

Université de Montréal

Étude de l'influence des solvants résiduels sur les électrolytes polymères pour batteries au lithium-ion.

Par

Denis Mankovsky

Département de Chimie, Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade de Maître ès Sciences (M. Sc.) en Chimie.

Été 2020

© Denis Mankovsky, 2020

Université de Montréal

Département de Chimie, Faculté des arts et des sciences

Ce mémoire intitulé

Étude de l'influence des solvants résiduels sur les électrolytes polymères pour batteries au lithium-ion.

Présenté par

Denis Mankovsky

A été évalué par un jury composé des personnes suivantes

Dominic Rochefort

Président-rapporteur

Mickaël Dollé

Directeur de recherche

Karen Waldron

Membre du jury

Résumé

Les batteries lithium-ion sont présentement d'excellentes candidates pour le stockage électrochimique d'énergie du futur. Cela dit, les batteries lithium-métal pourraient présenter des propriétés électrochimiques encore plus avantageuses. Cependant, ces types de batteries présentent encore des inconvénients, notamment au niveau de leur sécurité. Un des responsables majeurs de ceux-ci est l'électrolyte liquide organique. Parmi les différentes voies exploitables pour améliorer la sécurité de ces technologies, les électrolytes solides polymères (SPE) sont largement étudiés. Classiquement, ces systèmes sont mis en forme en présence de solvants qui sont ensuite évaporés. Aussi, lorsque le processus d'évaporation de solvants est terminé, les échantillons sont habituellement réexposés à l'air ambiant. Or, d'une part, malgré le séchage important d'un échantillon, il se peut qu'il reste du solvant de mise en forme résiduelle. D'autre part, l'eau atmosphérique peut s'infiltrer au sein de celui-ci. Cependant, ce ne sont pas des facteurs qui sont considérés dans la recherche présente dans le domaine. Bien que l'influence des solvants résiduels est parfois mentionnée, elle n'est jamais quantifiée de façon convenable, et cela reste un facteur mal compris et souvent omis. Dans cette étude, des échantillons de différents types de SPE ont été préparés selon des conditions standards, leur teneur en solvants résiduels a été contrôlée et analysée par différentes méthodes développées au cours de cette recherche. Pour la quantification de l'eau, un analyseur d'humidité spécifique a été utilisé, et il a été montré que l'eau résiduelle permet d'augmenter les conductivités ioniques des échantillons. Pour la quantification des solvants résiduels organiques, une méthode analytique employant la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse a été développée. Il a été observé que comme avec l'eau, les solvants résiduels augmentent la conductivité ionique des échantillons étudiés. Cette étude doit montrer aux chercheurs dans le domaine que le contrôle des solvants résiduels est un facteur primordial dans le développement des SPEs, et que c'est un paramètre qui doit être systématiquement évalué.

Mots-clés : Batterie lithium-ion, Électrochimie, Stockage d'énergie, Électrolyte polymère, Conductivité ionique, Solvants résiduels.

Abstract

Lithium-ion batteries are today's candidates for future long-term electrochemical storage of renewable energies. That said, lithium-metal batteries could offer even more appealing electrochemical properties. However, both types of batteries still suffer from certain technical difficulties such as safety. One of the culprits for their reduced safety is the use of an organic liquid electrolyte. Indeed, the latter is flammable and poses a risk, as numerous battery fire accidents have shown throughout the past years. Luckily, scientific research has been able to propose safer alternatives to liquid electrolytes applicable to lithium batteries by replacing the former by solid state electrolytes. Amongst these systems, solid polymer electrolytes (SPE) can be considered as a promising possibility to eliminating the safety issues. Conventionally, SPEs are prepared in a solvent that is evaporated at the end of the manufacturing. Additionally, atmospheric humidity can infiltrate these materials and alter their properties. However, residual solvent content is seldom mentioned, and even when it is, the specific experimental parameters are lacking which makes it a misunderstood and regularly omitted factor in battery performance evaluation. In this study, residual solvents are quantified in different SPE systems that are prepared according to standard and non-standard procedures. To do so, certain samples have had their solvent content artificially modified in order to control and analyse it. Firstly, water content is assessed using a specific moisture analyser. Secondly, an analytical method employing gas chromatography coupled to mass spectrometry has been developed to determine the residual SPE processing solvent. It has been concluded that, similarly to water, residual solvents also contribute to enhancing ionic conductivities of SPEs. Hopefully, this study will shed light on the importance of controlling residual solvent content in SPEs, and the necessity of systematically assessing that parameter.

Keywords : Lithium-ion batteries, Electrochemistry, Energy Storage, Polymer electrolytes, Ionic conductivity, Residual solvents.

Table des matières

Résumé	iii
Abstract	iv
Table des matières	v
Liste des tableaux	ix
Liste des figures	xi
Liste des sigles et abréviations	xii
Remerciements	xvii
Chapitre I – Introduction	1
I.1- Contexte du défi énergétique moderne.....	1
I.2- Fonctionnement général d’une batterie.....	4
I.3- Évolution des batteries au courant de l’histoire.....	7
I.3-a Historique des matériaux d’électrodes positives.....	12
I.3-b La batterie au lithium-métal (LMB).....	15
I.4- Les électrolytes.....	17
I.4-a Les électrolytes liquides.....	17
I.4-b Les électrolytes solides inorganiques (céramiques et verres).....	18
I.4-c Les électrolytes solides polymères (SPE).....	21
I.4-d Les électrolytes composites hybrides.....	25
I.5. Effet de la présence de solvants résiduels.....	26
I.5-a Effet de la présence de solvants résiduels dans les différentes composantes de batteries.....	26

I.5-b Effet de la présence de solvants résiduels spécifiquement dans les SPEs.....	29
I.6- Travail effectué dans le cadre de ce mémoire.....	37
I.7- Références.....	38
Chapitre II – Méthodologie et partie expérimentale.....	45
II.1- Préparation et mise en forme des échantillons.....	45
II.1-a Mise en forme de membranes SPE par voie classique avec solvants.....	45
II.1-b Mise en forme de membranes SPE par voie sans solvants DRY.....	47
II.1-c Régulation « contrôlée » de la teneur de solvant.....	49
II.2-Quantification et analyse de solvants résiduels dans les SPEs.....	51
II.2-a Quantification de l'eau.....	51
II.2-b Quantification du solvant de mise en forme.....	55
II.2-b.i- Propriétés physico-chimiques des analytes à quantifier.....	55
II.2-b.ii- Principes de la HPLC.....	56
II.2-b.iii- Principes de fonctionnement du ESI-MS/MS.....	57
II.2-b.iv- Méthode d'extraction des analytes des membranes SPE.....	59
II.2-b.v- Paramètres chromatographiques en HPLC.....	60
II.2-b.vi- Principes de la GC.....	61
II.2-b.vii- Principes d'utilisation du headspace.....	61
II.2-b.viii- Paramètres chromatographiques en GC.....	63
II.2-b.ix- Principes du EI-MS.....	64
II.2-b.x- Préparation des échantillons pour calibration par étalonnage interne.....	65

II.3- Détermination de la conductivité ionique par spectroscopie d'impédance électrochimique.....	65
II.3-a Principes théoriques de l'impédance.....	65
II.3-b Montage expérimental pour mesurer l'impédance des SPE.....	71
II.4- Références.....	73
Chapitre III – Quantification et effet de l'eau résiduelle dans les électrolytes solides polymères (SPE).....	75
III.1- Résumé.....	75
III.2- Abstract.....	78
III.3- Introduction.....	78
III.4- Discussion.....	80
III.5- Acknowledgements.....	89
III.6- Conflicts of interest.....	89
III.7- References.....	90
III.8- Supplementary Information.....	92
III.9- Supporting tables.....	98
Chapitre IV – Quantification et effet du solvant de mise en forme résiduel dans les électrolytes solides polymères (SPE).....	104
IV.1- Quantification des solvants par HPLC-MS/MS.....	104
IV.2- Quantification des solvants par Headspace-GC-MS.....	107
IV.3- Comparaison des pourcentages de récupérations des deux méthodes.....	108
IV.4- Teneurs en solvants dans les SPE déterminées par Headspace-GC-MS.....	109
IV.5- Influence de la présence de solvants sur les conductivités ioniques des SPEs.....	111

IV.6- Références.....115

V- Conclusions générales et perspectives.....116

Liste des tableaux

Tableau 1. Réactions chimiques et tensions nominales des différentes batteries au travers du temps.....	9
Tableau 2. Comparaison de batteries au lithium commerciales avec électrolyte liquide à base de chimies différentes avec la lithium-métal non commercialisée.	10
Tableau 3. Valeurs de conductivités de quelques exemples d'électrolytes solides typiques....	20
Tableau 4. Compositions optimales de solutions mères de polymères dans les solvants respectifs utilisés, déterminées expérimentalement.	46
Tableau 5. Caractéristiques physiques des analytes.	56
Tableau 6. Choix des transitions ioniques sélectionnées pour les analyses.....	59
Tableau 7. Gradient d'élution utilisé pour séparer le PC et la NMP.....	60
Tableau 8. Paramètres expérimentaux de l'échantillonneur automatique headspace.	62
Tableau 9. Gradient de température du four utilisé pendant l'analyse.....	63
Tableau 10. Fragments ioniques choisis pour la détermination des analytes et les temps de rétention de ces derniers.	64
Tableau 11. Paramètres expérimentaux du programme d'analyse d'impédance.	72
Tableau 12. Water content, rounded to the nearest hundredth wt%, in different types of prepared SPE membranes.....	84
Tableau 13. Conductivity data and error of PAN-LiClO ₄ 50wt% - AP	98
Tableau 14. Conductivity data and error of PAN-LiClO ₄ 50wt% - DT	98
Tableau 15. Conductivity data and error of PAN-LiClO ₄ 50wt% - DTWD	99
Tableau 16. Conductivity data and error of PAN-LiClO ₄ 50wt% - WD	99
Tableau 17. Conductivity data of AMAC-LiTFSI 30wt% - AP	100
Tableau 18. Conductivity data of AMAC-LiTFSI 30wt% - DT	100
Tableau 19. Conductivity data of AMAC-LiTFSI 30wt% - DTWD	101
Tableau 20. Conductivity data of AMAC-LiTFSI 30wt% - WD	101
Tableau 21. Conductivity data and error of PEO-LiTFSI 24,5wt% - AP	102
Tableau 22. Conductivity data and error of PEO-LiTFSI 24,5wt% - DT	102

Tableau 23. Conductivity data and error of PEO-LiTFSI 24,5wt% - DTWD	103
Tableau 24. Conductivity data and error of PEO-LiTFSI 24,5wt% - WD.....	103
Tableau 25. Pourcentages de récupération obtenus pour différents systèmes SPE, selon la méthode analytique.....	108
Tableau 26. Teneur en PC dans différents types de membranes SPE préparées, déterminée par GC-MS.....	110
Tableau 27. Teneur en NMP dans différents types de membranes SPE préparées, déterminée par GC-MS.....	110

Liste des figures

Figure 1. Évolution de la population mondiale depuis l’an 1 à aujourd’hui	1
Figure 2. Évolution de la consommation mondiale d’énergie primaire de différentes sources, depuis 1965	2
Figure 3. Schéma simple illustrant les quatre éléments essentiels d’une cellule électrochimique.	5
Figure 4. Schéma général de la première LIB commerciale	9
Figure 5. Densités énergétiques massiques et volumiques pour les différentes batteries présentées.	10
Figure 6. Exemples de différentes structures cristallines de matériaux de cathode variés permettant la mobilité du Li ⁺ dans une, deux ou trois dimensions.....	14
Figure 7. Composition générale d’une SEI dans une LMB.....	16
Figure 8. Exemple schématique du mécanisme de conduction du Li ⁺ dans le POE.....	22
Figure 9. Exemple schématique du mécanisme de conduction du Li ⁺ dans un polymère cristallin.	23
Figure 10. Schématisation de la modification de la structure du matériau par augmentation de la teneur de charges inorganiques dans le polymère influençant le chemin emprunté par le Li ⁺	25
Figure 11. Teneur d’eau des électrodes en fonction du type de séchage post-traitement	28
Figure 12. Schéma des différentes interactions possibles entre les différentes composantes d’un SPE.	30
Figure 13. (a) Teneur résiduelle du DMF quantifiée dans le SPE à base de PVDF-LiTFSI en fonction de la durée de séchage – (b) Conductivités ioniques des membranes en fonction de la teneur résiduelle du DMF	34
Figure 14. Interaction du complexe Li-DMF formé avec la chaîne du PVDF.	35
Figure 15. Structure du poly(oxyde d’éthylène) (POE), du poly(acrylonitrile) (PAN) et du copolymère latex d’acrylonitrile et de méthacrylate (ANOBEX).	45
Figure 16. Tenue mécanique d’une membrane SPE.	47
Figure 17. Composantes d’un mélangeur interne.....	48
Figure 18. Procédure de dopage contrôlé en solvant des membranes SPE.	50

Figure 19. Composantes d'un exemple d'appareil de titrage Karl-Fischer.....	51
Figure 20. Photo et schéma des composantes de l'instrument d'analyse d'humidité spécifique utilisé.....	53
Figure 21. Représentation schématique d'une phase stationnaire dC ₁₈	57
Figure 22. Composantes d'une détection par MS (ESI-Triple Quadrupôle).....	58
Figure 23. Schéma de la colonne capillaire utilisée pour la séparation des composés.....	61
Figure 24. Schéma des différentes composantes de l'instrument <i>headspace</i> -GC-MS.....	63
Figure 25. Variation du courant en fonction de la différence de potentiel avec zone de pseudo-linéarité utilisée pour sonder l'impédance.	66
Figure 26. Représentation graphique de l'impédance électrique	68
Figure 27. Diagrammes de Nyquist de différents circuits équivalents	69
Figure 28. Diagramme de Nyquist d'un échantillon SPE avec son circuit équivalent idéal.	70
Figure 29. Procédure d'assemblage du CESH.....	71
Figure 30. Graphical abstract	77
Figure 31. Summary schematic of the water doping/drying process.	81
Figure 32. Ionic conductivities of different samples with different water contents.	85
Figure 33. Decreasing activation energy with increased water contents in PAN-LiClO ₄	95
Figure 34. Decreasing activation energy with increased water contents in PEO-LiTFSI.	96
Figure 35. Decreasing activation energy with increased water contents in AMAC-LiTFSI	96
Figure 36. Courbe d'étalonnage externe du PC préparé dans de l'acétonitrile	105
Figure 37. Courbe d'étalonnage externe du NMP préparé dans de l'acétonitrile.....	105
Figure 38. Courbes d'étalonnage interne du NMP et du PC..	108
Figure 39. Conductivités ioniques de différents types d'échantillons à teneurs en solvant variés	112
Figure 40. Effet de l'ajout de solvant sur le système POE-LiTFSI 24,5% p/p préparé par voie fondue sans solvant.	113

Liste des sigles et abréviations

ANOBEX/AMAC : Copolymère latex d'acrylonitrile et de méthacrylate.

AP: As Prepared (Échantillon tel que préparé).

ASC : American Chemical Society.

ATG : Analyse thermogravimétrique.

BAG : Boite à gants.

C₁₈ : Phase stationnaire d'octadécylsilane.

CESH : Controlled Environment Sample Holder (Cellule porte échantillon pour mesurer l'impédance).

CMC : Carboxyméthylcellulose.

CPE : Constant Phase Element.

C_{th} : Capacité théorique.

dC₁₈ : Phase stationnaire d'octadécylsilane difonctionnalisé

DFT : Density-functional theory (Théorie de la fonctionnelle de la densité)

DMF : N,N-diméthylformamide.

DMSO : Diméthylsulfoxyde.

DRX : Diffraction des rayons X.

DT: Dried twice (Échantillon séché en étuve de boite à gants, sous vide.)

DTSD : Échantillon séché en étuve de boite à gants, sous vide, puis dopé avec du solvant.

DTWD : Échantillon séché en étuve de boite à gants, sous vide, puis dopé avec de l'eau.

E : Force électromotrice (tension).

EC : Carbonate d'éthylène.

EI : Electron ionization (Ioniseur par impact électronique).

EIS : Electrochemical impedance spectroscopy (Spectroscopie d'impédance électrochimique).

ESH : Électrode standard à hydrogène.

ESI : Electrospray ionization (Ionisation par électronébuliseur).

eV : Électronvolt.

F : Constante de Faraday.

GC : Gas chromatography (Chromatographie en phase gazeuse).

HPLC : High-performance liquid chromatography (Chromatographie en phase liquide à haute performance.)

I: Courant.

i: Nombre imaginaire.

IR : Infrarouge.

J.C. : Jésus-Christ.

KF : Karl-Fischer.

LCO : Oxyde de cobalt lithié.

LFP : Phosphate de fer lithié.

LIB : Batterie lithium-ion.

LiFSI : bis(fluorométhylsulfonyl)imide de lithium.

LISICON : Lithium Super Ionic CONductor (Super conducteur ionique de lithium)

LiTF : Triflate de lithium.

LiTFSI : bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de lithium.

LLZO : $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

LMB : Batterie lithium-métal.

LMO : Oxyde de manganèse lithié.

MM : Masse molaire.

% p/p : Pourcentage massique.

m/z : Masse sur charge.

MRM : Multiple Reaction Monitoring (Mode d'analyse de réactions multiples).

MS : Mass spectrometry (Spectromètre(ie) de masse).

MS/MS : Tandem mass spectrometry (Spectromètre(ie) de masse en tandem).

n : Nombre d'électrons transférés.

NASICON : Na Super Ionic CONductor (Super conducteur ionique de sodium).

NCA : Oxide de nickel cobalt aluminium lithié.

Ni-Cd : Batterie au nickel-cadmium.

Ni-MH : Batteries au nickel-hydrure métallique.

NMC : Oxide de nickel manganèse cobalt lithié.

NMP : N-méthyl-2-pyrrolidone.

PAN : poly(acrylonitrile).

Pb-Acide : Batterie au plomb.

PC : Carbonate de propylène.

PEC : poly(carbonate d'éthylène).

POE: poly(oxyde d'éthylène).

PPC : poly(carbonate de propylène).

PTFE : poly(tétrafluoroéthylène).

PVDF : poly(fluorure de vinylidène).

Q: Charge électrique.

REDOX : Réaction(s) d'oxydo-réduction.

RMN : Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire.

SD: Solvent Doped (Échantillon dopé avec du solvant de mise en forme).

SEI : Solid electrolyte interface (Interface solide-électrolyte).

SPE: Solid Polymer Electrolyte (Électrolyte solide polymère).

SV : Sous-vide.

Tg: Température de transition vitreuse.

TRE : Taux de retour énergétique.

UIPCA : Union internationale de chimie pure et appliquée.

UV : Ultraviolet.

WD: Water Doped (Échantillon dopé avec de l'eau).

Z: Impédance.

ΔG : Energie libre de Gibbs.

ω : Pulsation (2π x fréquence.)

« - La science, mon garçon, est faite d'erreurs, mais d'erreurs qu'il est bon de commettre, car elles mènent peu à peu à la vérité. » - Jules Verne

Remerciements

Je tiens à remercier, en premier lieu, professeur Mickael Dollé. Je t'ai approché en première année parce que ce que tu faisais dans ton laboratoire m'intéressait énormément. Mais, venant d'un baccalauréat français, mon adaptation en première année du baccalauréat universitaire a été assez difficile. Je te remercie de m'avoir fait confiance et de m'avoir offert la possibilité de découvrir le domaine des batteries pendant mon premier stage en 2017, dans ton groupe. Et, pendant la maîtrise, merci d'avoir toujours été disponible (presque) 24/7 pour me conseiller, me guider et supporter dans le monde de la recherche. J'apprécie énormément l'expérience que j'ai vécu.

Sans favoritisme, mais je veux remercier énormément David Lepage pour avoir toujours été là pour moi pendant ma maîtrise. Merci pour le support, la bonne ambiance, les conseils, les blagues, les corrections... bref, merci pour tout. Merci de m'avoir donné les « petits trucs » qu'on n'apprend pas en classe. Tu es le genre de collègue que tout le monde devrait avoir dans son équipe.

Steeve Rousselot, même si parfois je ne sais pas comment réagir à tes blagues, saches que c'est la première chose qui mettait un sourire à mon visage lorsque j'arrivais au bureau. Merci pour les cafés de qualité lorsque le Café-in a fermé. Mais, sérieusement, merci d'avoir été là pour moi et de m'avoir appris plein de choses sur les batteries. Merci d'être venu avec moi au laboratoire RAMAN quand je ne pouvais pas y avoir accès seul. L'administration peut parfois être difficile.

Je pense que tout le monde dans le laboratoire méritera un remerciement pour avoir rendu l'ambiance conviviale, mais sachant qu'on est rendu plus de 20 ça risquerait de prendre énormément de place. Donc, je souhaiterais remercier tous mes collègues et amis du labo pour leur présence, les incomptables discussions, les soirées inoubliables et simplement, les cafés et repas qu'on avait tous ensemble avant la COVID-19.

Merci à mes parents Sabri et Tatiana, ainsi que mes sœurs Anastasia et Elisabeth de m'avoir supporté lorsque j'étais à deux doigts de perdre la tête. Merci d'avoir toujours été intéressé par ce que je fais, même si je sais que pur vous c'est du charabia.

Merci à ma grand-mère Marie-Andrée, qui m'a hébergé pendant plusieurs années lors de mon arrivée à Montréal.

J'aimerais remercier Alexandra Furtos et toute l'équipe du Centre régional de spectrométrie de masse pour m'avoir donné l'opportunité de me familiariser avec la HPLC, la GC et la MS, ainsi que de m'avoir fait confiance pour manipuler dans votre laboratoire. Merci à Marie-Christine Tang, Karine Gilbert et Louiza Mahrouche de m'avoir appris énormément de compétences en chimie analytique.

Merci à tous mes amis et proches qui m'ont supporté pendant ma maîtrise, pendant les moments difficiles et surtout pendant la rédaction. Même si je ne le montrais pas, j'appréciais énormément le fait que vous étiez là pour moi. (Stéph, Tanya, Javier, Delorme, Manon, Storelli, Léa, MC, Laporte).

Enfin, je souhaiterais remercier tous les membres de l'association étudiante du département de chimie et les employés du département de chimie qui m'ont fait confiance pendant mon mandat de présidence. Surtout, j'aimerais remercier les membres du conseil exécutif et administratif de l'asso de m'avoir supporté et d'avoir rendu mon expérience au sein de l'asso intéressante, malgré les folies rencontrées pendant mon mandat.

Chapitre I – Introduction

I.1-Contexte du défi énergétique moderne

L'être humain a appris à transférer et transformer l'énergie présente naturellement dans l'environnement en formes qui peuvent lui être utiles pour toutes sortes d'activités. Entre autres, la consommation d'énergie électrique est devenue incontournable dans la journée d'un être humain moyen. Ce dernier est tellement dépendant de celle-ci, que plus la société évolue, plus la demande énergétique devient importante. Évidemment, sachant que le monde connaît un développement de technologies de pointe important, une croissance de production s'accompagne toujours d'un besoin accru en approvisionnement énergétique constant. Également, comme le montre la figure 1 la croissance démographique mondiale fait en sorte que de plus en plus de personnes auront des besoins de consommation énergétique dans les années à venir. D'après les prévisions des Nations Unies, la population mondiale devrait atteindre les 9 milliards d'ici 2050. ¹

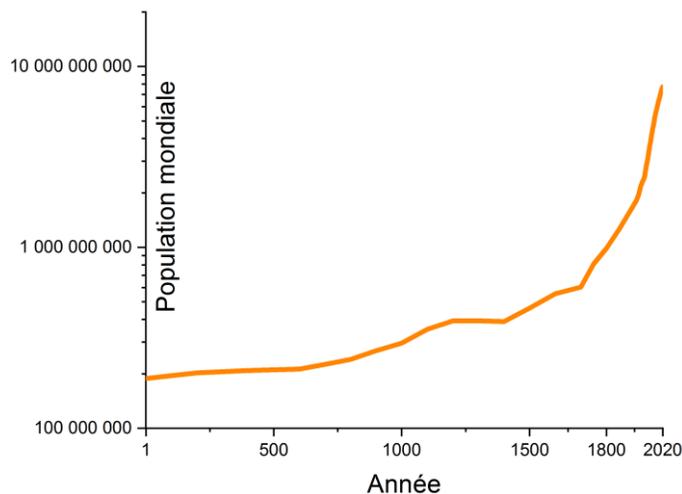


Figure 1. Évolution de la population mondiale depuis l'an 1 à aujourd'hui. ² (graphique réalisé à partir des données obtenues de *Our world in Data*)

Et, selon le pronostic de la U.S Energy Information Administration, la consommation énergétique mondiale devrait augmenter de 50 % entre 2018 et 2050. ³

Comme le montre la figure 2, aujourd'hui encore, la source principale d'énergie demeure la matière organique préhistorique enfuie dans le sol et décomposée au travers des années en sous-produits tels que le charbon, le pétrole ou le gaz naturel. Ces énergies fossiles sont brûlées afin de convertir l'énergie chimique en énergie thermique, qui, par la suite, peut être convertie en d'autres types d'énergies selon le besoin.

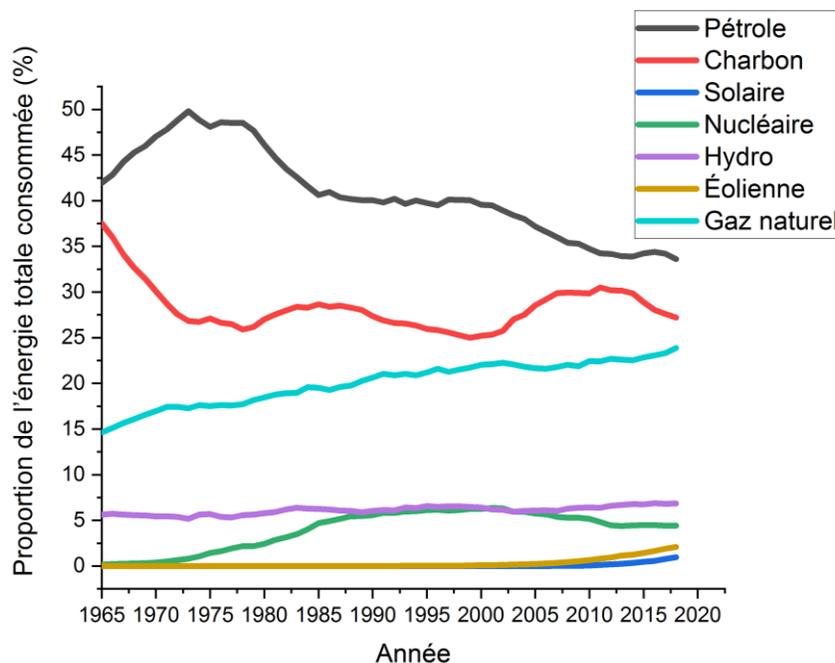


Figure 2. Évolution de la consommation mondiale d'énergie primaire de différentes sources, depuis 1965. (graphique réalisé à partir des données obtenues de *Our world in Data*)⁴

Le désavantage c'est que les énergies fossiles peuvent prendre des millions d'années à se régénérer, ce qui n'est pas viable au rythme de consommation moderne.⁵ De plus, le concept du taux de retour énergétique (TRE) est le ratio de la quantité d'énergie produite par la quantité d'énergie utilisée pour produire ladite énergie. Au XX^e siècle, le TRE pour les combustibles fossiles était assez élevé (valeur autour de 25:1). De nos jours, le TRE pour ces sources d'énergie a énormément diminué et des études indiquent des valeurs de 6:1 comparables au TRE des énergies renouvelables. Cela peut être expliqué par l'amélioration de l'efficacité des procédés de

transformation des combustibles fossiles, d'une part. D'autre part, le fait d'utiliser des énergies de sources renouvelables pour la transformation des énergies fossiles permet d'améliorer ce TRE.⁶ Un autre inconvénient des combustibles fossiles, c'est qu'en brûlant de la matière organique, des polluants d'oxydes d'azote et des gaz à effet de serre sont libérés dans l'atmosphère. Les gaz à effet de serre, de par leur structure, possèdent des modes de vibrations correspondant aux fréquences associées au domaine de l'infrarouge dans le spectre électromagnétique. Ainsi, ces gaz absorbent les rayons IR dans l'atmosphère et les réémettent vers la surface de la terre, ce qui contribue au réchauffement climatique.⁷ Comme le souligne l'accord de Paris sur le climat, signé en 2016, le monde d'aujourd'hui se retrouve dans un contexte de changement climatique important. Les nombreux désavantages des énergies fossiles « traditionnelles » les rendront obsolètes dans les années à venir. Ainsi, afin de pallier une demande toujours croissante d'énergie, une transition vers des énergies renouvelables et durables est indispensable. D'ailleurs, la consommation d'énergie globale provenant des sources renouvelables et intermittentes devrait dépasser celle des combustibles fossiles d'ici 2050.³

Les sources renouvelables constituent des puits naturels d'énergie qui se régénèrent à un taux supérieur ou égal à leur consommation. Des exemples comme l'énergie solaire, éolienne, géothermique, hydraulique, etc. peuvent être cités. D'ailleurs, le Canada est un leader mondial en production et consommation de ces énergies. En effet, 19 % de son énergie totale provient de sources renouvelables.⁸ Plus particulièrement au Québec, 96 % d'électricité produite provient de l'hydroélectricité, ce qui fait de lui le quatrième producteur d'hydroélectricité dans le monde (avec une production de 191 TWh en 2011).⁹ Selon le principe de la conservation de l'énergie, l'énergie totale d'un système isolé reste constante. Ainsi, tout processus de transformation d'une sorte d'énergie en formes variées suit ce principe. L'énergie chimique est une forme d'énergie qui peut être convertie en différentes autres formes, en utilisant les appareils appropriés selon le besoin. Par exemple, de la matière organique peut être brûlée pour convertir l'énergie chimique en énergie thermique et radiative. Dans un moteur, une partie de cette énergie thermique peut être convertie en énergie mécanique. Cette énergie mécanique peut être convertie en énergie électrique par un générateur. L'énergie électrique peut, à son tour, être convertie en énergie mécanique par un moteur. Mais aussi, elle peut être convertie en d'autres formes d'énergies

comme l'énergie thermique par une résistance ou en énergie radiante par une ampoule. Peu importe la source de l'énergie, si celle-ci n'était pas stockée, elle devrait être consommée aussitôt produite. Évidemment, cela engendrerait des inconvénients majeurs au niveau pratique. C'est pourquoi il est important de pouvoir stocker l'énergie générée dans des systèmes appropriés et efficaces.

I.2- Fonctionnement général d'une batterie

Le but du stockage énergétique est d'emmagasiner une quantité d'énergie initialement présente dans une forme, sous une autre forme plus stable, afin de pouvoir régénérer cette énergie lorsque le besoin apparaît. Par exemple, les panneaux solaires convertissent l'énergie radiante du soleil et la stockent sous forme d'énergie électrique qui peut être utilisée lorsqu'il fait sombre. Afin de stocker l'énergie électrique il est possible de la convertir en énergie mécanique par le volant d'inertie, en énergie thermique par l'accumulateur solaire ou en énergie chimique par la batterie ou le supercondensateur. ¹⁰ Focalisons-nous sur ce qu'est une batterie, et comment fonctionne-t-elle. Une batterie est un dispositif composé d'un agencement de cellules électrochimiques qui sert à emmagasiner de l'énergie sous forme chimique et de convertir ainsi que de redistribuer cette énergie sous forme électrique. Le processus peut être réversible ou pas. Si une batterie est rechargeable, c'est-à-dire qu'elle peut convertir de l'énergie électrique fournie en énergie chimique et de stocker celle-ci, on parle généralement d'accumulateur. Le fonctionnement d'une batterie se base sur la cellule électrochimique qui la compose. La figure 3 montre les éléments communs à toutes les cellules électrochimiques.

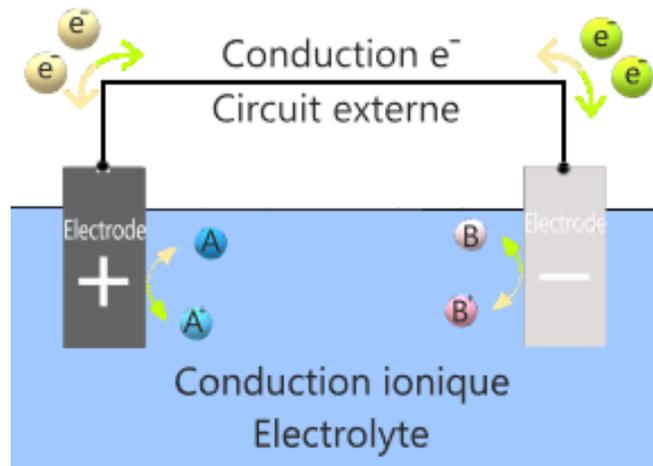


Figure 3. Schéma simple illustrant les quatre éléments essentiels d'une cellule électrochimique.

Une cellule électrochimique réversible est un dispositif capable de convertir l'énergie chimique stockée dans celle-ci sous forme de réactifs en énergie électrique, et vice-versa. Tout d'abord, une cellule électrochimique est composée de deux électrodes qui sont à la fois en contact avec l'électrolyte et le circuit externe. Elles jouent le rôle d'interface entre ces deux composantes. L'électrode est un matériau solide et conducteur électrique et c'est le lieu où le courant ionique est transféré en courant électrique. Concrètement, la surface de l'électrode au contact avec l'électrolyte est le siège de réactions REDOX qui impliquent un transfert d'électrons entre espèces chimiques. Si la réaction se produisant est une oxydation, l'espèce active REDOX perd des électrons et l'électrode est alors appelée « anode ». Si c'est une réduction, l'espèce active gagne des électrons et l'électrode se nomme alors « cathode ». Le signe d'une électrode dépend de son potentiel standard (qui dépend du matériau qui la compose) par rapport au potentiel standard de l'autre électrode de la cellule. Une électrode positive indique que la réaction spontanée qui se produit à sa surface est une réduction. À l'inverse, une électrode ayant un signe négatif implique que la réaction spontanée qui s'y produit est une oxydation. Lorsqu'on parle de réaction spontanée, il s'agit de la réaction ayant une énergie libre de Gibbs négative, et qui est favorisée thermodynamiquement à se produire lorsque le circuit est fermé. Par ce phénomène, Il est compréhensible que les électrons se déplacent toujours de l'anode à la cathode, c'est pour cela qu'en mode décharge (lorsque la batterie fournit l'énergie électrique à être consommée), l'anode est l'électrode négative et la cathode est positive. Cependant, en mode charge (lorsque la batterie

devient une cellule électrolytique), l'électrode négative devient la cathode et l'électrode positive l'anode. Le déplacement physique des électrons est assuré par le circuit externe qui est un milieu conducteur électrique. En branchant un appareil électrique dans le circuit externe, celui-ci sera alimenté par le flux d'électrons (l'électricité). Le travail maximal fourni par la réaction chimique de la cellule peut être exprimé selon l'équation 1.

$$\Delta G = -nFE \quad (1)$$

Où ΔG est l'énergie libre de Gibbs en kJ.mol^{-1} ; n est le nombre d'électrons échangés lors du processus redox par mole de réactif; F est la constante de Faraday en C.mol^{-1} et E est la force électromotrice en V . La quantité de charges transférées par le circuit externe en proportion à la quantité de réactifs utilisée est liée à la capacité théorique qui peut être exprimée selon l'équation 2.

$$C_{th} = \frac{nF}{MM} \quad (2)$$

Où C_{th} est la capacité théorique en C.g^{-1} et MM est la masse molaire du matériau actif en g.mol^{-1} .

Une autre composante d'une cellule électrochimique est l'électrolyte. L'électrolyte est le milieu qui conduit la charge ionique entre les deux électrodes. Aussi, il est important que celui-ci ne permette pas aux électrons de se déplacer d'une électrode à l'autre puisque cela engendrerait un court-circuit de la cellule. Ainsi, dans les batteries, un matériau semi-poreux, conducteur ionique et isolant électrique est inclus entre les deux électrodes pour éviter ce souci.

La tension d'une cellule correspond à la différence de potentiel électrique entre les deux électrodes. Dans une batterie, le fait de brancher plusieurs cellules électrochimiques en série augmente la tension de la batterie, mais n'affecte pas le courant. Lorsque les cellules sont branchées en parallèle, le courant est augmenté avec le nombre de cellules, mais la tension de la batterie reste inchangée. Selon les applications, différents assemblages de batteries sont possibles. Une batterie est déchargée lorsqu'un des réactifs de la réaction REDOX bilan est consommé. Si la réaction est réversible, il est possible de régénérer les réactifs consommés en appliquant un courant au système afin de forcer les électrons à aller dans le sens inverse et

favoriser la réaction non spontanée. La réversibilité d'un système dépend de la chimie de celui-ci.¹¹

I.3- Évolution des batteries au courant de l'histoire

Bien qu'aujourd'hui les batteries soient omniprésentes dans notre société, leur histoire et leur évolution au travers du temps ainsi que leur futur s'avèrent assez intéressantes. Le premier objet ressemblant à une batterie date de 250 av. J.-C. L'artefact venant d'origine mésopotamienne, consistant d'un pot d'argile de 13 cm contenant un cylindre de cuivre enfermant une tige de fer, a été découvert par des archéologues en 1938 et porte le nom de « Pile électrique de Baghdâd ». Des traces d'usage d'électrolyte impliquent la présence des quatre éléments d'une cellule électrochimique nécessaires pour faire une batterie simple.¹² Or, sachant que l'utilité de l'objet n'a pu être confirmée par les archéologues, celle-ci demeure sujet de controverse quant à la première réelle batterie de l'humanité. La première « vraie » batterie a été conçue par Alessandro Volta en 1800 lorsqu'il critiqua la théorie de « l'électricité animale » de Luigi Galvani publiée dans *Commentaire sur les forces électriques dans le mouvement musculaire*.^{13,14} La cellule électrochimique de la pile de Volta était composée d'une électrode négative de zinc et d'une électrode positive de cuivre. Le rôle de l'électrolyte et du séparateur était assuré par un tissu imbibé de saumure.

En 1859, une batterie plus moderne est conçue par le physicien français, Gaston Planté. Il s'agit de la batterie au plomb (Pb-Acide) qui devint la première batterie commerciale rechargeable. Celle-ci est composée d'une électrode négative de plomb spongieux, d'une électrode positive de dioxyde de plomb et d'un électrolyte d'acide sulfurique dilué. Grâce à sa simplicité de manufacture et son faible coût de production, ce type de batterie est encore largement utilisé par l'industrie automobile dans les accumulateurs de voitures et dans d'autres applications où le poids de la batterie n'est pas une limitation. D'une part, son désavantage est une faible densité d'énergie. D'autre part, la toxicité des matériaux utilisés présente des risques de transport et rend la batterie susceptible à l'emballement thermique, lorsque trop chargée.

La batterie au nickel-cadmium (Ni-Cd), plus compacte et plus légère, a été inventée en 1899 par Waldemar Jungner. Il a fallu attendre les années 1960 pour sa commercialisation par l'entreprise

japonaise *Sanyo* (Filière de *Panasonic*). Celle-ci utilise le cadmium métallique comme matériau d'électrode négative, une électrode positive d'oxyhydroxyde de nickel et un électrolyte d'hydroxyde de potassium. Les batteries au Ni-Cd ont l'avantage d'avoir une longue durée de vie, d'être tolérantes aux taux de charges/décharges extrêmes et de présenter un faible coût de production. Les principaux désavantages de celles-ci résident dans le fait qu'elles présentent un taux d'autodécharge élevé, elles sont susceptibles à l'effet mémoire et que le cadmium est un métal grandement nocif pour l'humain et néfaste pour l'environnement.

Clairement, c'est le cadmium qui est le coupable pour les désavantages observés. Ainsi, vers la fin des années 80, dans les batteries au nickel-hydrure métallique (Ni-MH), celui-ci a été remplacé par une électrode négative fabriquée en composés intermétalliques de différents métaux. Il s'agissait surtout d'alliages de terres rares et de métaux tels que le nickel, le cobalt, le manganèse et l'aluminium. Cependant, l'ion hydrure est l'espèce électroactive à l'électrode négative. Ces modifications de la batterie ont permis de remédier aux problèmes de l'effet mémoire, de la toxicité des batteries Ni-Cd et d'avoir des capacités 30-40 % plus élevées. Le désavantage de cette technologie est qu'elle est la plus chère à fabriquer de toutes les batteries rechargeables. De plus, les batteries Ni-MH ont un taux d'autodécharge élevé et une courte durée de vie.

Aujourd'hui, le candidat de batterie par « excellence » est la batterie Li-ion (LIB), commercialisée par l'entreprise *Sony Energitech* en 1991. La première LIB commerciale était composée d'une électrode négative de graphite et d'une électrode positive en oxyde de cobalt lithié (LCO), avec un électrolyte à base de LiPF_6 dissous dans des carbonates organiques. Le tableau 1 regroupe les différentes réactions chimiques permettant le fonctionnement des quelques batteries évoquées.

Tableau 1. Réactions chimiques et tensions nominales des différentes batteries au travers du temps.

Batterie	Demi-réaction à l'anode ^a	Demi-réaction à la cathode ^b	Équation globale	Tension d'une cellule (V)
Pile de Volta	$Zn^{2+} \rightarrow Zn + 2e^{-}$	$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$	$Cu^{2+} + Zn \rightarrow Zn^{2+} + Cu$	0,76
Pb-acide	$Pb + HSO_4^{-} \rightarrow PbSO_4 + H^{+} + 2e^{-}$	$PbO_2 + HSO_4^{-} + 3H^{+} + 2e^{-} \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$	$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$	2,05
Ni-Cd	$Cd + 2OH^{-} \rightarrow Cd(OH)_2 + 2e^{-}$	$2NiO(OH) + 2H_2O + 2e^{-} \rightarrow 2Ni(OH)_2 + 2OH^{-}$	$2NiO(OH) + 2H_2O + Cd \rightarrow 2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2$	1,2
Ni-MH	$MH + OH^{-} \rightarrow M + e^{-} + H_2O$	$NiO(OH) + H_2O + e^{-} \rightarrow Ni(OH)_2 + OH^{-}$	$NiO(OH) + MH \rightarrow Ni(OH)_2 + M$	Variable ^c
Li-Ion (LCO)	$Li_xC_6 \rightarrow C_6 + xLi^{+} + xe^{-}$	$Li_{1-x}CoO_2 + xLi^{+} + xe^{-} \rightarrow LiCoO_2$	$Li_xC_6 + Li_{1-x}CoO_2 \rightarrow LiCoO_2 + C_6$	3,6

^a Électrode négative lors de la décharge.

^b Électrode positive lors de la décharge.

^c Selon l'hydruure métallique utilisé.

Le schéma de la première LIB commerciale est présenté dans la figure 4.

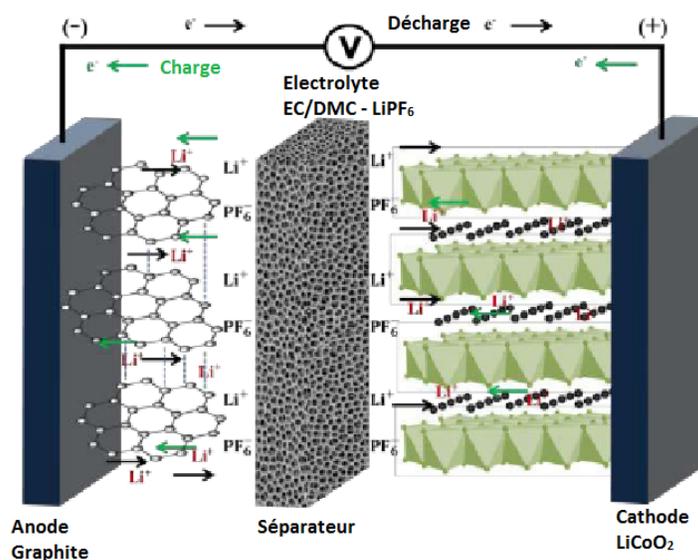


Figure 4. Schéma général de la première LIB commerciale.¹⁵ (Adapté d'Abraham avec l'autorisation de ACS Publications)

Comme indiqué à la figure 5, l'évolution des batteries répond au défi de produire des batteries toujours plus compactes et plus légères. Ainsi, de hautes densités d'énergie massique et volumique sont recherchées. ¹⁶

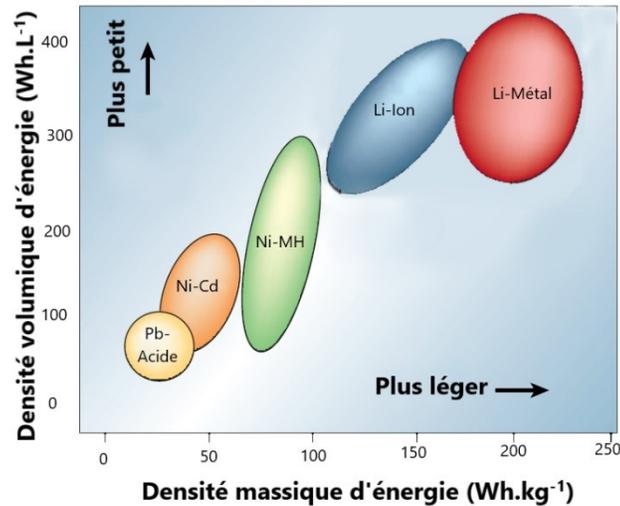


Figure 5. Densités énergétiques massiques et volumiques pour les différentes batteries présentées. ¹⁶ (Adapté de Tarascon *et al.*)

À titre d'exemple, la première LIB commerciale de LCO avait une densité massique d'environ 100 Wh.kg⁻¹. Aujourd'hui des LIBs commerciales de haute densité massique (250Wh.kg⁻¹) à base d'oxyde de nickel-cobalt-aluminium lithié peuvent être produites par des compagnies comme Tesla et Samsung.¹⁷ Ainsi, il est évident que la technologie dans le domaine continue à évoluer rapidement. Les caractéristiques de différentes batteries commerciales à base de lithium et électrolyte liquide sont comparées dans le tableau 2. ¹⁸

Tableau 2. Comparaison de batteries au lithium commerciales avec électrolyte liquide à base de chimies différentes avec la lithium-métal non commercialisée. ^{18,19}

Spécifications	Li-Ion					Li-Métal
	LCO	LMO	LFP	NMC	NCA	
Année d'apparition	1991	1996	1999	2008	1999	1977 ^a
Énergie spécifique (Wh.kg ⁻¹)	150-250	100-150	90-120	150-220	200-260	>300
Durée de charge (h)	2-4	1-2		3	3	N/A
Tension nominale de cellule (V)	3,6	3,7	3,2-3,3	3,6-3,7	3,6	3,7

^a Pas encore commercialisée

Avant d’obtenir les différentes LIBs commerciales utilisées aujourd’hui, différentes versions ont été développées par des chercheurs variés. C’est d’ailleurs pour leurs travaux sur la mise au point de la LIB moderne que John Goodenough, Stanley Wittingham et Akira Yoshino ont reçu le prix Nobel de la chimie en 2019. C’est dans les années 1970 que Wittingham, en pleine crise pétrolière, propose la conception de la batterie lithium-métal (LMB). Cette batterie comporte une électrode négative de lithium et une électrode positive de TiS_2 . Le choix d’avoir une anode de lithium peut être justifié par le fait que c’est le métal le plus léger ayant le plus faible potentiel standard (-3,05V vs. ESH), ce qui permet d’avoir des densités d’énergies élevées. L’électrolyte était une solution de LiClO_4 dissous dans un mélange de diméthoxyéthane et de tétrahydrofurane. La cellule Li/TiS_2 a une différence de potentiel de 2,5V.²⁰⁻²¹ Le premier désavantage que présente ce genre de système est la sécurité au niveau de l’utilisation du TiS_2 , qui peut générer du sulfure d’hydrogène en contact d’eau selon ²² :



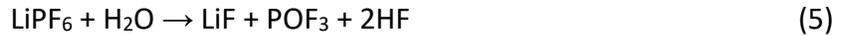
Aussi, l’anode de Li était source d’une mort prématurée de la batterie. En effet, lors de cycles répétés de charges-décharges, le Li^+ de l’électrolyte peut être électrodéposé sous forme métallique par la réduction du cation ²³ :



Le dépôt continu du Li forme des dendrites qui peuvent créer un contact électrique entre les électrodes. Ce phénomène est préjudiciable pour la batterie au lithium, car il induit des courts-circuits internes qui entraînent une courte durée de vie de celle-ci et des risques de feu, en cas d’emballement thermique.^{24,25} C’est pour cette raison que des électrolytes plus sécuritaires sont toujours recherchés.

Afin de remédier aux soucis de sécurité, Goodenough quant à lui, a surtout travaillé avec des oxydes de métaux comme matériaux d’électrodes. Cela a aussi permis d’atteindre des potentiels plus importants.²⁶⁻²⁸ Et, pour mettre fin à la contrainte de l’électrodépôt irrégulier du Li^+ , Yoshino a remplacé l’électrode de lithium par du graphite, pour développer la batterie Li-ion (LIB), qui est majoritairement utilisée aujourd’hui. Cependant, malgré ses performances électrochimiques remarquables, la LIB présente des risques en matière de sécurité, dus principalement à la

présence d'électrolyte liquide.²⁹ En effet, d'une part le LiPF₆ est très instable vis-à-vis de l'eau et peut se dégrader au contact de traces d'humidité en acide fluorhydrique, composé très corrosif et dangereux^{30,31} :



D'autre part, les solvants organiques utilisés sont généralement inflammables, pouvant provoquer une combustion lors de la surchauffe de la batterie. Sachant que ce type de batteries a pour but d'être utilisé pour l'électrification partielle ou totale de différents modes de transports (automobiles, motos, avions, trains), les risques de collisions et d'accidents augmentent drastiquement la probabilité d'être exposé aux produits chimiques toxiques et inflammables qui les composent.²⁴ Ainsi, de nombreux incidents de feux de batteries liés à l'électrolyte peuvent être cités tels que ceux à bord du Boeing 787 à Boston, en 2013³², ou encore les multiples accidents avec les *Samsung GALAXY Note 7* en 2016.³³

1.3.a- Historique des matériaux d'électrodes positives

Parmi les différentes composantes d'une LIB, les électrodes positives demeurent celles qui sont les plus coûteuses et celles qui limitent la densité énergétique. Dans les batteries au lithium, ces matériaux sont basés sur une chimie d'intercalation du Li⁺ au sein de la structure même des électrodes.³⁴ Cette intercalation est responsable des variations de propriétés optiques et électriques, par exemple, de celles-ci. Ainsi, leur structure et leur composition ont été modifiées au fur et à mesure que la recherche dans le domaine évoluait. Il existe différents types de familles d'oxydes inorganiques employés comme matériaux d'électrode positive. Les oxydes lamellaires sont parmi les premiers types qui ont dominé le marché avec la conception du LiCoO₂ (LCO). Malgré ses propriétés électrochimiques attrayantes, sa capacité est limitée à 140 mA.h.g⁻¹.³⁴ Dans la logique d'améliorer ces propriétés, d'autres types d'oxydes lamellaires ont été produits en remplaçant le Co par d'autres métaux de transition 3d. Initialement, le Co a été remplacé par un métal unique, mais des incorporations de plusieurs métaux dans la structure lamellaire permettent de combiner les propriétés de plusieurs éléments et de combler les contraintes des uns par les attributs des autres. Ces combinaisons ont donné, entre autres, naissance aux oxydes de nickel manganèse cobalt lithiés (NMC) de formule générale LiNi_xMn_yCo_zO₂ (avec x+y+z = 1). Ces

matériaux ont été rapportés pour la première fois en 1998 et sont aujourd'hui largement utilisés dans les LiBs pour leur stockage important de densité énergétique, leur durée de vie prolongée et leur sécurité.^{34,35} Un autre avantage des NMC pauvres en nickel, c'est qu'ils ne sont pas hygroscopiques, ce qui facilite le contrôle de la teneur en eau à moins de 500 ppm.³⁶ Cependant, le désavantage des NMC riches en nickel c'est qu'elles sont susceptibles aux réactions de délithiation en contact de l'air.³⁷

Une autre famille de matériaux de cathode sont les oxydes spinelles. Ils ont été étudiés lorsqu'il a été démontré qu'il est possible d'insérer du lithium dans la structure de la magnétite (Fe_3O_4).³⁸ Les oxydes de type spinelle directe présentent une structure générale de type AB_2O_4 (où A désigne un métal de valence 2^+ et B désigne un métal de valence 3^+) avec une maille cubique à face centrée dans laquelle 8 atomes de A occupent des sites tétraédriques et 16 atomes de B occupent des sites octaédriques.³⁹ Le premier matériau de cathode développé de ce type a été le LiMn_2O_4 (LMO). Sachant que le Mn est beaucoup moins coûteux que le Co, la réduction de coût de manufacture du LMO par rapport au LCO est significative. Ce matériau a donc l'avantage d'être énergétiquement dense, peu coûteux et sécuritaire. Cependant, ses limitations proviennent de la susceptibilité du Mn à la lixiviation de la structure par la présence de traces de H^+ dans l'électrolyte. L'eau est présente dans l'atmosphère ce qui peut rendre le contrôle de la teneur de celle-ci difficile dans certains échantillons. Elle peut être source de protons responsables de solubiliser le manganèse sous forme de Mn^{2+} dans l'électrolyte. Il peut ensuite contaminer l'anode et réduire considérablement la durée de vie de la batterie.⁴⁰ Pour cela, le contrôle de la teneur en eau est inévitable pour l'élaboration d'électrodes sans risque de contamination de ces matériaux.

La dernière famille d'électrodes positives présentées est les oxydes polyanioniques. Contrairement aux oxydes simples discutés précédemment, les polyanions présentent des unités anioniques de forme $[(\text{AO}_4)_x]^{y-}$ (avec A = B, P, Si, S, W, Mo, As, Ti, V, etc.), qui engendre un effet inductif. Plus le caractère du lien A-O est covalent, plus la liaison entre le contre-élément chargé positivement et l'oxygène est affaiblie par effet inductif. Cela diminue l'énergie de son couple redox et augmente la tension de fonctionnement.⁴¹⁻⁴² Présentant des propriétés attrayantes, les polyanions phosphatés ont été le sujet de recherche de l'équipe du Prof. Goodenough vers la fin

des années 80. Son groupe de recherche publie le LiFePO_4 (LFP) en 1997, comme matériau polyanionique pour cathodes ayant une structure cristallographique orthorhombique de type olivine.⁴³ C'est d'ailleurs de ces trouvailles que découlent les nombreux travaux sur le développement de procédés de préparation de matériaux d'électrodes à l'Université de Montréal.⁴⁴ La structure du LFP est formée d'un partage d'atomes d'oxygène entre la sphère de coordination octaédrique du FeO_6 et les groupements PO_4 tétraédriques. Le Li^+ se retrouve alors dans les trous octaédriques résultants. Il a été montré que le LFP est sensible à l'eau. En effet, celle-ci peut dissoudre le fer et le phosphate, ce qui cause un vieillissement et du matériau et une détérioration des propriétés électrochimiques. La contamination est observée même lorsque les échantillons sont stockés sous air, ce qui indique, là encore, l'importance de travailler en atmosphère sèche.⁴⁵⁻⁴⁶ Les structures cristallines des quelques matériaux de cathodes cités sont représentées dans la figure 6.

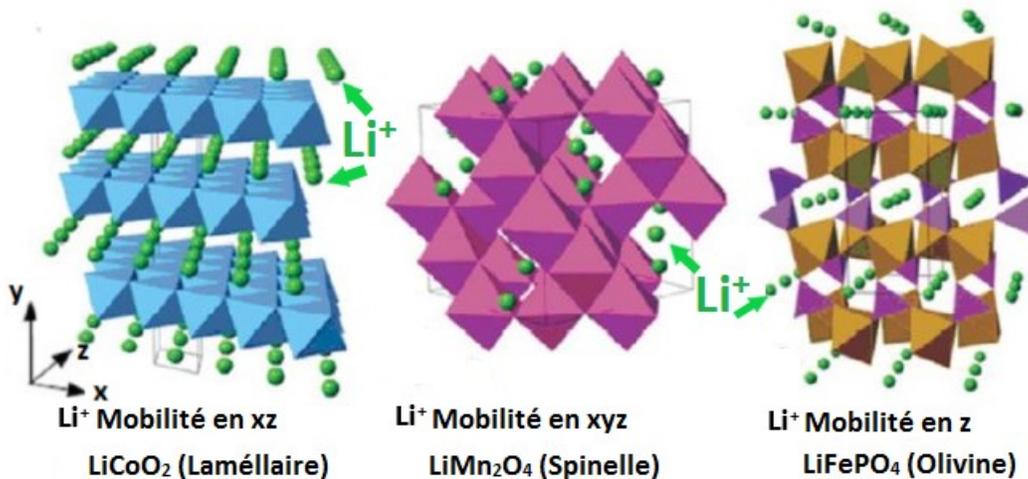


Figure 6. Exemples de différentes structures cristallines de matériaux de cathode variés permettant la mobilité du Li^+ dans une, deux ou trois dimensions.⁴⁷ (Adapté de Banerjee *et al.*)

L'avantage des matériaux polyanioniques c'est qu'ils sont reconnus pour leur stabilité thermique et leur intégrité structurale. En revanche, le désavantage des polyanions c'est qu'ils ne présentent pas une bonne conductivité électrique. Pour y remédier, Nathalie Ravet à l'Université de Montréal a proposé de mettre en forme les matériaux avec un enrobage de carbone.⁴⁸ Bien qu'avantageux pour leur conductivité électrique, cela augmente leurs coûts de production. De plus, en raison de

leur structure, les polyanions offrent des basses densités énergétiques par rapport aux oxydes lamellaires et spinelles.³⁴

I.3.b- La batterie au lithium-métal (LMB)

Tout comme les électrodes positives, les électrodes négatives dans les batteries jouent un rôle essentiel au fonctionnement de celles-ci. La combinaison de différents matériaux de cathodes et d'anode est ce qui permet l'obtention de différentes propriétés intrinsèques des batteries. Cependant, une amélioration d'un côté peut induire des complications à d'autres niveaux. C'est pourquoi le choix du matériau d'anode est un enjeu crucial. Aujourd'hui, le graphite reste le matériau d'anode le plus répandu pour les LIBs commerciales. Celui-ci a l'avantage d'avoir une excellente conductivité électrique, d'être peu coûteux, de présenter des bas potentiels de fonctionnement et une bonne cyclabilité.⁴⁹ Cependant, le désavantage de celui-ci est qu'il permet l'intercalation d'un seul Li^+ pour six carbones, ce qui lui confère une basse capacité de 372 mAh.g^{-1} . Ainsi, l'intérêt de la recherche est orienté vers la conception de matériaux d'anodes à hautes capacités afin d'améliorer la densité énergétique et la puissance des batteries.⁵⁰ Bien qu'il existe plusieurs pistes exploitant le silicium, le graphène, les alliages de lithium, etc. pour arriver à ces fins, le lithium métallique demeure le « Saint Graal » pour les batteries au lithium.⁵¹ Avec une capacité de 3860 mAh.g^{-1} et un potentiel électrochimique standard de $-3,040 \text{ V}$ (vs. ESH), ce matériau reste le matériau d'anode le plus prometteur.⁵² Pour cela, les batteries Li-métal (LMB) constituent les candidats du futur du stockage électrochimique. Cependant, avant de pouvoir être commercialisées, plusieurs défis liés aux problèmes de performance et de soucis techniques liés à la forte réactivité du Li, doivent être résolus. Parmi les différents types de LMBs en cours de développement, la LMB avec cathode à intercalation, la Li-soufre et la Li-air restent celles qui sont les plus prometteuses. Toutefois, elles font face à une mauvaise cyclabilité associée au plaquage irréversible du Li^+ de l'électrolyte sur l'anode métallique. En fonction de l'électrode et du type d'électrolyte, le Li^+ peut être réduit et électrodéposé sous forme de Li métallique adoptant diverses morphologies. Dans le cas le plus commun, avec un électrolyte à base de LiPF_6 et de carbonates organiques, ces électro-dépôts peuvent former des dendrites qui sont susceptibles à un développement significatif. Ce phénomène est responsable de la mort prématurée de la batterie pour diverses raisons. D'une part, le lithium de l'électrolyte est consommé au fur et à

mesure, et l'électrode perd son intégrité structurale à cause du changement de sa la morphologie de surface. D'autre part, si la croissance dendritique se rend jusqu'à l'anode la cathode un court-circuit se produit. Un autre phénomène non négligeable dans les LMBs et les LIBs, c'est la formation de l'interphase solide-électrolyte (SEI) entre l'anode et l'électrolyte. La composition de celle-ci peut varier en fonction de la chimie de la batterie, et peut justement jouer un rôle avantageux ou contrariant pour son fonctionnement. La composition d'une SEI commune est schématisée à la figure 7.⁵³

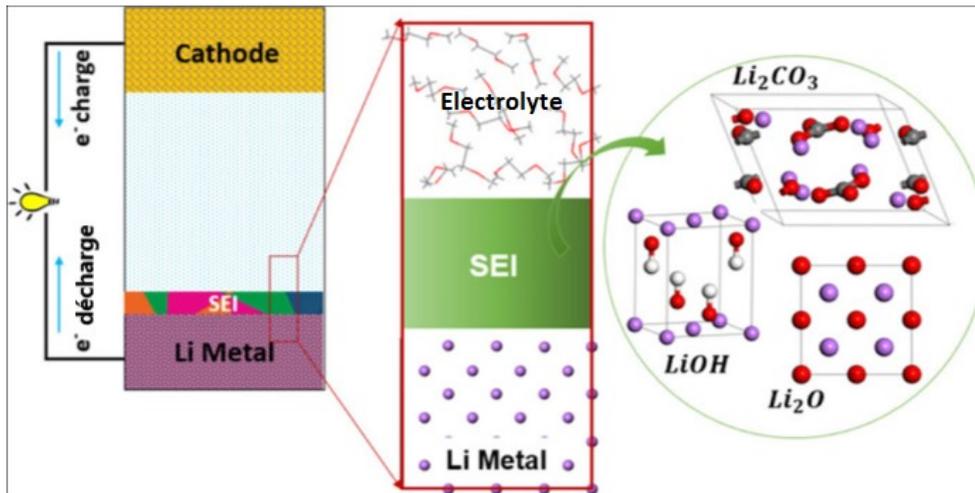
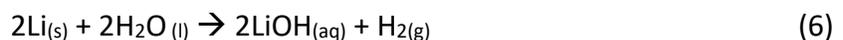


Figure 7. Composition générale d'une SEI dans une LMB.⁵³ (Adapté de Kamphaus *et al.* avec l'autorisation de ACS publications)

Dépendamment de son épaisseur, la SEI peut aider à diminuer la croissance dendritique. Malgré cela, l'expansion et la contraction de l'anode se produisant lors des plusieurs cycles du fonctionnement de la batterie, peut déstabiliser la SEI ce qui est contrariant.⁵⁴ De plus, la formation d'une SEI trop épaisse peut aussi nuire aux performances de la batterie en consommant le lithium de l'électrolyte ou de l'électrode, et en passivant l'interface entre les deux. Assurément, il existe différentes stratégies pour contrôler la réactivité du lithium afin de proposer des LMBs concevables.⁵⁵ Cependant, il est bien connu que le lithium peut réagir vigoureusement avec de l'eau selon :



Le dégagement de H₂ peut s'avérer extrêmement dommageable puisque les batteries sont des systèmes scellés et l'accumulation de gaz peut provoquer des explosions. D'où, il est important de reconnaître et considérer la présence de l'eau pour le futur développement des LMBs.

I.4- Les électrolytes

I.4.a- Les électrolytes liquides

Tout comme les électrodes, l'électrolyte est une composante essentielle de toute cellule électrochimique. Il permet de fermer le circuit d'un point de vue chimique et est le moyen de transport de charge ionique entre les électrodes. Ainsi, il doit non seulement permettre un transport de charge efficace, mais aussi être stable vis-à-vis des différences de potentiel entre les deux électrodes. Dans les électrolytes, majoritairement deux phénomènes sont responsables du transport de matière. D'une part, la diffusion est un processus par lequel les espèces migrent spontanément d'une région concentrée à une région moins concentrée d'un milieu. Bien qu'il soit contributoire, ce phénomène n'est pas suffisant pour assurer un transport efficace de la matière électroactive dans l'électrolyte. D'où, la migration (déplacement des espèces chargées de la solution sous l'effet d'un champ électrique) est le moyen principal de ce transport. Le mouvement des ions est susceptible aux forces de frottements qui s'opposent à leur déplacement et qui sont responsables de la résistance de l'électrolyte. Sachant que la conductivité est proportionnelle à la concentration d'ions libres et leurs mobilités, à première vue, il semblerait logique qu'un électrolyte plus concentré en sel soit favorable pour ses propriétés conductrices. En réalité, plus l'électrolyte est concentré, plus il y a d'interactions de paires d'ions possibles. En effet, la probabilité que le Li⁺ et son contre-ion se recombinent est augmentée. Ces interactions électrostatiques attractives entre les deux ions augmentent la viscosité du milieu et diminuent la mobilité du Li⁺. L'autre considération dans un électrolyte c'est les différentes vitesses de migration que subissent des ions de différentes tailles et de différentes sphères de solvation.⁵⁶ Dans les LIBs, le cation est toujours le Li⁺ et c'est la seule espèce participant au transfert de charge à l'électrode et à la réaction globale de la cellule. Les anions de tailles différentes ont tendance à migrer à des vitesses différentes, par rapport à la sphère d'hydratation du Li⁺, ce qui peut créer des gradients de concentrations qui peuvent être problématiques à hauts courants et qui ne

peuvent être rééquilibrés assez rapidement par le processus de diffusion.⁵⁷ Ainsi, pour éviter ces soucis, les électrolytes commerciaux de batteries sont conçus de manière à présenter des mobilités de l'anion similaires au Li^+ solvaté.

La plupart des LIBs commerciales sont basées sur des technologies employant des électrolytes liquides à base de sels de lithium dissouts dans un solvant. Des systèmes utilisant l'eau en tant que solvant sont en train d'être étudiés, puisqu'elle ne coute pas cher, elle est sécuritaire, et elle présente des excellentes conductivités. Par contre, son application n'est pas encore commercialisée en raison de sa fenêtre de potentiel électrochimique limitée.⁵⁸ Ainsi, on retrouve communément des électrolytes à base de LiPF_6 dissout dans un mélange de carbonates organiques tels que le carbonate d'éthylène et le carbonate de méthylène.^{59,60} La chimie à l'état liquide est bien connue, et, en plus d'être compatibles avec les électrodes négatives de bas potentiel, ces électrolytes présentent de bonnes stabilités électrochimiques pour les applications de LIBs. La viscosité de ce type d'électrolytes n'est pas élevée au point de mettre en péril les propriétés de ceux-ci. C'est pourquoi ils sont encore largement utilisés dans le domaine. Cependant, la limitation des électrolytes liquides est liée à leur inflammabilité, comme discuté précédemment. Aussi, ils sont susceptibles aux décompositions chimiques et électrochimiques qui peuvent se produire avec l'utilisation prolongée des batteries, ce qui cause des pertes de capacité irréversible. Ces dégradations sont donc responsables du vieillissement de ces dernières.⁶¹ De plus, afin d'assurer une isolation électrique entre les électrodes, dans les LIBs avec électrolyte liquide, un séparateur est de mise. Ce dernier est une membrane poreuse laissant passer les ions, mais qui ne laisse pas passer les électrons afin d'assurer une fermeture du circuit d'un point de vue ionique, sans induire des courts-circuits dus au contact physique des deux électrodes. Bien qu'elle soit importante, c'est une composante qui ne participe pas aux réactions REDOX de fonctionnement d'une batterie, donc son remplacement par un matériau isolant électrique et conducteur ionique peut être avantageux.⁶²

I.4.b- Les électrolytes solides inorganiques (céramiques et verres)

Afin de remédier aux risques des électrolytes liquides, les batteries dites « tout-solide » composées uniquement d'éléments solides sont proposées. Ainsi, l'électrolyte solide assure la

mobilité des ions Li^+ tout en jouant le rôle de séparateur et en supprimant le risque de fuites. Les électrolytes solides, à cause de leur structure plus rigide, peuvent aussi ralentir la croissance des dendrites de Li, par rapport aux électrolytes liquides, ce qui est recherché pour les LMBs. Pour être attractifs, ces systèmes doivent satisfaire certaines exigences techniques : Ils doivent présenter une haute conductivité ionique (idéalement $>10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante), avoir une stabilité électrochimique sur une large gamme de potentiels (au-delà de 5V), ils ne doivent pas présenter de conductivité électronique et le nombre de transport du Li^+ doit être le plus proche de 1. Le nombre de transport se définit comme étant la proportion du courant ionique total transporté par une espèce i dans un électrolyte. Il peut s'écrire selon :

$$t_i = \frac{I_i}{I_{tot}} \quad (6)$$

Où t_i est le nombre de transport de l'espèce i , I_i est le courant attribué à l'espèce i et I_{tot} est le courant total dans l'électrolyte. Or dans les LIBs et les LMBs, l'espèce électroactive est le Li^+ donc il est souhaitable qu'il soit celui qui transporte la plus grande fraction du courant ionique pour avoir la batterie la plus efficace. Comme expliqué plus tôt, le courant dépend de la mobilité de l'espèce électroactive, ainsi on peut écrire :

$$t_{\text{Li}^+} = \frac{D_{\text{Li}^+}}{D_{\text{Li}^+} + D_{\text{anion}}} \quad (7)$$

Où D_{Li^+} est le coefficient de diffusion du Li^+ et D_{anion} est le coefficient de diffusion du contre-ion dépendant du sel utilisé. Ainsi, il est compréhensible que si t_{Li^+} est égal à 1, alors tout le courant ionique provient du déplacement du Li^+ , ce qui est recherché.

Sachant que la création d'interfaces peut être problématique au niveau résistif du matériau, dans la logique d'assurer une continuité structurale entre les électrodes et l'électrolyte, il est possible de développer des électrolytes solides ayant une structure cristalline similaire à celles-ci.^{63,64} Premièrement, les électrolytes cristallins de type LISICON, NASICON, grenat et pérovskites seront présentés. Ces derniers sont des électrolytes céramiques qui, par leur structure, permettent la mobilité du Li^+ sans contre-ion. Leur avantage majeur c'est qu'ils ont un nombre de transport justement égal à 1, ce qui évite les gradients de concentrations générés par des mobilités

différentes des ions et empêche les surpotentiels. Les LISICONs comme le $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ ou les thio-LISICONs tel que le $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ bénéficient d'excellentes conductivités ioniques à température ambiante grâce à leur réseau qui permet au Li^+ de diffuser en trois dimensions.^{65,66} Similairement aux LISICONs, dans les électrolytes de type NASICON, les propriétés conductrices dépendent de la taille des trous interstitiels dans la maille cristalline qu'utilise le Li^+ pour se déplacer de site en site. Les NASICONs ayant une formule générale de $\text{LiA}_2(\text{PO}_4)_3$ (avec A : Ti, Zr, Ge, Hf), présentent souvent des fenêtres de potentiels avantageuses.⁶⁷ Cependant, les électrolytes à base de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ sont susceptibles à la réduction du Ti^{4+} par le Li.⁶⁸ En revanche, en plus de bien conduire le Li^+ , les électrolytes de type grenat ayant pour structure générale $\text{Li}_5\text{La}_3\text{A}_2\text{O}_{12}$ (avec A : Ta, Nb) seraient stables vis-à-vis du Li. Le $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) est parmi les électrolytes grenat les plus connus, car il peut être utilisé pour des applications de batteries tout solides complètes.⁶⁹ Dans les électrolytes pérovskites de structure générale ABO_3 , le $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$ reste parmi les plus étudiés. Ce dernier présente différentes phases cristallines dans sa structure qui peuvent être stabilisées. Ainsi, celles-ci lui confèrent une résistance de joint de grains assez élevée ce qui entrave la conductivité.⁷⁰

Le tableau 3 mentionne quelques exemples d'électrolytes solides inorganiques et leurs conductivités.

Tableau 3. Valeurs de conductivités de quelques exemples d'électrolytes solides typiques.⁶⁷

Type d'électrolyte	Exemple de système	Conductivité à température ambiante (S.cm^{-1})
LISICON	$\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$	$1,0 \times 10^{-7}$
Thio-LISICON	$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$	$1,2 \times 10^{-2}$
Thio-LISICON	$\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$	$4,0 \times 10^{-3}$
NASICON	$\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x=0,3$)	$7,0 \times 10^{-4}$
Grenat	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$2,1 \times 10^{-4}$
Grenat	$\text{Li}_{6,5}\text{La}_3\text{Nb}_{1,25}\text{Y}_{0,75}\text{O}_{12}$	$2,7 \times 10^{-4}$
Verre	$50\text{Li}_2\text{O}-50$ ($0,5\text{SeO}_2 - 0,5\text{B}_2\text{O}_3$)	$8,0 \times 10^{-7}$
Verre	$50\text{Li}_2\text{S}-17\text{P}_2\text{S}_5 - 33\text{LiBH}_4$	$1,6 \times 10^{-3}$

Par ailleurs, les verres inorganiques sont aussi des matériaux qui sont étudiés pour leurs applications comme électrolytes.⁷¹ Dans ces matériaux, c'est surtout les verres à base d'oxydes et de sulfures qui sont prédominants. Le désavantages des oxydes c'est qu'ils n'offrent pas des conductivités ioniques assez élevées pour les applications en batteries (10^{-6} S.cm⁻¹ à température ambiante).⁷²⁻⁷³ Pour les sulfures, bien qu'ils offrent de meilleures conductivités, le problème de sécurité associé à la génération de H₂S en présence d'humidité est un facteur qui limite leur application. Ainsi, il a été montré que faire des verres à base de sulfures, en substituant certains atomes de soufre par de l'oxygène, réprime la génération de H₂S, ce qui pourrait être une voie pour générer des matériaux conducteurs plus sécuritaires.^{67, 74} Cependant, le contrôle du taux d'eau reste un facteur primordial dans ces systèmes. Un des défis que les matériaux céramiques et verres présentent, c'est qu'ils sont souvent fragiles, friables et susceptibles aux cassures, ce qui empêche leurs applications dans les batteries mobiles et soumises aux chocs ou aux vibrations.⁷⁵

I.4.c- Les électrolytes solides polymères (SPE)

Les polymères sont une famille de matériaux qui sont étudiés pour leurs applications comme électrolytes solides dans les LIBs depuis les années 1980.⁷⁷ C'est surtout après les travaux de Fenton *et al.* qui ont montré que le poly(oxyde d'éthylène) (POE) était capable de dissocier des sels alcalins pour former des complexes conducteurs qu'Armand a introduit l'utilisation du POE dans le domaine des batteries.⁷⁷ Bien que le POE soit un bon candidat pour les SPEs, une panoplie de nouveaux systèmes sont publiés par des chercheurs partout dans le monde. Pour être considérés comme SPE, les polymères doivent présenter certaines propriétés particulières. Dans un premier temps, il est nécessaire d'utiliser un polymère avec une constante diélectrique élevée parce que cela va permettre une bonne dissociation du sel de lithium ce qui va augmenter la concentration d'espèces électroactives. Ensuite, il est nécessaire que les groupements polaires du polymère puissent interagir avec le Li⁺. Ces interactions doivent être assez puissantes pour que le Li⁺ puisse se déplacer, mais pas trop importantes pour qu'il puisse avoir une bonne mobilité sans être trop retenu par le polymère.⁷⁸ Également, une bonne mobilité de la chaîne principale du polymère est souvent recherchée puisque c'est ce qui permet d'abaisser l'énergie d'activation des rotations de liaisons, augmenter la ductilité du matériau et faciliter la migration du Li⁺. Enfin, utiliser des polymères de hautes masses molaires permet d'aller chercher des propriétés

mécaniques souhaitées.⁷⁹ Cependant, regrouper toutes ces caractéristiques au sein d'un même polymère est un défi important. Ainsi différentes familles de polymères sont étudiées et parfois mélangées pour essayer d'atteindre de bonnes caractéristiques. Comme l'indique la figure 8, dans le POE, il a été montré que la fonction éther interagit avec le Li⁺.

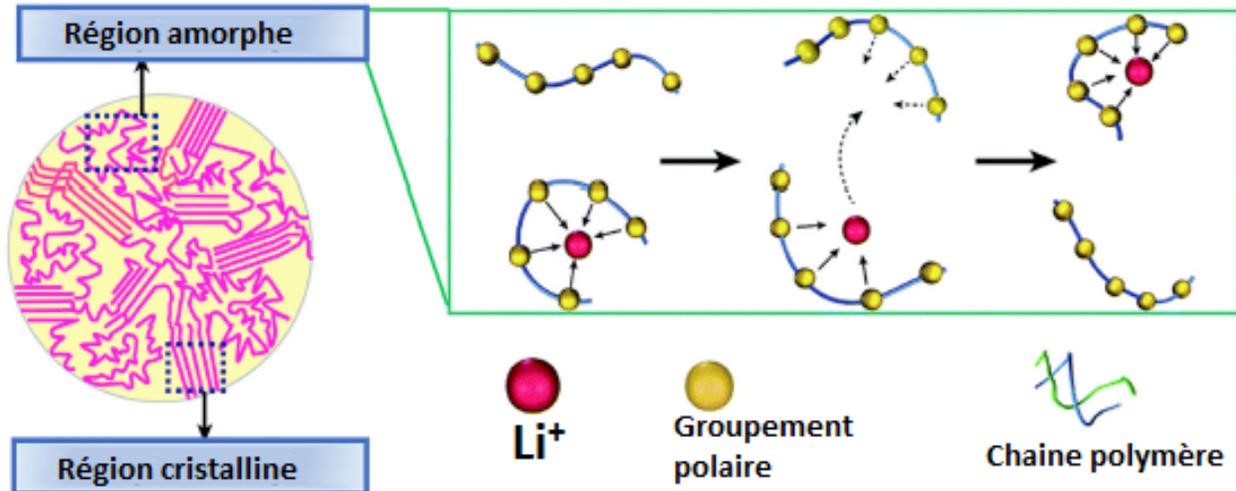


Figure 8. Exemple schématique du mécanisme de conduction du Li⁺ dans le POE.⁸⁰ (Adapté de Chen *et al.* avec l'autorisation de *Royal Society of Chemistry*)

Plus spécifiquement, la chaîne polymère se réarrange afin de créer des sites de plusieurs éthers coordonnant le Li⁺ par des interactions électrostatiques. Cela permet au Li⁺ de se déplacer en « sautant » de site en site. Il est admis que pour être libéré d'un site éther, le Li⁺ s'associe rapidement avec son contre-ion avant d'incorporer un autre site d'éthers coordonnants.⁸⁰ Dans cette famille de polymères, uniquement la partie amorphe est responsable de la mobilité ionique. La partie cristalline est beaucoup trop rigide pour offrir la possibilité des mouvements de chaînes impliqués dans ce mécanisme de conduction.⁷⁹

D'autres familles de polymères telles que les nitriles peuvent être utilisées pour les SPEs. L'avantage des nitriles c'est que c'est une fonction très polaire qui permet une bonne solubilité du sel de lithium.⁸¹ Dans cette famille, des polymères tel que le poly(acrylonitrile) (PAN) ou des dérivés du poly(alcool vinylique)-succinonitrile peuvent être mentionnés.⁸² La fonction nitrile présentant une hybridation *sp* du carbone est linéaire ce qui crée un certain ordre positionnel

dans le polymère, favorable à la cristallisation de ce dernier. La cristallinité peut diminuer la mobilité des chaînes et donc réduire la mobilité du Li^+ , comme illustré dans la figure 9.

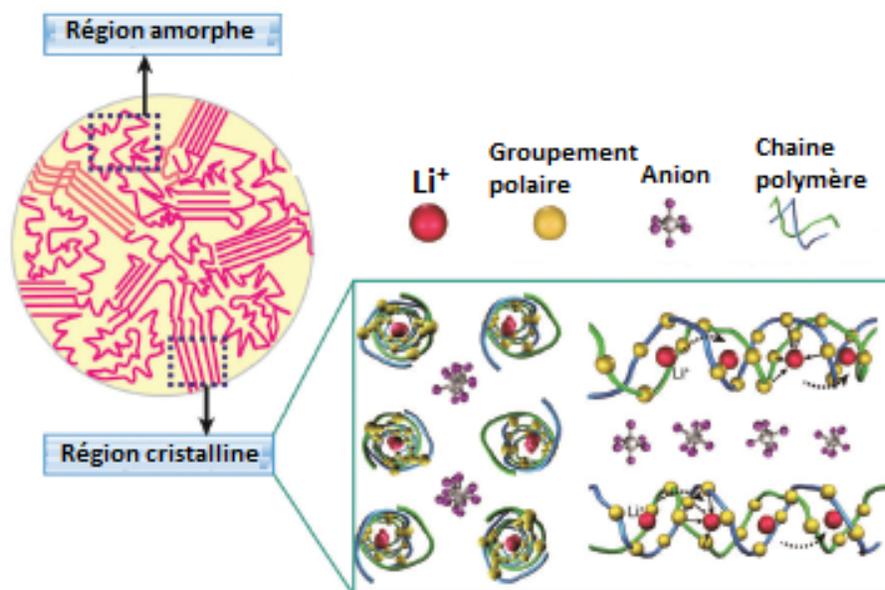


Figure 9. Exemple schématique du mécanisme de conduction du Li^+ dans un polymère cristallin.⁸⁰
(Adapté de Chen *et al.* avec l'autorisation de *Royal Society of Chemistry*)

De plus, lorsque la fonction nitrile est sous sa forme de résonance chargée ($^+\text{C}=\text{N}^-$), elle est susceptible d'attaquer une autre fonction nitrile, ce qui engendre de la réticulation dans le polymère.⁸³ Celle-ci cause aussi une rigidification du matériau qui peut être détrimentaire à la conduction du Li^+ . Également, la rigidification du matériau est souvent cause de sa fragilité et friabilité, c'est pourquoi des plastifiants doivent y être ajoutés pour diminuer sa température de transition vitreuse (T_g).⁸⁴ En général, il est souhaitable d'éviter d'ajouter trop de composantes différentes dans un système. Enfin, la faible stabilité de la fonction nitrile vis-à-vis du Li peut engendrer des réactions indésirées.⁸⁵ Ainsi, l'application commerciale de ces systèmes n'est pas encore envisageable.

Les carbonates organiques utilisés dans les électrolytes liquides ont de bonnes propriétés et présentent de hautes polarités, ce qui favorise la dissociation des sels de lithium. De ce fait, il a été envisagé de former des polymères de ces composés pour applications dans les SPEs. Les polycarbonates tels que le poly(carbonate de propylène) (PPC) et le poly(carbonate d'éthylène)

(PEC) possèdent des T_g assez basses, ce qui fait qu'ils peuvent facilement être sous forme de gel à des températures ambiantes.⁸⁶ Ainsi, ils sont habituellement mis en forme avec d'autres polymères structuraux assurant une bonne tenue mécanique. Par exemple, les SPEs à base de PPC et de cellulose présentent, en général, de bonnes conductivités ioniques (10^{-4} S.cm⁻¹ à 20°C), stabilités électrochimiques et tenues mécaniques.⁸⁷

Or pour tous ces systèmes, les sels dispersés dans ce genre de polymères (tels que le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de lithium (LiTFSI), le triflate de lithium (LiTF), le bis(fluorosulfonyl)imide de lithium (LiFSI), le LiClO₄, etc.) présentent une contribution de conductivité de leur anion. Comme discuté antérieurement, cela peut produire des problèmes de gradients de concentration.⁸⁸ Pour remédier à cela, certains types de polymères conduisant uniquement le cation ont été développés. La logique de ceux-ci est de greffer de manière covalente l'anion à la chaîne du polymère, ou à une charge inorganique inerte afin que celui-ci ne puisse pas migrer dans la matrice.⁸⁹ Un exemple de ce type de copolymère anionique tribloque est le poly(styrène trifluorométhylsulphonylimide de lithium)-b-POE-b poly(styrène trifluorométhylsulphonylimide de lithium). Celui-ci présente des conductivités de l'ordre de 10^{-5} S.cm⁻¹ à 60°C avec un nombre de transport du Li⁺ supérieur à 0,85. Cependant, les basses conductivités ainsi que le mauvais contact interfacial avec les électrodes limitent l'application commerciale de ces matériaux.⁹⁰

En général, il est possible de dire que les SPE sont de bonnes alternatives sécuritaires par rapport aux électrolytes liquides. Ils permettent l'élimination du séparateur dans une batterie et leur flexibilité offre l'adaptabilité des formes de batteries manufacturées. Bien que ces avantages soient non-négligeables, pour beaucoup de SPEs, les conductivités ioniques à température ambiante demeurent basses et les incompatibilités avec les électrodes limitent leurs applications dans les batteries mobiles. Enfin, les polymères polaires ainsi que les sels de lithium qui y sont dispersés sont hygroscopiques, mais la présence de l'eau est rarement considérée dans ces systèmes.

I.4.d- Les électrolytes composites hybrides

Pour pallier différents défis présentés dans chaque type d'électrolytes, certains chercheurs ont décidé d'essayer de combiner différents types de composantes dans des électrolytes composites hybrides. La logique est d'améliorer les défauts d'une composante par la présence d'une autre, et vice-versa. Déjà en 1973, Liang avait proposé l'idée d'améliorer les conductivités du Li^+ en dispersant des particules inertes de Al_2O_3 dans les sels de lithium.⁹¹ Depuis, certains choisissent de disperser des charges céramiques inertes (tels que SiO_2 , TiO_2 , etc.) dans les polymères.⁹² En effet, l'interaction de céramiques inertes avec le sel de lithium modifie la structure microscopique du matériau ce qui peut créer des sites de migrations favorables pour la migration du Li^+ , comme illustré dans la figure 10. Par exemple, les travaux de Lin *et al.* ont montré que l'addition de TiO_2 nanométrique dans du POE avec du LiClO_4 augmentait, d'une part, les conductivités ioniques, et, d'autre part, améliorait le nombre de transport du Li^+ (en passant de 0,21 sans céramique à 0,51 avec céramique).⁹³

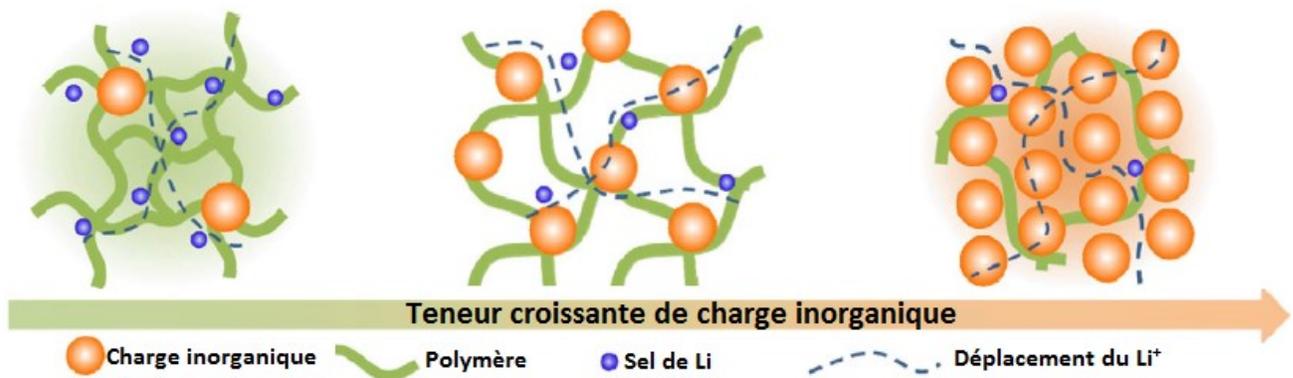


Figure 10. Schématisation de la modification de la structure du matériau par augmentation de la teneur de charges inorganiques dans le polymère influençant le chemin emprunté par le Li^+ .⁹⁴ (Adapté de Chen *et al.* avec l'autorisation d'Elsevier)

Il a aussi été montré que l'ajout de charges inertes ralentit le processus de cristallisation du POE ce qui est avantageux pour les conductivités ioniques.⁹⁵ D'autres, utilisent plutôt des charges céramiques ferroélectriques (LiNbO_3 , PbTiO_3 , etc.) pour faire des matériaux composites. Par exemple, Sun *et al.* ont travaillé sur des électrolytes à base de céramiques ferroélectriques en

présence de différents sels de lithium (LiClO_4 , LiBF_4 , LiTF , LiPF_6 , etc.).⁹⁶ Il a été montré que, dans ces systèmes, la polarisation due à la structure cristalline des céramiques ajoutées interagit avec le Li^+ et les anions respectifs. Cette interaction résulte en conductivités ioniques favorables et en basses résistances interfaciales aux électrodes. Effectivement, l'idée de travailler avec des électrolytes composites est bonne. Cependant, bien qu'ils présentent de hautes conductivités et stabilités interfaciales par rapport aux SPEs, ces systèmes sont encore « jeunes » et peu compris. Dans l'ensemble, en augmentant le nombre d'éléments composant un matériau, la quantité de défis liés à la compréhension de ce dernier s'accroît aussi. En effet, en créant des interfaces entre les différentes composantes d'un matériau, il est important de comprendre comment ces derniers affectent la chimie de celui-ci.⁹⁷ De plus, sachant qu'il peut exister de nouvelles interactions entre les différentes substances du SPE, le mécanisme de conduction du Li^+ peut changer, ce qui fait que ces systèmes peuvent être encore assez complexes à comprendre. De plus, les céramiques inorganiques à base de silice et d'alumine sont hygroscopiques et offrent une surface de contact importante. De cette manière, de l'humidité peut être adsorbée à leur surface de celles-ci ou même absorbée à l'intérieur de leur structure. Ainsi, davantage d'études doivent être effectuées avant que les électrolytes composites puissent être utilisés dans un montage pratique.

I.5- Effet de la présence de solvants résiduels

I.5.a- Effet de la présence de solvants résiduels dans les différentes composantes de batteries

La plupart des réactions chimiques classiques sont réalisées dans des solvants. Les solvants permettent de solubiliser les réactifs, augmenter leur mobilité et d'augmenter la probabilité que ces derniers se rencontrent pour réagir et former le ou les produits désirés. Bien que la chimie à l'état solide soit de plus en plus développée et que des procédés de manufacture de matériaux de batteries sans solvants soient implémentés dans les industries, les solvants restent encore largement employés.^{98,99} Hormis les différents types de solvants utilisés dans la mise en forme des matériaux, il ne faut pas oublier de considérer le solvant le plus abondant et polaire sur la terre : l'eau. L'eau peut pénétrer dans les batteries de différentes manières.¹⁰⁰ D'une part,

sachant que les électrodes représentent la composante la plus importante d'une cellule en termes de masse, l'eau peut s'infiltrer au sein de leur structure.^{101,102} Même si les séparateurs sont des composantes moins lourdes d'une cellule, ils peuvent aussi introduire de l'eau dans les batteries.¹⁰³ L'humidité peut alors s'infiltrer dès la première étape de manufacture du matériau et persister jusqu'à ses applications finales. D'autre part, l'eau peut être introduite dans le système pendant la mise en forme des électrodes.¹⁰⁴ Cette procédure implique, la plupart du temps, l'utilisation de solvants (tels que la NMP) et de polymères liants, qui peuvent aussi renfermer de l'eau. Dépendamment des manipulations, il est possible que même après le séchage, de l'eau atmosphérique contamine les échantillons en question.¹⁰⁵ Pourtant, la présence de celle-ci peut être néfaste à une panoplie de batteries différentes. Tel que discuté, les électrodes à base d'argyrodite, contenant du soufre, sont susceptibles à libérer du H₂S, comme dans le cas des électrodes de TiS₂, ce qui limite leurs applications.¹⁰⁶⁻¹⁰⁷ Dans le cas du sel utilisé dans les électrolytes liquides classiques, le LiPF₆ peut réagir avec l'eau pour former du HF. Ce dernier peut alors corroder la batterie de l'intérieur ou carrément dissoudre son boîtier, ce qui n'est pas souhaitable.¹⁰⁸ La présence de l'eau dans les LMBs peut également causer des réactions indésirées de solubilisation de l'anode. Malgré les efforts de bien sécher les composantes de batteries, le solvant et/ou l'eau résiduelle peuvent influencer leurs performances. Ainsi, il existe différents exemples dans la littérature qui rapportent ces découvertes. Huttner *et al.* ont étudié l'influence de différentes procédures post-séchage sur la quantité d'eau résiduelle dans les électrodes et les séparateurs, ainsi que l'effet qu'elle a sur les performances physiques et électrochimiques des LIBs.¹⁰⁹ Dans cette étude, les auteurs ont étudié différentes procédures post séchage. Entre autres, une procédure à moyen-terme, une procédure long-terme, une procédure de séchage en boîte à gants sous argon et une procédure sans aucun séchage ont été comparées. Pour l'anode, celle-ci était composée de graphite, de Noire de Carbone, de carboxyméthylcellulose (CMC) ainsi que de caoutchouc de styrène-butadiène. Elle a été mise en forme dans l'eau. Pour la cathode étudiée, il s'agit de NMC en présence de Noire de Carbone, de graphite et de poly(fluorure de vinylidène) (PVDF), mise en forme dans de la NMP. Comme l'indique la figure 11, les échantillons qui n'ont pas subi un séchage post-traitement présentent les plus hautes teneurs en eau résiduelle, ce qui était attendu.

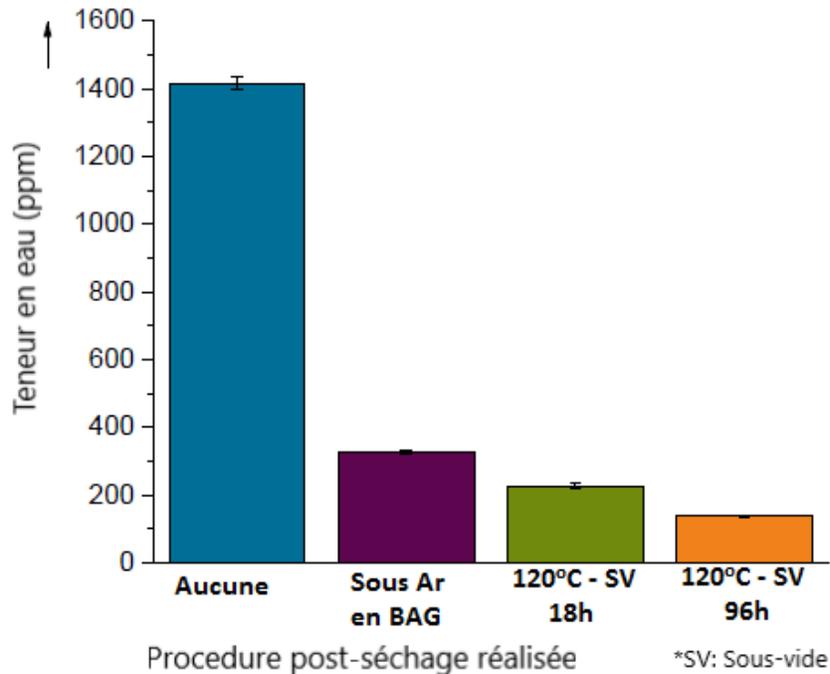


Figure 11. Teneur d'eau des électrodes en fonction du type de séchage post-traitement. ¹⁰⁹

(Adapté de Huttner *et al.* avec l'autorisation de Wiley)

Cependant ce qui était le moins attendu c'est que les systèmes les mieux séchés présentent les moins bonnes performances électrochimiques. En effet, il semblerait qu'un séchage intense peut endommager l'intégrité du matériau. Du côté de l'anode, le chauffage intense peut faire contracter la CMC, ce qui diminue la cohésion et le contact de l'électrode. Du côté de la cathode, il semblerait plutôt qu'en conditions fortes de séchage, la diffusion des chaînes du PVDF peut abimer la structure du Noir de Carbone, ce qui, à son tour, met en péril la cohésion de l'électrode. De plus, il a été trouvé que le séparateur est l'élément le plus hydrophile dans cette étude à cause de sa porosité (séparateur composite de polymère et de céramique), suivi par l'anode puis par la cathode. Bien que cette étude soit très intéressante, il est important de rappeler que dépendamment de l'assemblage et de la composition de la cellule étudiée, la présence de l'eau peut avoir un effet plus ou moins néfaste, c'est pourquoi c'est un paramètre qui devrait être caractérisé plus systématiquement. Du côté du LLZO, qui est utilisé comme électrolyte céramique, il a été montré qu'il peut réagir avec de l'eau pour former du LiOH superficiel puis du Li₂CO₃ en présence de CO₂. La formation du carbonate nuit à la conductivité ionique c'est pourquoi la teneur

d'eau doit être contrôlée.¹¹⁰ Xia *et al.* ont élucidé le mécanisme de formation du Li_2CO_3 en soumettant le LLZO à des atmosphères humides, et en comparant la composition de celui-ci par diffraction rayons X (DRX) et RAMAN, avec un LLZO soumis uniquement à une atmosphère sèche. Néanmoins, aucune quantification de la teneur en eau n'a été faite.¹¹¹ Kerr *et al.* ont étudié l'effet de l'eau dans des électrolytes à base de différents liquides ioniques. Ils ont montré qu'en présence de 5000 ppm d'eau, le bis(fluorosulfonyl)imide de N-méthyl-N-propylpyrrolidinium ne pouvait pas être cyclé. Ainsi ils ont proposé des liquides ioniques à base de alkylphosphoniums quaternaires et ils ont montré que ces systèmes sont fonctionnels à cette teneur d'eau.¹¹²

D'un autre côté, la réduction électrochimique de solvants organiques utilisés dans la mise en forme des LIBs est un phénomène connu. Plusieurs articles mentionnent qu'elle se produit autour de 1,5V *versus* Li/Li^+ et beaucoup proposent des mécanismes réactionnels ainsi que les produits de dégradations. En général, ces produits sont des dicarbonates d'alkyle tel que le dicarboxylate de diéthyl 2,5-dioxahéxane.¹¹³⁻¹¹⁵ Sasaki *et al.* ont montré que ces espèces présentent des viscosités élevées qui baissent la conductivité des solutions électrolytes, ce qui détériore les performances des LIBs.¹¹⁶ Schultz *et al.* présentent un développement de méthode analytique en employant de la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) et de la chromatographie en phase gazeuse (GC) pour la quantification de carbonates organiques. L'étude est appliquée à des solvants d'électrolytes, à une LIB commerciale et à des électrolytes vieilliss thermiquement. Ils concluent que le carbonate d'éthylméthyle se dégrade en carbonate de diéthyle et en carbonate de diméthyle uniquement pour des vieillissements réalisés à 95°C et qu'il n'y a pas de changement de composition des solvants à 40 et 60°C.¹¹⁷ Bien que pas très référencée, la quantité de solvants résiduels dans les séparateurs est aussi un facteur qui peut influencer la performance des LIBs.¹¹⁸

I.5.b- Effet de la présence de solvants résiduels spécifiquement dans les SPEs

Tout comme les différentes composantes de batteries, les SPEs peuvent aussi être affectés par l'eau et les solvants résiduels. Cette contribution peut être encore plus significative dans ces systèmes, puisqu'en général leur mise en forme consiste à passer par une étape de solubilisation

du polymère dans un solvant, l'enduction du mélange liquide sur un substrat et l'évaporation du solvant. Dépendamment des paramètres de séchage employés, du solvant résiduel peut rester confiné au sein de l'électrolyte. Aussi, sachant qu'il a été montré que les solvants résiduels peuvent influencer les électrodes, et que les électrolytes sont en contact avec ces derniers, il y a un enjeu important de comprendre leur comportement en présence de solvant résiduel.¹¹⁹ De plus, il est crucial d'élucider comment ce dernier affecte la SEI et vérifier s'il n'engendre pas de réactivités indésirées.¹²⁰ La recherche sur le sujet a majoritairement été réalisée sur le système à base de POE. Comme expliqué dans la partie « 2-a : Les électrolytes liquides classiques », les solvants avec une haute constante diélectrique favorisent la dissociation du sel. Ainsi, l'eau ou le solvant résiduel peut améliorer la dissociation du sel, ce qui est favorable pour la mobilité du Li^+ et donc bon pour les conductivités.⁷⁹ Ainsi, Donoso *et al.* ont étudié l'effet de l'eau sur les SPEs à base de POE avec LiClO_4 , LiBF_4 et LiAsF_6 , en particulier en surveillant les mobilités par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN). Ils ont montré que des mobilités plus élevées de chaînes libres et des énergies d'activation plus faibles peuvent être observées avec une hydratation croissante des échantillons.¹²¹ Les solvants résiduels peuvent aussi faire des interactions supplémentaires avec le Li^+ ce qui peut lui offrir des chemins de conduction alternatifs, améliorant la conductivité ionique, ce qui est illustré dans la figure 12¹²²

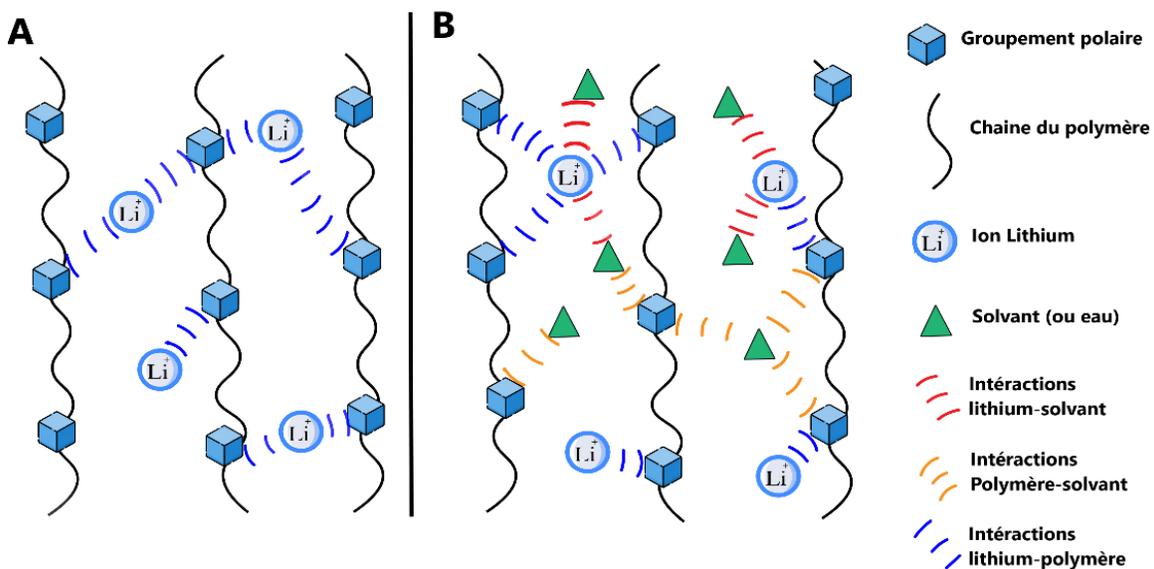


Figure 12. Schéma des différentes interactions possibles entre les différentes composantes d'un SPE. (A : SPE sec ; B : SPE en présence de solvant)

Ainsi, ce cas de figure pourrait non seulement s'appliquer à l'eau, mais aussi à d'autres solvants organiques polaires. Rietman *et al.* ont étudié l'effet de l'anion sur la mobilité de Li^+ dans 11 sels différents. Non seulement ont-ils montré qu'il existe une différence allant jusqu'à 3 ordres de grandeur dans les valeurs de conductivités ioniques, mais ils ont aussi affirmé que l'eau résiduelle dans les anions contenant de l'oxygène pouvant faire des ponts hydrogène diminue la conductivité. Cependant, le phénomène n'est observé qu'à des basses températures et ils ne mentionnent aucune différence de conductivités à hautes températures entre des échantillons très secs et des échantillons préparés de façon conventionnelle.¹²³

Il est connu que la présence de solvants résiduels peut altérer la structure du polymère liant. En effet, l'effet plastifiant des solvants crée du volume libre dans la chaîne du polymère, ce qui augmente sa flexibilité et donc sa mobilité. Cela est favorable pour la conductivité ionique. En effet, Sun *et al.* ont observé le rôle plastifiant de l'eau dans leur SPE à base de poly(carbonate de triméthylène)-LiTFSI.¹²⁴ Similairement, Lauenstein *et al.* ont expliqué que dans leur SPE à base de POE, l'eau résiduelle augmentait les conductivités en abaissant les régions cristallines de l'échantillon, ce qui relève de l'effet plastifiant.²³ Puis dans le même laboratoire, Johansson *et al.* ont montré que jusqu'à une certaine concentration d'eau dans les échantillons, le coefficient d'autodiffusion du Li^+ est plus élevé en raison de la coordination entre les cations et l'eau qui provoque le déplacement des groupements éther du POE et donc le découplage des ions de la matrice polymérique.¹²⁵ Afin de mieux comprendre les mouvements en jeu, Zhang *et al.* ont étudié la dynamique de l'eau dans le POE associée au Li^+ et ont mentionné que dans les échantillons hydratés, la probabilité que le Li^+ ne soit pas solvato par le POE est plus élevée par rapport à la variante complexée. Ils concluent que les conformations adoptées par le POE dépendent des complexes d'hydratation du Li^+ et que les interactions entre le sel et l'eau sont plus fortes que les interactions entre le polymère et le sel, voire même qu'entre l'eau et le polymère.¹²⁶ Yang *et al.* ont décidé d'étudier l'effet de l'eau sur les différentes interactions entre les composantes du SPE. Leur approche consistait à préparer des échantillons de POE avec des chlorures de magnésium à différents degrés d'hydratations (anhydre, tétrahydraté et hexahydraté). Ils ont pu observer par DRX, qu'en fonction de la quantité d'eau cristalline, le POE

solvait le sel différemment et donc que l'eau jouait bien un rôle dans la structure et dans les interactions entre le polymère et le sel.¹²⁷

L'effet de l'eau a aussi été observé sur d'autres familles de polymères. En effet, Ma *et al.* ont étudié l'effet de l'eau dans un système de thermoplastique à base d'amidon plastifié par de la glycérine avec des chlorures de différents sels alcalins. Ils ont exposé leurs SPEs à des atmosphères de différentes humidités afin d'obtenir des teneurs allant de 0,05 à 0,55 % p/p d'eau dans les échantillons. Ils ont pu observer des augmentations jusqu'à cinq ordres de grandeur en termes de conductivité ionique entre les différents échantillons. Dans cette étude, l'effet bénéfique de l'eau est associé aux interactions eau-polymère qui causent les chaînes de ce dernier à devenir plus mobiles et donc de faciliter la dissociation du sel et donc d'augmenter la quantité de Li^+ libre.¹²⁸ Plus récemment, Commarieu *et al.* ont montré que l'eau en présence de LiTFSI initie de la dépolymérisation dans les SPE à base de polycarbonates, ce qui augmente la conductivité ionique du système. Dans cette même étude, la présence du solvant de mise en forme, l'acétonitrile, est aussi évoquée. En effet, ils montrent que des traces d'acétonitrile peuvent être détectées par GC-MS lorsque les échantillons sont séchés à 60°C, ce qui n'est pas le cas lorsqu'ils sont séchés à 100°C. Cependant, aucune quantification n'a été faite.¹²⁹ La présence de solvants résiduels de mise en forme dans les SPEs a été mentionnée plusieurs fois depuis les années 1980, mais c'est surtout plus récemment que son effet commence à être élucidé. Antérieurement, Weston et Steele ont travaillé sur des électrolytes de POE- LiClO_4 préparés dans des acétonitriles de différentes puretés. Dans cette étude, de l'acétonitrile de grade « general purpose reagent » avec une pureté >98% est considéré comme de basse pureté alors que l'acétonitrile de grade « HPLC » avec une pureté >99.7% ainsi qu'un acétonitrile doublement distillé sont considérés comme de haute pureté. Il a été observé que les échantillons préparés dans l'acétonitrile de haute pureté présentaient une meilleure conductivité ionique, une plus basse T_g et plus faible cristallinité par rapport aux échantillons préparés dans l'acétonitrile de basse pureté. Une analyse par spectroscopie IR a montré que l'acétonitrile de haute pureté contenait plus d'eau. Ainsi, les auteurs corrélaient les différences de propriétés observées à l'absorption d'eau par le sel de lithium.¹³⁰ Yamamoto *et al.* ont travaillé sur des SPEs composites à base de différents polymères dont le poly(alcool vinylique) et du triflate de lithium préparés

dans du diméthylformamide (DMF). Ce dernier est d'abord évaporé à température ambiante, sous vide, pendant 12 h. Une analyse par GC a révélé que cet échantillon contenait 5-10 % p/p de DMF résiduel. L'échantillon a ensuite été séché à 120 °C, sous vide, pendant 12 h. Cette fois-ci, la GC n'a révélé aucun DMF résiduel. Il a été rapporté que l'échantillon séché en température présentait des conductivités plus basses d'un ordre de grandeur par rapport à l'échantillon contenant 5-10w% p/p de DMF. Cependant aucune description expérimentale de la méthode analytique employée n'est décrite.¹³¹ A titre de comparaison, Lui *et al.* ont indiqué qu'après séchage à 120 °C, sous vide pendant une semaine, leur électrolyte à base de PAN-LLTO-LiClO₄ contenait encore du DMF détecté par spectroscopie IR et par analyse thermogravimétrique (ATG).¹³² Évidemment, les deux travaux présentent des différents matériaux électrolytes, donc leur rétention de DMF peut varier. Or, sachant que le DMF a un point d'ébullition élevé (153 °C), ça semble peu probable qu'après un séchage à 120 °C pendant 12 h (sous vide) l'échantillon présenté par Yamamoto *et al.* ne contienne plus de DMF résiduel. D'autant plus, la GC étant une méthode plus sensible et spécifique que l'IR et l'ATG, une valeur de teneur non nulle aurait sûrement dû être trouvée. Similairement, MacFarlane *et al.* reconnaissent l'effet bénéfique du solvant résiduel dans les SPEs, et proposent une synthèse d'échantillons à base de poly(alcool vinylique), de poly(hydroxyéthylacrylate) et de poly(hydroxyéthylméthacrylate) avec différents sels par voie *DRY* sans solvant. Ils comparent les échantillons préparés sans solvant avec les échantillons de même type préparés dans du diméthylsulfoxyde (DMSO), et concluent que plus la quantité de DMSO augmente, plus la conductivité est améliorée (entre 0, 10 et 12 % p/p de DMSO résiduel). De manière intéressante, ils ont tenté de rajouter des quantités « résiduelles » de DMSO dans les échantillons *DRY* sans solvant, comparables aux teneurs obtenues par voie classique avec solvant. Ils mentionnent que les conductivités obtenues pour les deux types d'échantillons sont similaires, ce qui prouve bien l'effet du solvant. Les auteurs émettent l'hypothèse que le solvant peut soit simplement agir comme plastifiant ou avoir un effet dissociatif dans le processus de conduction du lithium, ce qui expliquerait l'effet bénéfique observé sur les conductivités.¹³³ Bien qu'ils mentionnent que les quantifications aient été faites par GC, il n'y a aucune information expérimentale dans l'article. Aussi, Łasińska *et al.* ont travaillé sur des SPEs à base de copolymère d'acrylonitrile et d'acétate de butylène avec du LiTFSI préparés

dans l'acétonitrile. Ils ont observé qu'avec le vieillissement des échantillons en boîte à gants, les conductivités ioniques de ces derniers diminuaient et que la T_g augmentait. Cet effet a été corrélé à la formation d'agrégats de sel de lithium non dissocié résultant de l'évaporation de l'acétonitrile résiduel.¹³⁴

À notre connaissance, Zhang *et al.* sont les seuls à présenter un article complet, paru en 2020, discutant des effets d'un solvant dans un SPE. En effet, leur étude porte sur le PVDF-LiFSI préparé dans différents mélanges de solvants, mais c'est surtout le DMF résiduel qui est amplement étudié.¹³⁵ Il est connu que le PVDF avec du DMF en présence de Li métallique peut réagir pour former une couche stable de LiF utile pour minimiser la réactivité de l'électrolyte vis-à-vis de l'anode de Li.¹³⁶ Ainsi, la quantification de DMF résiduelle a été faite par GC en employant le méthacrylate de méthyle comme étalon interne. Les résultats sont comparés avec ceux obtenus par RMN à l'état solide.¹³⁵ Les deux méthodes donnent des teneurs similaires et les résultats sont présentés dans la figure 13.

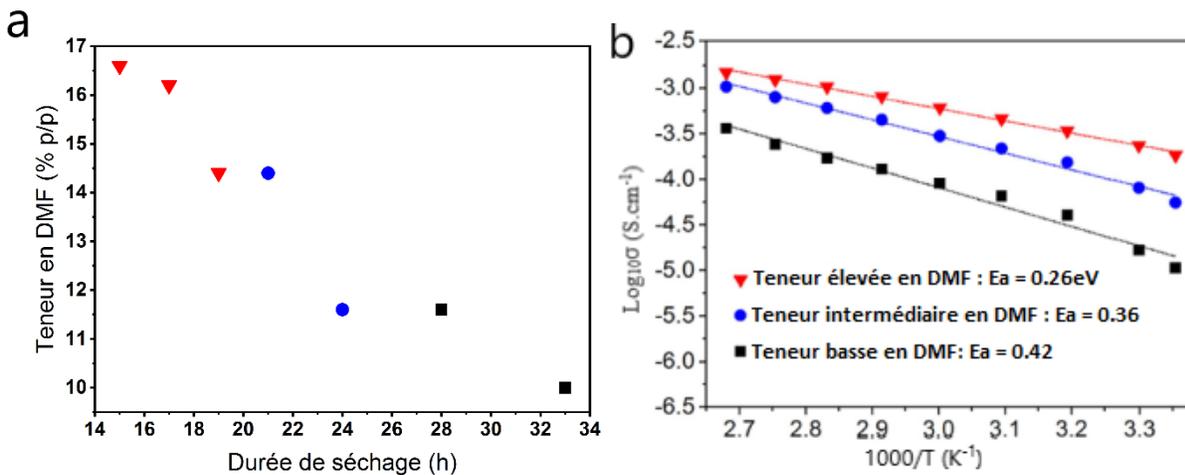


Figure 13. (a) Teneur résiduelle du DMF quantifiée dans le SPE à base de PVDF-LiTFSI en fonction de la durée de séchage (Figure réalisée avec les données supplémentaires de Zhang *et al.*) – (b) Conductivités ioniques des membranes en fonction de la teneur résiduelle du DMF. (Adapté de Zhang *et al.* avec l'autorisation de Wiley-VCH GmbH)

Les résultats observés sont en accord avec les découvertes précédentes. En effet, les échantillons contenant plus de DMF résiduel conduisent mieux et présentent des taux de cristallinités plus bas

que les échantillons plus secs. De plus, des analyses de DRX ont montré que le pic assigné pour le LiFSI cristallin diminue avec l'augmentation de la teneur en DMF, ce qui indique que ce dernier favorise la dissociation du sel. Aussi, les auteurs ont comparé l'évaporation du DMF dans le PVDF pur et dans le PVDF contenant du sel de Li. Ils ont montré que l'évaporation se fait facilement en absence de sel. En revanche, le DMF résiduel non évaporé dans le polymère, en présence de sel, indique l'existence de fortes interactions entre le solvant et le sel. Grâce aux analyses par spectroscopie IR et des simulations basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), il a été conclu qu'il ne reste aucun DMF libre dans les échantillons, mais plutôt qu'il existe des complexes de forme $[\text{Li}(\text{DMF})_x]^+$ (avec $x \leq 3,29$, dépendamment de la teneur de solvant résiduel). Au niveau de la contribution au mécanisme de conduction, 4 atomes d'hydrogène de ce complexe interagissent avec 4 atomes de fluor dans le PVDF par des interactions faibles de Van der Waals, comme le montre la figure 14. Ce déplacement est comparé au déplacement du Li^+ par interactions avec la fonction éther dans le POE.

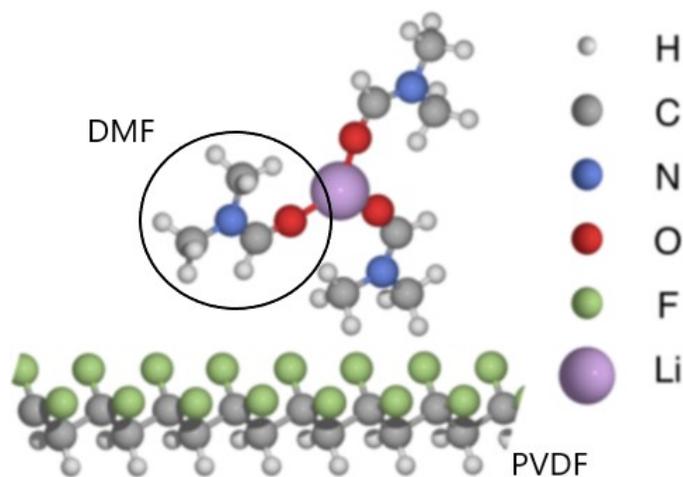


Figure 14. Interaction du complexe Li-DMF formé avec la chaîne du PVDF. (Adapté de Zhang *et al.* avec l'autorisation de Wiley-VCH GmbH)

Par la suite, ils ont étudié l'influence du DMF résiduel sur les propriétés électrochimiques de leurs SPEs. En effet, il a été observé que la cyclabilité des membranes assemblées en cellules symétriques $\text{Li}|\text{Li}$ augmentait avec la diminution du DMF résiduel. Cependant, différents phénomènes observés sont rapportés. En effet, dans les échantillons contenant plus de DMF, la mort de la cellule est attribuée à la déhydrofluoration du polymère. Cette information a été

obtenue en observant l'apparition de pics C=C dans le spectre IR et par la présence d'une substance brune au niveau de l'électrolyte, après désassemblage de la cellule. En revanche, dans les échantillons contenant moins de DMF résiduel, la mort de la cellule court-circuitée n'est pas due à la déhydrofluoration du PVDF, puisque les caractéristiques mentionnées précédemment n'étaient pas retrouvées. L'aspect très intéressant de cette étude, c'est qu'elle mentionne non seulement l'effet du solvant résiduel, mais carrément l'effet conjoint du solvant et de l'eau résiduelle qui serait responsable de la mort de la cellule dans un système complet. Assurément, les auteurs parlent d'une réactivité du DMF qui serait due au clivage de sa liaison C-N. Cette dernière déstabilisée électroniquement, peut subir une attaque électrophile par des radicaux $\bullet\text{OH}$ qui sont générés par les conditions basiques dues à la présence de l'eau au contact du $\text{Li}^{(0)}$. Il a été montré qu'à la suite de ce clivage, le DMF se décompose davantage en différents composés radicalaires tel que $\bullet\text{CHO}$, $\bullet\text{CH}_3$ et $\bullet\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Ces espèces sont celles qui vont causer la déhydrofluoration du PVDF et la formation du HF qui corrode la cellule de l'intérieur. En conclusion, les auteurs indiquent que pour les SPEs à base de PVDF-LiFSI, le taux du DMF résiduel doit se situer dans l'intervalle de 10-14% p/p pour qu'ils présentent des propriétés optimales de conductivités, de fenêtre de stabilité électrochimique et de stabilité chimique *versus* Li.

Pour conclure l'introduction au sujet, il est évident que la présence de l'eau et de solvants résiduels dans différentes composantes d'une batterie devrait être systématiquement évaluée. Sachant que les SPEs sont des systèmes hygroscopiques et électrophiles, cette étude est d'autant plus importante.

I.6-Travail effectué dans le cadre de ce mémoire.

Bien que l'influence non négligeable de solvants résiduels dans les échantillons de SPEs semble admise et connue par la communauté scientifique, des procédures standardisées pour la quantification de ceux-ci n'existent toujours pas. Ainsi, bien qu'il y ait quelques articles publiés mentionnant l'eau résiduelle ou le solvant de mise en forme résiduel dans les SPEs, ce n'est pas un paramètre qui est adressé systématiquement. En effet, en 2019, il y a eu 2850 articles contenant le terme « solid polymer electrolyte » publiés dans ACS. En ajoutant aux critères de recherche la présence simultanée du terme « solid polymer electrolyte » et « water content » et/ou « solvent content », le chiffre passe à 44 articles. Cependant, ces derniers ne sont pas reliés à cette étude. Compte tenu de l'importance de la recherche dans le domaine, il est primordial de développer des outils pour quantifier ces solvants, qui sont présents malgré un séchage extensif des échantillons, et qui peuvent affecter les performances des SPEs. Cette étude porte sur le développement de méthodes pour la quantification de différents solvants résiduels dans des SPEs de familles variées et sur l'influence qu'ils ont sur les conductivités ioniques.

Après cette introduction, le chapitre 2 de ce mémoire est consacré à la présentation de la méthodologie de préparation des échantillons, la variation de leur taux de solvants résiduels, ainsi que leurs analyses et caractérisations électrochimiques.

Le chapitre 3 de ce mémoire, présenté sous forme d'article, porte sur la quantification de l'eau résiduelle dans les SPEs et l'effet qu'elle présente sur les conductivités ioniques des membranes.

Le chapitre 4 de ce mémoire présente la quantification de solvants de mise en forme résiduels (PC et NMP) dans les SPEs et l'effet qu'ils ont sur les conductivités ioniques des membranes.

Ce mémoire se terminera par une conclusion générale et l'ouverture vers de possibles futurs travaux.

I.7- Références

1. Deluzarche, C. « Population : vers un monde à 9 milliards. » dans *Journal Linternaute*, en ligne : <http://www.linternaute.com/science/science-et-nous/dossiers/06/demographie/1.shtml>. (Consulté le 30-08-20)
2. Roser, M.; Ritchie, H.; Ortiz-Ospina, E. « World Population Growth. » dans *Our World in Data*, en ligne : <https://ourworldindata.org/world-population-growth>. (Consulté le 30-08-20)
3. U.S. Energy Information Administration, « *International Energy Outlook 2019 with projections to 2050* », **2019**.
4. Ritchie, H. « Energy. » dans *Our World in Data*, en ligne : <https://ourworldindata.org/energy>. (Consulté le 30-08-20)
5. Stern, P. C.; Janda, K. B.; Brown, M. A.; Steg, L.; Vine, E. L.; Lutzenhiser, L., *Nat. Energy* **2016**, 1 (5), 16043.
6. Brockway, P. E.; Owen, A.; Brand-Correa, L. I.; Hardt, L., *Nat. Energy* **2019**, 4 (7), 612-621.
7. Poskart, A.; Radomiak, H.; Niegodajew, P.; Zajemska, M.; Musiał, D., *Arch. Metall. Mater.* **2016**, 61 (4), 1925-1930.
8. Gouvernement du Canada, « Energy data and analysis. », en ligne : <https://www.nrcan.gc.ca/science-data/data-analysis/energy-data-analysis/energy-facts/electricity-facts/20068>. (Consulté le 30-08-20)
9. Ministère de l'Énergie et des Ressources naturelles Québec, « Statistiques énergétiques, Production d'électricité. », en ligne : <https://mern.gouv.qc.ca/energie/statistiques-energetiques/production-electricite/>. (Consulté le 30-08-20)
10. Abdi, H.; Mohammadi-Ivatloo, B.; Javadi, S.; Khodaei, A. R.; Dehnavi, E., *Energy Storage Systems. Distributed Generation Systems*, **2017**; pp 333-368.
11. Schmidt-Rohr, K., *J. Chem. Educ.* **2018**, 95 (10), 1801-1810.
12. Von Handorf, D.; Crotty, D., *Plating Surf. Finish.* **2002**, 89 (5), 84-87.
13. Mertens, J., *Isis* **1998**, 89 (2), 300-311.
14. Galvani, L.; Aldini, G., *De viribus electricitatis in motu musculari comentarius cum joannis aldini dissertatione et notis; accesserunt epistolae ad animalis electricitatis theoriam pertinentes*. Apud Societatem Typographicam: **1792**.
15. Abraham, K. M., *J. Phys. Chem.* **2015**, 6 (5), 830-844.
16. Tarascon, J. M.; Armand, M., *Nature* **2001**, 414 (6861), 359-367.
17. Philippot, M.; Alvarez, G.; Ayerbe, E.; Van Mierlo, J.; Messagie, M., *Batteries* **2019**, 5 (1), 23.
18. Armand, M.; Tarascon, J. M., *Nature* **2008**, 451 (7179), 652-657.

19. Cadex Electronics, « Comparison Table of Secondary Batteries », **2019**, en ligne : https://batteryuniversity.com/learn/article/secondary_batteries. (Consulté le 30-08-20)
20. Whittingham, M. S., *Science* **1976**, *192* (4244), 1126-1127.
21. Holleck, G. L.; Driscoll, J. R., *Electrochim. Acta* **1977**, *22*, 647-655.
22. Rao, B. M. L., *J. Electrochem. Soc.* **1981**, *128* (5), 942.
23. Lauenstein, A.; Johansson, A.; Tegenfeldt, J., *J. Electrochem. Soc.* **1994**, *141* (7), 1819.
24. Lisbona, D.; Snee, T., *Process Saf. Environ. Prot.* **2011**, *89* (6), 434-442.
25. Park, J.; Jeong, J.; Lee, Y.; Oh, M.; Ryou, M.-H.; Lee, Y. M., *Adv. Mater. Interfaces* **2016**, *3* (11), 1600140.
26. Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B., *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15* (6), 783-789.
27. Ozawa, K., *Solid State Ion.* **1994**, *69* (3), 212-221.
28. Sekai, K.; Azuma, H.; Omaru, A.; Fujita, S.; Imoto, H.; Endo, T.; Yamaura, K.; Nishi, Y.; Mashiko, S.; Yokogawa, M., *J. Power Sources* **1993**, *43* (1), 241-244.
29. Yoshino, A.; Sanechika, K.; Nakajima, T. « Secondary battery ». *Brevet 4,668,595*, **1987**.
30. Amereller, M.; Multerer, M.; Schreiner, C.; Lodermeier, J.; Schmid, A.; Barthel, J.; Gores, H. J., *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *54* (2), 468-471.
31. Barlowz, C. G., *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, *2* (8), 362-364.
32. Williard, N.; He, W.; Hendricks, C.; Pecht, M., *Energies* **2013**, *6* (9), 4682-4695.
33. Loveridge, M. J.; Remy, G.; Kourra, N.; Genieser, R.; Barai, A.; Lain, M. J.; Guo, Y.; Amor-Segan, M.; Williams, M. A.; Amietszajew, T.; Ellis, M.; Bhagat, R.; Greenwood, D., *Batteries* **2018**, *4* (1), 3.
34. Manthiram, A., *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 1550.
35. Chebiam, R. V.; Prado, F.; Manthiram, A., *Chem. Mater.* **2001**, *13* (9), 2951-2957.
36. Langklotz, U.; Schneider, M.; Michaelis, A., *J. Ceram. Sci. Technol.* **2013**, *4* (02), 69-76.
37. Zou, L.; He, Y.; Liu, Z.; Jia, H.; Zhu, J.; Zheng, J.; Wang, G.; Li, X.; Xiao, J.; Liu, J.; Zhang, J.-G.; Chen, G.; Wang, C., *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 3204-3204.
38. Thackeray, M. M.; David, W. I. F.; Goodenough, J. B., *Mater. Res. Bull.* **1982**, *17* (6), 785-793.
39. Thackeray, M. M.; David, W. I. F.; Bruce, P. G.; Goodenough, J. B., *Mater. Res. Bull.* **1983**, *18* (4), 461-472.
40. Gummow, R. J.; de Kock, A.; Thackeray, M. M., *Solid State Ion.* **1994**, *69* (1), 59-67.

41. Manthiram, A.; Goodenough, J. B., *J. Solid State Chem.* **1987**, *71* (2), 349-360.
42. Manthiram, A.; Goodenough, J. B., *J. of Power Sources* **1989**, *26*, 403-408.
43. Padhi, A. K., *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144* (4), 1188.
44. Gauthier, L.; Gauthier, M.; Lavoie, D.; Michot, C.; Ravet, N. « Process for preparing electroactive insertion compounds and electrode materials obtained therefrom ». *Brevet 7.534408 B2*, **2009**.
45. Porcher, W.; Moreau, P.; Lestriez, B.; Jouanneau, S.; Guyomard, D., *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, *11* (1), A4.
46. Zaghbi, K.; Dontigny, M.; Charest, P.; Labrecque, J. F.; Guerfi, A.; Kopec, M.; Mauger, A.; Gendron, F.; Julien, C. M., *J. Power Sources* **2008**, *185* (2), 698-710.
47. Banerjee, J.; Dutta, K., *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2017**, *42* (3), 218-238.
48. Ravet, N.; Goodenough, J. B.; Besner, S.; Simoneau, M.; Hovington, P.; Armand, M., *Electrochem. Soc. et Electrochem. Soc. Jpn., Meeting Abstracts* **1999**, 99-2, Honolulu, HI, **Oct 17-22**.
49. Heng, S.; Shan, X.; Wang, W.; Wang, Y.; Zhu, G.; Qu, Q.; Zheng, H., *Carbon* **2020**, *159*, 390-400.
50. Ji, L.; Lin, Z.; Alcoutlabi, M.; Zhang, X., *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (8), 2682-2699.
51. Pradeep, N.; Sivasenthil, E.; Janarthanan, B.; Sharmila, S., *J. of Physics: Conference Series* **2019**, *1362*, 012026.
52. Liang, Z.; Zheng, G.; Liu, C.; Liu, N.; Li, W.; Yan, K.; Yao, H.; Hsu, P.-C.; Chu, S.; Cui, Y., *Nano Lett.* **2015**, *15* (5), 2910-2916.
53. Kamphaus, E. P.; Angarita-Gomez, S.; Qin, X.; Shao, M.; Engelhard, M.; Mueller, K. T.; Murugesan, V.; Balbuena, P. B., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (34), 31467-31476.
54. Noh, M.; Kwon, Y.; Lee, H.; Cho, J.; Kim, Y.; Kim, M. G., *Chem. Mater.* **2005**, *17* (8), 1926-1929.
55. Liu, B.; Zhang, J.-G.; Xu, W., *Joule* **2018**, *2* (5), 833-845.
56. Bard, A. J.; Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley: **2000**, p.48-52.
57. Zarrin, H.; Farhad, S.; Hamdullahpur, F.; Chabot, V.; Yu, A.; Fowler, M.; Chen, Z., *Electrochim. Acta* **2014**, *125*, 117-123.
58. Suo, L.; Borodin, O.; Gao, T.; Olguin, M.; Ho, J.; Fan, X.; Luo, C.; Wang, C.; Xu, K., *Science* **2015**, *350* (6263), 938-943.
59. Aurbach, D., *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142* (9), 2882.
60. Tarascon, J. M.; Guyomard, D., *Solid State Ion.* **1994**, *69* (3), 293-305.

61. Grützke, M.; Kraft, V.; Weber, W.; Wendt, C.; Friesen, A.; Klamor, S.; Winter, M.; Nowak, S., *J. Supercrit. Fluids* **2014**, *94*, 216-222.
62. Arora, P.; Zhang, Z., *Chem. Rev.* **2004**, *104* (10), 4419-4462.
63. Ding, Z.; Li, J.; Li, J.; An, C., *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167* (7), 070541.
64. Quartarone, E.; Mustarelli, P., *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (5), 2525-2540.
65. Bron, P.; Johansson, S.; Zick, K.; Schmedt auf der Günne, J.; Dehnen, S.; Roling, B., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (42), 15694-15697.
66. Kamaya, N.; Homma, K.; Yamakawa, Y.; Hirayama, M.; Kanno, R.; Yonemura, M.; Kamiyama, T.; Kato, Y.; Hama, S.; Kawamoto, K.; Mitsui, A., *Nat. Mater.* **2011**, *10* (9), 682-686.
67. Cao, C.; Li, Z.-B.; Wang, X.-L.; Zhao, X.-B.; Han, W.-Q., *Front. Energy Res.* **2014**, *2*.
68. Chen, C. H.; Amine, K., *Solid State Ion.* **2001**, *144* (1), 51-57.
69. Nakayama, M.; Kotobuki, M.; Munakata, H.; Nogami, M.; Kanamura, K., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (28), 10008-10014.
70. Ban, C. W.; Choi, G. M., *Solid State Ion.* **2001**, *140* (3), 285-292.
71. Tatsumisago, M., *Solid State Ion.* **2004**, *175* (1), 13-18.
72. Lee, C. H.; Joo, K. H.; Kim, J. H.; Woo, S. G.; Sohn, H. J.; Kang, T.; Park, Y.; Oh, J. Y., *Solid State Ion.* **2002**, *149* (1), 59-65.
73. Tatsumisago, M.; Machida, N.; Minami, T., *J. Ceram. Soc. Jpn.* **1987**, *95* (1098), 197-201.
74. Yamauchi, A.; Sakuda, A.; Hayashi, A.; Tatsumisago, M., *J. Power Sources* **2013**, *244*, 707-710.
75. Liu, K.; Wang, C.-A., *J. Power Sources* **2015**, *281*, 399-403.
76. Langevin, S. A.; Tan, B.; Freeman, A. W.; Gagnon, J. C.; Hoffman, C. M.; Logan, M. W.; Maranchi, J. P.; Gerasopoulos, K. J. C. C., *Chem. Commun.* **2019**, *55* (87), 13085-13088.
77. Armand, M., *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1986**, *16* (1), 245-261.
78. MacGlashan, G. S.; Andreev, Y. G.; Bruce, P. G., *Nature* **1999**, *398* (6730), 792-794.
79. Zhou, D.; Shanmukaraj, D.; Tkacheva, A.; Armand, M.; Wang, G., *Chem* **2019**, *5* (9), 2326-2352.
80. Chen, R.; Qu, W.; Guo, X.; Li, L.; Wu, F., *Mater. Horiz.* **2016**, *3* (6), 487-516.
81. Fan, L.-Z.; Hu, Y.-S.; Bhattacharyya, A. J.; Maier, J., *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17* (15), 2800-2807.
82. Zhou, D.; He, Y.-B.; Liu, R.; Liu, M.; Du, H.; Li, B.; Cai, Q.; Yang, Q.-H.; Kang, F., *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5* (15), 1500353.

83. Meng, F.; Zhong, J.; Chen, Y.; Liu, X., *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *120* (3), 1822-1828.
84. Yue, L.; Ma, J.; Zhang, J.; Zhao, J.; Dong, S.; Liu, Z.; Cui, G.; Chen, L., *Energy Storage Mater.* **2016**, *5*, 139-164.
85. Guijarro, D.; Yus, M., *Tetrahedron* **1994**, *50* (11), 3447-3452.
86. Xu, K., *Chem. Rev.* **2014**, *114* (23), 11503-11618.
87. Zhang, J.; Zhao, J.; Yue, L.; Wang, Q.; Chai, J.; Liu, Z.; Zhou, X.; Li, H.; Guo, Y.; Cui, G.; Chen, L., *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5* (24), 1501082.
88. Zhang, H.; Li, C.; Piszcz, M.; Coya, E.; Rojo, T.; Rodriguez-Martinez, L. M.; Armand, M.; Zhou, Z., *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (3), 797-815.
89. Bannister, D. J.; Davies, G. R.; Ward, I. M.; McIntyre, J. E., *Polymer* **1984**, *25* (9), 1291-1296.
90. Bouchet, R.; Maria, S.; Meziane, R.; Aboulaich, A.; Lienafa, L.; Bonnet, J.-P.; Phan, T. N. T.; Bertin, D.; Gigmes, D.; Devaux, D.; Denoyel, R.; Armand, M., *Nat. Mater.* **2013**, *12* (5), 452-457.
91. Liang, C. C., *J. Electrochem. Soc.* **1973**, *120* (10), 1289.
92. Zhao, W.; Yi, J.; He, P.; Zhou, H., *Electrochem. Energy Rev.* **2019**, *2* (4), 574-605.
93. Lin, C. W.; Hung, C. L.; Venkateswarlu, M.; Hwang, B. J., *J. Power Sources* **2005**, *146* (1), 397-401.
94. Chen, L.; Li, Y.; Li, S.-P.; Fan, L.-Z.; Nan, C.-W.; Goodenough, J. B., *Nano Energy* **2018**, *46*, 176-184.
95. Croce, F.; Appetecchi, G. B.; Persi, L.; Scrosati, B., *Nature* **1998**, *394* (6692), 456-458.
96. Sun, H. Y.; Takeda, Y.; Imanishi, N.; Yamamoto, O.; Sohn, H. J., *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147* (7), 2462.
97. Xu, L.; Tang, S.; Cheng, Y.; Wang, K.; Liang, J.; Liu, C.; Cao, Y.-C.; Wei, F.; Mai, L., *Joule* **2018**, *2* (10), 1991-2015.
98. Froboese, L.; Groffmann, L.; Monsees, F.; Helmers, L.; Loellhoeffel, T.; Kwade, A., *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167* (2), 020558.
99. Jiang, T.; He, P.; Wang, G.; Shen, Y.; Nan, C.-W.; Fan, L.-Z., *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10* (12), 1903376.
100. Aurbach, D.; Weissman, I.; Zaban, A.; Dan, P., *Electrochim. Acta* **1999**, *45* (7), 1135-1140.
101. Dokko, K.; Umeda, M.; Itoh, T.; Uchida, I., *Electrochem. Commun.* **2000**, *2* (10), 717-719.
102. Zhuang, G., *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145* (1), 159.
103. Abraham, K. M., *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142* (3), 683.

104. Saharan, V.; Roberts, J.; Manev, V.; Chia, Y. H.; MacLean, G.; McMullen, S. R., *J. Power Sources* **2005**, *146* (1), 809-812.
105. Mankovsky, D.; Lepage, D.; Lachal, M.; Caradant, L.; Aymé-Perrot, D.; Dollé, M., *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 10167-10170.
106. Chen, H. M.; Maohua, C.; Adams, S., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (25), 16494-506.
107. Tatsumisago, M.; Nagao, M.; Hayashi, A., *J. Asian Ceram. Soc.* **2018**, *1* (1), 17-25.
108. Lux, S. F.; Lucas, I. T.; Pollak, E.; Passerini, S.; Winter, M.; Kostecki, R., *Electrochem. Commun.* **2012**, *14* (1), 47-50.
109. Huttner, F.; Haselrieder, W.; Kwade, A., *Energy Technol.* **2020**, *8* (2), 1900245.
110. Sharafi, A.; Yu, S.; Naguib, M.; Lee, M.; Ma, C.; Meyer, H. M.; Nanda, J.; Chi, M.; Siegel, D. J.; Sakamoto, J., *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (26), 13475-13487.
111. Xia, W.; Xu, B.; Duan, H.; Tang, X.; Guo, Y.; Kang, H.; Li, H.; Liu, H., *J. Am. Ceram. Soc.* **2017**, *100* (7), 2832-2839.
112. Kerr, R.; Singh, N.; Arthur, T. S.; Pathirana, T.; Mizuno, F.; Takechi, K.; Forsyth, M.; Howlett, P. C., *Sustain. Energy & Fuels* **2018**, *2* (10), 2276-2283.
113. Nie, M.; Chalasani, D.; Abraham, D. P.; Chen, Y.; Bose, A.; Lucht, B. L., *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (3), 1257-1267.
114. Nie, M.; Lucht, B. L., *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161* (6), A1001-A1006.
115. Seo, D. M.; Chalasani, D.; Parimalam, B. S.; Kadam, R.; Nie, M.; Lucht, B. L., *ECS Electrochem. Lett.* **2014**, *3* (9), A91-A93.
116. Sasaki, T.; Abe, T.; Iriyama, Y.; Inaba, M.; Ogumi, Z., *J. Power Sources* **2005**, *150*, 208-215.
117. Schultz, C.; Kraft, V.; Pyschik, M.; Weber, S.; Schappacher, F.; Winter, M.; Nowak, S., *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (4), A629-A634.
118. Pu, W.; He, X.; Wang, L.; Jiang, C.; Wan, C., *J. Membr. Sci.* **2006**, *272* (1-2), 11-14.
119. Xu, C.; Sun, B.; Gustafsson, T.; Edström, K.; Brandell, D.; Hahlin, M., *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (20), 7256-7264.
120. Ebadi, M.; Marchiori, C.; Mindemark, J.; Brandell, D.; Araujo, C. M., *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (14), 8394-8404.
121. Donoso, J. P.; Cavalcante, M.; Bonagamba, T. J.; Nascimento, O. R.; Panepucci, H., *Electrochim. Act.* **1995**, *40* (13-14), 2357-2360.
122. Fullerton-Shirey, S. K.; Maranas, J. K., *Macromolecules* **2009**, *42* (6), 2142-2156.
123. Rietman, E.; Kaplan, M.; Cava, R. J., *Solid State Ion.* **1985**, *17* (1), 67-73.
124. Sun, B.; Mindemark, J.; Edström, K.; Brandell, D., *Solid State Ion.* **2014**, *262*, 738-742.

125. Johansson, A.; Lauenstein, A.; Tegenfeldt, J., *J. Phys. Chem.* **1995**, *99* (16), 6163-6166.
126. Zhang, Z.; Ohl, M.; Diallo, S. O.; Jalarvo, N. H.; Hong, K.; Han, Y.; Smith, G. S.; Do, C., *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *115* (19), 198301.
127. Yang, Y.; Huo, H., *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **2013**, *51* (15), 1162-1174.
128. Ma, X.; Yu, J.; He, K., *Macromol. Mater. Eng.* **2006**, *291* (11), 1407-1413.
129. Commarieu, B.; Paoletta, A.; Collin-Martin, S.; Gagnon, C.; Vijn, A.; Guerfi, A.; Zaghib, K., *J. Power Sources* **2019**, *436*, 226852.
130. Weston, J. E.; Steele, B. C. H., *Solid State Ion.* **1982**, *7* (1), 81-88.
131. Yamamoto, T.; Inami, M.; Kanbara, T., *J. Chem. Mater.* **1994**, *6* (1), 44-50.
132. Liu, Y.; Xu, B.; Zhang, W.; Li, L.; Lin, Y.; Nan, C., *Small* **2020**, *16* (15), 1902813.
133. Macfarlane, D. R.; Zhou, F.; Forsyth, M., *Solid State Ion.* **1998**, *113*, 193-197.
134. Łasińska, A. K.; Marzantowicz, M.; Dygas, J. R.; Krok, F.; Florjańczyk, Z.; Tomaszewska, A.; Zygadło-Monikowska, E.; Żukowska, Z.; Lafont, U., *Electrochim. Acta* **2015**, *169* (C), 61-72.
135. Zhang, X.; Han, J.; Niu, X.; Xin, C.; Xue, C.; Wang, S.; Shen, Y.; Zhang, L.; Li, L.; Nan, C. W., *Batteries Supercaps* **2020**, *3*, 876-883
136. Lang, J.; Long, Y.; Qu, J.; Luo, X.; Wei, H.; Huang, K.; Zhang, H.; Qi, L.; Zhang, Q.; Li, Z.; Wu, H., *Energy Storage Mater.* **2019**, *16*, 85-90.

Chapitre II – Méthodologie et partie expérimentale.

Dans ce chapitre, les manipulations expérimentales réalisées seront exposées. Dans une première partie, la préparation et la mise en forme des différents échantillons seront présentées, pour ensuite expliquer leurs caractérisations et analyses.

II.1- Préparation et mise en forme des échantillons

Dans cette section, la fabrication des membranes de SPE sera discutée. Les trois systèmes étudiés sont à base de poly(oxyde d'éthylène) (POE) avec du bis(trifluorométhylsulfonyle)imide de lithium (LiTFSI), du poly(acrylonitrile) (PAN) avec du LiClO_4 , et du copolymère latex d'acrylonitrile et de méthacrylate (ANOBEX) en présence de LiTFSI. Le ANOBEX est un dérivé du PAN avec la fonction méthacrylate ajoutée en tant que plastifiant. L'intérêt est de diminuer le taux de réticulation afin de rendre le matériau moins rigide pour qu'il conduise mieux le Li^+ et qu'il ait une bonne tenue mécanique. Les structures des polymères utilisés sont données dans la figure 15. Ensuite, la procédure employée pour faire varier la teneur en solvant et/ou eau résiduelle par séchage ou dopage sera expliquée.

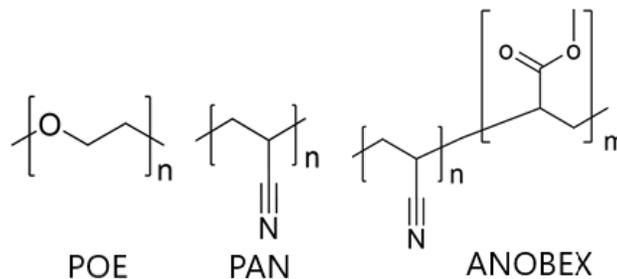


Figure 15. Structure du poly(oxyde d'éthylène) (POE), du poly(acrylonitrile) (PAN) et du copolymère latex d'acrylonitrile et de méthacrylate (ANOBEX).

II.1.a- Mise en forme de membranes SPE par voie classique avec solvants

Les échantillons de SPE sont mis en forme sous forme de film. Du sel de lithium est dispersé dans une solution contenant du polymère et du solvant. Puis, le solvant est évaporé dans le but d'obtenir un film solide.¹ Pour ce faire, dans un premier temps, la solution mère de polymère dissout dans le solvant approprié est préparée. Les polymères sont des macromolécules et leur

solubilité dépend des différentes interactions possibles entre leurs groupements et ceux du solvant choisi.² De plus, la longueur des chaînes et le degré de réticulation des polymères affectent la solubilité de ces derniers. Sachant que la dernière étape de la préparation de films SPE est l'évaporation de solvant, il est important d'avoir une solution mère de polymère initiale la plus concentrée possible. Cependant, les compositions sont limitées par la solubilité des polymères et la viscosité importante des solutions obtenues, ne permettant pas une agitation optimale. Concrètement, les taux maximaux accessibles pour les différents systèmes polymère-solvant sont indiqués dans le tableau 4. Au-delà de ces valeurs, le mélange obtenu est tellement visqueux qu'une homogénéisation est impossible.

Tableau 4. Compositions optimales de solutions mères de polymères dans les solvants respectifs utilisés, déterminées expérimentalement.

	PAN	ANOBEX
Carbonate de propylène (PC)	10-14 % p/p	10-15 % p/p
N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP)	10-11 % p/p	15-17 % p/p

Le solvant est ajouté au polymère préalablement pesé dans un fiole. Les mélanges sont laissés sous agitation pendant au moins une nuit, voire quelques jours, afin d'assurer la dissolution totale du polymère. Ensuite, sachant que les sels de lithium sont très hygroscopiques, la quantité de sel nécessaire pour obtenir les pourcentages massiques optimaux est pesée en boîte à gants sous atmosphère d'argon (BAG-Ar). Cela permet d'avoir des masses de sel plus exactes sans contribution provenant de l'hydratation de celui-ci. Les pourcentages massiques optimaux de sel *versus* polymère sont de 50 % p/p pour le système PAN-LiClO₄ et de 30 % p/p pour ANOBEX-LiTFSI. La solution mère de polymère est ajoutée au sel préalablement pesé, en dehors de la BAG. Le mélange obtenu est laissé sous agitation une nuit supplémentaire pour assurer la dissociation du sel. Si tout le sel est dissocié, la solution finale est translucide et assez visqueuse.

La solution peut être enduite sur différents matériaux de substrats tels que des collecteurs de courant en métal, un polymère ou du verre. Dans le cadre de cette étude, les films autosupportés étaient privilégiés afin de garder le système le plus simple possible, compte tenu des différentes

caractérisations effectuées. Afin d'obtenir un film autosupporté, la solution est étalée sur une plaque de verre. Puis, en utilisant une lame (*Doctor Blade*) et une table d'enduction automatique (Gardco® Automatic drawdown machine II DP-8301), la solution est étalée de façon uniforme sur le substrat. Elle est ensuite séchée à l'étuve sous vide entre 60 °C et 200 °C pendant une durée variable d'une heure à plusieurs jours. Les échantillons « standards » sont séchés à 100 °C pendant 24 h, puis sortis de l'étuve à l'air. Le film est décollé à l'aide d'une lame de rasoir rectangulaire et transféré en BAG en moins de 10 minutes en contact avec l'air. Ces échantillons sont identifiés sous le nom « tel que préparé (AP) ». Des membranes individuelles de forme ronde sont découpées à l'aide d'un poinçon de diamètre variable (quelques mm à quelques cm) en fonction du test à réaliser. Comme le montre la figure 16, les membranes sont généralement flexibles. L'épaisseur de chaque membrane ainsi que sa masse sont mesurées dans la BAG.

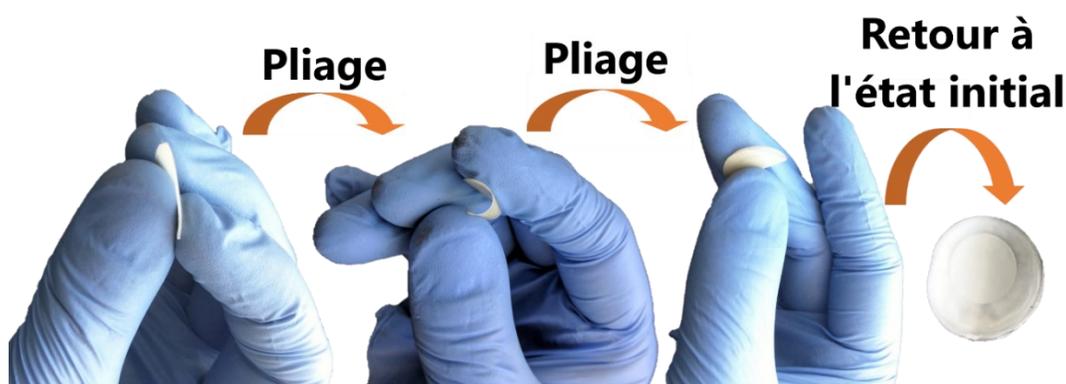


Figure 16. Tenue mécanique d'une membrane SPE.

II.1.b- Mise en forme de membranes SPE par voie sans solvants *DRY*

Il existe une différente technique de mise en œuvre d'échantillons SPE n'impliquant pas l'utilisation de solvants. Cette méthode repose sur les propriétés mécaniques et physiques des polymères à mettre en forme. En effet, le principe est de chauffer le polymère ou le mélange de polymères au-dessus de sa température de fusion. Une fois fondu, le polymère passe d'un état rigide à un état liquide ou caoutchouteux qui peut être travaillé en appliquant des contraintes mécaniques³. Pour ce faire, un mélangeur interne, illustré à la figure 17, est utilisé. C'est un instrument composé d'une chambre chauffante avec deux rotors imbriqués tournant dans des sens opposés permettant l'application de forces de cisaillement élevées au système.

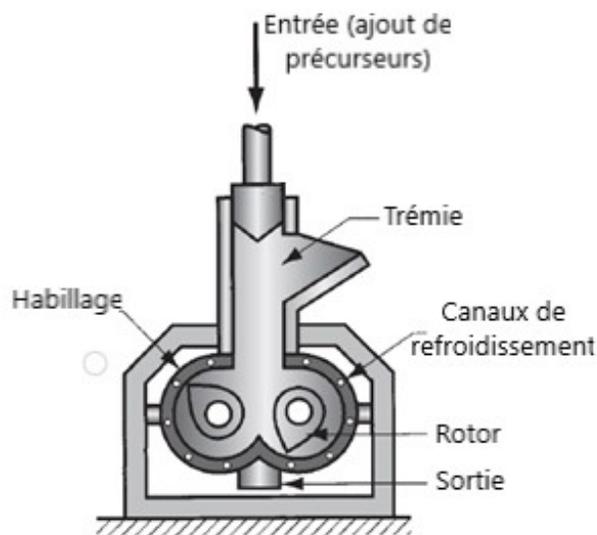


Figure 17. Composantes d'un mélangeur interne.⁴ (Adapté de la thèse de Sapkota)

La combinaison de la chauffe et de l'application de ces forces permet la dispersion homogène de charges dans la matrice polymérique. Il est important de noter que tous les polymères ne sont pas compatibles avec cette méthode, puisqu'il ne faut pas qu'il y ait de dégradation ou de réactions secondaires se produisant avec la montée de température. En règle générale, les polymères tels que les thermoplastiques et les élastomères sont de bons candidats pour cette approche. Les polymères cristallins ne conviennent plutôt pas à la mise en forme en voie fondue. Souvent, dépendamment de la sorte de polymère à mettre en forme, des plastifiants peuvent être rajoutés pour aider à ramollir le mélange.⁵ Dans le cas de la mise en forme d'échantillons de POE-LiTFSI, un mélange de proportions égales de POE à haute masse molaire ($5\,000\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et à basse masse molaire ($20\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) est utilisé. La fraction à basse masse molaire agit ici comme plastifiant. Le mélange de polymères est ajouté dans le mélangeur interne et travaillé à $170 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène fondu. Ensuite, 24,5 % p/p de LiTFSI sont rajoutés graduellement. Le tout est travaillé jusqu'à la production d'un mélange homogène qui est coulé sur un support. Le produit obtenu est pressé et refroidi entre des plaques métalliques. Le refroidissement permet au mélange de solidifier et de regagner des propriétés rigides d'un film. Ce dernier est transféré et stocké en BAG. Des membranes individuelles de forme ronde sont découpées à l'aide d'un poinçon de diamètre variable (quelques mm à quelques cm) en fonction du test à réaliser. L'épaisseur de chaque membrane ainsi que sa masse sont mesurées dans la

BAG. La même procédure est utilisée pour la mise en forme d'échantillons de ANOBEX avec 30 % p/p de LiTFSI. Cependant, la température du mélangeur interne est de 180 ± 5 °C. La différence c'est que pour le ANOBEX, il n'y a pas d'autres phases polymériques qui doivent être ajoutées au mélange pour le rendre malléable. En effet, le copolymère contient déjà 30-40 mol% de fonction méthacrylate qui permet de ramollir le polymère, sans quoi l'homopolymère de PAN n'est pas transformable à l'état fondu. Sachant que l'étude de ce projet est orientée sur les solvants résiduels, la possibilité de fabriquer des échantillons sans solvants est avantageuse, puisque ces derniers peuvent être utilisés comme blancs dans les méthodes de caractérisation, et comme référence pour les échantillons à taux de solvant augmenté artificiellement.

II.1.c- Régulation « contrôlée » de la teneur de solvant

Une fois les échantillons préparés, il est possible de faire varier leur teneur en solvants résiduels selon différentes méthodes. Les échantillons de type « tel que préparé » renferment à la fois du solvant de mise en forme et de l'eau résiduelle. Ainsi, pour être capable d'isoler les variables et étudier chaque solvant séparément, il est possible de sécher à nouveau l'échantillon sous vide en BAG. Le séchage est un processus non spécifique puisqu'il permet d'évaporer à la fois l'eau et le solvant de mise en forme, s'il y a lieu. En général, à moins d'indication contraire, les échantillons sont séchés en BAG à 120 °C pendant 24 h. Les échantillons résultants sont nommés « séché deux fois (DT) ». Une fois préparé, ce type d'échantillon n'est jamais réexposé à l'air. À l'inverse, il est possible d'augmenter la teneur en solvant d'un échantillon, de façon spécifique selon la procédure de dopage décrite à la figure 18. En effet, celle-ci consiste à exposer deux mêmes échantillons aux mêmes pressions de vapeur de solvant désiré (eau, PC ou NMP), pendant une même durée, puis, d'évacuer l'excédent de vapeur de solvant potentiel sous atmosphère contrôlée d'argon. Sachant que la diffusion de petites molécules à travers un polymère est fortement ralentie par rapport à leur diffusion dans l'air, laisser les échantillons au contact de vapeurs de solvants pendant une même durée permet de s'assurer que la même quantité de solvant est absorbée par les deux échantillons. Ce type d'échantillon est nommé « dopé (WD pour dopage à l'eau et SD pour dopage au solvant) ». Un échantillon sert de contrôle pour vérifier la nouvelle teneur en solvant augmentée, l'autre sert à être testé pour les performances électrochimiques en fonction de l'augmentation artificielle de la teneur en solvant.

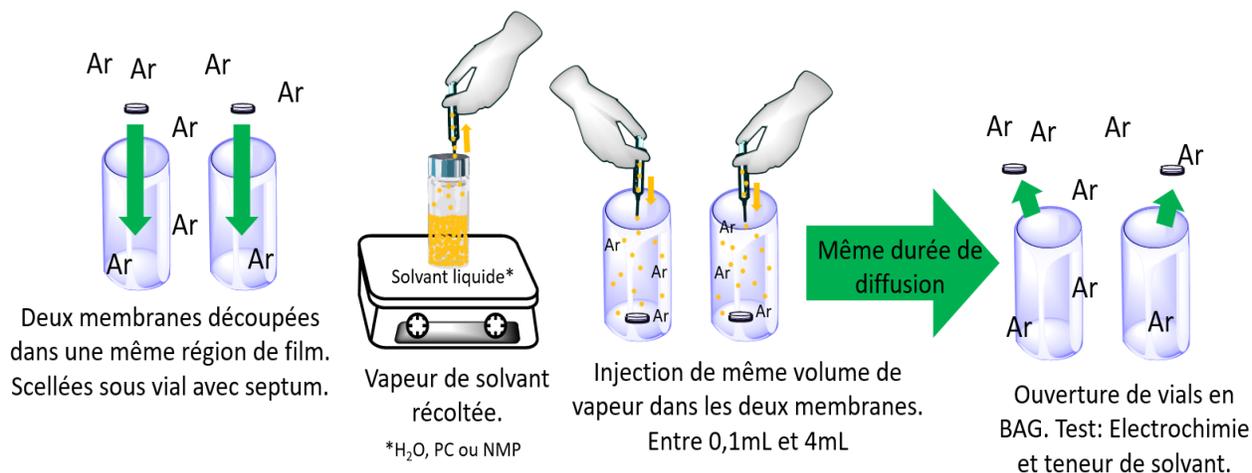


Figure 18. Procédure de dopage contrôlé en solvant des membranes SPE.

Concrètement, deux membranes de 1 cm de diamètre sont découpées dans la même région d'un film et scellées dans des fioles de 20 mL en BAG sous atmosphère d'argon. 10 mL de solvant liquide désirés sont chauffés à 190 °C pendant 20 minutes, afin d'augmenter la pression de vapeur en phase gaz dans la fiole. Une quantité variable (0,1 à 4 mL) de phase vapeur est prélevée dans une seringue à travers le septum. Pour la plupart des échantillons, 4 mL de vapeur de solvant dopante sont utilisés afin d'avoir la plus grande augmentation de la teneur de celui-ci. Puis, le même volume de vapeur est injecté dans les deux fioles contenant chacune un échantillon. Les deux échantillons sont laissés pendant une même durée. À moins d'indication contraire, cette durée de diffusion est d'une heure. Enfin, les fioles sont réouvertes en BAG-Ar pour s'assurer d'éliminer tout possible excédant de solvant n'ayant pas été absorbé par l'échantillon. Cependant, il est peu probable qu'il reste du solvant non absorbé, car il ne semble pas y avoir de différences dans les teneurs mesurées pour des échantillons dopés avec de mêmes volumes de vapeur de solvants, mais avec des durées de diffusion différentes. Enfin, il existe les échantillons qui sont préparés selon la procédure classique par enduction ou par voie fondue sans solvant, qui sont séchés en BAG, puis qui sont dopés avec un solvant. Ce type d'échantillons est nommé « séché deux fois, dopé (DTSD ou DTWD) ». L'avantage de ce type d'échantillons c'est que l'étape de séchage en BAG permet de réduire l'eau résiduelle à l'état de trace et l'étape de dopage sert à augmenter spécifiquement la teneur d'un seul type de solvant. Cela aide à éviter des effets

conjoints de l'eau et du solvant qui auraient pu être observés dans les échantillons « tel que préparés » qui se réhydratent spontanément au contact de l'air.

II.2- Quantification et analyse de solvants résiduels dans les SPEs

II.2.a- Quantification de l'eau

Il existe différentes techniques pour quantifier l'eau dans un échantillon. La méthode la plus commune est le titrage de Karl-Fischer ^{6,7} Cet appareil est constitué d'un compartiment contenant le réactif de KF, de trois électrodes afin de mesurer la conductivité de la solution, et d'un contenant séparé, monté d'un piston, permettant l'injection du réactif dans le compartiment principal. La figure 19 schématise les différentes composantes de l'instrument. Le réactif de KF est constitué d'une solution anhydre de I_2 , de SO_2 , d'imidazole et de méthanol.

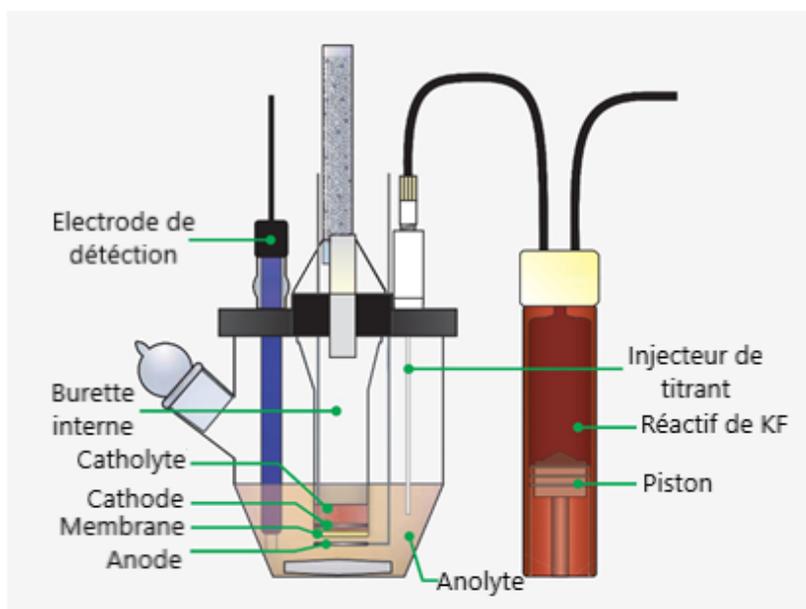
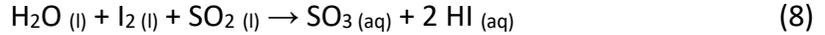


Figure 19. Composantes d'un exemple d'appareil de titrage Karl-Fischer.⁸ (Adapté du site de GPS Instrumentation Ltd.)

L'échantillon à analyser doit être introduit à l'état liquide. Une quantité connue exacte de l'échantillon est injectée dans la cellule avec la solution titrante. Il se produit alors une réaction spontanée d'oxydoréduction suivante :



En effet, en présence de l'eau, le SO_2 est réduit et le I_2 est oxydé en HI. Sachant que le I_2 est un composé neutre, mais que le HI est un composé ionique, la conductivité de la solution augmente lorsque ce dernier est formé. Pour compenser le réactif consommé, l'appareil injecte de la nouvelle solution titrante. Lorsque l'introduction de la nouvelle solution titrante n'engendre aucune différence de conductivité de la solution, le point équivalent est atteint, toute l'eau a réagi. La quantité d'eau présente dans l'échantillon est proportionnelle à la quantité de HI formé, qui est proportionnelle à la quantité de solution titrante consommée.⁹ Ainsi, en connaissant la masse d'échantillons introduite, il est possible de remonter à la teneur en eau de celui-ci. Bien que cette méthode soit adéquate pour l'évaluation de la teneur d'eau dans des échantillons liquides, elle convient difficilement dans le cas de nos échantillons de SPE.

Le souci principal est qu'il faut être capable d'extraire l'eau du film SPE dans un solvant qui est à la fois anhydre et miscible avec l'eau. Cependant, il ne faut pas que le polymère soit soluble dans celui-ci, puisqu'au contact du méthanol dans la cellule du KF, le polymère peut gonfler et précipiter. De plus, il ne faut pas qu'il réagisse avec le KI. Des essais ont été réalisés avec de l'acétonitrile, mais malgré l'insolubilité du ANOBEX dans celui-ci, il y était assez soluble pour ensuite précipiter dans la cellule du KF. Rendant l'utilisation et le nettoyage de l'appareil compliqué. L'autre inconvénient que présente la technique de KF, c'est qu'elle nécessite un approvisionnement constant en réactif titrant.

Une autre technique qu'on retrouve souvent dans la littérature sur les SPEs c'est l'estimation de l'eau résiduelle par perte de masse totale.¹⁰ Concrètement, l'échantillon est préparé, pesé, séché, puis pesé à nouveau. La différence de masse est associée à la quantité d'eau résiduelle. Cette méthode n'est pas spécifique à l'eau.¹¹ En séchant l'échantillon, d'autres composés volatils comme le solvant de mise en forme ou des sous-produits de dégradation peuvent être évacués, contribuant faussement à la perte de masse. De plus, une simple analyse requerrait une quantité énorme d'échantillons pour que la différence de masses soit significative et mesurable par une balance. Dans notre cas, une membrane a une masse de l'ordre de 20 mg donc la méthode aurait été inadéquate.

La méthode choisie pour analyser la quantité d'eau présente dans les échantillons SPEs est l'utilisation d'un instrument d'analyse d'humidité spécifique de la marque BrookField AMETEK® Computrac® Vapor Pro® XL (figure 20). L'avantage de celui-ci c'est qu'il est possible d'analyser les échantillons solides directement sans passer par des étapes d'extraction de l'eau. L'autre atout c'est qu'il ne nécessite pas l'usage de réactifs spécifiques, et il est facile à calibrer et vérifier. Le principe du fonctionnement est relativement simple. L'échantillon à analyser est mis dans une fiole scellée sous septum. La fiole est chauffée par l'instrument dans un four ce qui permet de volatiliser l'eau contenue dans la membrane. Ensuite, cette vapeur d'eau est véhiculée par un gaz vecteur au capteur spécifique à l'humidité. D'après le fournisseur, il s'agit d'un capteur d'humidité à condensateur à base de polymère. Il n'y a pas de détails fournis sur la nature du polymère.

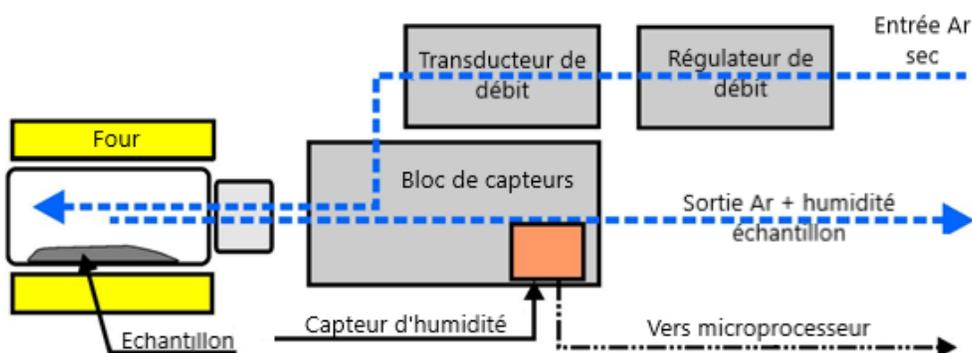
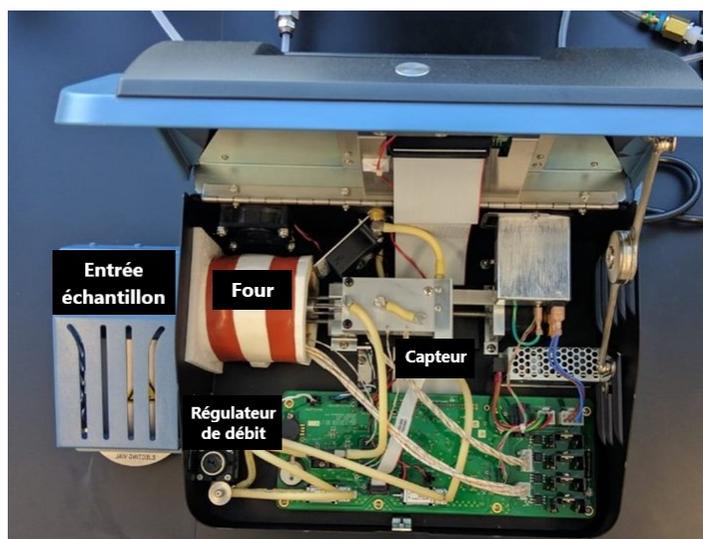


Figure 20. Photo et schéma des composantes de l'instrument d'analyse d'humidité spécifique utilisé.⁶ (Adapté de la brochure de BrookField AMETEK®)

Cependant, en général, ce type de technologie est connu. Le capteur d'humidité consiste d'un condensateur composé de deux électrodes métalliques et d'un électrolyte polymère hygroscopique qui joue le rôle du milieu diélectrique. Lorsque le capteur est dépourvu d'humidité, la géométrie ainsi que la constante diélectrique du milieu déterminent sa capacitance. Pour les polymères, la constante diélectrique varie généralement de 2 à 6.¹² La vapeur d'eau a une constante diélectrique plus élevée (de 30 à 80)¹³, donc lorsque le matériau du capteur absorbe de l'humidité, la capacitance de celui-ci augmente abruptement ce qui est traduit par une réponse positive de l'instrument. Celle-ci est donc corrélée à l'humidité relative qui dépend de la pression de vapeur et de la température du milieu.

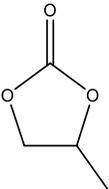
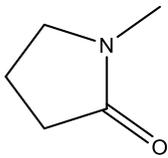
Cette relation est le fondement du fonctionnement de l'instrument. Expérimentalement, l'argon est utilisé comme gaz vecteur avec un flux de 95 mL.min⁻¹. Avant de recueillir la vapeur de l'échantillon à tester, ce dernier passe par un dessiccateur de type Drierite®. Cette étape permet d'assurer que le gaz vecteur est bien sec. Les membranes SPE sont découpées, en BAG, en cercles de diamètre de 1 cm. L'échantillon est pesé dans une fiole, puis scellé sous atmosphère d'argon. Cette manœuvre permet d'éviter d'introduire de l'humidité atmosphérique dans l'échantillon. Avant de commencer une mesure, l'instrument équilibre l'humidité relative de l'argon qui sert de vecteur. Pour ce faire, il faut attendre que la différence du pourcentage d'humidité relative de l'argon détectée atteigne le zéro. C'est une étape préventive, mais sachant que les échantillons sont assemblés en BAG, il n'y a déjà plus d'humidité dans la fiole. La prochaine étape est la chauffe de l'échantillon. Pour les échantillons contenant le LiTFSI comme sel, la température du four est de 200 °C. À cause de la nature instable du LiClO₄, les échantillons contenant ce sel sont chauffés à 150 °C. Chauffer ces échantillons à une température supérieure cause une combustion, ce qui amène une contamination. Le fonctionnement semblable au titrage KF est associé au fait que l'instrument compte la masse d'eau à partir du flux de l'humidité relative et de la durée de la mesure. Cette dernière est terminée lorsque le flux d'eau atteint une valeur de 0,10 µg.s⁻¹. Ainsi, l'instrument affiche la masse d'eau totale dans l'échantillon. L'instrument est calibré et vérifié en mesurant la quantité d'eau détectée dans un microcapillaire Drummond Microcaps® d'un volume de 1 µL. Si l'appareil est calibré proprement, la valeur mesurée doit être contenue dans un intervalle entre 95 et 105 % de la valeur réelle (1000 µg).

II.2.b- Quantification du solvant de mise en forme

II.2.b.i- Propriétés physico-chimiques des analytes à quantifier

Afin de déterminer la quantité résiduelle du solvant de mise en forme (PC ou NMP), il faut d'abord le séparer des autres composantes du film SPE, c'est-à-dire de l'extraire de la matrice polymérique et du sel de lithium. Puis pour séparer les différents analytes, la chromatographie a été employée puisque c'est une méthode de séparation physico-chimique basée sur la différence de vitesses d'élution de différents composés à séparer dans un milieu. Plus précisément, un courant de phase mobile est utilisé pour entraîner le mélange à séparer à travers une phase stationnaire qui est employée pour ralentir le déplacement de ce flux. L'affinité pour une des deux phases est ce qui détermine la vitesse d'élution d'une espèce. En chromatographie liquide, une affinité accrue d'un composé pour la phase mobile engendre une migration plus rapide. À l'inverse, des interactions préférentielles avec la phase stationnaire vont donner des rétentions plus importantes de composés. Comme l'indique le tableau 5, sachant que les deux analytes en question ne sont pas très volatils, qu'ils présentent des masses ainsi que des polarités proches, et qu'ils absorbent dans les gammes proches des fréquences de coupure UV des solvants conventionnels, une méthode de séparation et de détection adéquate doit être choisie. La première approche choisie était la chromatographie liquide à haute performance (HPLC) couplée à la spectrométrie de masse en tandem (MS/MS).¹⁴ Le principe de cette méthode repose sur la combinaison de la séparation physique des composés par la colonne HPLC et de l'analyse de leur masse par MS.

Tableau 5. Caractéristiques physiques des analytes.

Nom UICPA	4-méthyl-1,3-dioxolan-2-one	N-méthyl-2-pyrrolidone
Structure chimique		
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	102,089	99,13
[M+H] ⁺ (m/z)	103,0395	100,0762
Température d'ébullition (°C)	240	202
Température de fusion (°C)	-49	-24
Moment dipolaire (D)	4,9	4,1
Absorbance maximale (nm)	<210	210-230

II.2.b.ii- Principes de la HPLC.

Schultz et al. ont utilisé la HPLC pour quantifier le PC et la NMP, entre autres, dans des électrolytes liquides pour LIBs.¹¹⁷ Ainsi, la méthode a été choisie parce qu'elle présente une sensibilité et une sélectivité importante ce qui permet la quantification dans un échantillon complexe. Bien qu'en termes classiques de chimie analytique, les films SPE ne sont pas considérés comme étant complexes puisqu'ils sont composés uniquement de trois différents constituants principaux. Par contre, l'extraction des analytes désirés de la matrice peut présenter un certain défi. Ainsi, il est avantageux d'utiliser une méthode analytique sensible et sélective. D'autre part, la disponibilité et l'accès à l'instrument ont contribué au choix de celui-ci.

Le chromatographe utilisé est de marque Agilent® 1100 series. La colonne est une Atlantis dC₁₈ avec une taille particulière de 5µm et une dimension de 3,9x100 mm (Modèle n° 186001395). Ayant une phase stationnaire apolaire composée d'octadécylsilane difonctionnalisé greffé à de la silice poreuse, la phase mobile utilisée est plutôt polaire ce qui implique qu'il s'agit de chromatographie en phase inversée. La phase stationnaire de dC₁₈ est représentée dans la figure 21 et présente des propriétés similaires à la phase de C₁₈

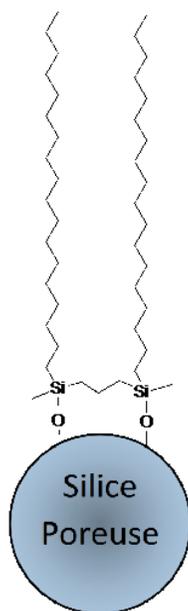


Figure 21. Représentation schématique d'une phase stationnaire dC₁₈.

II.2.b.iii- Principes de fonctionnement du ESI-MS/MS.

Le MS de marque Xevo[®] TQ MS de la compagnie Waters[®] est utilisé avec un dispositif d'ionisation en mode positif par électro-nébulisation (ESI). Concrètement, l'échantillon liquide arrivant à l'entrée du MS est d'abord désolvaté et ionisé par l'application d'un champ électrique important en étant sous vide. La désolvatation réduit la taille des gouttes de l'échantillon et lorsque les fines gouttelettes formées atteignent la limite de Rayleigh, les composés de l'échantillon sont éjectés vers l'analyseur sous forme d'ions. Ce dispositif d'ionisation est avantageux puisqu'il engendre peu de fragmentation des analytes. Sachant que ces derniers sont des molécules de relativement faibles masses molaires, une fragmentation importante lors de l'ionisation aurait été indésirable, puisque les ions de faible masse/charge sont moins sélectifs. Or le but de cette manipulation consiste uniquement à quantifier les analytes et non pas obtenir des informations structurales, ce qui implique que ce type d'ionisation convient amplement. L'analyse des composés ionisés se fait par triple quadrupôle, comme indiqué à la figure 22. Cette méthode s'appelle aussi MS en tandem ou MS/MS.

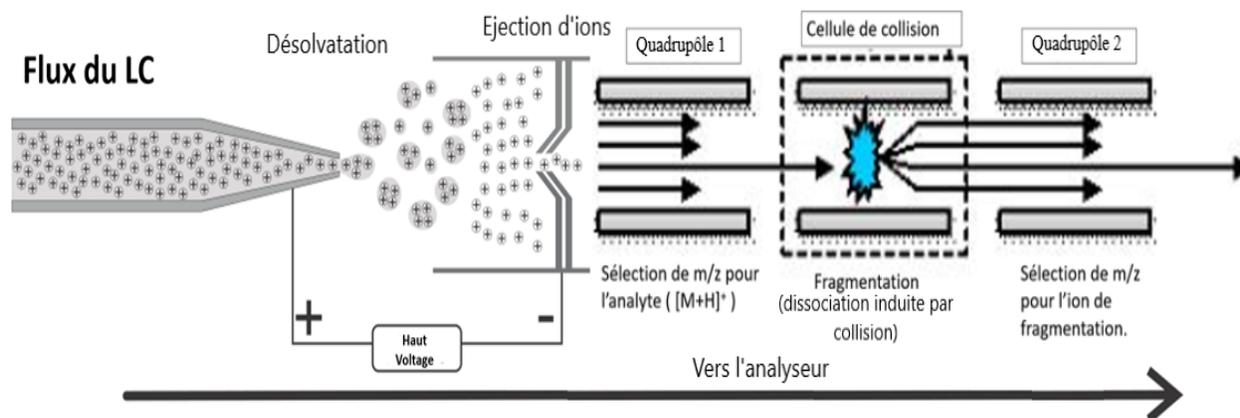


Figure 22. Composantes d'une détection par MS (ESI-Triple Quadrupôle)¹⁵ (Adapté de la thèse de Mertens).

Un quadrupôle est composé de deux paires d'électrodes parallèles générant une tension en trois dimensions le long de celui-ci. Chaque plan possède une électrode chargée positivement, et une électrode chargée négativement. Comme son nom l'indique, le triple quadrupôle est composé d'une série de trois quadrupôles. Les quadrupôles 1 et 3 servent pour la sélection des masses sur charge (m/z) spécifiques. Dans ces cas, une combinaison de courant continu et de radiofréquences est appliquée à chaque paire d'électrodes. En entrant dans le quadrupôle, les ions oscillent dans les deux plans à cause des forces électrostatiques subies. Dépendamment du réglage des paramètres du quadrupôle, certains ions seront déstabilisés et désactivés, ce qui les empêche de passer à travers celui-ci. À cause de l'effet conjoint des deux champs appliqués, uniquement des ions d'une m/z particulière seront en mesure de traverser le quadrupôle et se rendre à la partie suivante. La cellule de collision (quadrupôle 2) est uniquement sous champ de radiofréquences, ce qui autorise tous les ions à passer au travers. Cependant, dans la cellule de collision, les ions sont accélérés par l'application d'un potentiel électrique important. Ensuite, une collision est produite avec une molécule de gaz inerte, dans ce cas il s'agit d'argon accéléré. Au moment de la collision, l'énergie cinétique de l'ion-mère est convertie en énergie interne ce qui engendre de la fragmentation de celui-ci, créant plusieurs ions-fille. Sachant que différents fragments de m/z variées sont générés par ces transitions ioniques, le rôle du quadrupôle 3 est de sélectionner les ions filles qui se rendront à l'électromultiplicateur pour la détection. Ainsi, l'appareil enregistre un compte d'ions de différentes m/z . Ces dernières apparaissent sur

l'abscisse dans un spectre de masse et l'ordonnée correspond à l'intensité proportionnelle à la présence de chaque ion.¹⁶ Un des avantages de travailler avec un triple quadropôle est la possibilité de travailler en mode « *multiple réaction monitoring* » (MRM) qui permet d'augmenter la sélectivité de la méthode et donc la qualité de l'analyse.¹⁷ Certaines molécules différentes peuvent présenter des transitions ioniques semblables, donc suivre une seule transition ionique peut être source d'erreur dans un échantillon complexe. Le MRM consiste à sélectionner, parmi les transitions ioniques engendrées dans la cellule de collision, une transition ionique quantitative et une transition ionique qualitative. Concrètement, deux ions-filles donnant un signal intense sont sélectionnés, comme l'indique le tableau 6.

Tableau 6. *Choix des transitions ioniques sélectionnées pour les analyses.*

	PC	NMP
Transition ionique quantitative	m/z 103,064 → 59,045	m/z 100,100 → 58,000
Transition ionique qualitative	m/z 103,064 → 62,955	m/z 100,100 → 69,001

Dans ce cas, l'ion-fille quantitatif (ayant l'intensité la plus élevée) est utilisé pour quantifier l'analyte, et la présence simultanée du signal de l'ion-fille qualitatif permet de confirmer que la transition provient bien du même analyte. Par conséquent, l'utilisation de la HPLC-MS/MS semble être une bonne méthode pour quantifier le PC et la NMP résiduelle dans les échantillons SPE.

II.2.b.iv- Méthode d'extraction des analytes des membranes SPE.

Sachant qu'en HPLC les échantillons introduits dans l'instrument sont sous forme liquide, la première étape de la préparation des échantillons est l'extraction des analytes. Puisque le PC et la NMP sont plutôt polaires, l'extraction s'est faite dans l'acétonitrile, car c'est un solvant organique polaire ayant une faible viscosité. Ce choix a aussi été fait parce que le ANOBEX est très peu soluble dans l'acétonitrile ce qui est favorable pour la séparation des analytes de la matrice polymérique. Premièrement, 100 ± 50mg de film SPE sont pesés et découpés en petits morceaux d'environ 3 mm² à l'aide de ciseaux. Le film est transféré dans un fiole fermé avec 4,0 mL

d'acétonitrile HPLC. Le tout est laissé sous agitation pendant 24 h. Sachant que l'acétonitrile solubilise en partie la matrice polymérique, et que celle-ci peut gonfler et précipiter en contact de l'eau, il est important de l'éliminer avant introduction dans le système HPLC. Pour ce faire, à la suite de l'étape d'extraction pendant 24 h sous agitation, 3 mL d'eau HPLC sont introduits dans le mélange. Cette étape a pour but de faire précipiter la quantité de polymère solubilisée. Ensuite, afin de retirer cette dernière, le mélange est centrifugé à 10000 rpm pendant 20 minutes. Grâce à l'effet centrifuge, le précipité solide est compacté au fond du tube à centrifuge, et le surnageant est récolté. Afin de s'assurer qu'aucune matière polymérique solide ne soit injectée dans le système, il est filtré sur un filtre à cartouche de PTFE 0,2 µm (VWR®) au-dessus des fioles HPLC. Ainsi, l'échantillon est prêt pour l'injection dans l'instrument.

II.2.b.v- Paramètres chromatographiques en HPLC

La phase mobile utilisée est un mélange d'eau avec 0,1% d'acide formique (éluant A) et d'acétonitrile avec 0,1% d'acide formique (éluant B) avec un gradient de composition présenté dans le tableau 7.

Tableau 7. Gradient d'éluion utilisé pour séparer le PC et la NMP.

Temps (min)	Pourcentage de B (%)
0	10
0,5	10
4	50
5	50
6,2	10
10	10

Le débit de la phase mobile est réglé à 1,0 mL.min⁻¹. Le volume d'injection est de 2 µL. La séparation se fait à température ambiante.

II.2.b.vi- Principes de la GC

Afin de vérifier la validité des résultats, une deuxième méthode analytique a été développée dans le but de quantifier les solvants résiduels. Cette deuxième méthode est basée sur la chromatographie en phase gazeuse (GC) couplée à la spectrométrie de masse (MS). L'appareil est devenu accessible après que la méthode HPLC a été développée. En GC, les composés sont séparés en phase vapeur. Bien que le PC et la NMP ne soient pas particulièrement volatils (tableau 5), la GC offre généralement de meilleures résolutions et sensibilités que la HPLC, d'où l'intérêt d'utiliser cette méthode pour l'analyse.¹⁸ Malgré les similitudes, l'instrumentation est différente par rapport à la HPLC. En effet, en GC la colonne employée est beaucoup plus fine et longue. Concrètement, dans ce projet la colonne capillaire utilisée est une Agilent® DB-624 Ultra Inert (n° 122-1334UI), qui possède une phase stationnaire moyennement polaire composée de 6 % cyanopropylphényl 94 % diméthylpolysiloxane, une longueur de 30 m, un diamètre interne de 0,250 mm et une épaisseur de film de phase stationnaire de 1,40 µm. Un schéma de celle-ci est fourni dans la figure 23.

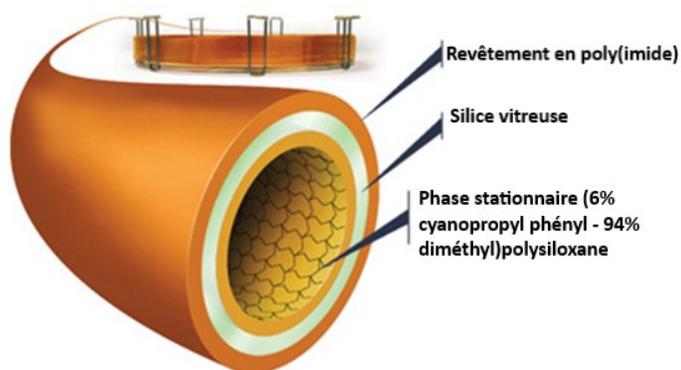


Figure 23. Schéma de la colonne capillaire utilisée pour la séparation des composés.¹⁹

II.2.b.vii- Principes d'utilisation du headspace.

Le chromatographe utilisé est un Agilent® 7890A GC System précédé d'un dispositif automatique d'échantillonnage de type espace de tête de la marque Hewlett Packard® HP7694 Headspace Sampler. L'avantage d'utiliser un dispositif d'échantillonnage de type espace de tête c'est que

l'étape d'extraction de l'analyte de la matrice SPE est beaucoup plus simple qu'en HPLC. En effet, l'échantillon SPE est scellé dans une fiole de 20 mL sous septum, puis introduit dans un four ayant une température fixe pendant une durée choisie. L'énergie thermique absorbée par l'échantillon permet aux analytes de passer à l'état gazeux. Évidemment, lorsqu'il s'agit d'analytes peu volatils, ils ne sont pas entièrement volatilisés. Mais, lorsque l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase liquide est atteint, l'analyse peut être reproductible. Les paramètres *headspace* sont indiqués dans le tableau 8.

Tableau 8. Paramètres expérimentaux de l'échantillonneur automatique *headspace*.

Paramètre	Valeur
Volume de la fiole pour <i>headspace</i> (mL)	20
Température du four (°C)	150 pour POE et PAN – 180 pour ANOBEX
Durée d'incubation de la fiole (min)	120
Durée de mise sous pression (min)	0,5
Durée de remplissage de la boucle (min)	0,2
Durée d'équilibration de la boucle (min)	0,1
Durée d'injection dans le GC (min)	1

Une fois l'incubation terminée, l'injecteur automatique prélève l'atmosphère dans la fiole. Le gaz vecteur entraîne les analytes dans la colonne où les différents constituants de l'échantillon migrent plus ou moins vite dépendamment de leur taille et de leur affinité avec la phase stationnaire. Le schéma de l'instrument *headspace*-GC-MS est illustré dans la figure 24.

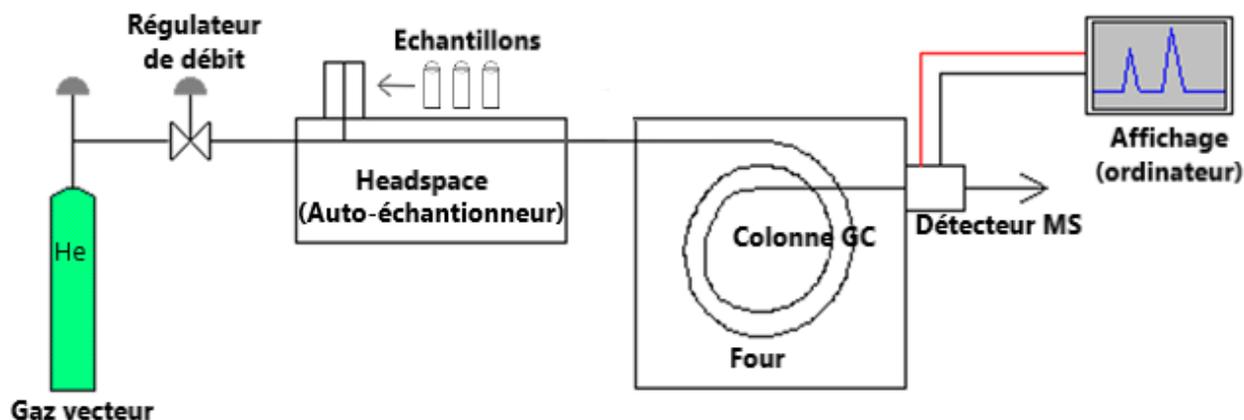


Figure 24. Schéma des différentes composantes de l'instrument *headspace*-GC-MS.

II.2.b.viii- Paramètres chromatographiques en GC

Les paramètres du gradient de température sont donnés dans le tableau 9. Optionnellement, une dernière température de 325 °C maintenue pendant 5 minutes peut être ajoutée à la fin de l'analyse pour s'assurer que la colonne n'a pas retenu des composés.

Tableau 9. Gradient de température du four utilisé pendant l'analyse.

	Vitesse (°C.min ⁻¹)	Température (°C)	Durée du maintien (min)
Initial	X	80	1
Rampe 1	10	195	1

Pour les paramètres chromatographiques, le flux de la phase mobile d'hélium est réglé à 1,0 mL.min⁻¹ avec une pression de 9,8 psi. Le volume d'injection est de 10µL. L'injecteur à partage de flot est à 250°C et une pression de 9,8 psi. Le ratio de partage est de 100 : 1

II.2.b.ix- Principes du EI-MS

À la sortie de la colonne, le MS permet de déterminer spécifiquement chaque molécule séparée par la chromatographie selon son rapport masse/charge, similairement à ce qui a été présenté dans la partie II-2-b-iii.²⁰ La différence c'est que le MS utilisé dans cette méthode est un Agilent® 5975C inert XL EI/CI MSD (with triple-axis detector). Dans ce MS, les analytes sont ionisés par impact électronique (EI) et analysés par un simple quadrupôle. L'ionisation par EI consiste à libérer des électrons énergétiques à partir d'une électrode chauffée et sous tension. Ces électrons sont accélérés, sous vide, atteignant une énergie de 70 eV et entrent en collision avec les molécules neutres à analyser. Cette collision transforme l'énergie cinétique de l'électron en énergie interne de l'analyte, ce qui cause une ionisation et une fragmentation de celui-ci. L'avantage de l'EI c'est que les énergies des électrons sont tellement plus élevées que les énergies nécessaires aux bris de certains liens de l'analyte que la fragmentation des molécules se produit toujours identiquement. Ainsi, il est possible de comparer les spectres de masses obtenus pour différents composés avec des spectres de masse issus d'une base de données définis pour renforcer l'analyse. L'analyseur de masses est un simple quadrupôle (dont le fonctionnement a été expliqué dans la partie II-2-b-iii). Le mode MRM est employé, et les fragments ioniques choisis sont présentés dans le tableau 10. Le EC et le DMF sont utilisés comme étalons internes.

Tableau 10. Fragments ioniques choisis pour la détermination des analytes et les temps de rétention de ces derniers.

	DMF	EC	PC	NMP
Fragment ionique quantitatif (Da)	73,0	88,0	87,1	99,1
Fragment ionique qualitatif (Da)	44,0	43,1	57,0	44,1
Temps de rétention (min)	5,75	9,85	10,05	10,30

II.2.b.x- Préparation des échantillons pour calibration par étalonnage interne.

Les solutions étalons sont préparées en diluant du PC et du NMP à des concentrations souhaitées dans du méthanol. Séparément, un mélange de DMF et d'EC jouant le rôle d'étalon interne est préparé à 10 % p/p dans du méthanol. La préparation des échantillons SPE consiste à découper une membrane de 10 mm de diamètre, la peser, et l'introduire dans le fiole *headspace*. Afin de tenir compte de l'effet de matrice, pour le dressage de la courbe d'étalonnage, des membranes SPE fabriquées par voie fondue (sans solvant) sont utilisées. Elles contiennent tous les éléments d'une membrane SPE préparée par voie classique avec solvant, sauf le solvant (qui est l'analyte). Ainsi, des quantités croissantes de PC et de NMP sont ajoutées à ces membranes pour faire la calibration. Les quantités exactes des différents étalons de PC-NMP sont de 80 ; 160 ; 200 ; 300 ; 400 ; 500 ; 600 ; 700 ; 800 ; 1000 μg . Une quantité constante de 200 μg (20 μL) d'étalon interne d'EC et de DMF est ajoutée dans tous les échantillons étalons et inconnus.

II.3- Détermination de la conductivité ionique par spectroscopie d'impédance électrochimique

Afin de déterminer la conductivité ionique des SPEs et comprendre l'influence des solvants résiduels sur celle-ci, la technique de EIS est employée.

II.3.a- Principes théoriques de l'impédance

En termes simples, comme une résistance classique s'oppose au passage d'un courant direct, l'impédance peut être considérée comme une résistance appliquée à un courant alternatif. Sachant que le système de SPE est plus complexe qu'une simple résistance, capacitance ou inductance, l'impédance permet de regrouper plusieurs éléments d'un circuit électrique pour modéliser le comportement électrique et cinétique de ces systèmes. En électrochimie, si la résistance est constante, plus une différence de potentiel élevée est appliquée à un système, plus le courant résultant sera grand. En impédance, on applique une différence de potentiel alternatif (perturbation) au système en balayant les fréquences, le courant alternatif déphasé résultant est analysé en fonction des fréquences. Si le champ oscillant représenté par une sinusoïdale est

appliqué à une portion du système ou le courant varie linéairement en fonction de la différence de potentiel (comme le montre la figure 25), la réponse du système sera un champ sinusoïdal avec un décalage suivant le champ appliqué selon :

$$E = E_s + E_0 \sin(\omega t) \quad (9)$$

Où E_s est la tension de polarisation continue en V ; E_0 est la tension sinusoïdale de faible amplitude appliquée en V ; ω est la pulsation en Hz soit $\omega=2\pi f$.

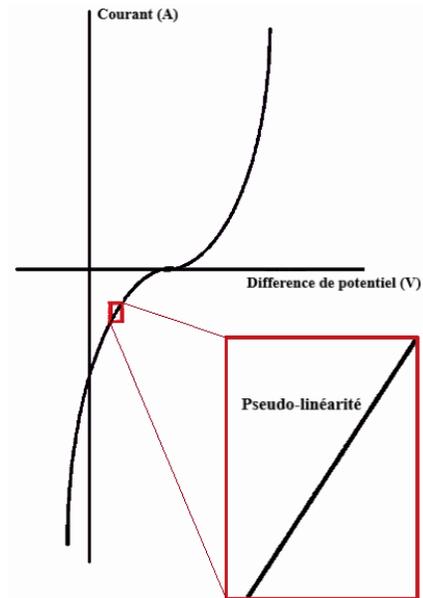


Figure 25. Variation du courant en fonction de la différence de potentiel avec zone de pseudo-linéarité utilisée pour sonder l'impédance.

D'un point de vue mathématique et d'après la loi d'Ohm :

$$I = \frac{E}{R} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{R} \quad (10)$$

Où I est le courant en A ; E est la tension en V ; R est la résistance en Ω .

Donc le signal réponse d'une résistance en impédance n'a pas de déphasage par rapport au signal incident. Pour la capacitance, c'est un peu différent puisque :

$$Q = C \times E \quad (11)$$

Où Q est la charge électrique en C ; C est la capacitance en F.

Or :

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad (12)$$

D'où :

$$I = E_0 C \frac{d\sin(\omega t)}{dt} = E_0 C \omega \cos(\omega t) \quad (13)$$

Et donc :

$$I = E_0 C \omega \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) \quad (14)$$

Donc dans le cas de l'impédance d'une capacitance le facteur $\pi/2$ cause la réponse du courant à être déphasée de 90° par rapport à la différence de potentiel appliquée.

Ainsi pour incorporer le décalage constant de 90° de la réponse par rapport à la sonde et de faciliter les formules mathématiques, les nombres complexes sont employés.

On peut alors écrire :

$$I = \frac{E}{-i \frac{1}{C\omega}} \quad (15)$$

avec ($i = \sqrt{-1}$).

Ainsi, pour représenter l'impédance, un graphique avec des coordonnées réels en abscisse pour exprimer les composantes résistives et des ordonnées imaginaires pour décrire les composantes capacitatives et inductives est généralement utilisé. Celui-ci porte le nom de représentation de Nyquist (voir figure 26).

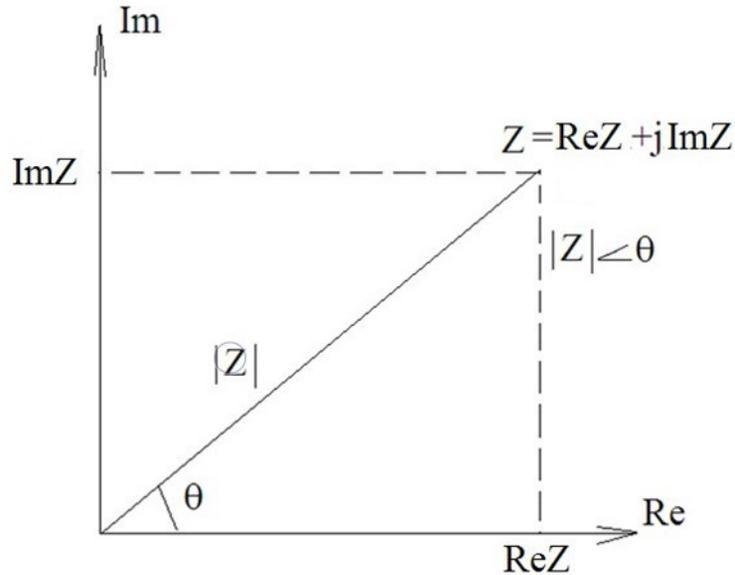


Figure 26. Représentation graphique de l'impédance électrique (Im représente l'axe des ordonnées imaginaires et Re représente l'axe des abscisses réelles. Z représente l'impédance)²¹

(Adapté de la thèse de Garanin)

L'angle de l'impédance est nécessaire pour connaître l'angle de la phase du courant résultant (θ). Sur un diagramme de Nyquist, il est représenté par l'angle entre le vecteur d'impédance d'amplitude $|Z|$ et l'axe des abscisses. L'amplitude de l'impédance permet de calculer la valeur du courant résultant. Dans cette représentation, chaque point est mesuré à une fréquence donnée. Le comportement d'un système électrochimique peut être représenté par des éléments de circuits électriques équivalents. Les éléments de circuits équivalents qui sont utilisés dans cette étude sont la résistance (où $Z=R$) et la capacitance (où $Z = -i \frac{1}{C\omega}$). La figure 27 indique les représentations graphiques de quelques éléments de circuits équivalents sous différents branchements.

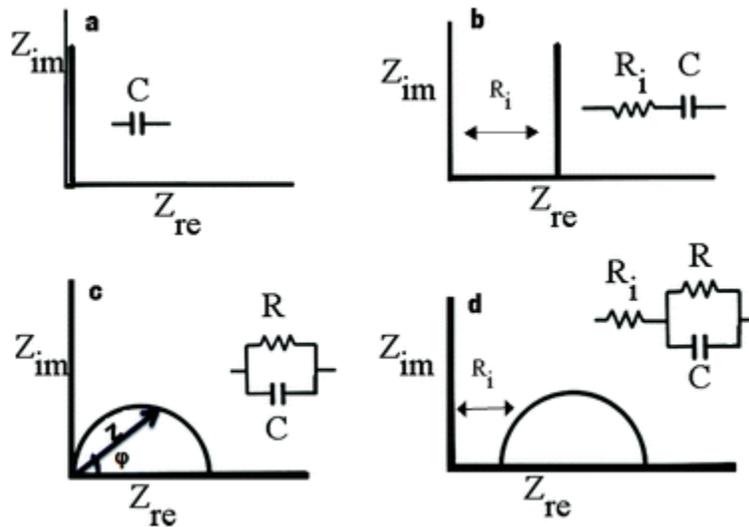


Figure 27. Diagrammes de Nyquist de différents circuits équivalents.²² (Adapté de Rubinson *et al.* avec l'autorisation de *Royal Society of Chemistry*)

Il est à noter que lorsque deux éléments sont branchés en série, l'impédance totale est la somme des deux impédances de chaque élément. Soit :

$$Z_{tot} = Z_1 + Z_2 \quad (16)$$

En revanche, lorsque deux éléments sont branchés en parallèle, l'inverse de l'impédance totale est la somme des inverses des deux impédances de chaque élément. Soit :

$$\frac{1}{Z_{tot}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} \quad (17)$$

Dans le cas des SPE, on considère que la migration du Li^+ se produit sans création de gradients de concentration. Ce déplacement est donc caractérisé par la résistance au transfert de charge du milieu électrolyte ainsi que la capacitance de double couche qui se forme à cause de la polarisation du matériau lors de l'application d'une tension. Techniquement, dans des systèmes réels il est plutôt recommandé d'utiliser un *Constant Phase Element (CPE)* pour modéliser une capacitance. En effet, dans un système réel il existe des imperfections qui peuvent causer une distribution hétérogène de la capacitance. Un CPE permet de tenir compte de ces imperfections. De plus, aux hautes fréquences, il s'agit d'un déplacement contrôlé cinétiquement, alors qu'aux basses fréquences, le déplacement est contrôlé par transfert de masse. Par conséquent, c'est aux

basses fréquences que le phénomène de diffusion est observé. La résistance au transfert de masse peut être modélisée par l'impédance de Warburg qui peut être considérée comme une résistance variable en fréquence en série avec une pseudocapacité. Ainsi, idéalement, le système SPE peut être représenté par une capacitance en parallèle avec un CPE en série avec une impédance de Warburg comme indiqué à la figure 28. Or, à des fins de simplifications, le circuit équivalent d'une capacitance et d'une résistance en parallèle sera utilisé pour décrire les SPE.

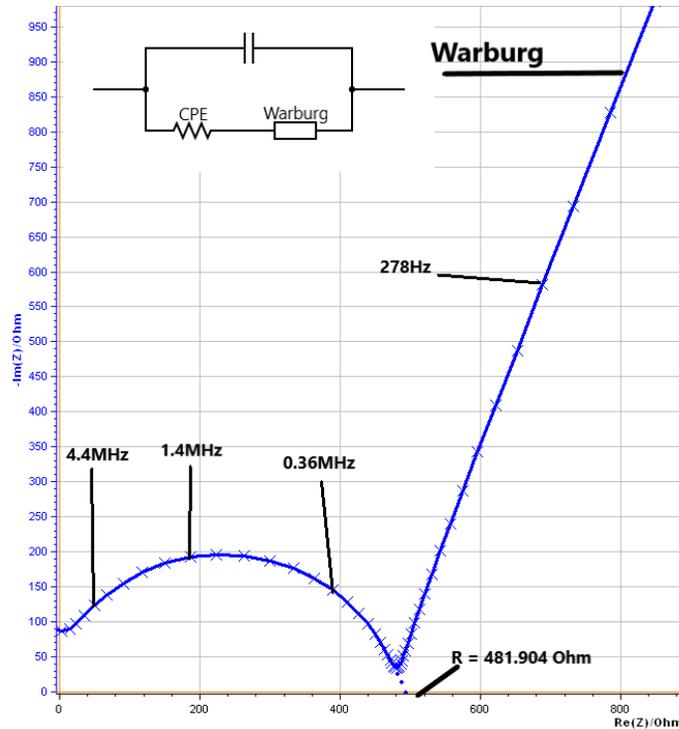


Figure 28. Diagramme de Nyquist d'un échantillon SPE avec son circuit équivalent idéal.

Sur le diagramme de Nyquist, l'effet conjoint de ces deux éléments donne lieu à un demi-cercle. L'abscisse où le demi-cercle entrecoupe l'axe des réels, c'est la valeur de la résistance de l'électrolyte. La valeur trouvée est utilisée pour remonter à la conductivité ionique de l'échantillon selon la loi de Pouillet :

$$\sigma = \frac{l}{RA} \quad (18)$$

Où σ est la conductivité ionique en $S.cm^{-1}$; l est l'épaisseur de la membrane en cm ; A est la surface de la membrane en cm^2 .

II.3.b- Montage expérimental pour mesurer l'impédance des SPE

Pour faire la mesure d'impédance, une membrane de SPE de 10 mm de diamètre est découpée et placée entre des collecteurs de courant en acier inoxydable. Comme indiqué à la figure 29, l'empilement est ensuite placé dans le porte-échantillon à ressort. Une fois serré, le porte échantillon est placé dans un CESH (BioLogic®) et scellé. Le montage complet est réalisé en BAG sous Ar pour éviter de contaminer les échantillons par l'air.

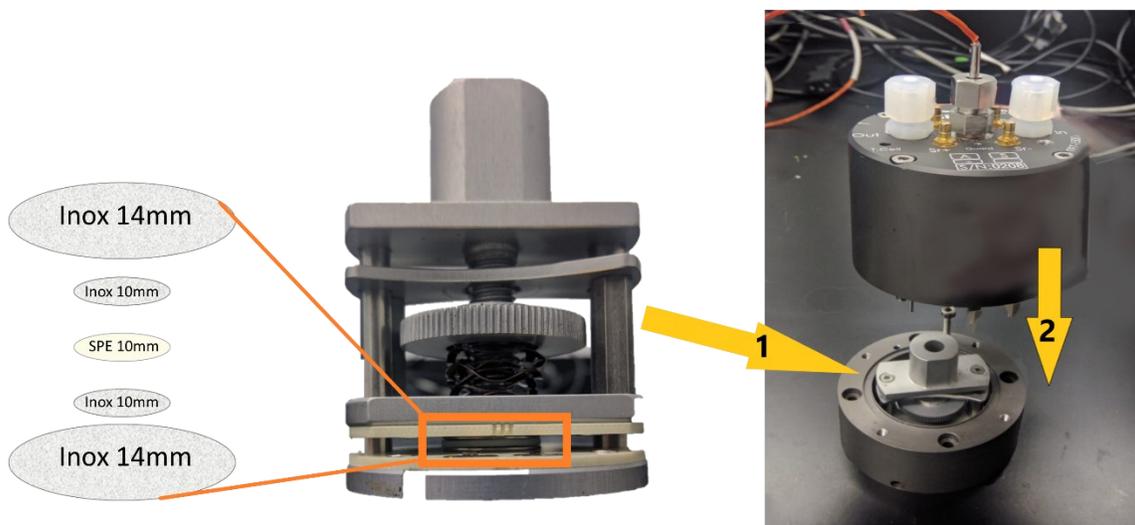


Figure 29. Procédure d'assemblage du CESH.

L'avantage d'utiliser le CESH c'est qu'il permet, d'une part, de garder le système hermétique (sous argon), et d'évaluer l'impédance en mesure 4 points, c'est à dire d'utiliser une paire d'électrodes appliquant le courant et une paire séparée pour la détection de la tension réponse. Cette méthode permet, non seulement, des mesures plus précises, mais aussi d'éliminer la résistance associée au montage et aux points de contact. C'est pourquoi le demi-cercle sur le diagramme de Nyquist commence à l'origine. Le CESH est placé dans un ITS (BioLogic®) qui le système de contrôle de température. L'impédance est mesurée par un analyseur d'impédance à haute fréquence MTZ-35 (BioLogic®) ou par un SP-300 (BioLogic®). Les paramètres expérimentaux se retrouvent dans le tableau 11.

Tableau 11. Paramètres expérimentaux du programme d'analyse d'impédance.

Fréquence de départ (Hz)	$3,5 \times 10^7$
Fréquence de fin (Hz)	5×10^{-2}
Nombre de points par décade	11
Nombre de mesures par point	10
Amplitude du signal AC (V)	0,1
Températures (°C)	40-50-60-70-80-70-60-50-40-30

II.4- Références

1. Rhim, J. W.; Mohanty, A. K.; Singh, S. P.; Ng, P. K. W., *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *101* (6), 3736-3742.
2. Barton, A. F. M., *Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters, Chap 1*. CRC Press: **1990**.
3. Froboese, L.; Groffmann, L.; Monsees, F.; Helmers, L.; Loellhoeffel, T.; Kwade, A., *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167* (2), 020558.
4. Sapkota, J. *Influence of Clay Modification on Curing Kinetics of Natural Rubber Nanocomposites*. Tampere University of Technology, Thèse M. Sc., **2011**.
5. Feller, J. F.; Bruzard, S.; Grohens, Y., *Mater. Lett.* **2004**, *58* (5), 739-745.
6. Brookfield Ametec, "Brochure: Computrac® Vapor Pro® XL.", **2020**, en ligne: <https://www.azic.com/computrac/computrac-vapor-pro-xl/>. (Consulté le 30-08-20)
7. Scholz, E., *Karl Fischer titration: determination of water*. Springer Science & Business Media: **2012**.
8. GPS Instrumentation Ltd., "Karl Fischer Titrators - MKH-700 Hybrid Titration Cell.", **2017**, en ligne: <https://www.gpsil.co.uk/our-products/karl-fischer-titrators/mkh-700/>. (Consulté le 30-08-20)
9. Bruttel, P.; Schlink, R., *Metrohm Monograph* **2003**, *8* (026), 50003.
10. Chen-Yang, Y. W.; Chen, H. C.; Lin, F. J.; Chen, C. C., *Solid State Ion.* **2002**, *150* (3), 327-335.
11. Sepe, M. "Why (and What) You Need to Dry." dans *Plastics Technology*, **2014**, en ligne : <https://www.ptonline.com/articles/why-and-what-you-need-to-dry>. (Consulté le 30-08-20)
12. Pohl, H. A., *J. Electron. Mater.* **1986**, *15* (4), 201-203.
13. Archer, D. G.; Wang, P., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1990**, *19* (2), 371-411.
14. Harris, D. C., *Quantitative Chemical Analysis*. 9 ed.; W.H. Freeman: **2016**. Chap. 23
15. Mertens, T. *Optimizing analysis of (modified) Fusarium mycotoxins in diverse samples from the brewing process*. Université de Gand, Thèse Ph. D., **2016**.
16. Harris, D. C., *Quantitative Chemical Analysis*. 9 ed.; W.H. Freeman: **2016**. Chap. 22
17. Lee, M. S., *Mass spectrometry handbook*. John Wiley & Sons: **2012**; Vol. 7.
18. Harris, D. C., *Quantitative Chemical Analysis*. 9 ed.; W.H. Freeman: **2016**. Chap. 24

19. Anonyme, "Gas Chromatography" dans *Chemistry LibreTexts*, en ligne: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Instrumental_Analysis/Chromatography/Gas_Chromatography](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Instrumental_Analysis/Chromatography/Gas_Chromatography). (Consulté le 30-08-20)
20. Hübschmann, H.-J., *Handbook of GC/MS*. Wiley Online Library: **2000**.
21. Garanin, E. M. *Sulfonated (poly)arenes as low-humidity proton conducting materials for polymer electrolyte fuel cell membrane applications*. Kent State University, Thèse Ph. D., **2011**, p19.
22. Rubinson, J. F.; Kayinamura, Y. P., *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38 (12), 3339-3347.

Chapitre III – Quantification et effet de l’eau résiduelle dans les électrolytes solides polymères (SPE)

III.1- Résumé

Les électrolytes solides polymères (SPE) pour les batteries lithium-métal (LMB) et lithium-ion (LIB) sont étudiés comme une alternative plus sécuritaire aux électrolytes liquides standards. Il a déjà été rapporté que l’eau joue divers rôles dans différentes composantes d’une batterie. Spécifiquement dans les SPEs, Autour des années 1990, il y a eu un pic de littérature publiée étudiant l’effet de l’eau spécifiquement dans les SPEs, et ce, uniquement sur des systèmes à base de poly(oxyde d’éthylène) (POE). Malgré cela, il n’y avait pas de protocole expérimental systématique pour l’évaluation du contenu d’eau dans les échantillons. Ainsi, la teneur d’eau a souvent été estimée ou mal rapportée ce qui a mené à un manque de consensus sur l’effet de sa présence. Cependant, de nos jours, la teneur en eau des SPE est rarement mentionnée, malgré l’importance de la recherche dans le domaine. Or, sachant que l’eau est omniprésente dans l’atmosphère, et que les SPEs sont des systèmes hygroscopiques, comprendre l’influence de celle-ci est un enjeu crucial dans le développement futur de ces matériaux.

Dans cette étude, trois différents types de polymères, le POE, le poly(acrylonitrile) (PAN) et le copolymère latex d’acrylonitrile et de méthylacrylate (AMAC), ainsi que deux sels de lithium différents (LiTFSI et LiClO₄), et deux différentes méthodes de mise en forme (coulage en bande et voie fondue) sont utilisés pour préparer de différents échantillons de SPE. Des échantillons de POE-LiTFSI, PAN-LiClO₄ et AMAC-LiTFSI avec différentes teneurs en eau sont préparés suivant un protocole de séchage/dopage reproductible et strict. Il a été montré que les échantillons plus hydratés avaient de meilleures conductivités ioniques et des énergies d’activation plus basses par rapport aux échantillons secs. L’effet observé est plus ou moins prononcé selon le système SPE, mais l’hydratation d’un échantillon sec a toujours donné de meilleures conductivités. Il a aussi été montré que l’exposition d’un échantillon à l’air, même après séchage prolongé, augmentait inévitablement sa teneur en eau à au moins 4000 ppm, ce qui est assez pour améliorer les conductivités par rapport à un échantillon sec. Des hypothèses basées sur la littérature sont proposées pour expliquer les phénomènes observés. Enfin, l’importance de l’histoire thermique

du SPE est évoquée et l'article se termine avec un rappel de l'importance de systématiquement considérer la présence de l'eau dans ce type de systèmes.

Ma contribution à cet article a été le développement des plans d'expériences réalisées, la préparation des échantillons et toutes les caractérisations expérimentales, ainsi que la rédaction complète de celui-ci. Les résultats présentés ont été obtenus avec la participation de David Lepage (agent de recherche), qui m'a conseillé au sujet des différentes idées d'expériences à réaliser et qui a participé à la révision du manuscrit, Marie Lachal (stagiaire postdoctorale), qui a constaté l'effet de l'eau résiduelle dans un projet préalable, Léa Caradant (étudiante au doctorat) qui a réalisé les calculs des énergies d'activation à partir des données de conductivité, ainsi que David Aymé-Perrot (partenaire industriel), et Mickaël Dollé (chercheur principal), qui ont supervisé le travail en laboratoire et la rédaction de l'article.

L'article est présentement publié dans le journal *Chemical Communications* (*Chem. Commun.*, **2020**, 56, 10167 - 10170, DOI : 10.1039/d0cc03556d).

Water content in solid polymer electrolytes: The lost knowledge.

Denis Mankovsky^a, David Lepage^a, Marie Lachal^a, Léa Caradant^a, David Aymé-Perrot^b, Mickaël Dollé^{a}*

Affiliations

a - Département de Chimie, Université de Montréal, CP6128 Succursale Centre-Ville, Montréal, QC H3T 1J4 (Canada)

b - Total SA, Paris La Défense, 92069 (France)

Corresponding author email: mickael.dolle@umontreal.ca

Only a few thousands ppm of water can lead to a large overestimation of the ionic conductivity, the systematic quantification of the water content in solid polymer electrolytes appears mandatory.

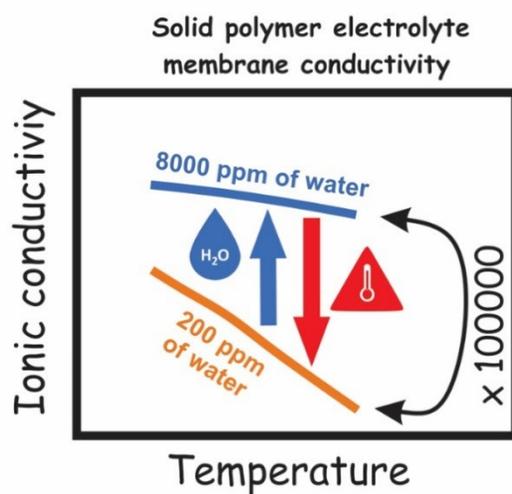


Figure 30. Graphical abstract

III.2- Abstract

We reproducibly quantify water content in different SPE systems through the various processing/drying conditions and we tie the residual amounts of water to heightened ionic conductivities. Moreover, we emphasise on the need to control the sample preparation and isolation as hydration occurs instantly when a dried sample encounters air.

III.3- Introduction

An interesting inter-laboratory study has been published recently investigating conductivity differences in thiophosphate-based solid electrolytes. The noted discrepancies of the reported conductivities of the same samples made by different laboratories reached relative standard deviation values of 35–50% across all samples.¹ These differences indicate that standardised practices in sample preparation are still lacking in the solid electrolytes field. In comparison, new engaging solid polymer electrolytes (SPEs) are being published by different researchers over the world. Oftentimes, the authors advance the properties and performances of their systems without specifying the precise experimental conditions details. In parallel, an increasing number of publications evoke the effect of water presence in diverse components of a battery. In some cases, water can be an essential part of the latter, as seen in water-in-salt electrolytes.² However, there hasn't been enough new literature discussing the role of water specifically in SPEs since the spike on the topic 30 years ago. Many researchers agree that water increases ionic conductivities. Tanzella *et al.* showed that increased water content improved conductivities in PEO samples with KSCN, LiCF₃COO and NaSCN.³ Later, Lauenstein *et al.* explained that residual water in PEO-based SPE increased conductivities by lowering crystalline regions of the sample.⁴ Then, in the same laboratory, Johansson *et al.* discussed that until a certain concentration of water in samples, Li⁺

self-diffusion coefficient is higher due to water-cations coordination that causes displacement of PEO ether groups and thus the decoupling of ions from the polymer matrix.⁵ Donoso *et al.* have studied effect of water on PEO SPEs with LiClO₄, LiBF₄ and LiAsF₆ specifically by monitoring mobilities by NMR. They have showed that higher mobilities of free chains and lower activation energies can be observed with increasing hydration.⁶ Adversely, Munshi *et al.* showed that water decreased ionic conductivities in PEO-LiCF₃SO₃ SPE.⁷ Rietman *et al.* have studied the anion's effect on Li⁺ mobility in 11 different salts. Not only did they show that there is a difference of up to 3 orders of magnitude in ionic conductivities' values, they also claim that residual water in oxygen-containing anions impeded these values because of hydrogen bonding. The phenomenon is only observed at lower temperatures and they mention no difference in conductivities between extra dry samples and regularly prepared samples at higher temperatures.⁸ Indeed, plenty of useful information can be found on this topic, but there still isn't a consensus on water's activity in SPEs and the previously acquired knowledge seems to have abated later. Thereafter, a paper published in 2014 by Xu *et al.* discussed the differences in water contents of PEO dried in different conditions. They showed that a few hundred ppm could affect solid electrolyte interface chemistry, among other things, by increasing LiOH presence.⁹ Zhang *et al.* studied the dynamics of water associated with Li⁺ in PEO and stated that in hydrated samples, a non-caged Li⁺ by PEO is more probable than the caged variant and that the configurations of PEO are Li⁺ hydration-complexes-dependent.¹⁰ In spite of that, all the aforementioned researches only studied PEO-based SPE. More recently, water content started being mentioned in polycarbonate based-SPEs.¹¹⁻¹² It is certain that water is a component that plays a major role in SPEs' performances, and that understanding that role is essential in future research and development in solid-state

batteries, which will be assembled undoubtedly in dry rooms. Despite that, water quantification and its concrete effect on SPEs' performances aren't systematically addressed. The point of this study is to quantify the residual moisture of SPEs depending on the processing conditions and to show to what extent does it increase ionic conductivities. Since lithium salts used in the electrolytes are usually highly hygroscopic, it is a factor that can easily be overlooked. Considering the changes in temperature and humidity over lands, the working conditions may not be the same from one laboratory to another. The atmospheric conditions can even vary within a single day. Certainly, in SPEs, we believe that the water content of the samples could be a major cause of published dissimilarities. Our goal is to account for the effect of absorbed water on ionic conductivities of SPEs, show the importance of precise processing parameters and sample history, and to point out that extra attention is required when handling and working with hygroscopic salts samples since the water absorption happens instantaneously.

III.4- Discussion

In addition to working with a less referenced polymer (AMAC-LiTFSI), we chose the PAN-LiClO₄ and PEO-LiTFSI systems because they are well known in the batteries community and there is thorough published literature on them for comparison. The choice of working with 50wt% of LiClO₄ in PAN was made in order to be able to compare results with those published by Liu *et al.* (mole ratio of 1:2 Li:C≡N).¹³ The same logic applies to the 24,5wt% LiTFSI in PEO, which is equivalent to the optimal mole ratio of 1:20 (Li:O) reported by Vallée *et al.*¹⁴ The auto-supported PAN-LiClO₄ and AMAC-LiTFSI films are prepared through a classic wet solution casting approach on glass plates. They are dried "thoroughly" in an oven under vacuum. The PEO-LiTFSI film is prepared through a solvent-free approach method using an internal mixer and

pressed/calendared into a film.¹⁵ Once processed, all films are stored in a glovebox. All measurements are done within 5 days of SPE preparation to prevent ageing effects of samples biasing the results. Extreme caution is taken to prevent the erroneous contamination of samples by atmospheric humidity. Different procedures are executed to vary the water content of our SPE membranes in a controlled manner. As shown in Fig. 31, we are dealing with four types of samples based on water content. Firstly, the “As prepared (AP)” type is a sample that didn’t have its water content altered since the preparation process described in the experimental section. That type of sample is what is often found in the literature for SPEs. Secondly, the “Dried twice (DT)” type refers to a sample that has been dried an additional time in a vacuum oven for 24 hours at 120 °C inside the glovebox, further decreasing water content. Once dried, these samples are tested without re-exposition to air. In parallel, the “Water doped (WD)” type refers to an AP sample that had its water content increased experimentally as described in the experimental section. Finally, the “Dried twice water doped (DTWD)” type refers to a sample that had been processed as explained above, dried in the glovebox, and then had its water content increased experimentally, ensuring that it’s the only variable that increases.

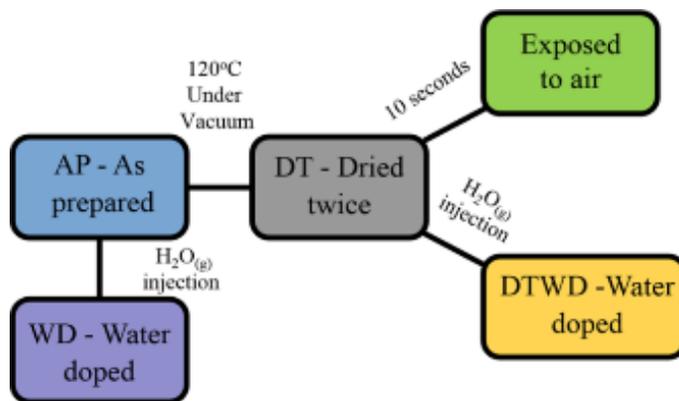


Figure 31. Summary schematic of the water doping/drying process. (The colour coding of the samples will be kept constant in the publication for ease of reading).

Indeed, the large confidence interval for the AP samples indicates that the water content fluctuates strongly because the membranes are exposed to air after evaporating the solvent. This finding is problematic because a lot of published literature uses the same classic wet solution casting approach for SPE processing, without accounting for the reabsorbed water. We have tried to measure the water-absorption rate in order to estimate how quickly should the SPE samples be transferred into a dry storage environment after the solvent evaporation. Unfortunately, it has been proven that the water-absorption happens so quickly that it's impossible to prevent the samples from absorbing humidity in contact with air. For example, the "DT-PAN-LiClO₄" samples containing 0-0,04wt% of water increased to 0,73wt% after just a 10-second exposition to air, which is comparable to the water content of the AP samples. Such a quick increase in water content explains why the confidence interval is so large for this type of sample. Interestingly, Armstrong and Clarke reported that "exposure to laboratory air causes a large increase in conductivity" in their SPE samples.¹⁶ In contrast to the water-rich samples, the "DT" samples have a narrower confidence interval implying more controlled and precise water contents, highlighting the relevance of the second drying step. This indicates that a certain reproducible control over the water content is possible if sample drying history is known. Both types of water-doped samples (WD and DTWD) reach similar water contents of approximately 2,4wt%. To better visualise the chemical species in the system, it's possible to express the water content of the electrolyte as the ratio of lithium ions versus water molecules occurrence. As reported in table 12, the DT membranes have almost no water molecules whereas the water-doped samples have approximately one water molecule for every 4 Li⁺ ions. As a comparison, in PEO-LiClO₄ containing 50wt% H₂O, one water molecule for every 0,25 non-caged Li⁺ has been reported by Zhang *et al.*¹⁰

In highly concentrated “water-in-salt” electrolytes, one water molecule per 0,38 Li^+ has been reported by Suo *et al.*¹⁷ In the standard AP samples, the ratio is of one water molecule for 11-12 Li^+ ions. Considering that the conduction of lithium in the SPEs is dependent on the interaction between the Li^+ and the polar functional group of the polymer binder, we compared these ratios to those of Li^+ vs H_2O . We could see that AP membranes have comparatively fewer water molecules versus Li^+ than the polar functional group of the polymer.¹⁸⁻²⁰ In WD samples, there are more water molecules than ether groups for the PEO and comparatively almost as much water molecules as nitrile groups for the PAN. Undoubtedly, these differences in water content play a role in the interactions between the Li^+ and the polymer.²¹ One can easily see in Fig. 32a) that even a small amount of water, in the order of 0,8wt% for PAN- LiClO_4 for example, can have a dramatic effect on the ionic conductivity, compared to the DT sample containing almost no water.

Tableau 12. Water content, rounded to the nearest hundredth wt%, in different types of prepared SPE membranes where the molar ratio is the average fraction of Li/H₂O. The confidence interval (at 95%) is based on quintuplicated measurements.

System	Molar Ratio Li/polar group		As prepared	Dried twice	Dried twice + 10s in air ^[a]	Water doped
PAN- LiClO ₄	Li/C≡N 1:2	Water (wt%)	[0,5-1,10]	[0-0,04]	[0,57-0,89]	[2,01-2,65]
		Molar ratio Li/H ₂ O	11	423	12	4
PEO- LiTFSI	Li/O 1:20	Water (wt%)	[0,15-1,21]	[0,01-0,15]	[0,38-0,62]	[1,48-3,22]
		Molar ratio Li/H ₂ O	12	106	17	4
AMAC- LiTFSI	Li/C≡N 1:3 Li/methacrylate 1:1	Water (wt%)	[0,16-0,76]	[0-0,13]	n/a	[2,29- 3,11]
		Molar ratio Li/H ₂ O	11	102		2

[a] The membrane is exposed to ambient air for 10 seconds.

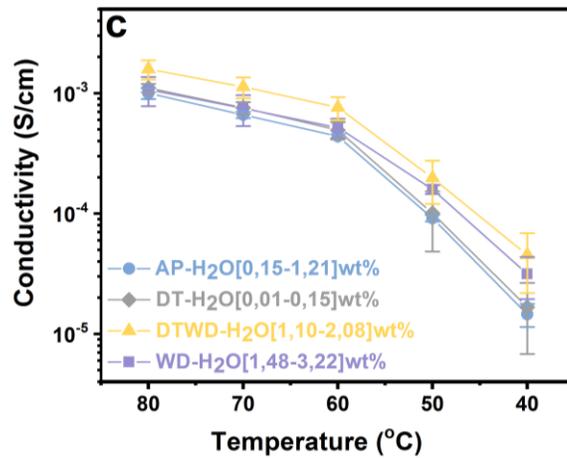
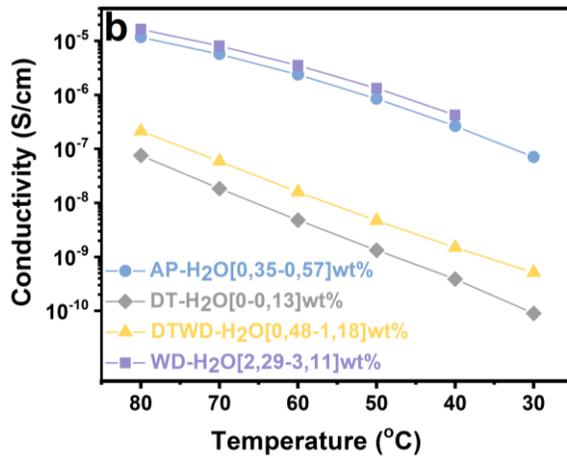
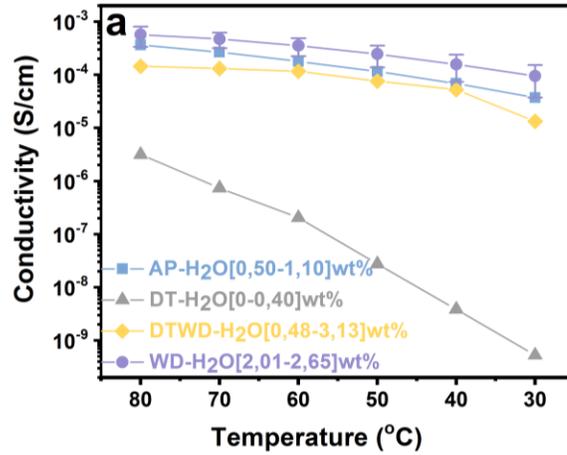


Figure 32. Ionic conductivities of different samples with different water contents of a) PAN-LiClO₄ 50wt%. b) AMAC-LiTFSI 30wt%. c) PEO-LiTFSI 24,5wt%. The average conductivities are calculated from triplicated measurements (Fig 32.a & Fig. 32.c). All measures were acquired during the same day (Fig 32.b).

For comparison, PAN-LiClO₄ (Fig. 32a) and AMAC-LiTFSI (Fig. 32b) both experience a conductivity decrease of 3 orders of magnitude at 60 °C between the AP and DT samples. Also, the DTWD samples have lower conductivities compared to the AP samples, even if their water content is higher. In fact, upon the second drying, LiTFSI crystallises and the added water is certainly insufficient to re-dissociate it entirely, causing lower conductivities than the AP but higher than the DT samples.²² We cannot exclude the fact that other chemical processes might occur during second drying, which is why, to prevent that, controlling water content is important from the very beginning of sample preparation. However, as shown in Fig. 32c, the increase in conductivity is not as significant for the PEO-LiTFSI system even if the effect is more visible for the lower temperatures, which could either be linked to the fact that the PEO already reached its maximum conductivity or to the fact that the residual water that it contains already fully improved its conductivity. Still, it is shown that water influences the ionic conductivities of SPEs even if it is more or less pronounced depending on the system. It is worth mentioning though, that for all systems, water-doping a DT sample makes it regain higher conductivities.

Water's presence influences Li⁺ solvation sphere and polymer chains' mobility, which undoubtedly affects the conduction mechanism(s). Elucidating the right model for the conduction mechanism must take into consideration all the possible interactions between the present species in the system, which can be challenging.^{23,24} Also, selecting the proper fitting parameters is of utmost importance for that matter. However, our attempt to fit the data with a VTF law is highlighted in figures 33 to 35 and confirms that drier samples have the highest activation energy (E_a) values, whereas samples containing more water present a lower E_a. Furthermore, the fact that the process is reversible via a drying-doping process, regardless of the polymer, is quite

interesting because it confirms that water indeed plays a role in the ionic conduction mechanism.^{6,10,25} We are yet unable to confirm by which mechanism this phenomenon occurs. Various arguments are opposed in the literature, though. On one hand, the residual water could simply act as a solvent for dissociating the electrolyte salt.^{19, 20} Indeed, the second drying could cause the salt to crystallise because of the lack of solvation complexes, trapping the lithium bonded to its counter-ion in the undissolved salt. This would decrease its mobility, which in turn impairs ionic conductivity and thus the importance to study properly the solubility limit of Li salt in polymers.^{17,26} Another possible hypothesis would be that the residual water creates extra sites for lithium hopping. The mechanism of lithium hopping has been shown in PEO to be resulting partly from Li⁺ electrostatic interaction with PEO's oxygen's lone pair.^{20,25,27} It is therefore not unrealistic to think that residual water molecules dispersed in the polymer's matrix could offer similar lone pair-interaction sites, providing the Li⁺ an alternate conducting path, increasing the ionic conductivity. Additionally, the increased measured conductivities could simply be ensured by proton conductivity. According to Tanzella *et al.*, in the case of PEO, it seems to be unlikely because PEO protons are not labile enough.² But, hydration of PEO increases the material's amorphism, which could make the protons more labile.^{28,29}

While the role of water is being studied in SPEs, we believe that it is forthwith important to elucidate the extent of its effect on ionic conductivities. It is an easily overlooked factor that could be causing discrepancies between published conductivities and what is obtained experimentally. As shown here, a 10s exposition to air hydrates the sample by a minimum of 0,5wt% of water, that is why one should be extremely careful in their drying procedures to avoid any non-wanted water doping. In most cases, since dryer samples present lower ionic conductivities, the scientific

community should definitively standardise the experimental procedures to account for the water content in SPE. While drying conditions may affect irreversibly the samples, they should be optimised, and the hydration level should be thoroughly reported after each sample preparation to ensure reproducibility and advancement towards understating the conduction mechanism in these systems.

In summary, water content has been quantified in PEO-LiTFSI, PAN-LiClO₄ and AMAC-LiTFSI SPEs. Working with 3 types of polymers, 2 lithium salts, and 2 different processing methods shows that water's effect can be variable depending on the system and/or process. It is shown that very dry samples containing less than 0,08wt% of water suffered from the lowest conductivities compared to samples that contained more water. Samples' water content was reproducibly controlled through a strict drying/water-doping procedure and increasing amounts of water in membranes yielded better ionic conductivities. The more or less reversible nature of the phenomenon has been observed in all different studied polymer-salt systems, which leads to believe that water could enhance conductivities in broader SPE systems. However, after thorough drying, AMAC did not regain initial conductivities even after being doped with water. It is a good example to show that drying history can alter polymer chemistry, which is why drying conditions are to be diligently optimised or, even better, avoided by limiting exposure to moisture. Considering the abundance of new SPE systems being published, it is fair to warn readers that their conductivities might be enhanced due to overlooked water content. Though, while having the highest ionic conductivity is suitable, one would also need to consider the maximum amount of water that the system could bare without cyclability or aging drawbacks when implemented in practical devices.

III.5- Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support provided by a grant from the National Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and Total Canada Inc. (NSERC Collaborative Research and Development; RDCPJ 528052-18).

The authors also wish to thank Paul Nicolle for sample preparations using the solvent-free processing method and Arnaud Pr  b   for his intellectual contribution in revising the final version of the manuscript.

III.6- Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

III.7- References

1. S. Ohno, T. Bernges, J. Buchheim, M. Duchardt, A. K. Hatz, M. A. Kraft, H. Kwak, A. L. Santhosha, Z. Liu, N. Minafra, et al. *ACS Energy Lett.*, 2020, **5**, 910-915.
2. S. A. Langevin, B. Tan, A. W. Freeman, J. C. Gagnon, C. M. Hoffman Jr., M. W. Logan, J. P. Maranchi and K. Gerasopoulos, *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 13085-13088.
3. F. L. Tanzella, W. Bailey, D. Frydrych and G. C. Farrington, *Solid State Ion.*, 1981, **5**, 681-684.
4. A. Lauenstein, A. Johansson and J. Tegenfeldt, *J. Electrochem. Soc.*, 1994, **141**, 1819.
5. A. Johansson, A. Lauenstein and J. Tegenfeldt, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 6163-6166.
6. J. P. Donoso, M. G. Cavalcante, T. J. Bonagamba, O. R. Nascimento and H. Panepucci, *Electrochim. Acta*, 1995, **40**, 2357-2360.
7. M. Z. A. Munshi and B. B. Owens, *Appl. Phys. Commun.*, 1987, **6**(4), 279.
8. E. A. Rietman, M. L. Kaplan and R. J. Cava, *Solid State Ion.*, 1985, **17**, 67-73.
9. C. Xu, B. Sun, T. Gustafsson, K. Edström, D. Brandell and M. Hahlin, *J. Mater. Chem. A.*, 2014, **2**, 7256.
10. Z. Zhang, M. Ohi, S. O. Diallo, N. H. Jalarvo, K. Hong, Y. Han, G. S. Smith and C. Do, *Phys. Rev. Lett.*, 2015, **115**, 198301.
11. B. Sun, C. Xu, J. Mindemark, T. Gustafsson, K. Edström and D. Brandell, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 13994
12. B. Commarieu, A. Paoletta, S. Collin-Martin, C. Gagnon, A. Vijh, A. Guerfi and K. Zaghib, *J. Power Sources*, 2019, **436**, 226852.
13. W. Liu, S. W. Lee, D. Lin, F. Shi, S. Wang, A. D. Sendek and Y. Cui, *Nat. Energy*, 2017, **2**, 17035.
14. A. Vallée, S. Besner and J. Prud'homme, *Electrochim. Acta*, 1992, **37**(9), 1579-1583.
15. P. Malik, M. Castro and C. Carrot, *Polym. Degrad. Stab.*, 2006, **91**(4), 634-640.
16. R. D. Armstrong and M. D. Clarke, *Solid State Ion.*, **11**, 1984, 305-306.
17. L. Suo, O. Borodin, T. Gao, M. Olguin, J. Ho, X. Fan, C. Luo, C. Wang and K. Xu, *Science*, 2015, **350**, 938.
18. W. H. Hou, C. Y. Chen and C. C. Wang, *Polym.*, 2003, **44**, 2938-2991.

19. N. Verdier, D. Lepage, R. Zidani, A. Prébé, D. Aymé-Perrot, C. Pellerin, M. Dollé and D. Rochefort, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2020, **3**, 1099-1110.
20. D. Zhou, D. Shanmukaraj, A. Tkacheva, M. Armand and G. Wang, *Chem*, 2019, **5**, 2326-2352.
21. Y. Tominaga, S. Asai and M. Sumita, *Polym. Sci. Technol.*, 2010, **37**(4), 51-59.
22. A. K. Łasińska, M. Marzantowicz, J. R. Dygas, F. Krok, Z. Florjańczyk, A. Tomaszewska, E. Zygadło-Monikowska, Z. Żukowska and U. Lafont, *Electrochim. Acta*, 2015, **169**, 61-72.
23. M. A. Hickner, *Mater. Today*, 2010, **13**(5), 34-41.
24. K. M. Diederichsen, H. G. Buss and B. D. McCloskey, *Macromolecules*, 2017, **50**(10), 3831-3840.
25. X. Zhang, L. Zhou, Y. Wang and Q. Zhou, *Polym. Sci.*, 2018, **60**, 50-56.
26. D. Rodrigues and A. Pawlicka, *Nonlinear Optics Quantum Optics*, 2004, **32**, 87-94.
27. W. M. Meyer, *Adv. Mater.*, 1998, **10**, 439-448.
28. A. Apicella, B. Cappello, M. A. Del Nobile, M. I. La Rotonda, G. Mensitieri and L. Nicolais, *Biomaterials*, 1993, **14**, 83-90.
29. C. Trotzig and S. Abrahmsén-Alami, *Polym.*, 2007, **48**, 3294-3305.

III.8- Supplementary Information

Experimental section

WET Process Poly(acrylonitrile) PAN-LiClO₄ 50wt% and acrylonitrile-methyl acrylate copolymer latex AMAC-LiTFSI 30wt% films preparation

The preparation of the PAN and LiClO₄ electrolyte-based solutions is done in two steps. First, N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) is added to the previously weighed polymer in a vial. The quantities of each component are measured to obtain 10wt% PAN in NMP. The mixture is stirred at least overnight to ensure complete dissolution of the polymer in the solvent.

Then, LiClO₄ (battery grade, dry, 99,99% trace metals basis – Sigma Aldrich) is added to the polymer solution. The LiClO₄ being very hygroscopic, in order to be precise, the salt is weighed in a vial inside a *MBRAUN*[®] glove box with argon atmosphere (<0,1ppm H₂O ; 15-30 ppm O₂). The quantity of salt is weighted accordingly to obtain 50wt% LiClO₄ to PAN ratio. Then, the previously prepared polymer solution is added to the LiClO₄, outside the glovebox. The resulting mix is stirred during an extra night to ensure the dissociation of the salt. The final solution is translucent and moderately viscous.

To obtain a self-supporting film, the polymer electrolyte solution is evenly casted on a glass substrate with a doctor blade using a *Gardco*[®] *Automatic drawdown machine II DP-8301*. Afterwards, the film is dried for 1-hour at 110 °C at atmospheric pressure, then under a -28mmHg vacuum for 24 hours at the same temperature.

Once dry, the film is taken out of the oven and peeled off the glass support using a rectangular razor blade. Subsequently, the self-supported film is transferred to a glovebox within less than 10 minutes in contact with air. The film's thickness is 120-200µm.

The AMAC-LiTFSI 30wt% film preparation follows the same steps as the WET process described for the PAN-LiClO₄ system. The AMAC solution in NMP is prepared at 15wt%. The quantity of LiTFSI is weighted accordingly to obtain 30wt% LiTFSI to AMAC ratio. The resulting film thickness is 120-200µm.

DRY (solvent-free) process PEO-LiTFSI 24,5wt% film preparation

Firstly, high molecular weight (PEO average MW 5 000 000, Sigma Aldrich) is mixed with equal amounts of low molecular weight (PEO average MW 20 000, Fluka Chemie AG, Buchs, Switzerland) in a closed internal mixer Brabender® (30 mL volume of the working chamber) at 170 °C ± 5 °C, until a homogeneous molten polymer blend is obtained, then the 24,5 wt% of LiTFSI (Shenzhen Capchem Technology) are added gradually until a homogeneous blend is obtained. The latter is then processed in a hydraulic press and cooled between steel plates. The resulting film thickness is 140-160 µm. The procedure used to obtain the mixture with the PEO was chosen to represent manufacturing conditions. The following articles demonstrate that the polymer can be affected by the mixing procedure:

L. Froboese, L. Groffmann, F. Monsees, L. Helmers, T. Loellhoeffel, and A. Kwade, *J. Electrochem. Soc.*, 2020, **167**, 020558.

P. Malik, M. Castro, and C. Carrot, *Polym. Degrad. Stab.*, 2006, **91**, 634-630

Measuring the membranes' residual water content

The residual moisture content of membranes is determined using a BrookField AMETEK® Computrac® Vapor Pro® XL specific moisture analyser that is calibrated and verified by measuring water content of a 1µL microcapillary tube Drummond Microcaps®. On one hand, this system correlates to the Karl-Fischer titration, but it is more user-friendly and does not require usage of reagents. On the other hand, it is also more accurate than determining water content by measuring the loss of total weight of the sample, since it employs a water-specific polymer capacitor relative humidity sensor based on change in its dielectric properties. In practice, the instrument's oven heats the polymer sample to volatilise residual water, then, the carrier gas vehicles the steam to the polymer capacitor moisture sensor. We use argon for the carrier gas (95 mL/min), it flows through an inline Drierite® desiccator before reaching the instrument to ensure its dryness. The samples are weighted in screw caps vials with septa inside an argon-filled glovebox, and they can be tested without being exposed to air. In order to start a measurement, the instrument first equilibrates the relative humidity of the carrier gas for correcting purposes. Then, the sample-containing vial is purged with the carrier gas for 30s to ensure that any

headspace moisture is eliminated from the vial. This causes the detected-water rate to drop to 0 $\mu\text{g/s}$. Afterwards, the sample is heated to 200 °C for LiTFSI containing membranes. (150 °C is used for LiClO₄ containing membranes, because higher temperatures caused the samples to combust yielding aberrant excessively high detected water quantities). Similarly to the Karl-Fischer titration method, the instrument measures the water rate count and stops the measurement once the rate reaches 0,10 $\mu\text{g/s}$. Each type of sample is tested five times. The method presents a relative systematic error of about 5%.

Determining ionic conductivities using complex impedance spectroscopy

Four-point impedance measurements are performed using a Biologic MTZ-35 high frequency impedance analyser or an SP300. The 1cm in diameter SPE membranes are sandwiched between two stainless steel current collectors and sealed in a controlled environment sample holder inside an Argon glovebox. The samples are heated and tested at temperatures ranging from 40 to 80 and down to 30 °C (with a measure every 10 °C) using an intermediate temperature system. All samples are thermally equilibrated for a minimum of 3 hours at every temperature.

Controlled water-doping of SPE membranes

Different SPE membranes of 1 cm in diameter are cut from the same region of the mother film and are sealed individually under an argon atmosphere in 20 mL headspace vials. 10 mL of distilled water are sealed in a 20 mL headspace vial and heated at 190 °C for 20 minutes. 4 mL of the headspace water atmosphere are collected using a syringe and are injected into the sample-containing vials. The same volume of vapour is injected into all the SPE samples. Diffusion is left for 1h and then the vials are opened in the glovebox in order to get rid of any potential residual water atmosphere. Every type of samples is tested for water-content and ionic conductivity parallelly.

Water content of samples influencing the activation energy

The activation energies of different samples have been calculated from the conductivity data assuming a VTF-type behaviour. The Vogel temperature (T_0) was calculated as:

$$T_0 = T_g - 50K \quad (19)$$

where T_g is the glass transition temperature of the polymer electrolyte. As observed in figures 33; 34 and 35, activation energy seems to decrease with water content.

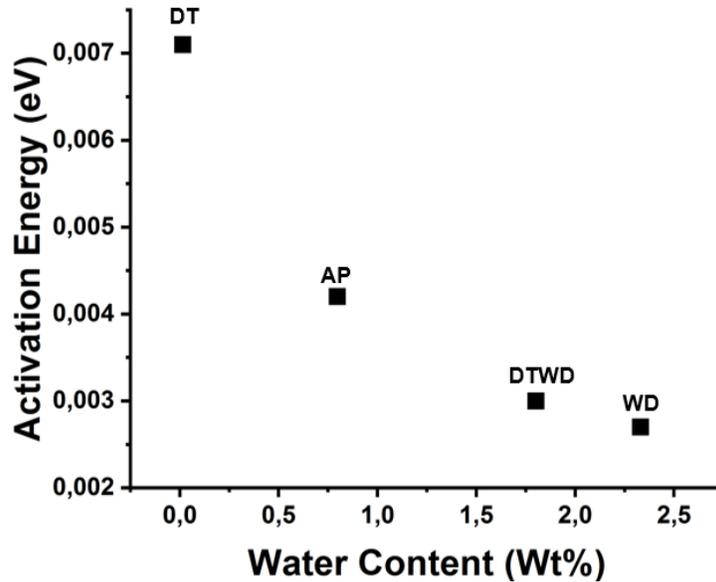


Figure 33. Decreasing activation energy with increased water contents in PAN-LiClO₄.

In figure 34, the portions of the conductivity curve above and below 60 °C have been separated. Indeed, above 60 °C the activation energy seems more stable with respect to the variation of water content. That could imply that above 60 °C the mobility of the PEO chains already offers optimal conduction conditions regardless of water content. However, below 60 °C, water contributes to the conduction mechanism as shown by the decrease in activation energy between the dryer samples (AP and DT) and the more hydrated samples (DTWD and WD).

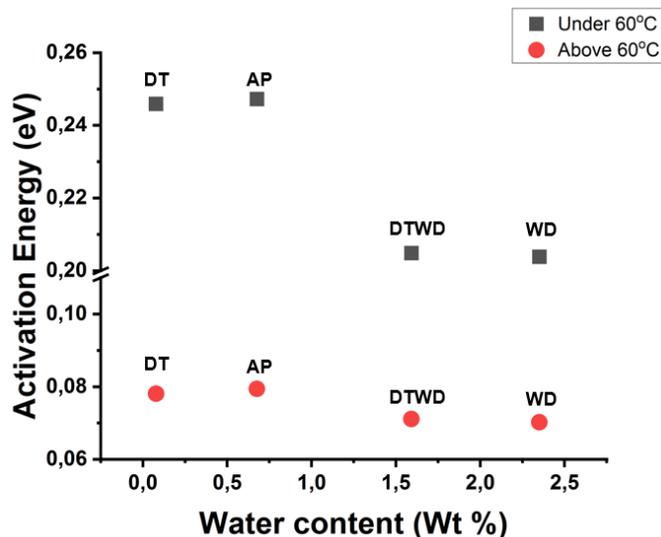


Figure 34. Decreasing activation energy with increased water contents in PEO-LiTFSI.

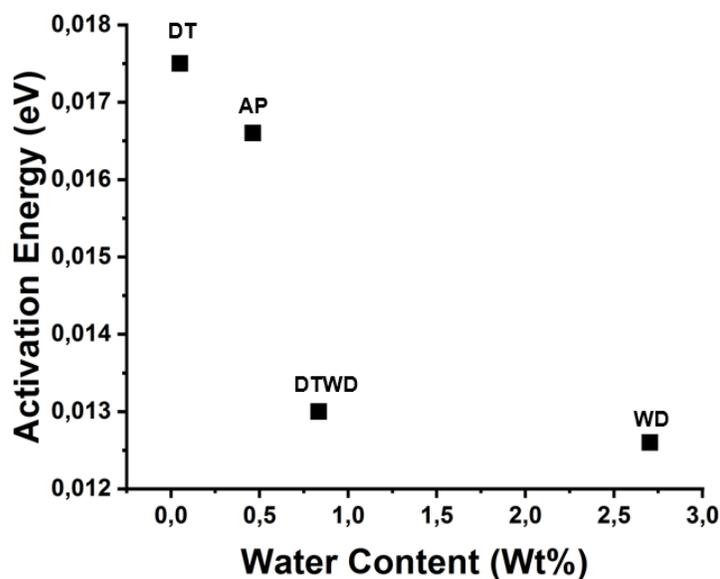


Figure 35. Decreasing activation energy with increased water contents in AMAC-LiTFSI.

The trends seem to be system-specific, however, in all cases, drying a sample increases the activation energy and water-doping it decreases the E_a . The fact that the process is observed, regardless of the polymer/salt combination, is quite interesting because it confirms that water plays a role in the ionic conduction mechanism. Considering the complexity of the latter, we would rather not advance any further interpretations of these data, but it is worth reminding that

the choice of T_0 must be carefully considered in order to represent a physical parameter of the system. Until further understanding of these systems is achieved, these trends present an obvious correlation between the increase of water content and the decrease of activation energy.

III.9- Supporting tables

Tableau 13. Conductivity data and error of PAN-LiClO₄ 50wt% - AP

Temperature [°C]	Average ionic conductivity [S/cm]	Standard deviation [S/cm]
80	$3,63 \times 10^{-4}$	$7,46 \times 10^{-5}$
70	$2,66 \times 10^{-4}$	$7,73 \times 10^{-5}$
60	$1,78 \times 10^{-4}$	$1,10 \times 10^{-4}$
50	$1,14 \times 10^{-4}$	$9,47 \times 10^{-5}$
40	$6,82 \times 10^{-5}$	$6,72 \times 10^{-5}$
30	$3,70 \times 10^{-5}$	$4,81 \times 10^{-5}$

Tableau 14. Conductivity data and error of PAN-LiClO₄ 50wt% - DT

Temperature [°C]	Average ionic conductivity [S/cm]	Standard deviation [S/cm]
80	$3,13 \times 10^{-6}$	$4,85 \times 10^{-6}$
70	$7,37 \times 10^{-7}$	$1,16 \times 10^{-6}$
60	$2,04 \times 10^{-7}$	$3,24 \times 10^{-7}$
50	$2,74 \times 10^{-8}$	$4,04 \times 10^{-8}$
40	$3,85 \times 10^{-9}$	$5,08 \times 10^{-9}$
30	$5,26 \times 10^{-10}$	$5,59 \times 10^{-10}$

Tableau 15. Conductivity data and error of PAN-LiClO₄ 50wt% - DTWD

Temperature [°C]	Average ionic conductivity [S/cm]	Standard deviation [S/cm]
80	$1,44 \times 10^{-4}$	$1,46 \times 10^{-4}$
70	$1,31 \times 10^{-4}$	$1,23 \times 10^{-4}$
60	$1,16 \times 10^{-4}$	$1,13 \times 10^{-4}$
50	$7,56 \times 10^{-5}$	$7,16 \times 10^{-5}$
40	$5,21 \times 10^{-5}$	$5,19 \times 10^{-5}$
30	$1,32 \times 10^{-5}$	$1,45 \times 10^{-5}$

Tableau 16. Conductivity data and error of PAN-LiClO₄ 50wt% - WD

Temperature [°C]	Average ionic conductivity [S/cm]	Standard deviation [S/cm]
80	$5,69 \times 10^{-4}$	$2,34 \times 10^{-4}$
70	$4,68 \times 10^{-4}$	$1,53 \times 10^{-4}$
60	$3,54 \times 10^{-4}$	$1,30 \times 10^{-4}$
50	$2,45 \times 10^{-4}$	$1,08 \times 10^{-4}$
40	$1,57 \times 10^{-4}$	$8,30 \times 10^{-5}$
30	$9,47 \times 10^{-5}$	$5,77 \times 10^{-5}$

All average conductivities presented in **Tables 13-16** are calculated from triplicated measurements. Some error bars have been omitted from **Figure 32.a** for clarity purposes.

Tableau 17. Conductivity data of AMAC-LiTFSI 30wt% - AP

Temperature [°C]	Ionic conductivity [S/cm]
80	$1,17 \times 10^{-5}$
70	$5,68 \times 10^{-6}$
60	$2,37 \times 10^{-6}$
50	$8,48 \times 10^{-7}$
40	$2,65 \times 10^{-7}$
30	$7,06 \times 10^{-8}$

Tableau 18. Conductivity data of AMAC-LiTFSI 30wt% - DT

Temperature [°C]	Ionic conductivity [S/cm]
80	$7,55 \times 10^{-8}$
70	$1,84 \times 10^{-8}$
60	$4,79 \times 10^{-9}$
50	$1,32 \times 10^{-9}$
40	$3,89 \times 10^{-10}$
30	$8,97 \times 10^{-11}$

Tableau 19. Conductivity data of AMAC-LiTFSI 30wt% - DTWD

Temperature [°C]	Ionic conductivity [S/cm]
80	$2,12 \times 10^{-7}$
70	$5,88 \times 10^{-8}$
60	$1,58 \times 10^{-8}$
50	$4,69 \times 10^{-9}$
40	$1,49 \times 10^{-9}$
30	$5,12 \times 10^{-10}$

Tableau 20. Conductivity data of AMAC-LiTFSI 30wt% - WD

Temperature [°C]	Ionic conductivity [S/cm]
80	$1,64 \times 10^{-5}$
70	$8,09 \times 10^{-6}$
60	$3,50 \times 10^{-6}$
50	$1,32 \times 10^{-6}$
40	$4,23 \times 10^{-7}$

All conductivity data presented in **Tables 17-20** has been acquired during the same day.

Tableau 21. Conductivity data and error of PEO-LiTFSI 24,5wt% - AP

Temperature [°C]	Average ionic conductivity [S/cm]	Standard deviation [S/cm]
40	$1,46 \times 10^{-5}$	$3,18 \times 10^{-6}$
50	$9,15 \times 10^{-5}$	$5,62 \times 10^{-6}$
60	$4,39 \times 10^{-4}$	$1,63 \times 10^{-5}$
70	$6,60 \times 10^{-4}$	$3,95 \times 10^{-5}$
80	$9,97 \times 10^{-4}$	$1,03 \times 10^{-4}$

Tableau 22. Conductivity data and error of PEO-LiTFSI 24,5wt% - DT

Temperature [°C]	Average ionic conductivity [S/cm]	Standard deviation [S/cm]
40	$1,67 \times 10^{-5}$	$9,89 \times 10^{-6}$
50	$1,00 \times 10^{-4}$	$5,22 \times 10^{-5}$
60	$4,93 \times 10^{-4}$	$8,04 \times 10^{-5}$
70	$7,56 \times 10^{-4}$	$8,72 \times 10^{-5}$
80	$1,10 \times 10^{-3}$	$8,90 \times 10^{-5}$

Tableau 23. Conductivity data and error of PEO-LiTFSI 24,5wt% - DTWD

Temperature [°C]	Average ionic conductivity [S/cm]	Standard deviation [S/cm]
40	$4,53 \times 10^{-5}$	$2,34 \times 10^{-5}$
50	$1,97 \times 10^{-4}$	$7,70 \times 10^{-5}$
60	$7,61 \times 10^{-4}$	$1,65 \times 10^{-4}$
70	$1,13 \times 10^{-3}$	$2,22 \times 10^{-4}$
80	$1,58 \times 10^{-3}$	$2,89 \times 10^{-4}$

Tableau 24. Conductivity data and error of PEO-LiTFSI 24,5wt% - WD

Temperature [°C]	Average ionic conductivity [S/cm]	Standard deviation [S/cm]
40	$3,15 \times 10^{-5}$	$1,20 \times 10^{-5}$
50	$1,59 \times 10^{-4}$	$1,35 \times 10^{-5}$
60	$5,18 \times 10^{-4}$	$9,60 \times 10^{-5}$
70	$7,48 \times 10^{-4}$	$2,15 \times 10^{-4}$
80	$1,07 \times 10^{-3}$	$2,91 \times 10^{-4}$

All average conductivities presented in **Tables 21-24** are calculated from triplicated measurements.

Chapitre IV – Quantification et effet du solvant de mise en forme résiduel dans les électrolytes solides polymères (SPE)

Dans ce chapitre, deux méthodes analytiques développées pour évaluer la teneur en solvant de mise en forme des SPEs sont présentées et comparées. Les détails expérimentaux sont expliqués dans la section II.2.b. Ensuite, l'effet du solvant sur les conductivités ioniques est démontré. Trois systèmes ont été étudiés, soit le POE-LiTFSI (préparé par voie DRY sans solvant), le PAN-LiClO₄ (préparé dans la NMP) et le ANOBEX-LiTFSI (préparé dans le PC ou dans la NMP).

IV.1- Quantification des solvants par HPLC-MS/MS

Dans un premier temps, une méthode employant la HPLC-MS/MS a été utilisée. La méthode a été développée en se basant sur les conditions expérimentales présentées par Schultz *et al.*¹ Dans l'étude publiée, les auteurs ont analysé des électrolytes liquides. Le défi dans le cadre de notre étude, c'est que l'analyte est contenu dans une matrice polymérique solide. La procédure d'extraction d'analyte décrite dans la partie II-2-b a été employée. Une calibration par étalonnage externe a été réalisée. L'avantage de celle-ci c'est qu'elle est simple à mettre en place. Le seul prérequis c'est la disponibilité de l'analyte sous forme pure. Aussi, elle peut être adaptée à n'importe quel échantillon.

Les solutions étalons ont été préparées à partir de concentrations croissantes de carbonate de propylène (PC) et de N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) dans de l'acétonitrile-HPLC. La figure 36 montre la courbe d'étalonnage du PC. Les concentrations des solutions utilisées sont respectivement $1,00 \times 10^{-1}$; $5,00 \times 10^{-1}$; 1,00; 3,00; 5,00 ppm. La figure 37 représente la courbe d'étalonnage de la NMP. Les concentrations des solutions utilisées sont respectivement 5,00; 10,0; 20,0; 50,0; 100 ppb. Les deux courbes d'étalonnage sont linéaires avec un coefficient de détermination supérieur à 0,998.

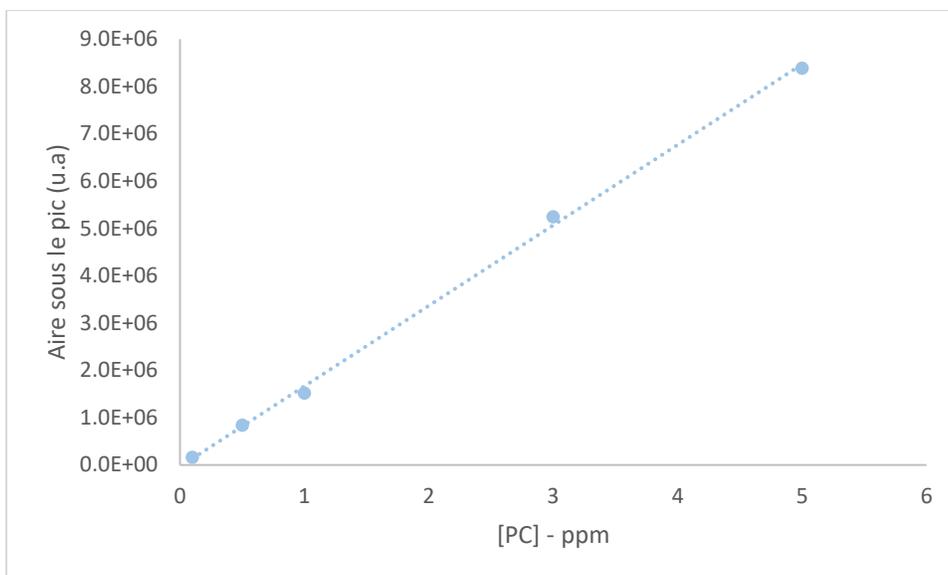


Figure 36. Courbe d'étalonnage externe du PC préparé dans de l'acétonitrile. Aire = $1,70 \times 10^6$
 $[PC] - 3,44 \times 10^4$ ($R^2 = 0,9988$)

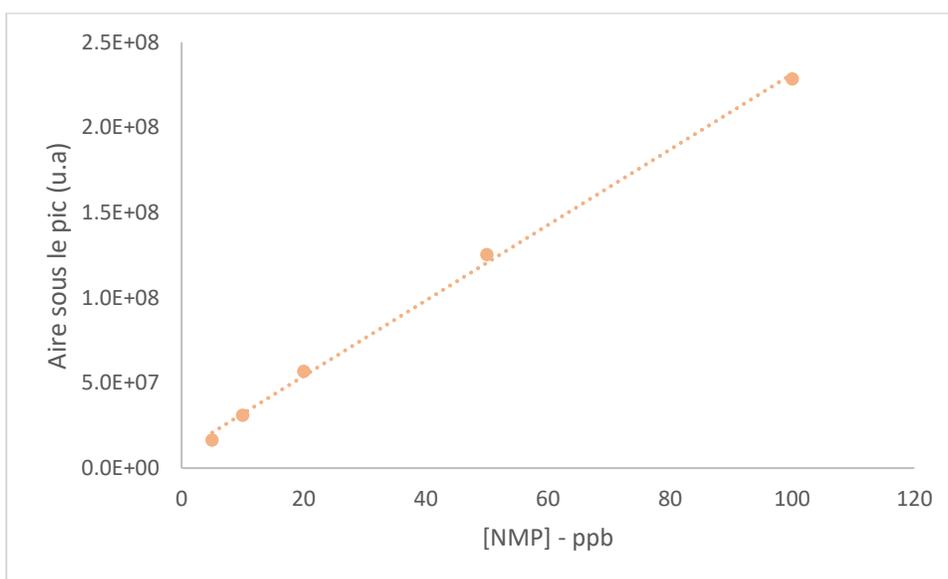


Figure 37. Courbe d'étalonnage externe du NMP préparé dans de l'acétonitrile. Aire = $2,22 \times 10^6$
 $[NMP] + 9,72 \times 10^6$ ($R^2 = 0,9981$)

Le désavantage de l'étalonnage externe c'est qu'il ne tient pas compte des variations dues à la méthode d'extraction de l'analyte, des erreurs dues à l'instrument et de la présence des interférents. Nous avons trouvé que l'analyse des différents échantillons à taux de solvants variés a dévoilé une logique relative. Plus précisément, un échantillon séché plus longtemps en

conditions plus drastiques avait une teneur en solvant résiduel plus bas qu'un échantillon séché moins longtemps en conditions plus douces. Cependant, l'analyse de plusieurs échantillons différents à des dates différentes a révélé un manque de reproductibilité des résultats. Ainsi, l'effet de matrice a été suspecté. Pour y remédier, des essais d'étalonnage par ajouts dosés ont été réalisés. Malgré les nombreuses tentatives, aucune reproductibilité n'a pu être atteinte. Par conséquent, les inconnus ont été évalués selon un étalonnage externe. Les premières membranes étudiées ont été fabriquées avec le copolymère d'acrylonitrile et de méthacrylate (ANOBEX). Ces membranes ont été préparées dans le PC ou le NMP. Les résultats obtenus sur le système ANOBEX-LiTFSI-NMP tel que préparé (AP), ont indiqué des teneurs de NMP résiduelle dans l'intervalle de [0,06-0,08]% p/p. Pour le système ANOBEX-LiTFSI-PC AP la teneur de PC résiduel se situait dans l'intervalle de [0,04-0,1]% p/p. Considérant le grand nombre d'étapes d'extraction de l'analyte, il est probable que celle-ci ne soit pas entièrement efficace, ce qui donne des résultats méfiants. Ainsi, le pourcentage de récupération incluant la méthode d'extraction a été évalué, afin d'essayer de comprendre l'origine du problème. Le pourcentage de récupération est calculé selon :

$$\% \text{ récup} = \frac{C_f - C}{C_a} \times 100 \quad (20)$$

Où C_f est la concentration d'analyte déterminée dans un échantillon fortifié ; C est la concentration d'analyte déterminée dans un échantillon non fortifié ; C_a est la concentration calculée d'analyte ajoutée dans l'échantillon fortifié.

Les pourcentages de récupération obtenus sont de 10 ± 7 % pour le PC et 10 ± 10 % pour le NMP, ce qui s'avère problématique. Premièrement, ils sont beaucoup trop bas pour pouvoir juger la méthode d'extraction comme efficace. Il y a probablement des pertes importantes liées aux multitudes d'étapes successives. Aussi, il se peut que les analytes interagissent plus fortement avec la matrice qu'avec le solvant, ainsi ils ne sont pas extraits adéquatement. Deuxièmement, les intervalles de confiance (à 95 %) sont énormes, ce qui indique que la méthode d'extraction n'est aucunement reproductible. Ainsi les teneurs de solvants résiduels obtenues par HPLC-MS/MS ne sont ni exactes ni précises.

Il aurait été possible d'essayer d'augmenter l'efficacité de l'extraction en minimisant le nombre d'étapes de celle-ci. Pour ce faire, il aurait fallu trouver un solvant d'extraction qui ne solubilise aucunement la matrice polymérique, qui interagirait fortement avec les analytes et qui soit miscible avec l'eau. Il est compréhensible que cela n'aurait pas été une tâche simple. Ainsi, l'utilisation d'un GC-MS avec un dispositif d'espace de tête (*headspace*) a été envisagée.

IV.2- Quantification des solvants par *Headspace*-GC-MS

La chromatographie en voie gazeuse montée d'un dispositif *headspace* est intéressante puisque l'extraction de l'analyte est entièrement réalisée en une seule étape automatisée. En contournant les nombreuses manipulations successives, il est possible d'éviter les différentes sources de pertes. En effet, la première étape consiste à trouver les conditions dans lesquelles les analytes seront à l'équilibre. Pour les échantillons de POE-LiTFSI et de PAN-LiClO₄, la température d'incubation choisie est de 150 °C. Cela évite la contamination par dégradation du POE qui a été observée à des températures supérieures à 160 °C, et la combustion du PAN-LiClO₄ qui a été observée à 175 °C. Pour les échantillons de ANOBEX-LiTFSI, la température de 180 °C a été utilisée, puisque c'est la température maximale que l'instrument peut supporter. Entre le PC et la NMP, le PC atteint l'équilibre à 150 °C après 30 minutes. Cependant, pour la NMP il faut augmenter le temps d'incubation à 2 h pour atteindre l'équilibre. Dans cette méthode, un étalonnage interne a été favorisé, puisqu'en phase gazeuse, il y'a beaucoup plus de mouvements moléculaires ce qui augmente les variations du comportement des analytes dans la colonne. Le carbonate d'éthylène (EC) a été choisi comme étalon interne pour le PC puisqu'il possède une structure similaire et une température d'ébullition proche de celui-ci ($T_{\text{ébull}} \text{ PC} = 240 \text{ °C}^2 - T_{\text{ébull}} \text{ EC} = 243 \text{ °C}^3$). Pour la NMP, le N,N-Diméthylformamide (DMF) a été choisi comme étalon interne pour sa fonction amide similaire, quoique sa température d'ébullition soit 49 °C plus basse que celle de la NMP ($T_{\text{ébull}} \text{ NMP} = 202 \text{ °C}^4 - T_{\text{ébull}} \text{ DMF} = 153 \text{ °C}^5$). Comme le montre la figure 38, les courbes d'étalonnage interne pour les deux analytes donnent des coefficients de détermination acceptables.

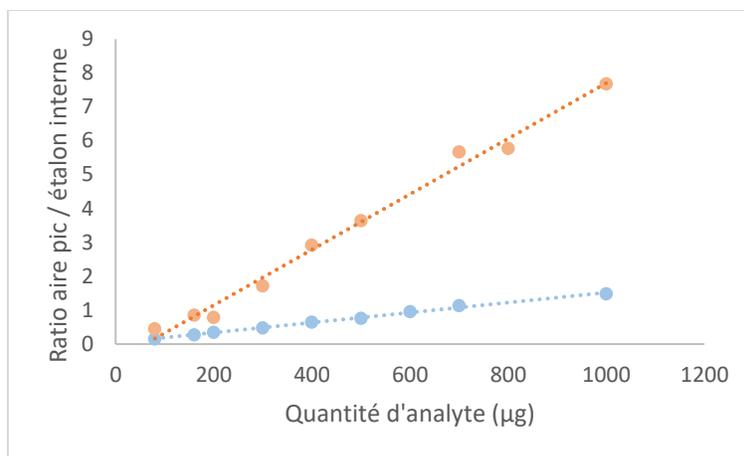


Figure 38. Courbes d'étalonnage interne du NMP (en orange) et du PC (en bleu). Pour le NMP : Ratio E.I = $0,0082[\text{NMP}] - 0,4944$ ($R^2 = 0,9896$). Pour le PC : Ratio E.I = $0,0015[\text{PC}] + 0,0424$ ($R^2 = 0,9958$).

Selon le gouvernement du Québec pour qu'une méthode analytique soit validée, le coefficient de détermination doit être supérieur à 0,995.⁶ Cependant, dans le domaine des SPEs, sachant qu'il n'existe pas encore de procédés standardisés pour la quantification des solvants résiduels, les linéarités obtenues seront considérées comme suffisantes dans ce projet.

IV.3- Comparaison des pourcentages de récupérations des deux méthodes

Les pourcentages de récupération des différents analytes sur les différents systèmes étudiés ont été calculés et présentés dans le tableau 25.

Tableau 25. Pourcentages de récupération obtenus pour différents systèmes SPE, selon la méthode analytique.

	PC		NMP	
	ANOBEX-LiTFSI	POE-LiTFSI	ANOBEX-LiTFSI	POE-LiTFSI
HPLC	10 %	n.a	10 %	n.a
GC	101 %	99 %	125 %	64 %

Il peut être mentionné que le pourcentage de récupération du PC est bon pour les deux polymères évalués. Pour le NMP, il devrait être amélioré puisqu'il semblerait qu'il y a des interférences dans le système ANOBEX ce qui donne un pourcentage supérieur à 100 %. En revanche, sachant qu'il n'y a pas de « pertes » possibles dans l'extraction par *headspace*, et qu'une purge de colonne à haute température a révélé qu'il n'y a pas de NMP piégée dans la colonne, le plus probable c'est que la NMP interagit sûrement plus favorablement avec le système POE-LiTFSI. Cela pourrait expliquer son bas pourcentage de récupération. Même si la méthode GC développée n'est pas idéale, elle est plus adaptée pour nos types d'échantillons que la HPLC.

IV.4- Teneurs en solvants dans les SPE déterminées par *Headspace*-GC-MS

Dans la même logique que dans le chapitre III, des échantillons à différentes teneurs de solvants sont préparés et analysés. L'échantillon « as prepared (AP) » est testé sans variation de sa teneur de solvant depuis sa préparation. Il faut savoir que cet échantillon contient aussi de l'eau résiduelle, et c'est le type d'échantillon qui est communément trouvé dans la littérature. L'échantillon de type « solvent doped (SD) » est préparé par dopage en solvant respectif de l'échantillon AP. L'échantillon de type « dried twice (DT) » est séché en BAG-Ar à 120 °C, sous vide, pendant 24 h. Cela permet de diminuer à la fois la teneur en eau et en solvant résiduel. Enfin, l'acronyme « dried twice solvent doped (DTSD) » désigne un échantillon qui a été dopé avec des vapeurs de solvant après avoir été séché en BAG-Ar, sans réexposition à l'air ambiant. Cela permet de s'assurer que la teneur spécifique du solvant de dopage est la seule variable qui augmente. Pour éviter les effets conjoints de plusieurs solvants, les échantillons sont dopés exclusivement avec le solvant dans lequel ils ont été mis en forme. Sachant que le POE est mis en forme sans solvant, il a pu être dopé séparément avec du PC et de la NMP pour observer leur effet. Les résultats des analyses des différents types d'échantillons sont présentés dans le tableau 26 et 27. Ils ne tiennent pas compte des pourcentages de récupération présentés dans le tableau 25.

Tableau 26. Teneur en PC dans différents types de membranes SPE préparées, déterminée par GC-MS. Les valeurs sont arrondies au pourcent près. Les crochets représentent des intervalles de confiance à 95 %, obtenus à partir de quadruplats.

Système SPE	Ratio molaire Li/Groupe polaire		AP	DT	DTSD
PEO-LiTFSI	Li ⁺ /O 1:20	Solvant (% p/p)	0	0	0,3
		Ratio molaire Li ⁺ /solvant	-	-	138
ANOBEX-LiTFSI	Li ⁺ /C≡N 1:3	Solvant (% p/p)	[4-5]	[1-3]	11
	Li ⁺ /méthacrylate 1:1	Ratio molaire Li ⁺ /solvant	11	25	4

Tableau 27. Teneur en NMP, arrondie au pourcent près, dans différents types de membranes SPE préparées, déterminée par GC-MS. Les crochets représentent des intervalles de confiance à 95 %, obtenus à partir de triplicatas.

Système SPE	Ratio molaire Li/Groupe polaire		AP	DT	DTSD
PAN-LiClO ₄	Li ⁺ /C≡N 1:2	NMP (% p/p)	11	7	[8-12] ^a
		Ratio molaire Li ⁺ /NMP	2	7	2
PEO-LiTFSI	Li ⁺ /O 1:20	Solvant (% p/p)	0	0	0,6
		Ratio molaire Li ⁺ /solvant	-	-	77
ANOBEX-LiTFSI	Li ⁺ /C≡N 1:3	Solvant (% p/p)	[8-20]	7	[4-7]
	Li ⁺ /méthacrylate 1:1	Ratio molaire Li ⁺ /solvant	2	3	8

^a : Exceptionnellement, n = 4.

Lorsque possible, les valeurs tenant compte des intervalles de confiance (à 95 %) ont été données pour les teneurs de solvants résiduels. Afin de mieux visualiser le système d'un point de vue microscopique, il est possible de présenter les résultats sous forme de ratio du Li^+ sur la présence de solvant en moles. Par exemple dans le système PAN- LiClO_4 il a été noté que dans l'échantillon AP, il y a 2 Li^+ par NMP. Lorsqu'il est séché une fois supplémentaire, ce ratio passe à 7 Li^+ par NMP. Puis, une fois redopé avec du NMP, le ratio revient à 2 Li^+ par NMP. Dépendamment du système, le comportement des échantillons n'est pas le même. Par exemple, lorsque le ANOBEX- LiTFSI est séché deux fois, il a une quantité de PC résiduelle de 1-3% p/p. Un dopage de PC fait monter cette teneur à d'environ 11% p/p. Cependant pour le PAN- LiClO_4 , un échantillon DT a une quantité de NMP résiduelle de 7% p/p. Lorsque l'échantillon est dopé avec du NMP, cette teneur passe à 8-12% p/p. Les résultats semblent logiques puisque les échantillons AP et DTSD présentent plus de solvant résiduel que les échantillons DT. Une exception est remarquée dans le système ANOBEX- LiTFSI préparé dans le NMP. En effet, pour ce système l'échantillon DTSD semble avoir moins de NMP que l'échantillon DT. Assurément, il est important de remarquer les intervalles de confiance étendus sur les teneurs de solvants résiduels.

IV.5- Influence de la présence de solvants sur les conductivités ioniques des SPEs

Les intervalles de confiances étendus pourraient expliquer les fluctuations importantes et les mauvaises reproductibilités des conductivités ioniques entre ce qui est publié et ce qui est reproduit expérimentalement. La figure 39 représente les conductivités des différents échantillons de ANOBEX- LiTFSI et de PAN- LiClO_4 , selon la teneur de solvant résiduel. Il est observé dans tous les cas que les échantillons qui sont dopés en solvant présentent les meilleures conductivités ioniques. L'échantillon DT est celui qui présente les moins bonnes conductivités. C'est aussi celui qui présente les plus basses teneurs en eau et en solvant. Puis, en dopant les échantillons DT avec du solvant de mise en forme, une augmentation de conductivité ionique peut être observée.

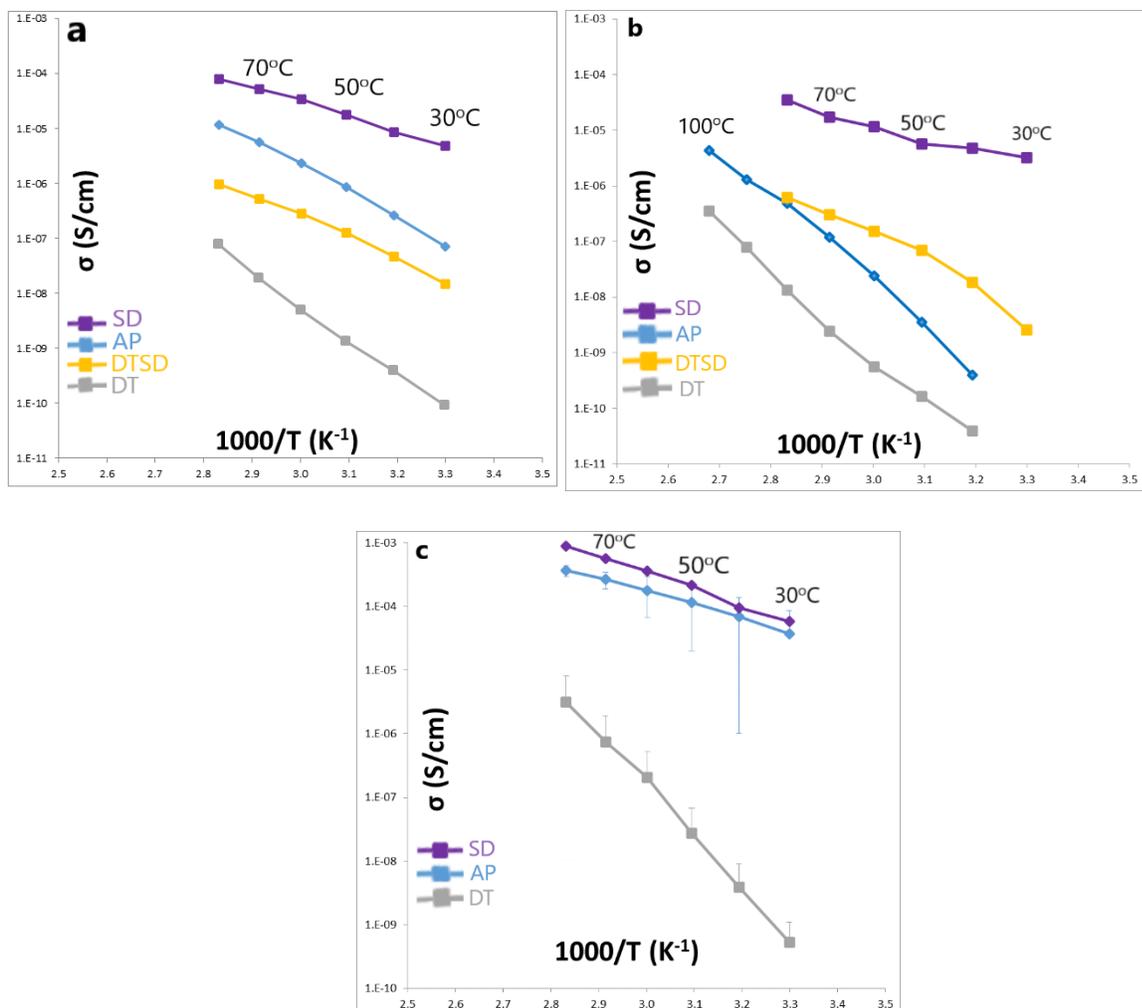


Figure 39. Conductivités ioniques de différents types d'échantillons à teneurs en solvant variés. (a) ANOBEX — LiTFSI 30% p/p — NMP, (b) ANOBEX — LiTFSI 30% p/p — PC, (c) PAN-LiClO₄ 50% p/p — NMP. Certaines barres d'erreurs ont été omises pour raisons de clarté de la figure.

Selon le cas, les différences de conductivité en fonction de la teneur de solvant peuvent être phénoménales. En effet dans le cas le plus flagrant, il y'a une différence de cinq ordres de grandeur entre l'échantillon séché à 100 °C puis à 120 °C sous vide pendant 24 h et l'échantillon séché une fois à 100 °C et dopé avec du solvant (Comme observé pour le PAN-LiClO₄ à 30 °C – figure 39.c) Ainsi, le solvant joue un rôle non négligeable dans la conductivité ionique d'un SPE. Par la suite, sachant que dans tous ces échantillons, du solvant résiduel est quand même présent malgré le(s) séchage(s), un test a été réalisé sur le POE-LiTFSI préparé par voie sans solvant. En

effet, la conductivité d'un échantillon POE-LiTFSI DT a été déterminée comme référence. Ensuite, deux échantillons DTSD ont été préparés en dopant la référence avec du NMP et du PC, séparément. Les conductivités ioniques résultantes sont montrées dans la figure 40.

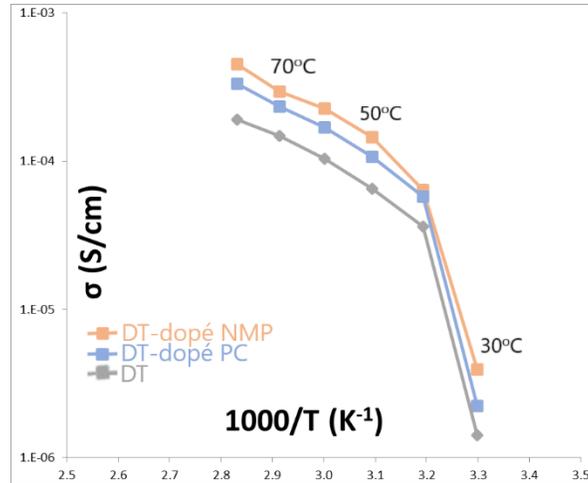


Figure 40. Effet de l'ajout de solvant sur le système POE-LiTFSI 24,5% p/p préparé par voie fondue sans solvant.

Bien qu'elle soit modeste, une amélioration des conductivités ioniques en présence de solvant que (ce soit le PC ou la NMP) peut être observé par rapport à l'échantillon sans solvant. À nouveau, l'effet bénéfique de la présence de solvant est observé.

Les raisons pour lesquelles la présence de solvant améliore les conductivités n'ont pas été élucidées dans le cadre de cette étude. Cependant, il est possible d'émettre quelques hypothèses. Premièrement, il est possible que comme l'eau, la présence de solvant résiduelle soit ce qui permet de dissocier le sel de lithium, ce qui augmenterait sa conductivité. D'autre part, sachant que le solvant interagit avec le sel, il pourrait participer au mécanisme de conduction du Li⁺.⁷ Ce phénomène a déjà été montré dans le cas du LiFSI qui forme un complexe avec plusieurs molécules de DMF.⁸ Ainsi, ce n'est pas improbable que ce cas de figure puisse se produire avec d'autres sels et solvants.

L'effet des solvants résiduels dans les SPEs reste un phénomène qui n'est pas compris par la communauté scientifique. C'est aussi un facteur qui est très rarement considéré dans la

préparation des échantillons publiés dans la littérature. Or, dans cette étude, il a été observé que la présence de solvant résiduelle à des quantités variables pouvait avoir un effet majeur sur les conductivités ioniques. Celui-ci pourrait être une des sources des discordances et du manque de reproductibilité des mesures de conductivités. De plus, il a été montré que pour tous les échantillons, malgré des conditions de séchage drastiques, une quantité de solvant résiduel non négligeable reste piégée dans la membrane. Ainsi, il faudrait soit standardiser les protocoles de préparations des échantillons et de quantification des solvants résiduels, ou bien les préparer par voie sans solvant (idéalement en salle sèche, voire en boîte à gants). Quoi qu'il en soit, il est important de connaître les réelles performances des SPEs produites, sans qu'elles soient altérées par la présence de solvants.

IV.6- Références

1. Schultz, C.; Kraft, V.; Pyschik, M.; Weber, S.; Schappacher, F.; Winter, M.; Nowak, S., *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (4), A629-A634.
2. Sigma Aldrich, Fiche de donnée de sécurité - Carbonate de propylène. N°CAS: 108-32-7
3. Sigma Aldrich, Fiche de donnée de sécurité - Carbonate d'éthylène. N°CAS: 96-49-1
4. Sigma Aldrich, Fiche de donnée de sécurité - 1-Méthyl-2-pyrrolidone. N°CAS: 872-50-4
5. Sigma Aldrich, Fiche de donnée de sécurité - N,N-Diméthylformamide. N°CAS: 68-12-2
6. Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, *Gouvernement du Québec*, "Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie". **2015**.
7. Zhang, Z.; Ohi, M.; Diallo, S. O.; Jalarvo, N. H.; Hong, K.; Han, Y.; Smith, G. S.; Do, C., *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *115* (19), 198301.
8. Zhang, X.; Han, J.; Niu, X.; Xin, C.; Xue, C.; Wang, S.; Shen, Y.; Zhang, L.; Li, L.; Nan, C. W., *Batteries Supercaps* **2020**, *3*, 876-883.

V- Conclusions générales et perspectives

La conclusion de ce mémoire récapitulera les outils développés pour la quantification systématique de différents solvants résiduels tels que l'eau, le carbonate de propylène et la N-méthyl-2-pyrrolidone dans des échantillons d'électrolytes solides polymères (SPE).

Pour ce faire, des échantillons SPE ont été préparés en accord avec les conditions « standards » de la littérature. Puis, en réalisant différentes procédures post-séchage, il est possible de faire varier leur teneur en solvants résiduels. En effet, en séchant l'échantillon en boîte à gants, la teneur en eau et en solvant de mise en forme de celui-ci diminue simultanément. Ensuite, par un processus de dopage élaboré dans cette étude, il est possible d'augmenter spécifiquement la teneur du solvant résiduel désiré. Pour cela, des vapeurs du solvant étudié sont injectées dans une fiole scellée contenant l'échantillon SPE sous atmosphère inerte. En préparant des échantillons SPE de même composition, à taux de solvants différents, il a été possible de montrer l'effet qu'ont ces derniers sur les conductivités ioniques des échantillons.

La teneur en eau résiduelle des échantillons a été mesurée avec un analyseur spécifique à l'humidité. Leurs conductivités ioniques ont été évaluées par spectroscopie d'impédance complexe. Il a été montré qu'en présence de l'eau, dans la plupart des cas, les conductivités ioniques des SPEs sont améliorées. Cependant, l'intensité du phénomène observé dépend du système étudié. De plus, l'aspect hygroscopique des échantillons a été montré. En effet, malgré le séchage adéquat d'un échantillon, son exposition à l'air ambiant fait augmenter instantanément sa teneur en eau. Aussi, il a été observé qu'un séchage prolongé à haute température peut altérer la chimie du polymère. Par conséquent, il est préférable de contrôler la teneur en humidité dès les premières étapes de la préparation des échantillons.

Les résultats de l'étude portant sur la quantification de l'eau ont été publiés dans Chemical Communications et représentent, à notre connaissance, une première étude systématique présentant spécifiquement l'effet de l'eau sur les conductivités de différentes familles de systèmes SPE. Nous espérons que les résultats publiés contribueront à une certaine standardisation de la préparation des échantillons dans le domaine et que l'intérêt de

comprendre l'effet de l'eau sera à nouveau d'actualité. Ainsi, en évaluant de façon systématique la teneur d'eau résiduelle dans les SPEs, jusque-là généralement négligée, une meilleure compréhension des performances de ces systèmes sera atteinte.

L'autre aspect du projet s'est conclu avec le développement d'une méthode analytique employant la GC-MS pour la quantification du PC et de la NMP. Dans ce cas, il a aussi été montré que ces solvants contribuent à améliorer la conduction ionique dans les échantillons SPEs étudiés. À cause de la fermeture du laboratoire de spectrométrie de masse liée à la COVID-19, tous les tests pour la validation de méthode analytique n'ont pas pu être réalisés pour que celle-ci puisse être publiée. Cependant, la méthode développée reste un outil pratique pour la suite du projet et la transposition de l'étude à d'autres solvants.

Pour les perspectives, la compréhension plus fondamentale de l'effet des solvants résiduels est de mise. En effet, des échantillons de POE-LITFSI à différents taux d'eau ont été analysés sous atmosphère inerte par spectroscopie RAMAN. Il a été observé que le signal de l'élongation de l'anion TFSI⁻ disparaissait lorsqu'un échantillon passait d'un état hydraté ([1500-12100] ppm d'eau) à un état sec ([100-1500] ppm d'eau) par séchage. Le signal réapparaissait lorsque l'échantillon était réhydraté. Ainsi, il est envisageable de croire que l'eau interagit avec le sel de manière réversible, ce qui peut affecter les propriétés du matériau. Une perspective serait de continuer à étudier les différentes interactions possibles des solvants avec les différentes composantes des membranes (sel et polymère) et comment les environnements chimiques des différents groupements présents sont affectés. D'autre part, dans la littérature il est admis que l'eau en présence de sel agit comme plastifiant sur les systèmes SPE. Cependant, lorsque des échantillons à différents taux d'eau (moins de 3,2wt %) ont été testés par calorimétrie différentielle à balayage, aucune différence au niveau de la cristallinité ou de la température de transition vitreuse du matériau n'ont été observées. Ainsi, il serait intéressant de poursuivre cette voie pour voir à quels taux de solvants résiduels, l'effet plastifiant peut être observé. Enfin, sachant qu'éventuellement les SPEs seraient appliqués dans des systèmes complets de batterie, comprendre comment la présence de solvants résiduels affecte la stabilité de l'électrolyte est indispensable. Des tests de cyclage galvanostatique avec limitation de potentiel ont été réalisés sur des échantillons SPEs avec différents taux de solvants (*versus* électrode de lithium), mais

aucun résultat concluant n'a pu être observé. À hauts potentiels, les solvants sont susceptibles de s'oxyder et de former des radicaux libres qui pourraient réagir avec l'électrolyte ou l'électrode. Donc, il serait pertinent de pouvoir corrélérer la quantité de solvants résiduels à la stabilité de l'électrolyte SPE en question. Cependant, souvent les tests sont réalisés dans des cellules Li || Li ou Li || Cu qui ne représentent pas les conditions réelles dans une batterie complète. Ainsi, il serait sûrement pertinent d'étudier l'effet du solvant résiduel dans une cellule complète avec électrodes commerciales, sous l'application de densités de courant et de pressions élevées pour simuler les conditions d'une batterie Li-métal de haute énergie spécifique. Bien évidemment, cette étude devrait être appliquée à un plus grand nombre de solvants et de systèmes SPE utilisés dans le domaine afin de mieux comprendre les nouveaux SPEs du futur. L'étude présente sert à rappeler une connaissance oubliée en montrant des exemples de l'influence de solvants variés sur différents systèmes de SPEs, et de fournir des méthodes de caractérisations de ces solvants, qui doivent être plus systématiques.