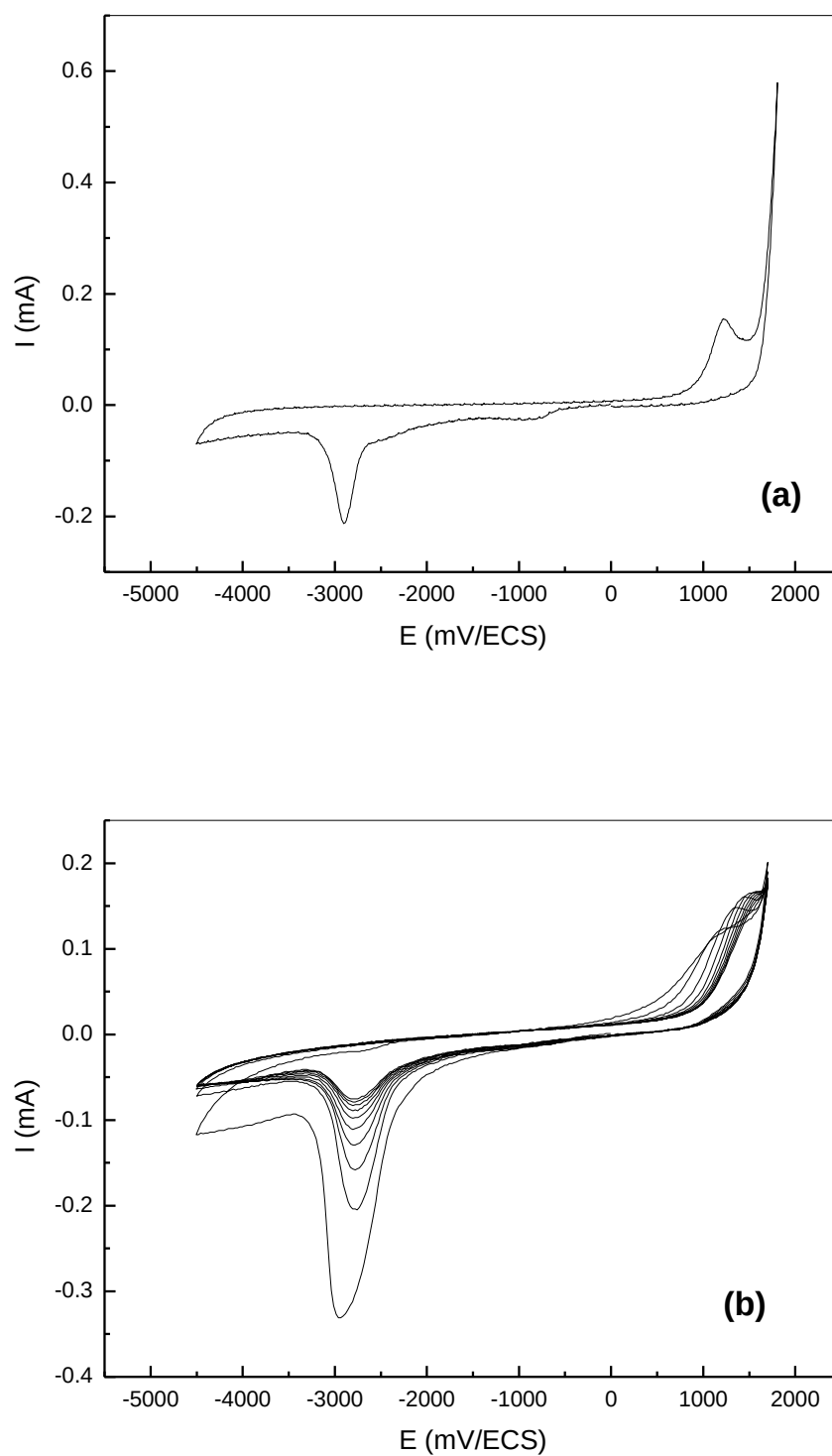


figure III-7: Voltampérogrammes correspondants à l'électrolyte liquide DMF/LiClO₄:

(a) : 1 balayage

(b) : 10 balayages

L'électrolyte THF/LiClO₄:

Nous constatons aussi un pic de réduction de l'ion Li^+ à $-E = 3000 \text{ mV/ECS}$ et un pic d'oxydation à $E = +1300 \text{ mV/ECS}$. En plus nous remarquons quelques pics de réduction probablement dûs à des impuretés existantes dans le THF.

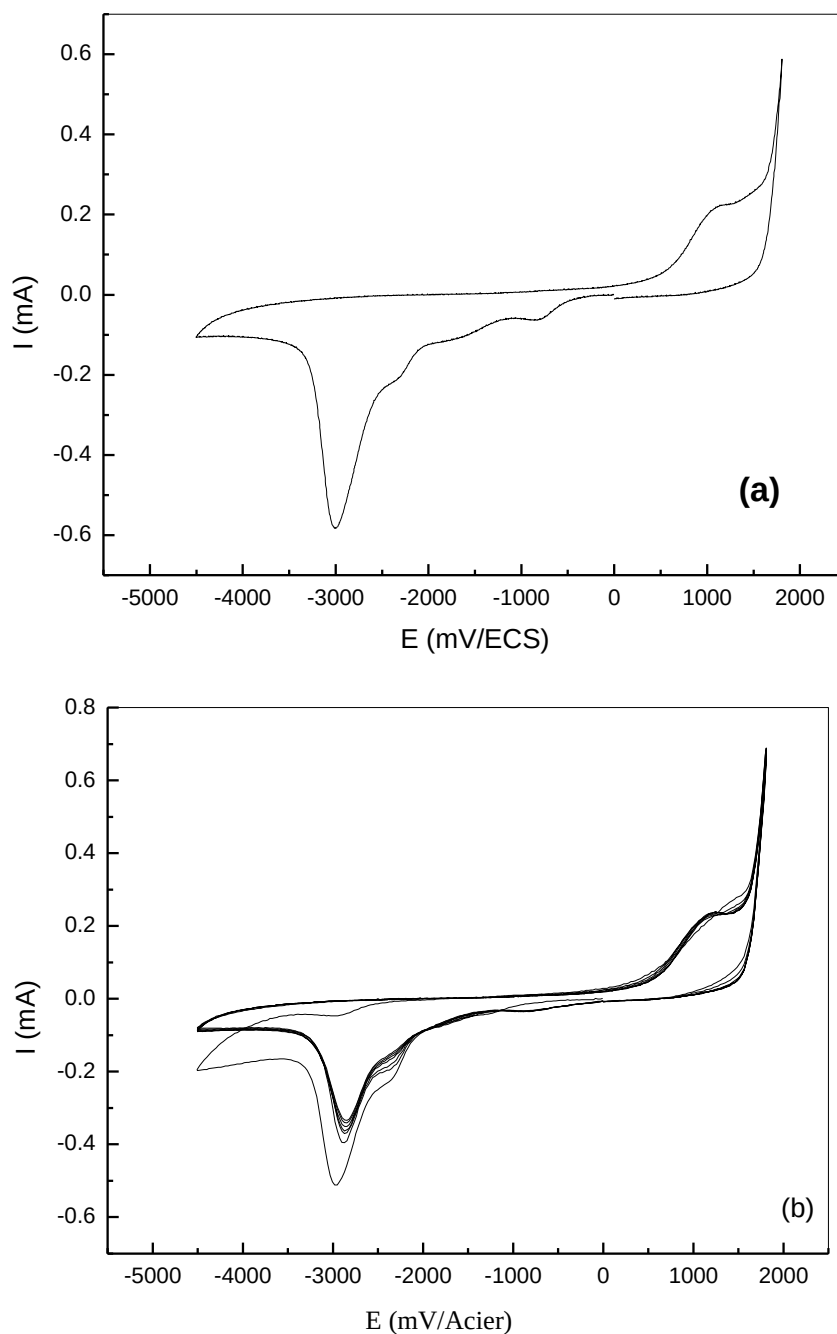


Figure. III-8: Voltampérogrammes correspondants à l'électrolyte liquide THF/LiClO₄:
(a) : 1 balayage (b) : 10 balayages

L'électrolyte DMF/THF/LiClO₄:

Les pics d'oxydation et de réduction apparaissent presque toujours aux même potentiel à savoir $E = 1200 \text{ mV/ECS}$ et $E = -2900 \text{ mV/ECS}$

D'après ces voltamogrammes nous remarquons une fenêtre de potentiel de 4V.

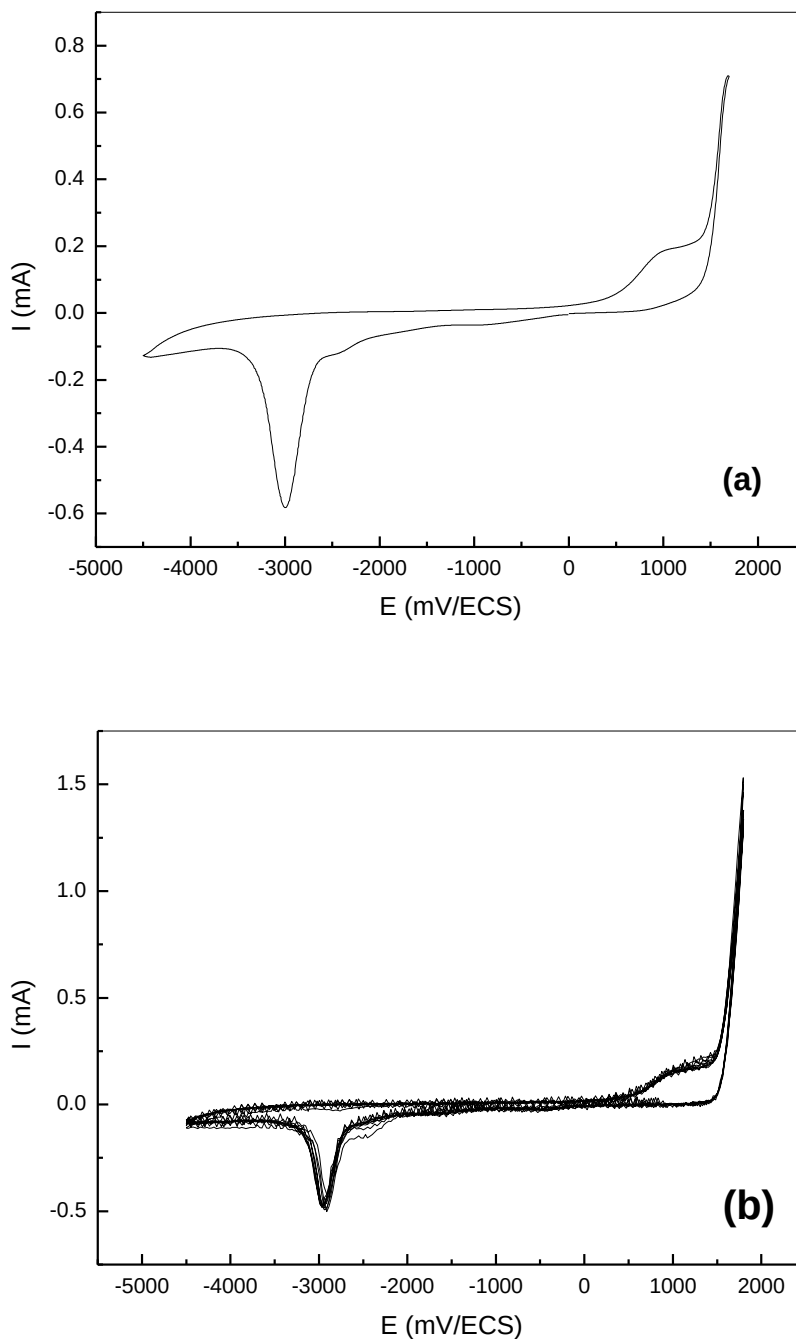


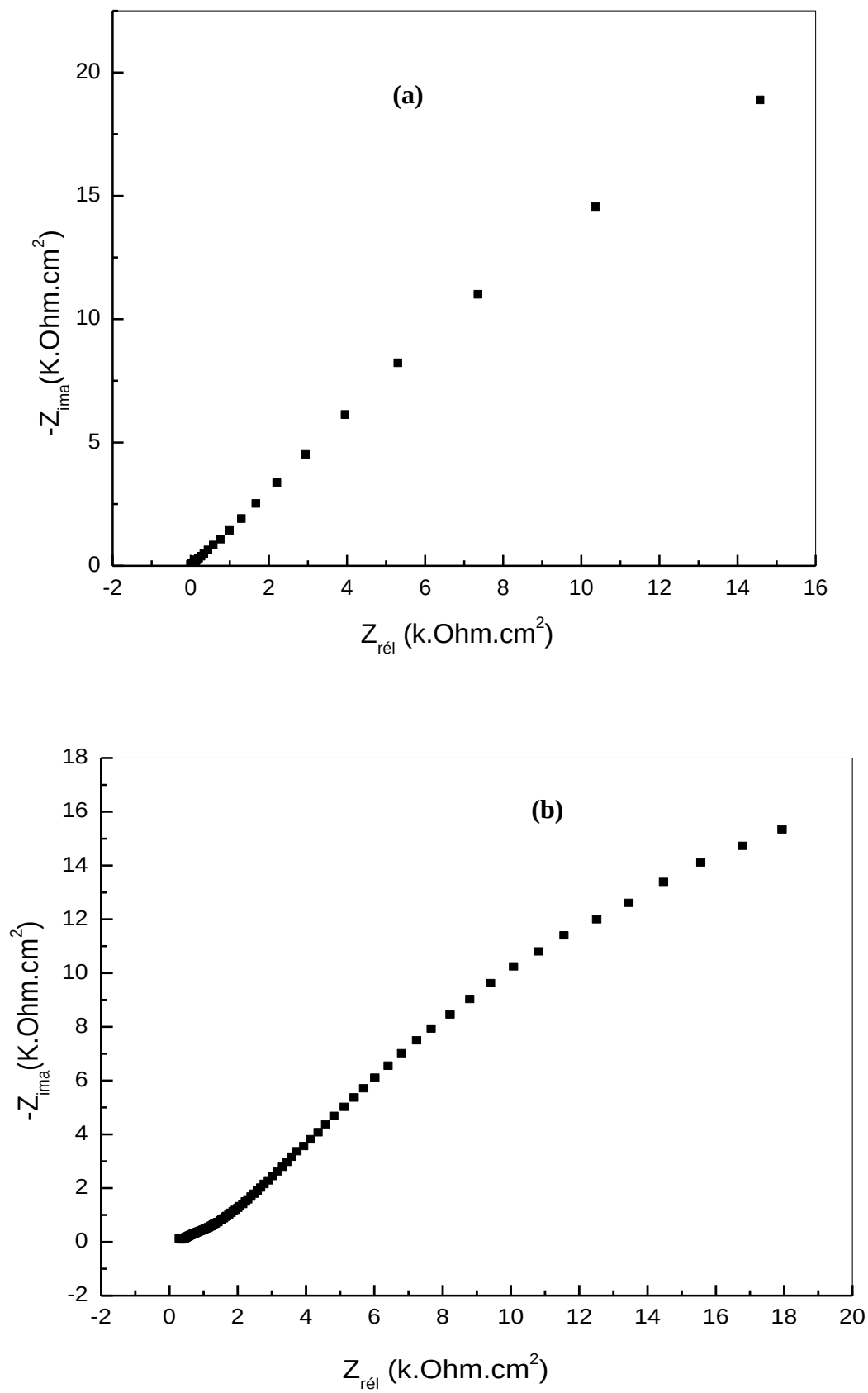
Figure III-9: Voltampérogrammes correspondants à l'électrolyte liquide DMF/THF/LiClO₄:
(a) : 1 balayage (b) : 10 balayages

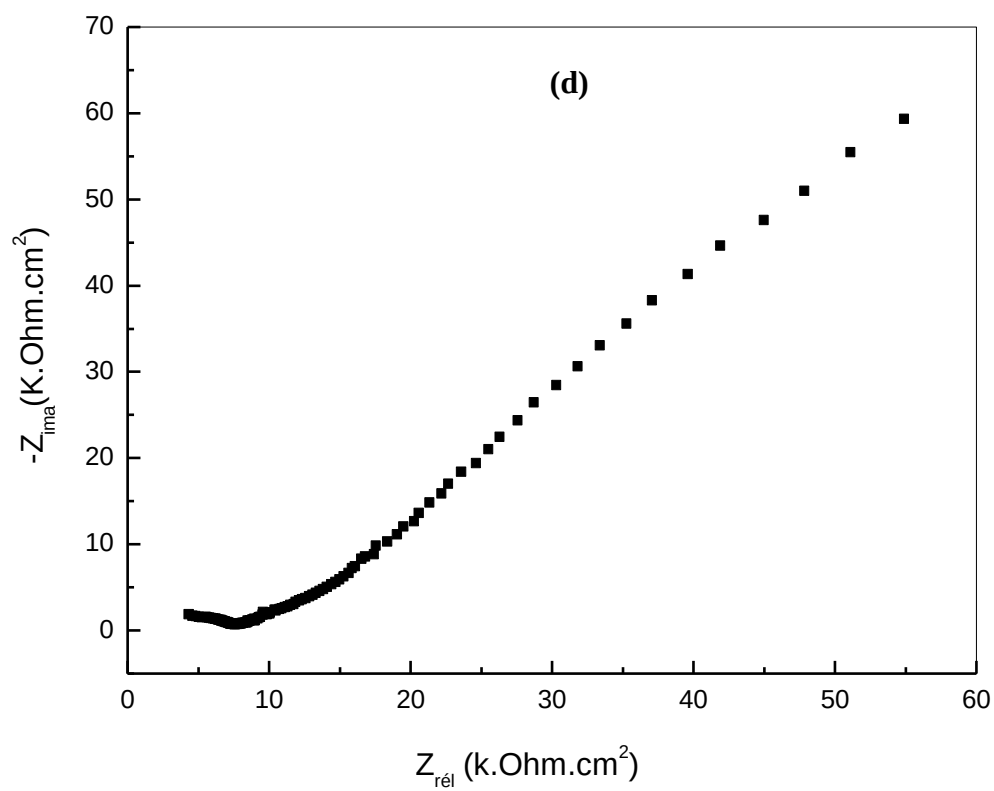
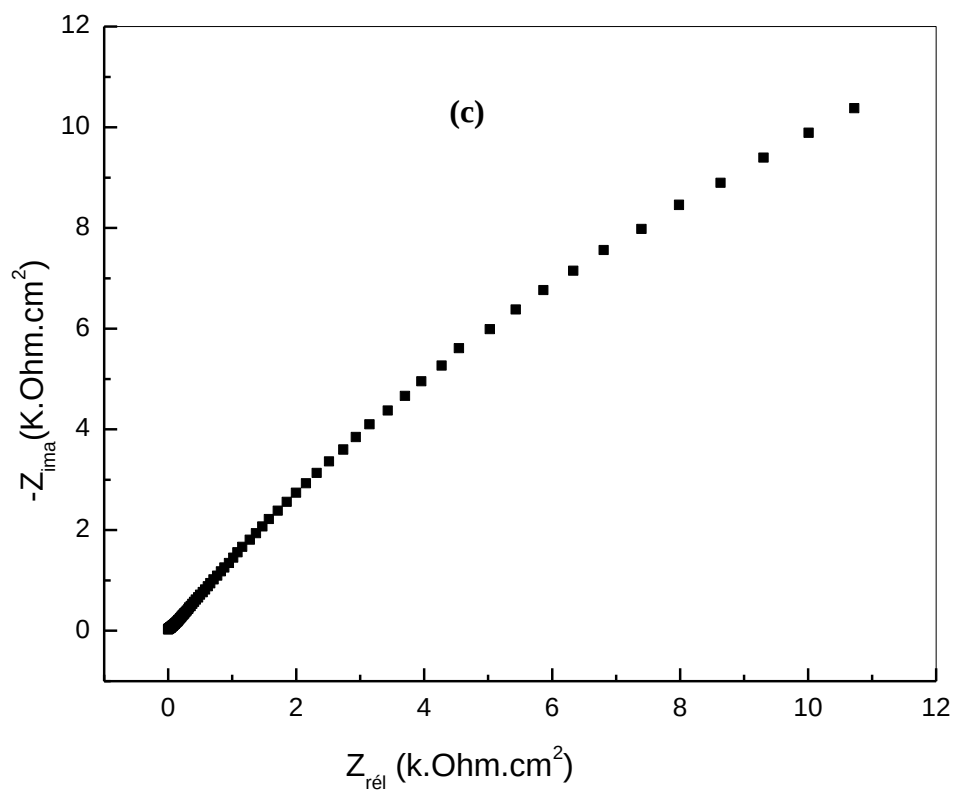
III.2. RESULTATS ET INTERPRETATIONS DE L'ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE L'ELECTROLYTE POLYMERE GEL :

Nous avons choisi l'électrolyte DMF/THF/LiClO₄ = 50%/50%/1M LiClO₄ et la température ambiante pour étudier l'électrolyte polymère gel : A % (DMF/THF/LiClO₄) 1M/ B %PMMA.

III.2.1. ETUDE PAR IMPEDANCEMETRIE DES ELECTROLYTES GELS A BASE DE PMMA :

Nous avons procédé au calcul de la conductivité spécifique (σ) selon l'équation (I-24) et l'équation (I-26); en mesurant la résistance de l'électrolyte gel par impédancemétrie, en utilisant une cellule à deux électrodes bloquantes en acier et dans un domaine de fréquence compris entre 10⁴KHz et 10⁻⁴ KHz à température ambiante. Figure III-10 (a, b, c, d, e, f) :





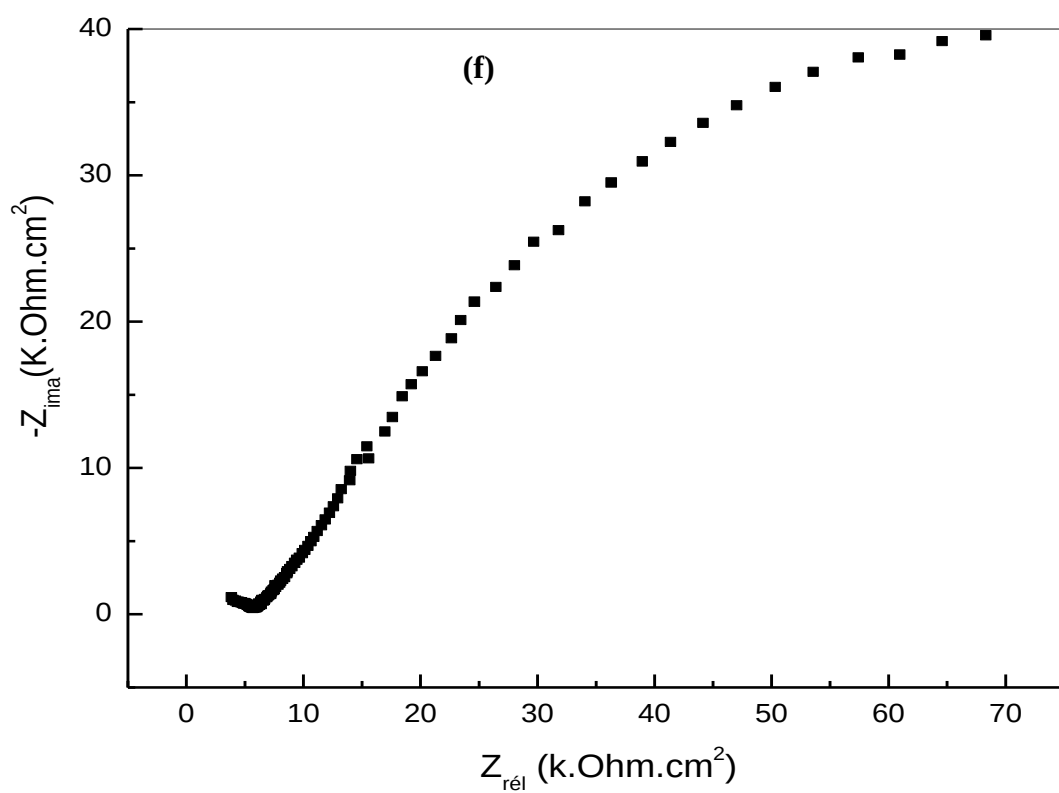
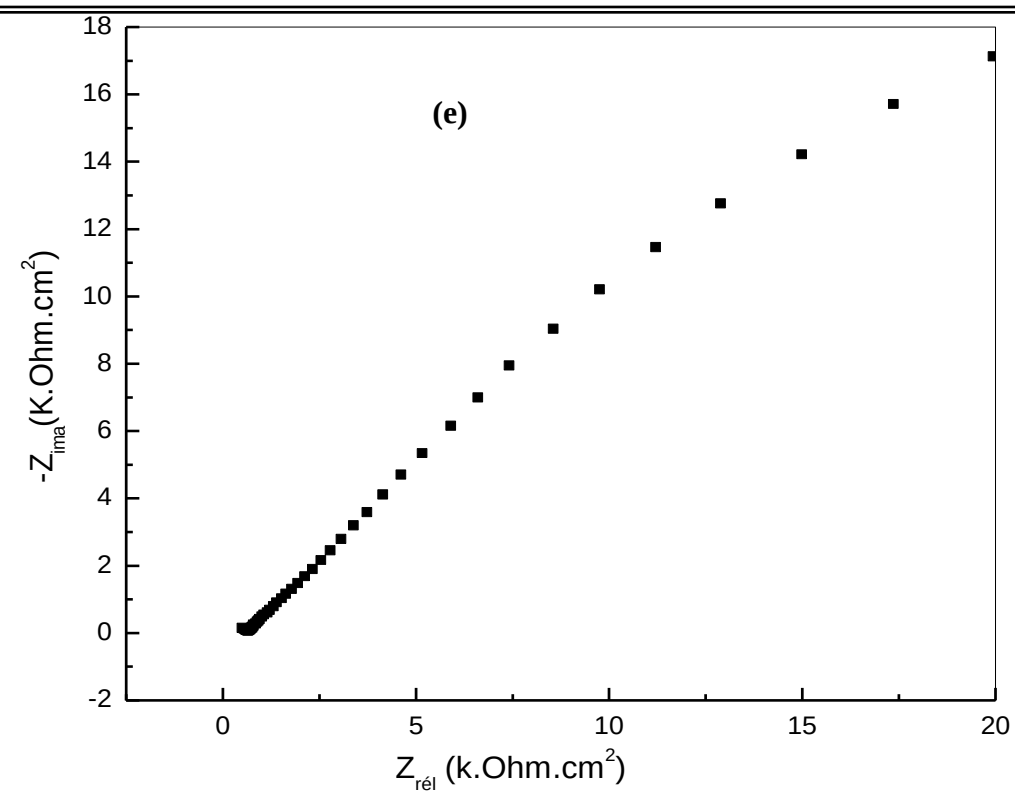


Figure III-10 : diagrammes de Nyquist correspondants aux électrolytes polymères gels :

Les résultats de calculs de la résistance et de la conductivité spécifique obtenus sont représentés sur le tableau suivant :

Composition en % massique PMMA/Electrolyte	5/95	10/90	15/85	20/80	25/75	30/70
Résistance (Ohm)	1,7725	29,096	61 ,9078	1,3891	65,8130	566,3177
Conductivité spé ..(mS.cm^{-1})	1,4964	0,09116	0,04284	1,9094	0,04030	0,004684

On constate que la meilleure conductivité est donnée par les électrolytes gels ayant la composition : (50%DMF/50%THF/LiClO₄(1M)) 95%/ PMMA 5% et (50% DMF /50% THF/LiClO₄ (1M)) 80%/ PMMA20% ; qui est de $1.4964.10^{-3}\text{S.cm}^{-1}$ et $1,909410^{-3}\text{S.cm}^{-1}$ respectivement (figure III-11).

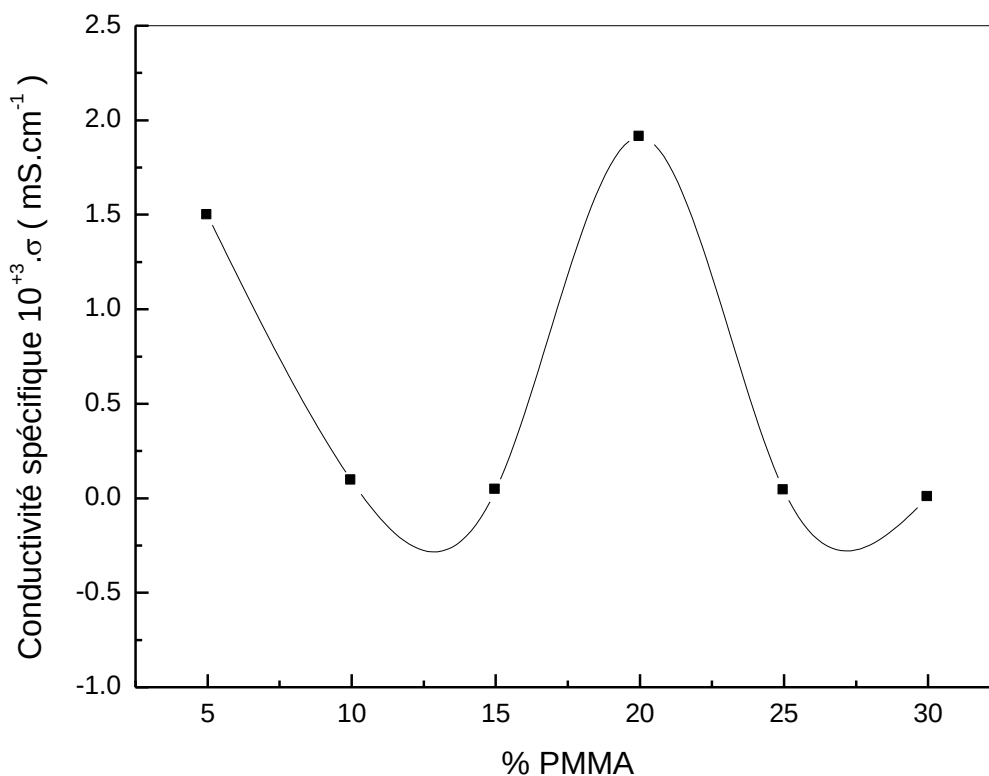


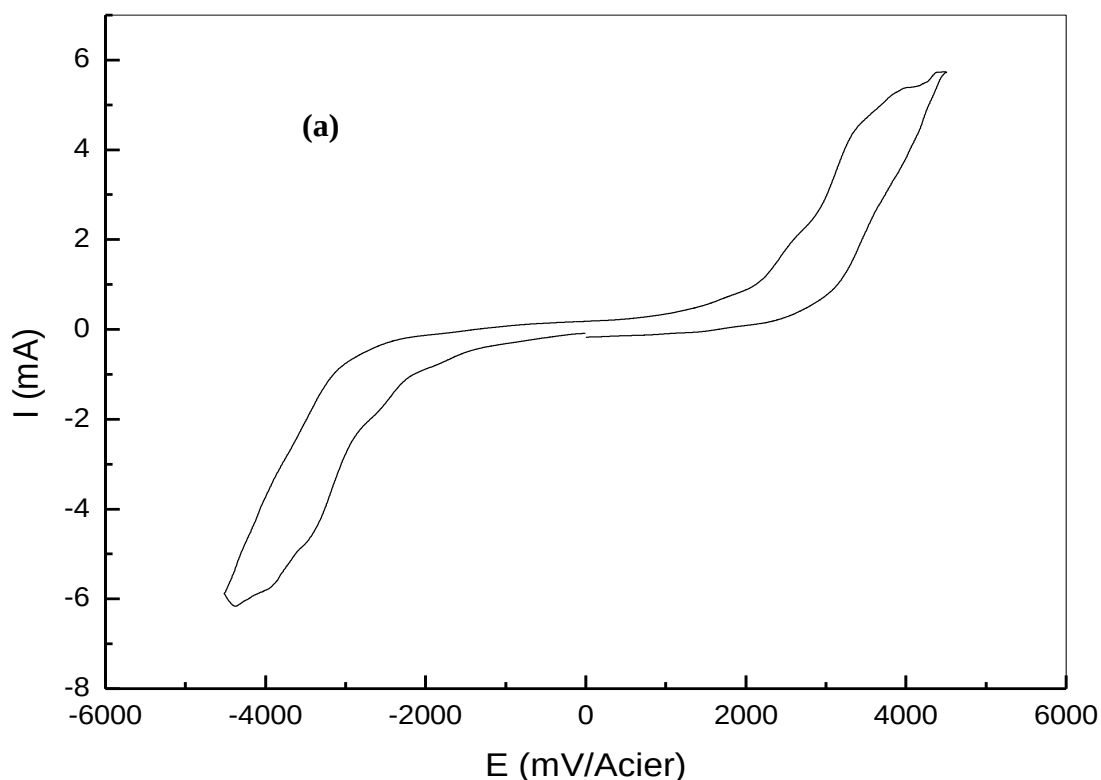
Figure III-11 : Evolution de la conductivité spécifique (σ) des électrolytes gels préparés en fonction du % en PMMA.

III- 2-2- VOLTAMPEROMETRIE CYCLIQUE DES ELECTROLYTES GELS A BASE DE PMMA

Après étude des impédances concernant les électrolytes gels (DMF/THF/LiClO₄ /PMMA), il a été constaté que les meilleures conductivités sont données par les pourcentages de 5% et 20% en PMMA.

Nous avons alors procédé à la voltampérométrie cyclique des électrolytes gels à 5% et 20% en PMMA ce qui a permis de constater que nous avons une fenêtre de stabilité électrolytique de 4Volts et la valeur du courant des électrolytes gels à 5% (5mA/ cm²) est plus grande que celle de 20% (1mA / cm²) en PMMA

Par conséquent l' électrolyte gel à 5% en PMMA est choisi en définitive comme électrolyte gel pour batterie au Lithium.



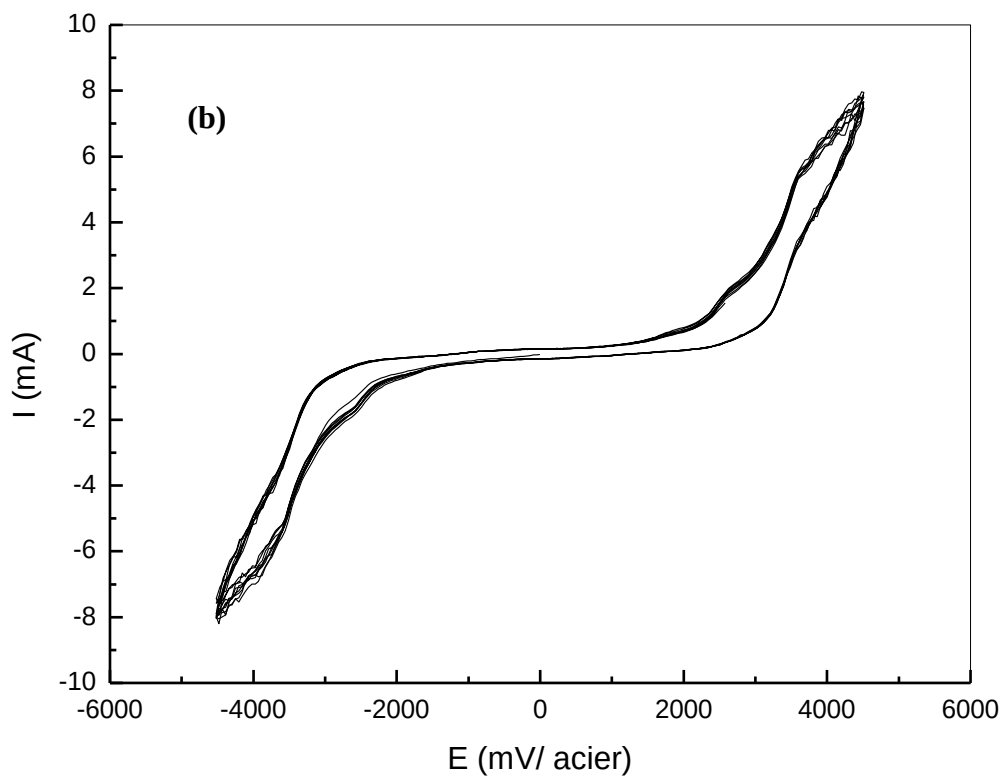


Figure III-12 : Voltampérogrammes correspondants à l'électrolyte gel
95% (DMF/THF/LiClO₄) / 5%PMMA :

(a) : 1 balayage (b) : 10 balayages

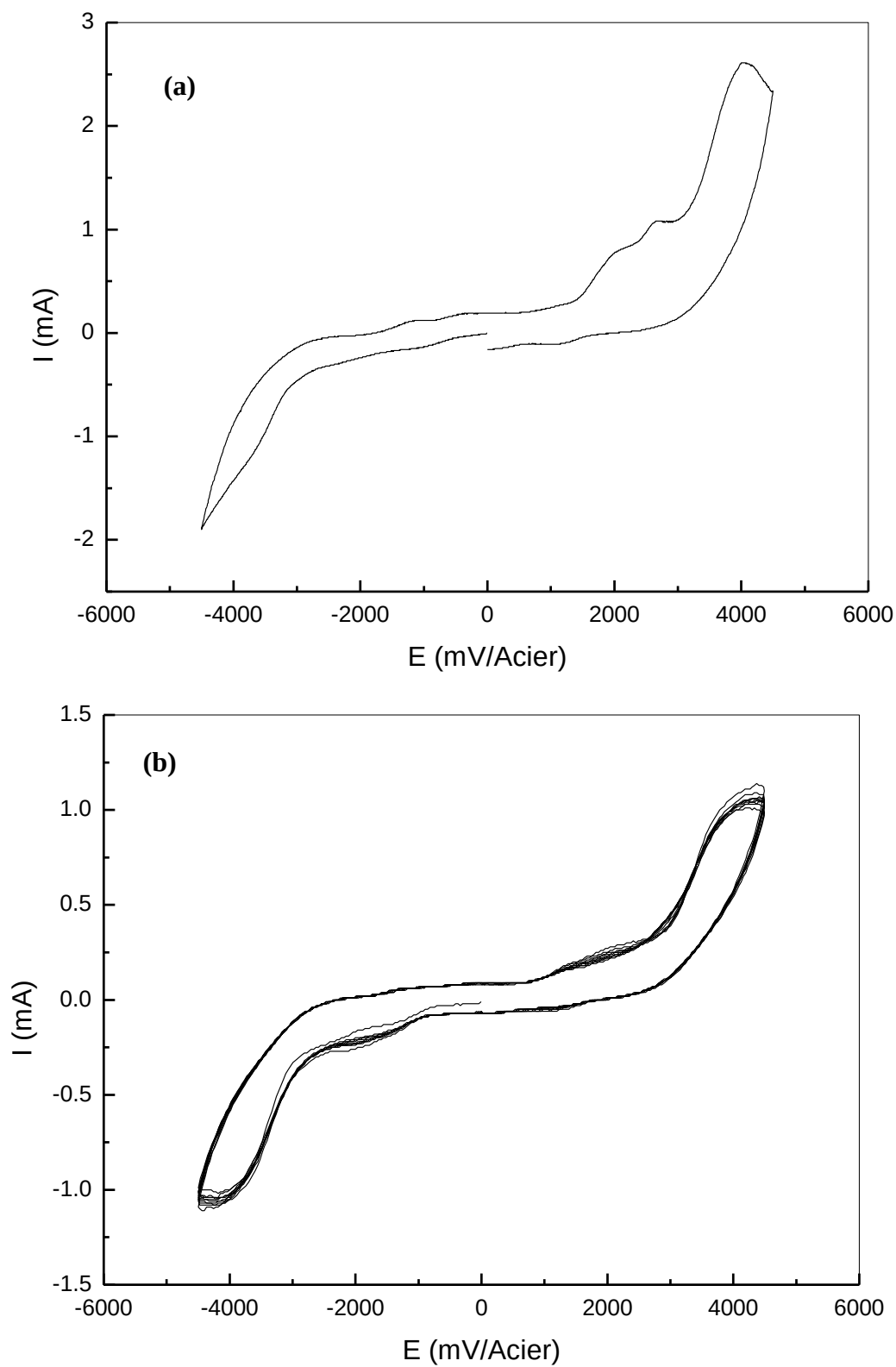


Figure III-13 : Voltampérogrammes correspondants à l'électrolyte gel
80% (DMF/THF/LiClO₄) / 20%PMMA :
(a) : 1 balayage (b) : 10 balayages

III-2-3. FTIR:

La conductivité de l'électrolyte polymère gel dépend principalement de la mobilité des ions Li^+ du sel LiClO_4 dans la matrice polymère (PMMA), dans le but de vérifier s'il y a possibilité d'interactions entre les ions Li^+ et les fonctions carbonyles $\text{O}=\text{C}$ du PMMA, l'analyse spectroscopique d'absorption dans l'infrarouge a été réalisée sur le mélange de solvant (DMF/THF (1 :1)), l'électrolyte liquide (DMF/THF/ LiClO_4) 1M, le PMMA pur, PMMA dans le mélange de solvant(DMF/THF (1 :1)) et sur l'électrolyte polymère gel [95% (DMF/THF/ LiClO_4) / 05%PMMA] au moyen d'un spectrophotomètre de marque PYE UNICAM type SP3-300 entre 400 et 4000 cm^{-1} .

Les spectres IR obtenus sont représentés sur les figures III-14, III-15, III-16, III-17 et III-18 :

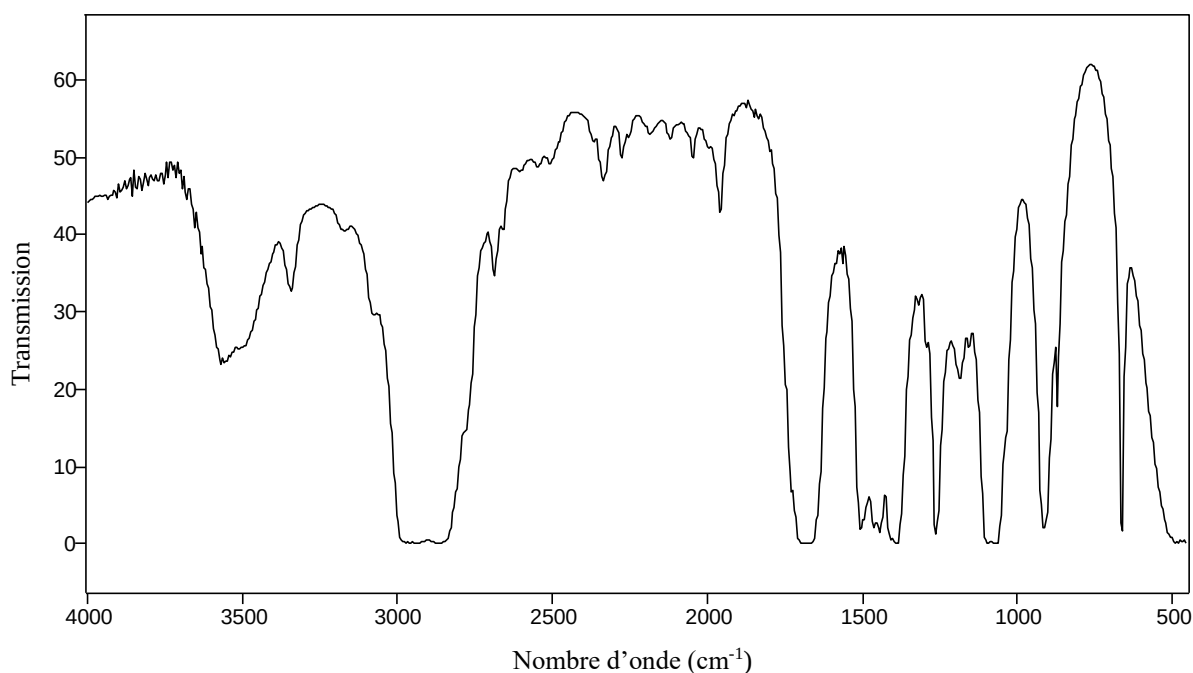


Fig. III-14 :Spectre IR mélange de solvant (DMF/THF (1 :1))

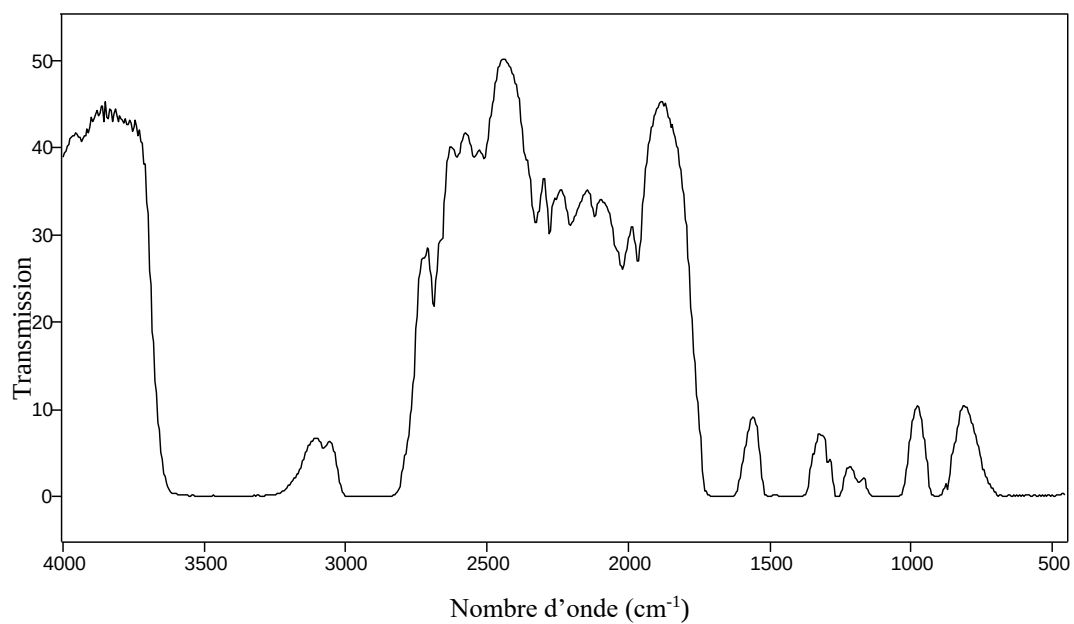


Fig. III-15 :Spectre IR de l'électrolyte liquide (DMF/THF (1 :1)/ LiClO₄) 1M)

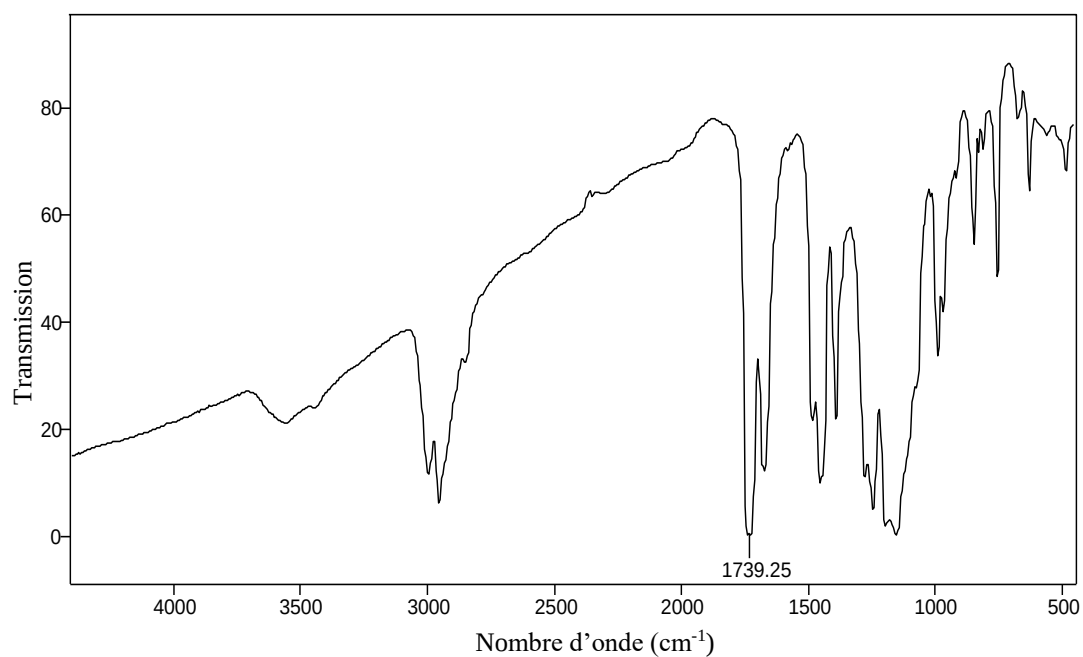


Fig. III-16 :Spectre IR du PMMA pur

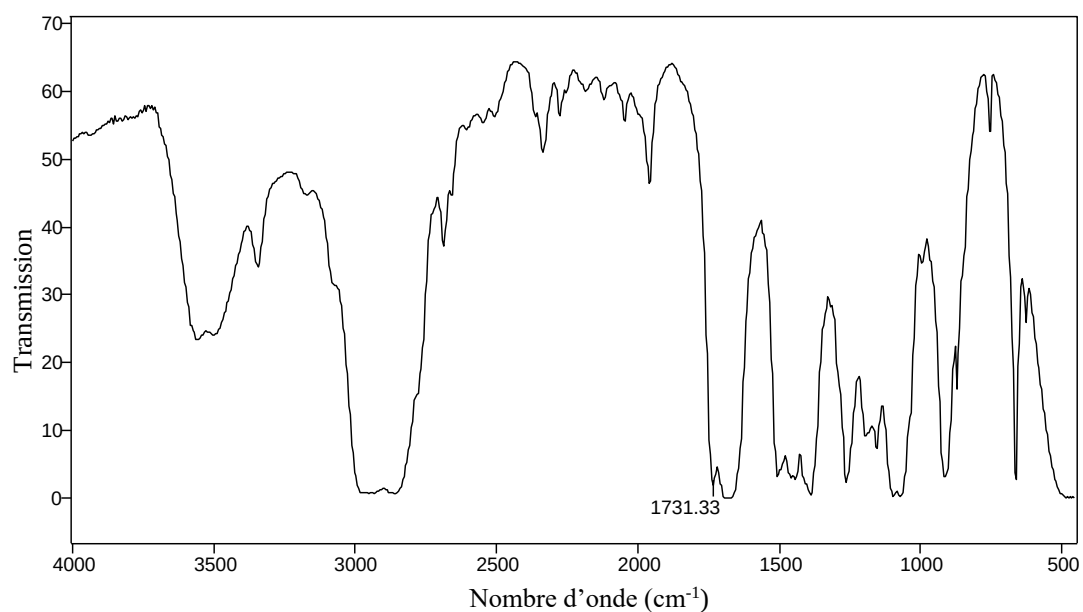
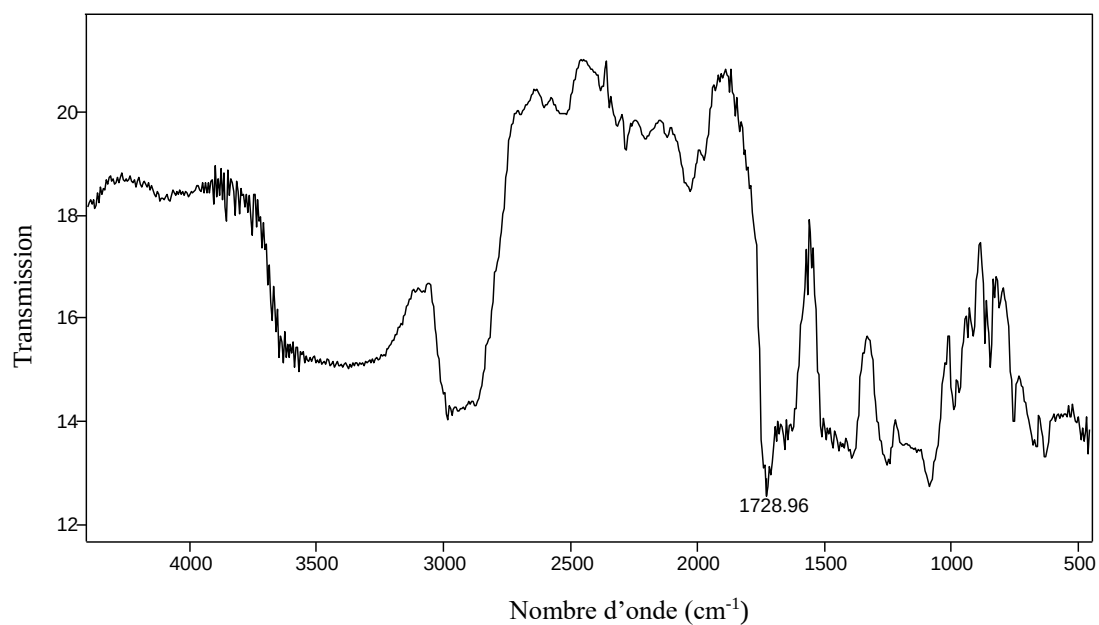


Fig. III-17: Spectre IR du PMMA dans le mélange de solvant (DMF/THF (1 :1))



**Fig. III-18 : Spectre IR de l'électrolyte polymère gel
95% (DMF/THF/LiClO₄) / 05% PMMA]**

La bande d'absorption IR caractéristique de la fonction carbonyle ($\text{O}=\text{C}$) apparue aux environs de 1739cm^{-1} donnée par le PMMA pur en ajoutant le mélange de solvant (DMF/THF 1 :1) ce pic d'absorption se déplace vers 1731cm^{-1} et l'ajout du sel (LiClO_4) provoque le déplacement de ce pic vers 1727 cm^{-1} . Ce qui nous indique la possibilité d'existence d'interaction entre le groupement carbonyle ($\text{O}=\text{C}$) du PMMA et l'ion Li^+ du sel ($\text{Li}^+\text{ClO}_4^-$) [20,24,50,72].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : M. Wakihara, O. Yamamoto, *Lithium ion batteries*, Eds. Kodansha et Wiley, Weinheim, (1998).
- [2] : I. Buchmann, *L'importance des batteries dans un monde en mouvement*, Ed. Cadex electronics Inc, Vancouver Canada, (1998)
- [3] : C. A. Vincent, B. Scrosati, *Modern Batteries-An introduction to electrochemical power sources*, 2^{ème} ed. Arnold, London, (1997)
- [4] : B. Scrosati, *Recent advances in lithium ion battery materials*, *Electrochim. Acta*, 45, p. 2461-2466, (2000).
- [5] : L. A. Dominey, *Lithium batteries*, Ed. G. Pistoia, Amsterdam, (1994).
&n bsp;
- [6] : M. Itagaki, T. Ono, K. Watanabe, *Application of electrochemical impedance spectroscopy to solvent extraction of metallic ions*, *Electrochim. Acta*, 47, p. 4365-4371, (1999).
- [7]: I. Yasuhiko, T. Nohira, *Non-conventional electrolytes for electrochemical application*, *Electrochim. Acta*, 45, p. 2611-2622, (2000).
- [8] : W. Hou, C. Chen, C. Wang, *The effect of different lithium salts on conductivity of comb-like polymer electrolyte with chelating functional group*, *Electrochim. Acta*, 48, p. 679-690, (2003).
- [9] : S.C. Kim, S. M. Oh, *Importance of donor number in determining solvating ability of polymers and transport properties in gel-type polymer electrolytes*, *Electrochim. Acta*, 45, p. 2101-2109, (2000).
- [10] : A. Agnihorty, S. S. Sekhon, *PMMA based gel electrolyte for EC smart windows*, *Electrochim. Acta*, 44, p. 3121-3126, (1999).
- [11] : G. Qiao, N. Yoshimoto, M. Ishikawa, *Acetic acid-doped poly(ethylene oxide)-modified poly(methacrylate): a new proton conducting polymeric gel electrolyte*, *Electrochim. Acta*, 47, p. 3441-3446, (2002).
- [12] : J. Saunier, N. Chaix, f. Alloin, *Electrochemical study of polymethacrylonitrile electrolytes conductivity study of polymer/salt complexes and plasticized polymer electrolytes*.part1, *Electrochim. Acta*, 47, p. 1321-1326, (2002).
- [13] : W. Xu, K. S. Siow, Z. Gao, *Electrochemical characterization of plastized polyelectrolyte based on lithium-N(4-Sulfophenyl) maleimide*, *Electrochim. Acta*, 44, p. 2287-2296, (1999).

- [14] : L. Christie, A. C. Vincent, *Mesurement of the apparent lithium ion ransference number and salt diffusion coefficient in solid polymer electrolytes*, *Electrochim. Acta*, 44, p. 2909-2913, (1999).
- [15] : F. Beck, P. Ruetschi, *Rechargeable batteries with aqueous electrolytes*, *Electrochim. Acta*, 45, p. 2467-2482, (2000).
- [16] : C. F. Holme, *Batteries for portable application and electric vehicules*, Ed. A. R. Landgrebe, Paris, (1997).
- [17] : K.Sekai, H..Azuma, *Lithium-ion rechargeable cells with LiCoO₂ and carbon electrodes* ,*Journal of power sources*, 43-44,p.241-244, (1993).
- [18] : D. Aurbach, B. Makovsky, *An analysis of rechargeable lithium-ion batteries*
- [19] : P. Georen, G. Lindbergh, *Characterisation and modelling of the transport properties in lithium batteries polymer electrolytes*, *Electrochim. Acta*, 47, p. 577-587, (2001).
- [20] : B. Scrosati, *Recent advances in lithium ion battery materials*, *Electrochim. Acta*, 45, p. 2461-2466, (2000).
- [21] : M. Mohamedi, D. Takahashi, *Electrochemical stability of thin film LiMnO₄ cathode in organic electrolyte solutions with different compositions at 55°C*, *Electrochim. Acta*, 47, p. 3483-3489, (2002).
- [22] : D. Aurbach, B. Makovsky, *An analysis of rechargeable lithium-ion batteries after prolonged cycling*, *Electrochim. Acta*, 47, p. 1899-1911, (2002).
- [23]: A. Chagnès, B. Carre, *Ion transport theory of nonaqueous electrolytes. LiClO₄ in Gamma butyrolactone: the quasi lattice approach*, *Electrochim Acta*, 46, p. 1783-1791, (2001).
- [24]: A. K. Shukla, C. L. Jackson, *An improved-performance liquid-feed solid-polymer electrolyte direct methanol fuel cell operating at near-ambient conditions*, *Electrochim. Acta*, 47, p. 3401-3407, (2002).
- [25] : N. Chaix, F. Alloin, *Electrochemical study of polymethacrylonitrile electrolytes*
- [26] : B. Claude-montigny, E. Rioteau, *Theory of ionic conduction in organic solvents and gel electrolytes: application to the system DG/LiCF₃SO₃ and diacrylate/ DG/LiCF₃SO₃*, *Electrochim. Acta*, 47, p. 533-541, (2001).
- [27] : G. Girish, N. Munichandraiah, *Poly(methylmethacrylate)-magnesium triflate gel polymer electrolyte for solid state magnesium battery application*, *Electrochim. Acta*, 47, p. 1013-1022, (2002).
- [28] : K. Hayashi, Y. Nemoto, *Mixed solvent electrolyte for high voltage lithium metal secondary cells*, *Electrochim. Acta*, 44, p. 2337-2344, (1999).

- [29] : D. Brouillette, G. Perron, *Effect of viscosity and volume on the specific conductivity of lithium salt in solvent mixtures*, *Electrochim. Acta*, 44, p. 4721-4742, **(1999)**.
- [30] : P. A. R. D. Jayathilaka, M. A. K. L. Dissanake, *Dielectric relaxation, ionic conductivity and thermal studies of the gel polymer electrolyte system PAN/EC/PC/LiTFSI*, *Solid state ionics*, 156, p. 179-195, **(2003)**.
- [31] : I. Geoffroy, P. Willmann, *Electrolytic characteristics of ethylene carbonate-diglyme-based electrolytes for lithium batteries*, *Electrochim. Acta*, 45, p. 2019-2027, **(2000)**.
- [32] : R. Kurono, M. A. Mehta, *Preparation and characterization of lithium ion conducting borosiloxane polymer electrolytes*, *Electrochim. Acta*, 47, p. 483-487, **(2001)**.
- [33] : J. Vondrak, M. Sedlarikova, *Polymer gel electrolytes for electrochromic devices*, , *Electrochim. Acta*, 44, p. 3067-3073, **(1999)**.
- [34] : A. Kunigi, M. Fujioka, *Electroreduction of 2-cyclohexen-1-one on metal-solid polymer electrolyte composite electrodes*, *Electrochim. Acta*, 44, p. 653-657, **(1998)**.
- [35] : L. Doucey, M. Revault, *A study of the Li/Li⁺ couple in DMC and PC solvents part 1: Characterization of LiAsF₆ / DMC and LiAsF₆ / PC solutions*, *Electrochim. Acta*, 44, p. 2371-2377, **(1999)**.
- [36] : V. Vivier, J. Farcy, *Electrochemical lithium insertion in sol-gel crystalline vanadium pentoxide thin films*, *Electrochim. Acta*, 44, p. 831-839, **(1998)**.
- [37] : A. A. Mohamad, N. S. Mohamed, M. Z. A. Yahya, R. Othman, *Ionic studies of poly(vinyl alcohol) alkaline solid polymer electrolyte and its use in nickel-zinc cells*, *Solid state ionics*, 156, p. 171-177, **(2003)**.
- [38] : Z. Yue, I. J. Mcewen, J. M. G. Cowie, *Novel gel polymer electrolytes based on a cellulose ester with PEO side chains*, *Solid state ionics*, 156, p. 155-162, **(2003)**.
- [39] : B. Kumar, S. Koka, S. J. Rodrigues, *Physical aging effects on conductivity in polymer electrolytes*, *Solid state ionics*, 156, p. 163-170, **(2003)**.
- [40] : I. Buchmann, *L'importance des batteries dans un monde en mouvement*, Ed. Cadex electronics Inc, Vancouver Canada, **(1998)**
- [41] : S.Mori, H.Asahina, *Chemical properties of various organic electrolytes for lithium rechargeable batteries. 1. Characterization of passivating layer formed on graphite in alkyl carbonate solutions*, *Journal of power sources*, 68, p.59-64, **(1997)**.
- [42] : A. Naji, J. Ghanbaja, *New halogenated additives to propylene carbonate-based electrolytes for lithium-ion batteries*, *Electrochim. Acta*, 45, p. 1893-1899, **(2000)**.
- [43] : R. Yazami, *Surface chemistry and lithium storage capability of the graphite-lithium lectrode*, *Electrochim. Acta*, 45, p. 87-97, **(1999)**.

- [44] : A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochimie: Principes, méthodes et applications*, 1^{ère} ed, Masson, Paris, **(1983)**
- [45] : Y. Reynier, *Etude de l'autodécharge de l'électrode graphite lithium* : Rapport de stage, Doctorat, Paris, Laboratoire d'électrochimie et de physico-chimie des matériaux et interfaces.ENSEEG, p.1-25, **(2000)**
- [46] : L. Borjesson, *Investigation of hindered diffusion in polymer gel electrolyte PMMA-EC/PC-LiClO₄*, Rapport experimental, Sweden, Department of appl. Physics.Sweden,p.1, **(2000)**
- [47] : C. Delmas, D. Guyomard, A. Percheron-Guegan, *Matériaux pour le stockage et la transformation électrochimique de l'énergie*, Rapport de stage, Institut des matériaux de Nantes, p. 1-20, **(2003)**
- [48] : D. Lemordant, A. Chagnes, B. Carre, *Ion transport theory of nonaqueous electrolyte LiClO₄ in gamma butyrolactone: The quasi lattice approach*, *Electrochim. Acta*, 46, p. 1783-1791, **(2001)**
- [49] : H.Sun, J. Kim , *Self-discharge analysis of LiCoO₂ for lithium batteries*, *Journal of power sources*, 138,p.283-287, **(2004)**.
- [50] : V. Subramanian, K.I. Gnanasekar, *Nanocrystalline SnO₂ and In-doped SnO₂ as anode materials for lithium batteries*, *Solid State Ionics*, 175, p.181-184, **(2004)**.
- [51] : B.Mandal, T.Sooksimuang, *New lithium salts for rechargeable battery electrolytes*, *Solid State Ionics*, 175, p.267-272, **(2004)**.
- [52] : M. Tatsumisago, *Glassy materials based on LiS for all-solid-state lithium secondary batteries*, *Solid State Ionics*, 175, p.13-18, **(2004)**.
- [53] : P.Liu, H.Wu, *Diffusion of lithium in carbon*, *Solid State Ionics*, 92, p.91-97, **(1996)**.
- [54] : J..M.Tarascon, A.S.Gozdz, *Performance of Bellcore's plastic rechargeable Li-ion batteries*, *Solid State Ionics*, 86-88, p.49-54, **(1996)**
- [55] : R.Gitzendanner, F.Puglia, *High power and high energy lithium-ion batteries for underwater applications*, *Journal of power sources*, 136,p.416-418, **(2004)**.
- [56] : P.Novak,F.Joho, *In situ investigation of the interaction between graphite and electrolyte solutions*, *Journal of power sources*, 81-82,p.212-216, **(1999)**.
- [57] : M. S. Michael, S. R. S.Prabakaran, *Rechargeable lithium battery employing a new ambient temperature hybrid polymer electrolyte based on PVK+ PVdF- HFP (copolymer)*, *Journal of power sources*, 136,p.408-415, **(2004)**.
- [58] : Y.Matoba, S.Matsui, *Electrochemical properties of composite polymer electrolyte applied to rechargeable lithium polymer battery*, *Journal of power sources*, 137,p.284-287, **(2004)**.

- [59] : T.Berger, J.Dreher, *Lithium accumulator for high-power applications*, Journal of power sources, 136,p.383-385, **(2004)**.
- [60] : J.B.Bates, N.J.Dudney, *Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries*, Journal of power sources, 43-44,p.103-110, **(1993)**.
- [61] : J.T.Dudley, D.P.Wilkinson, *Conductivity of electrolytes for rechargeable lithium batteries*, Journal of power sources, 35,p.59-82, **(1991)**.
- [62] : J.R.Dahn, *Phase diagram of Li_xC_6* , Physical review,44, p. 9170-9177, **(1991)**.
- [63] : E.Barsoukov, J.H.Kim, *Kinetics of lithium intercalation into carbon anodes: in situ impedance investigation of thickness and potential dependence*, Solid State Ionics, 116, p.249-261, **(1999)**
- [64] : A.Martinent, B.Le Gorrec, *Three-electrode button cell for EIS investigation of graphite electrode*, Journal of power sources, 97-98, p.83-86, **(2001)**.
- [65] : J.P.Diard, B.Le Gorrec, C.Montella, *EIS study of electrochemical battery discharge on constant load*, Journal of power sources, 70, p.78-84, **(1998)**.
- [66] : T.Noda, S.Kato, *Application of solid-polymer electrolyte in lithium batteries: ultra-thin film battery*, Journal of power sources, 43-44, p.89-99, **(1993)**.
- [67] : F.Joho, B.Rykart, *Relation between surface properties, pore structure and first-cycle charge loss of graphite as negative electrode in lithium-ion batteries*, Journal of power sources, 97-98, p.78-82, **(2001)**.
- [68]: C.Menachem, E.Peled, *Characterization of modified NG7 graphite as an improved anode for lithium-ion batteries*, Journal of power sources, 68, p.277-282, **(1997)**.
- [69]: J.Thevenin, *Passivating films on lithium electrodes. An approach by means of electrode impedance spectroscopy*, Journal of power sources, 14, p.45-52, **(1985)**.
- [70]: C.Yuqin, L.Hong, *Irreversible capacity loss of graphite electrode in lithium-ion batteries*, Journal of power sources, 68, p.187-190, **(1997)**.
- [71]: J.Dreher, B.Haas, *Rechargeable LiCoO_2 in inorganic electrolyte solution*, Journal of power sources, 43-44 , p.583-587, **(1993)**.
- [72]: J.O. Besenhard, M.W. Wagner, *Inorganic film-forming electrolyte additives improving the behaviour of metallic lithium electrodes and the self-discharge of carbon-lithium electrodes*, Journal of power sources, 43-44, p.413-420, **(1993)**.
- [73] : O.Chusid, Y.Ein Ely, *Electrochemical and spectroscopic studies of carbon electrodes in lithium electrolyte systems*, Journal of power sources, 43-44, p.47-64, **(1993)**.
- [74] : Y.Aihara, M.Kodama, *Characteristics of a thin film lithium-ion battery using plasticized solid polymer electrolyte*, Journal of power sources, 65, p.143-147, **(1997)**.

- [75] : D. R. Browing, *Methodes spectroscopiques*, Ed. Masson, Paris (1974).
- [76] : B.A.Johnson, R.E.White, *Characterization of commercially available lithium-ion batteries*, Journal of power sources, 70, p.48-54, **(1998)**.
- [77] : D.Aurbach, A.Zaban, *Recent studies of the lithium-liquid electrolyte interface electrochemical, morphological and spectral studies of a few important systems*, Journal of power sources, 54, p.76-84, **(1995)**.
- [78] : F.Joho, B.Rykart, *Ky factors for the cycling stability of graphit intercalation electrodes for lithium-ion batteries*, Journal of power sources, 81-82, p.243-247, **(1999)**.
- [79] : H.H. Kausch, N.Heymans, C.J. Plumer et P. Decroly, *Matériaux polymères: Propriétés mécaniques et physiques*, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, **(2001)**.
- [80] : J. Besson, J. Guitton, *Manipulation d'électrochimie : Introduction à la théorie et à la pratique de la cinétique électrochimique*, Masson, Paris, **(1972)**.
- [81] : C. Rochaix, *Electrochimie : Thermodynamique-cinétique*, Nathan, Paris, **(1996)**.
- [82] : C. Deportes, M. Duclot, P. Fabry, *Electrochimie des solides*, Presses universitaires de Grenoble, **(1994)**.
- [83]: H.H. Girault, *Electrochimie physique et analytique*, Presses polytechnique et universitaires, Romandes, **(2001)**.
- [84] : H. Wendt, G. Kreysa, *Génie électrochimique : Principes et procédés*, Dunod, Paris, **(2001)**.

Résumé

L'objectif de ce travail est l'élaboration d'un électrolyte polymère gélifié et sa caractérisation physico-chimique.

Une étude de l'influence de la concentration en sel de lithium (LiClO_4), de la température ainsi que de la viscosité sur la conductivité électrique des électrolytes liquides à base de N,N diméthyl Formamide, de tetrahydrofurane ainsi que leurs mélanges, avec le sel LiClO_4 a montré une meilleure conductivité pour les mélanges en solvants (DMF/THF) oscillant entre 50% et 60% en THF.

L'élaboration de l'électrolyte polymère-gel [A% (50% DMF/50% THF /1M LiClO_4)+ B% PMMA a été réalisée.

L'électrolyte polymère gel [95% (50 % DMF / 50% THF + 1M LiClO_4 + 5% PMMA] a donné la meilleure conductivité électrique déterminée par impédancemétrie qui est de $1,4964.10^{-3}.\text{Scm}^{-1}$.

L'analyse spectroscopique IR a montré la présence d'interactions entre le sel (LiClO_4) et le polymère.

La voltampérométrie cyclique de l'électrolyte polymère-gel à 5% en PMMA a permis de constater une fenêtre électrochimique de 4V / acier, il a été alors choisi comme électrolyte polymère-gel pour batterie secondaire au lithium.

Mots clés : conductivité électrique, électrolyte polymère, batterie au lithium

Abstract:

The objective of this work is the development of a polymer gel electrolyte and its physico-chemical characterization.

A study of the influence of the concentration in salt of lithium (LiClO_4), of the temperature as well as the viscosity on the electrical liquid electrolyte conductivity containing N,N Formamides dimethyl of tetrahydrofurane and their mixtures, with the LiClO_4 salt showed a better conductivity for mixtures in solvents (DMF/THF) oscillating between 50% and 60% in THF.

The preparation of the polymer gel electrolyte [A% (50% DMF/50% THF /1M LiClO_4)+ B% PMMA has been achieved.

The polymer gel electrolyte [95% (50% DMF / 50% THF + 1M LiClO_4 + 5% PMMA] gave the best electrical conductivity determined by the spectroscopy of impedance wich equals to $1,4964.10^{-3}.\text{Scm}^{-1}$.

The analysis IR spectroscopic showed the presence of interactions between the salt (LiClO_4) and the polymer.

The cyclic voltampérometry of polymer gel electrolyte containing 5% of PMMA permitted to note an electro-chemical stability of 4V/acier, it has been chosen then like polymer gel electrolyte for lithium polymer secondary battery.

Keys words: electrical conductivity, polymer electrolyte, lithium battery

ملخص:

الهدف من هذا البحث هو تحضير إلكتروليت مبلمر هلامي

أظهرت دراسة تأثير التركيز بالنسبة لملاح (LiClO_4) وتأثير الحرارة على الناقلية الكهربائية ولزوجة الإلكتروليت السائل المكونة من ثنائي مثيل الفورماميد (DMF) و رباعي الهيدروفران (THF) وخليطهما مع ملح الليثيوم، أظهرت أن خليط المذيبين المتأرجح بين 50% و60% من THF هو الذي يعطي أكبر ناقلية كهروناية

تم تحضير الإلكتروليت المبلمر [50% DMF+ 50% THF + 1M LiClO_4] + ب % PMMA
الإلكتروليت المبلمر 95 % [50% DMF+ 50% THF + 1M LiClO_4] + 5 % PMMA، أعطى أحسن ناقلية كهربائية المقدره ب تساوي $1,49.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ و المحصل عليها بواسطة المطيافية الممانعية

أظهر التحليل المطيافي تحت الحمراء (IR) وجود تجاذب بين المبلمر (PMMA) والملح (LiClO_4)
سمت الفولتاميتريّة الحلقية بملاحظة مجال استقرار كهروكيميائي يقدر ب4 فولط/قصدير. ولهذا اختير هذا المبلمر الإلكتروليتيكي للاستعمال في بطارية الليثيوم الثنائية.

الكلمات المفتاحية: الناقلية الكهربائية، الإلكترونيت مبلمر، بطارية الليثيوم

