

Université de Montréal

Mobilité et association des ions dans les électrolytes solides
à base de poly(oxyéthylène)

Par

Frédéric Lemaître Auger

Département de chimie

Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de
Philosophiæ Doctor (Ph.D.)
en chimie

Juin, 1999

© Frédéric Lemaître Auger, 1999



QD
3
U54
2000
v. 018

Université de Montréal

Méthode et application des ions dans les électrolytes solides
à base de poly(oxyéthylène)

Par

Frédéric Lemaire-Auger

Département de chimie

Faculté des arts et des sciences

Thésé présentée à la Faculté des études supérieures

en vue de l'obtention du grade de

Philosophie Doctor (Ph.D.)

en chimie



Jan 1999

© Frédéric Lemaire Auger, 1999

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée :

Mobilité et association des ions dans les électrolytes solides
à base de poly(oxyéthylène)

présentée par
Frédéric Lemaître Auger

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes :

Professeur Gilles Durocher.....président-rapporteur
Professeur Jacques Prud'homme.....directeur de recherche
Professeur Michel Lafleur.....membre du jury
Professeur Daniel Bélanger.....examineur externe

Thèse acceptée le :

SOMMAIRE

Ce travail décrit une méthodologie visant à caractériser des électrolytes constitués d'un sel de lithium (LiX) dissous dans le poly(oxyéthylène) (POE) sur le double plan de l'association des ions et de la mobilité relative des diverses espèces (chargées ou neutres) dans le POE. Cette méthodologie, qui fait appel à l'anion $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (TFSI) comme référence, a été appliquée à divers anions et dianions organiques, SCN^- , $[\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3]^-$ (MESA), $[\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3]^-$ (MPSA), $[\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{NSO}_2\text{CF}_3]^{2-}$ (EDSA), qui est un dimère de l'anion MESA, et $[\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{NSO}_2\text{CF}_3]^{2-}$ (TTSA), dont les groupements ioniques terminaux sont identiques à ceux de l'anion MPSA. Elle comporte trois étapes distinctes. D'abord une estimation de la mobilité relative des ions libres X^- par rapport à celle des ions libres Li^+ dans l'électrolyte POE-LiX, basée sur la conductivité globale de l'électrolyte POE-CsX correspondant. Ensuite une étude du système ternaire POE-LiX-KX, sur le double plan de la conductivité globale et de la conductivité effective du lithium, cette dernière étant déterminée par polarisation dc en faisant appel à des cellules symétriques Li/POE-LiX-KX/Li. Enfin, l'utilisation de modèles théoriques permettant de reconstituer l'ensemble de ces résultats par le biais de paramètres ajustables définissant les mobilités relatives et les constantes de formation des diverses espèces anticipées.

Le bilan de cette étude, effectuée pour un rapport OE/Li ou OE/(Li + K) = 30, montre que cette approche conduit à des résultats quantitatifs cohérents. L'électrolyte POE-LiTFSI, qui a servi de référence, est un électrolyte fortement dissocié dont l'anion, pourtant volumineux, est presque aussi mobile que SCN^- dans le POE. Tous les autres électrolytes POE-LiX examinés sont caractérisés par des anions libres X^- moins mobiles que ces deux anions. Par ailleurs, contrairement à ce que nous avons anticipé lors du choix des dianions EDSA et TTSA, ces derniers ne sont pas immobiles dans le POE. Seules les paires d'ions LiX correspondantes le sont. De manière générale, quelle que soit

la nature des anions examinés, les paires d'ions LiX , lorsqu'elles sont présentes, sont systématiquement moins mobiles que les ions libres X^- , un constat qui suggère qu'elles sont coordonnées au polymère.

Si on exclut les électrolytes POE-LiTFSI et POE- Li_2TTSA , tous les autres électrolytes POE- LiX examinés sont caractérisés par la présence de triplets LiX_2^- et de paires d'ions LiX . Dans le cas de l'anion SCN^- , ces triplets sont nettement moins nombreux que les paires d'ions, un comportement qui rappelle celui des anions non coordinants en milieu aqueux. Il n'en est pas de même pour les anions MPSA, MESA et EDSA, pour lesquels la population des triplets est soit du même ordre de grandeur que celle des paires d'ions (MPSA), soit deux fois moindre seulement (MESA et EDSA). En raison de leur taille plus grande, ces triplets sont nettement moins mobiles que les précédents. Par ailleurs, leur mobilité relative étant identique, on peut conclure à la formation de triplets intramoléculaires (cycliques) dans le cas du dianion EDSA. Une étude calorimétrique antérieure concernant l'anion MPSA suggère que les triplets LiX_2^- caractéristiques de ces trois anions sont des chélates capables de soustraire leur ion Li^+ de toute interaction avec le polymère. Quant au dianion TTSA, qui n'est pas un dimère structural parfait de l'anion MPSA (il contient un groupement éther additionnel en son centre), son comportement est très différent. Il ne conduit qu'à la formation de paires d'ions LiX . Cette caractéristique résulte probablement de la double coordination des ions libres Li^+ avec le polymère et ce groupement éther additionnel, laquelle produit un encombrement structural (ou des interactions locales) défavorable à la formation de triplets LiX_2^- .

Une autre caractéristique mise en évidence dans ce travail concerne les diagrammes d'état des systèmes POE- LiX comportant les anions solvatants MESA, MPSA, EDSA et TTSA. Contrairement à ce qui a été observé pour plusieurs systèmes POE- LiX , il s'agit de diagrammes d'état à eutectique simple n'impliquant aucun composé intermédiaire cristallin.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
Sommaire	iii
Table des hors-textes	
Liste des figures.....	viii
Glossaire	xii
Remerciements	xiv
Introduction	1
Chapitre 1 Propriétés thermiques et conductivité globale en régime tout amorphe	
1.1 Préambule.....	14
1.2 Diagrammes d'état.....	17
1.2.1 Systèmes POE-Li ₂ TTSA et POE-K ₂ TTSA.....	17
1.2.2 Systèmes POE-Li ₂ EDSA et POE-LiMESA.....	22
1.3 Propriétés thermiques à l'état surfondu.....	27
1.4 Conductivité globale en régime tout amorphe.....	32
1.4.1 Systèmes binaires.....	32
1.4.2 Systèmes ternaires POE-LiX-KX.....	38
Chapitre 2 Conductivité effective du lithium en régime tout amorphe	
2.1 Préambule.....	43
2.2 Principe de la méthode de polarisation dc.....	47
2.3 Études des systèmes POE-LiX.....	55
2.3.1 Effet de l'amplitude de la polarisation.....	55
2.3.2 Effet de la température.....	58

2.3.3	Effet de l'association des ions.....	61
2.4	Études des systèmes POE-LiX-KX.....	70
2.4.1	Modèles théoriques.....	70
	Modèle 1 : Système POE-LiX-KX comportant des paires d'ions LiX...	72
	Modèle 2 : Système POE-LiX-KX comportant des paires d'ions LiX et des triplets LiX_2^-	75
2.4.2	Résultats expérimentaux.....	78
Conclusion.....		97
Annexe A	Partie expérimentale.....	101
A.1	Matériaux.....	101
A.1.1	Poly(oxyéthylène) (POE).....	101
A.1.2	Sels alcalins.....	101
A.1.3	Préparation des mélanges.....	104
A.2	Méthodes instrumentales.....	105
A.2.1	Chromatographie.....	105
A.2.2	Spectroscopie RMN.....	105
A.2.3	Spectroscopie infrarouge.....	106
A.2.4	Spectrométrie de masse.....	106
A.2.5	Analyse enthalpique différentielle (DSC).....	107
A.2.6	Microscopie optique.....	107
A.2.7	Diffraction des rayons X.....	109
A.2.8	Conductimétrie.....	109
A.2.9	Polarisation dc.....	112
A.3	Préparation des sels alcalins relatifs aux anions solvatants.....	117
A.3.1	Synthèse de l'amide H_2TTSA et préparation des sels correspondant.....	117

A.3.2	Synthèse de l'amide HMESA et préparation des sels correspondant.....	121
A.3.3	Synthèse de l'amide H ₂ EDSA et préparation des sels correspondant.....	125
Annexe B	Conductivité des systèmes binaires et ternaires.....	129
B.1	Système POE-Li ₂ TTSA	129
B.2	Système POE-K ₂ TTSA	130
B.3	Système POE-Cs ₂ TTSA	131
B.4	Système POE-Li ₂ EDSA	132
B.5	Système POE-K ₂ EDSA	133
B.6	Système POE-Cs ₂ EDSA.....	134
B.7	Système POE-LiMESA	135
B.8	Système POE-KMESA	136
B.9	Système POE-CsMESA	137
B.10	Système POE-CsMPSA	138
B.11	Système POE-Li ₂ TTSA-K ₂ TTSA	139
B.12	Système POE-Li ₂ EDSA-K ₂ EDSA	140
B.13	Système POE-LiMESA-KMESA	141
B.14	Système POE-LiSCN-KSCN	142
Annexe C	Modèles théoriques (suite de la section 2.4.1).....	143
C.1	Modèle 3 : Système POE-LiX-KX comportant des paires d'ions LiX et KX.....	143
C.2	Modèle 4 : Système POE-LiX-KX comportant des triplets LiX ₂ ⁻ et KX ₂ ⁻	147
	Références.....	152

TABLE DES HORS TEXTES
LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

	Page
Introduction	
Figure I.1 : Accumulateur au lithium impliquant un électrolyte polymère.....	2
Figure I.2 : Effet de la constante d'association sur la conductivité cationique effective d'un système POE-LiX contenant (a) des paires d'ions et (b) des triplets LiX_2^-	8
 Chapitre 1	
Figure 1.1 : Effet de la masse molaire sur le taux de cristallinité du POE.....	16
Figure 1.2 : Effet de la masse molaire du POE sur le coefficient de diffusion du lithium....	16
Figure 1.3 : Diagramme d'état du système POE-Li ₂ TTSA	18
Figure 1.4 : Diagramme calorimétrique du système POE-Li ₂ TTSA.....	18
Figure 1.5 : Diagramme d'état du système POE-LiMPSA	19
Figure 1.6 : Température de fusion et T _g (lorsque mesurable) des sels alcalins des anions MPSA, TFSI et SCN ⁻ avec le rayon ionique du cation.....	19
Figure 1.7 : Diagramme d'état du système POE-K ₂ TTSA	21
Figure 1.8 : Diagramme d'état du système POE-KMPSA	21
Figure 1.9 : Température de fusion et T _g (lorsque mesurable) des sels alcalins des anions EDSA et MESA avec le rayon ionique du cation.....	24
Figure 1.10 : Diagramme d'état du système POE-LiMESA	25
Figure 1.11 : Diagramme calorimétrique du système POE-LiMESA.....	25
Figure 1.12 : Diagramme d'état du système POE-Li ₂ EDSA	26
Figure 1.13 : Diagramme calorimétrique du système POE-Li ₂ EDSA.....	26
Figure 1.14 : Variation de T _g avec la fraction molaire en cation pour les mélanges surfondus relatifs aux anions TTSA, EDSA, MPSA et TFSI.....	29

Figure 1.15 : Variation de T_g avec la fraction molaire en cation pour des mélanges surfondus relatifs à diverses familles de sels alcalins.....	30
Figure 1.16 : Isothermes de conductivité des systèmes POE-sel alcalin examinés dans ce travail , à 70 °C.....	34
Figure 1.17 : Comparaison des données de conductivité relatives au dianion TTSA avec celles relatives au dianion macromoléculaire (OE) ₂₂ SA à 50 °C.....	37
Figure 1.18 : Isothermes de conductivité des systèmes POE-LiX-KX alcalin examinés dans ce travail, à 70 °C.....	39
 Chapitre 2	
Figure 2.1 : Variation du rapport $(C_a - C_c) / [C \ln(C_a - C_c)]$ avec le potentiel ΔV_s appliqué à un électrolyte fort idéal dans une cellule symétrique Li/POE-LiX/Li.....	54
Figure 2.2 : Variation du rapport $I_s R_b / \Delta V_s$ avec ΔV_s pour les mélanges POE-LiX de composition OE/Li = 30 examinés dans ce travail.....	56
Figure 2.3 : Effet de la température sur le rapport σ_{eff} / σ et sur σ_{eff} des mélanges POE-LiX de composition OE/Li = 30 examinés dans ce travail.....	59
Figure 2.4 : Effet de la constante de formation de paires d'ions LiX sur le rapport σ_{eff} / σ d'un électrolyte polymère idéal pour divers rapports des coefficients de diffusion de chacune des espèces.....	63
Figure 2.5 : Effet de la constante de formation de triplets LiX_2^- sur le rapport σ_{eff} / σ d'un électrolyte polymère idéal pour divers rapports des coefficients de diffusion de chacune des espèces.....	64
Figure 2.6 : Regroupement des données de σ_{eff} / σ des mélanges POE-LiX-KX de composition OE/sel = 30 examinés dans ce travail.....	79
Figure 2.7 : Courbes théoriques obtenues avec le modèle 2 pour le système POE-LiSCN-KSCN.....	83
Figure 2.8 : Courbes théoriques obtenues avec le modèle 2 pour le système POE-LiMPSA-KMPSA.....	84

Figure 2.9 : Courbes théoriques obtenues avec le modèle 2 pour le système POE-LiMESA-KMESA.....	84
Figure 2.10 : Courbes théoriques obtenues avec le modèle 2 pour le système POE-Li ₂ EDSA-K ₂ EDSA.....	87
Figure 2.11 : Ajustement des paramètres ayant servi aux calculs des courbes théoriques en traits hachurés sur les figures 2.10 et 2.11.....	88
Figure 2.12 : Courbes théoriques obtenues avec le modèle 2 pour le système POE-Li ₂ TTSA-K ₂ TTSA.....	89
Tableau 2.1 : Conductivité globale à 70 °C des mélanges POE-MX (M = Li, K et Cs) de composition OE/M = 30 étudiés dans ce travail.....	66
Tableau 2.2 : Résumé de l'ensemble des caractéristiques des systèmes POE-LiX étudiés dans ce travail.....	91
Tableau 2.3 : Concentration des diverses espèces dans les systèmes POE-LiX étudiés dans ce travail.....	94
Annexe A	
Figure A.1 : Schéma des ampoules à vide utilisées pour le séchage des sels et pour la préparation et le séchage des mélanges POE-sel alcalin.....	103
Figure A.2 : Courbe de DSC illustrant la méthode utilisée pour déterminer la température de transition vitreuse dans ce travail.....	108
Figure A.3 : Clichés de poudre obtenus par diffraction des rayons X pour divers mélanges du système POE-LiMESA.....	110
Figure A.4 : Schéma de la cellule à conductivité utilisée dans ce travail.....	111
Figure A.5 : Schémas du circuit équivalent d'une cellule à électrodes bloquantes et du diagramme Cole-Cole correspondant.....	111
Figure A.6 : Exemple d'un diagramme d'impédance complexe obtenu pour un mélange POE-Li ₂ TTSA illustrant la méthode utilisée pour déterminer la résistance R _b de l'électrolyte.....	113

- Figure A.7 :** Schéma de la cellule utilisée pour les expériences de polarisation dc..... 114
- Figure A.8 :** Exemple d'un diagramme d'impédance complexe obtenu avec une cellule Li/POE-LiX/Li illustrant la procédure de détermination de R_b et R_i 116
- Figure A.9 :** Exemple de la décroissance du courant enregistré avec une cellule Li/POE-LiX/Li soumise à une polarisation dc de 20 mV..... 116

GLOSSAIRE

- A : facteur préexponentiel de l'équation VTF
- B : pseudo-énergie d'activation de l'équation VTF
- C : concentration globale
- C_i : concentration d'un ion ou d'une espèce neutre i
- D_i : coefficient de diffusion d'un ion ou d'une espèce neutre i
- F : constante de Faraday
- I_0 et I_s : courant initial et à l'état stationnaire (polarisation dc)
- J_i : flux d'un ion ou d'une espèce neutre i
- K_p : constante de formation de paires d'ions LiX ou KX
- K_t : constante de formation de triplets LiX_2^- ou KX_2^-
- L : distance entre les électrodes d'une cellule
- M : masse molaire
- N_K : fraction molaire en potassium dans un mélange ternaire POE-LiX-KX
- R : constante des gaz parfaits
- R_b : résistance de l'électrolyte dans une cellule
- R_i : résistance de l'interface électrolyte-lithium dans une cellule
- S : surface des électrodes dans une cellule
- T : température
- T_f : température de fusion
- T_g : température de transition vitreuse
- t_i : nombre de transport d'un ion i
- T_i : nombre de transfert d'un ion i
- T_0 : température de transition vitreuse idéale
- u_i : mobilité électrique d'un ion i
- V_L : volume libre
- W_{sel} : fraction massique en sel

X_c : taux de cristallinité

X_M : fraction molaire en cation M

z_i : charge d'un ion i

Z' et Z'' : partie réelle et partie imaginaire de l'impédance complexe

α : fraction du lithium sous la forme d'ions libres

ΔE_s : potentiel de Nernst d'une cellule à l'état stationnaire (polarisation dc)

dC_i/dx : gradient de concentration d'un ion ou d'une espèce neutre i

dV/dx : gradient de potentiel total

ΔV_{app} : potentiel appliqué à la cellule (polarisation dc)

ΔV_i : chute de potentiel due à la résistance R_i de l'interface électrolyte-lithium

ΔV_s : potentiel réel appliqué à l'électrolyte à l'état stationnaire (polarisation dc)

$d\Phi/dx$: gradient de potentiel dans l'électrolyte

$\Delta\Phi_s$: chute de potentiel dans l'électrolyte à l'état stationnaire lors d'une polarisation dc

ΔQ_f : chaleur de fusion par gramme de mélange mesurée par DSC

λ : longueur d'onde

$\delta(^1H)$, $\delta(^{13}C)$ et $\delta(^{19}F)$: déplacement chimique des noyaux 1H , ^{13}C et ^{19}F en RMN

σ : conductivité globale

σ_{eff} : conductivité cationique effective

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Département de chimie de l'Université de Montréal dont je tiens à remercier la direction pour avoir accepté ma candidature au programme de doctorat.

Je remercie Monsieur le professeur Jacques Prud'homme, mon directeur de recherche, de m'avoir accueilli dans son laboratoire. Je lui suis très reconnaissant pour les nombreux échanges que nous avons eus. Je crois sincèrement qu'il m'a aidé à devenir un meilleur scientifique.

Je tiens tout particulièrement à remercier ma famille et ma conjointe Isabelle Garneau pour l'aide et l'appui qu'ils m'ont accordés durant les années consacrées à ce travail. De plus, je ne saurais passer sous silence la venue de ma fille Sandrine parmi nous. Je ne pouvais espérer un enfant plus sage qu'elle pour me permettre de mener à bien ce travail. Je remercie aussi mon père, Gabriel Lemaître Auger, de même que Sébastien Levenberg pour le soutien informatique.

Je remercie mes collègues de laboratoire, Christian Labrèche, Stéphane Lascaud, Swaleha Atchia, Marc Bégin, Caroline Vachon et Michel Perrier pour leur aide et leurs conseils. J'aimerais également remercier les techniciens des ateliers de mécanique, d'électronique et de soufflage de verre, ainsi que les gens du laboratoire de diffraction des rayons X pour leur aide précieuse.

Finalement, je remercie l'Institut de recherche d'Hydro-Québec et la compagnie Alcan pour leurs soutiens financiers.

À Isabelle et Sandrine

INTRODUCTION

Ce travail décrit une approche électrochimique visant à caractériser des électrolytes caoutchoutiques constitués d'un sel de lithium (LiX) dissous dans le poly(oxyéthylène) (POE) sur le double plan de l'association des ions et de la mobilité relative des diverses espèces (chargées ou neutres). L'étude de tels matériaux, communément appelés électrolytes polymères, suscite un grand intérêt tant sur le plan technologique que sur le plan fondamental. En 1973, les travaux de Fenton *et al.*⁽¹⁾ ont montré que le POE forme des complexes semi-cristallins avec les sels alcalins NaSCN, KSCN et NaI. Ils ont aussi été les premiers à mettre en évidence le caractère conducteur de ces systèmes. En 1975, Wright⁽²⁾ montra que leur conductivité était de nature ionique, alors qu'en 1979, Armand *et al.*⁽³⁾ proposèrent d'utiliser ces matériaux comme électrolytes solides dans des batteries. Depuis, l'étude des électrolytes polymères a pris un essor considérable comme en témoignent les nombreux articles de revue consacrés à ce domaine de recherche⁽⁴⁻⁷⁾.

L'un des moteurs principaux de cette recherche fut le développement par l'industrie, notamment par Hydro-Québec, de batteries rechargeables au lithium excluant tout liquide. Les prototypes actuels⁽⁷⁾ ont l'allure décrite sur la figure 1. L'électrode négative (anode)* est fabriquée à partir d'un film de lithium tandis que l'électrode positive (cathode) est constituée d'un film comportant un matériau d'insertion comme TiS_2 ou V_2O_5 pouvant dissoudre une certaine quantité de lithium. L'électrolyte polymère se trouve sous la forme d'un film mince pouvant répondre de manière réversible aux changements de volume accompagnant le dépôt, la dissolution ou l'insertion du lithium. De plus, l'utilisation d'un électrolyte mince permet d'augmenter la densité énergétique (réduction de masse) et d'atteindre une puissance plus élevée (réduction du parcours des ions)⁽⁷⁾. Par ailleurs,

*Selon la convention adoptée en électrochimie, l'anode désigne le lieu de l'oxydation alors que la cathode désigne celui de la réduction.

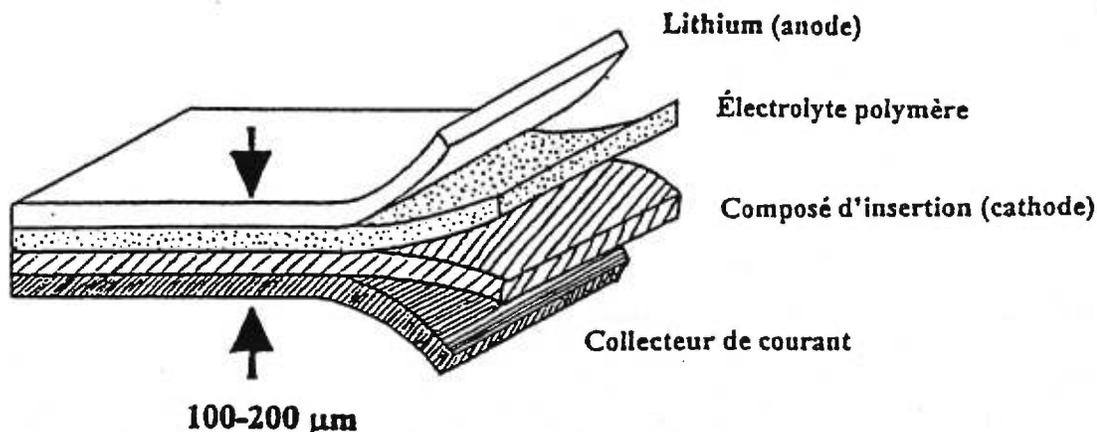


Figure I.1: Éléments d'un accumulateur au lithium impliquant un électrolyte polymère.

ce type d'électrolyte constitue une solution aux problèmes de sécurité et de corrosion reliés à la diffusion et à la volatilité des solvants dans les batteries conventionnelles.

Dans leur forme actuelle, ces électrolytes sont constitués d'un copolyéther réticulé peu cristallisable comportant une fraction majoritaire d'unités oxyéthylène, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$. Le sel de lithium, LiClO_4 ou $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, implique un anion ayant une charge délocalisée, ce qui contribue à abaisser son énergie de réseau, favorisant ainsi sa solubilité. Cette faible densité de charge de l'anion contribue également à une plus grande dissociation des ions, ce qui est favorable à la conductivité. La solubilité résulte de la forte interaction ion-dipôle entre le cation du sel et les paires d'électrons libres des atomes d'oxygène du polyéther. Cette forte interaction explique pourquoi un solvant de faible constante diélectrique comme le POE ($\epsilon = 7$) dissout des sels alcalins à l'état fondu. À ce titre, le POE est le meilleur solvant macromoléculaire parmi les polyéthers connus pour solvater les cations alcalins. Cette caractéristique provient de sa structure chimique, $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$, qui présente une grande flexibilité et une répartition des atomes d'oxygène analogue à celle rencontrée dans les éthers couronne.

À l'état caoutchoutique, ces matériaux présentent une dynamique moléculaire comparable à celle d'un liquide à l'échelle microscopique. Toutefois, à l'inverse des électrolytes liquides, les cations ne migrent pas avec leur sphère de solvation. Ils se déplacent en sautant d'un site de solvation à l'autre. Le transport ionique résulte donc de deux phénomènes simultanés. D'une part, la mobilité des segments de chaîne du polymère permettant de rapprocher deux sites de solvation et, d'autre part, la vitesse d'échange du cation sur ces sites de solvation.

Selon la théorie de Cohen et Turnbull⁽⁸⁾, le mouvement des segments de chaîne d'un polymère est intimement lié à son volume libre (V_L). Pour les électrolytes polymères, celui-ci est l'espace dans lequel les ions peuvent se déplacer librement sans aucune contribution enthalpique extérieure⁽⁹⁾. La variation du volume libre avec la température dépend de la température de transition vitreuse dite idéale (T_0) du matériau tel qu'exprimé par l'équation suivante:

$$V_L = \Delta\alpha (T - T_0) \quad (1)$$

où $\Delta\alpha$ est la différence entre les coefficients d'expansion thermique caractéristiques de l'état caoutchoutique et de l'état vitreux. Généralement, T_0 est inférieur de 20 à 50 °C à la température de transition vitreuse (T_g) mesurée par analyse enthalpique différentielle (DSC).

Cette théorie permet de rationaliser l'équation phénoménologique de Vogel-Tammann-Fulcher (VTF)⁽¹⁰⁾ pour la variation thermique de la viscosité des polymères fondus. Lorsque transposée à la conductivité des électrolytes polymères, l'équation VTF a l'allure suivante⁽⁶⁾ :

$$\sigma = A \exp [-B/(T - T_0)] \quad (2)$$

où A est un paramètre empirique fonction de la concentration et du degré de dissociation du sel et B correspond à une pseudo-énergie d'activation.

L'équation VTF montre que la conductivité d'un électrolyte caoutchoutique est d'autant plus grande que la température T est élevée par rapport à T_o (ou T_g). C'est là un des problèmes majeurs associés aux électrolytes polymères. Ils possèdent une faible conductivité à la température ambiante ($5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ dans les meilleurs cas) et il y a une forte décroissance de celle-ci avec l'abaissement de la température. De plus, la température de transition vitreuse augmente avec la teneur en sel. Cette élévation de T_g dépend fortement de la nature de l'anion tout en étant presque indépendante de la nature du cation alcalin ^(11,12). La recherche d'anions plastifiants ^(13,14) et l'utilisation de plastifiants comme le carbonate de propylène ⁽¹⁵⁾ constituent des avenues déjà empruntées pour tenter de pallier à ce problème inhérent aux matériaux caoutchoutiques. C'est la recherche d'anions plastifiants par Armand qui a conduit à la découverte du sel $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ⁽⁷⁾.

Il n'existe aucune base de données sur les fréquences d'échanges des sites de solvation en milieu polymère. Cependant, Baril et al. ⁽¹⁶⁾ ont montré qu'il existe une corrélation entre ces dernières et les fréquences d'échange du ligand H_2O en milieu aqueux. En effet, les cations métalliques connus pour avoir une certaine mobilité dans les polyéthers sont ceux dont la fréquence d'échange est supérieure à 10^7 Hz en milieu aqueux ⁽¹⁷⁾. Ce sont les cations alcalins, les cations alcalino-terreux (Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+}), les cations de la famille du zinc (Zn^{2+} , Cd^{2+} et Hg^{2+}), certains cations divalents comme Cu^{2+} et Pb^{2+} et presque tout le groupe des cations trivalents de la famille des lanthanides.

Par ailleurs, sur une base purement électrostatique, on s'attend à ce que la mobilité des cations augmente avec la diminution de la densité de charge de ceux-ci. En d'autres mots, à rayon ionique comparable, les cations monovalents devraient être plus

mobiles que les cations divalents. C'est ce qui a été observé pour les cations Li^+ et Mg^{2+} , ce dernier étant pratiquement immobile dans les polyéthers⁽¹⁸⁾. La labilité du lien cation-éther peut aussi être rationalisée à l'aide du principe HSAB (« Hard-Soft Acid-Base ») établi par Pearson^(19,20). Selon ce principe, les interactions entre les acides et les bases de Lewis sont plus fortes lorsque les espèces mises en jeu sont toutes deux dures (non polarisables) ou molles (polarisables). Ainsi, le groupement éther, qui est une base dure, devrait interagir plus fortement avec des cations durs comme Li^+ et Mg^{2+} qu'avec des cations mous comme Hg^{2+} et Pb^{2+} . Ce principe, de concert avec la densité de charge plus faible de ces deux derniers cations par rapport à Mg^{2+} , expliquerait leur mobilité dans les polyéthers⁽¹⁶⁾.

Le fait que Li^+ soit un cation dur interagissant fortement avec les polyéthers n'est pas favorable à sa migration sous l'effet d'un champ électrique (charge de la batterie), ni à sa diffusion sous l'effet d'un gradient de concentration (décharge de la batterie). En revanche, parce qu'il n'interagit pas avec le polymère, l'anion exploité dans les batteries rechargeables (ClO_4^- ou $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$) est plus mobile que le cation.

Des expériences de polarisation en courant continu (dc) effectuées avec des cellules symétriques du type $\text{Li}/\text{POE-LiX}/\text{Li}$ montrent que le courant passant dans l'électrolyte décroît pour atteindre une valeur stationnaire au delà d'un certain temps^(21,22). D'après Bruce et Vincent^(23,24) et Cameron *et al.*⁽²⁵⁾, ce comportement s'explique par la formation d'un gradient de concentration qui atteint une valeur maximale imposée par un équilibre migration-diffusion. Selon un modèle théorique proposé par les premiers auteurs, en deçà d'une certaine valeur du potentiel appliqué (20 mV pour un électrolyte idéal fortement dissocié), la cellule devrait respecter la loi d'Ohm indiquant qu'il est possible de calculer la conductivité cationique effective (σ_{eff}) du lithium à partir du courant stationnaire. Une telle conductivité serait alors associée à la migration et à la diffusion de toutes les espèces mobiles comportant du lithium dans l'électrolyte.

Pour LiClO_4 et $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, qui sont parmi les sels de lithium les plus conducteurs dans le POE, le rapport de cette conductivité effective à la conductivité globale ($\sigma_{\text{eff}}/\sigma$) est voisin de 0,1 entre 60 °C et 80 °C ^(21,22). Dans l'hypothèse d'un électrolyte idéal fortement dissocié, un tel résultat indiquerait que les ions Li^+ ne contribuent qu'à 10% de la conductivité globale (σ) mesurée avec des électrodes inertes. Signalons que 60 °C est la température minimale conférant une puissance acceptable aux batteries impliquant des électrolytes de ce type ⁽⁷⁾. De plus, la composition de ces électrolytes, $\text{OE}/\text{Li} = 30$ ($c = 0,7 \text{ mol kg}^{-1}$ pour LiClO_4 et $0,6 \text{ mol kg}^{-1}$ pour $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) est voisine du maximum observé dans les isothermes de conductivité (σ vs c) des systèmes POE-LiX correspondants ⁽²⁶⁾.

Dans les expériences de polarisation dc, la formation d'un gradient de concentration provient du fait que l'anion migre vers l'électrode positive sans intervenir dans les réactions anodique et cathodique. Ces réactions se résument à la dissolution du lithium à l'anode et à son dépôt à la cathode. Cette situation est similaire à celle intervenant lors de la charge d'une batterie au lithium, l'électrode d'insertion et l'électrode de lithium jouant respectivement le rôle d'anode et de cathode dans ce cas.

Lors de la décharge d'une batterie au lithium, la faible mobilité des ions Li^+ dans l'électrolyte conduit à une augmentation de ces derniers au voisinage de l'électrode de lithium (lieu de la dissolution) et à une diminution de ces derniers au voisinage de l'électrode d'insertion (lieu du dépôt). En plus de produire une polarisation des électrodes, le gradient de concentration ainsi formé a pour effet d'augmenter T_g et la résistance de l'électrolyte au voisinage de l'électrode de lithium. Ces deux effets ont pour conséquence de réduire la puissance de la batterie.

Une puissance plus grande pourrait être obtenue si l'on connaissait un moyen efficace de soustraire les ions Li^+ de leur forte interaction avec le polymère. Jusqu'à présent, le seul moyen praticable passe par l'addition d'un diluant de faible masse molaire

pouvant entrer en compétition avec le polymère sur le plan de la solvation des ions Li^+ . Cependant, la présence d'un tel diluant n'est pas souhaitable, car elle a pour effet de réduire le temps de vie de la batterie rechargeable. En effet, tôt ou tard le diluant finira par réagir avec l'électrode de lithium. Cette électrode pourrait être remplacée par une seconde électrode d'insertion plus stable que le lithium métallique (au graphite par exemple), mais un tel changement se ferait au détriment du potentiel et de la densité énergétique de la batterie.

Suite à une réflexion sur les électrolytes polymères, Cameron *et al.* ⁽²⁷⁾ ont proposé que la présence simultanée d'un gradient de concentration et d'une certaine quantité de paires d'ions (sel modérément associé) pourrait contribuer à rehausser le transfert du lithium d'une électrode à l'autre. Leur hypothèse est qu'une paire d'ions pourrait être plus mobile qu'un ion Li^+ dans un tel électrolyte. Ainsi, le gradient de concentration favoriserait la diffusion des paires d'ions dans la même direction que celle des ions Li^+ lors de la décharge d'une batterie.

Comme l'a montré Lascaud ⁽²⁸⁾ par la simulation d'expériences de polarisation dc, un tel transfert du lithium assisté par des paires d'ions n'est tangible qu'au voisinage d'une certaine valeur de la constante de formation (K_p) des paires d'ions. Ceci est illustré sur la figure 2 sous la forme d'un diagramme de $\sigma_{\text{eff}}(K_p)/\sigma_{\text{eff}}(K_p = 0)$ en fonction de K_p . À la concentration choisie pour la simulation ($C = 0,8 \text{ mol kg}^{-1}$) et pour des paires d'ions LiX aussi mobiles que l'anion X^- , il faudrait disposer d'un sel dont le degré de dissociation serait voisin de 50%. Cette caractéristique rend cette approche presque impraticable. Par ailleurs, un second diagramme présenté sur la figure 2 montre qu'il en serait de même pour un sel formant un complexe anionique du type LiX_2^- (un triplet) aussi mobile que X^- . Dans ce cas, un effet tangible ne serait obtenu qu'au voisinage d'une constante de formation K_t laissant encore 80% du lithium sous la forme de cations libres. Dans les deux cas, les calculs ont été effectués en supposant que X^- était neuf fois plus mobile que Li^+ , une situation propre à accentuer les effets.

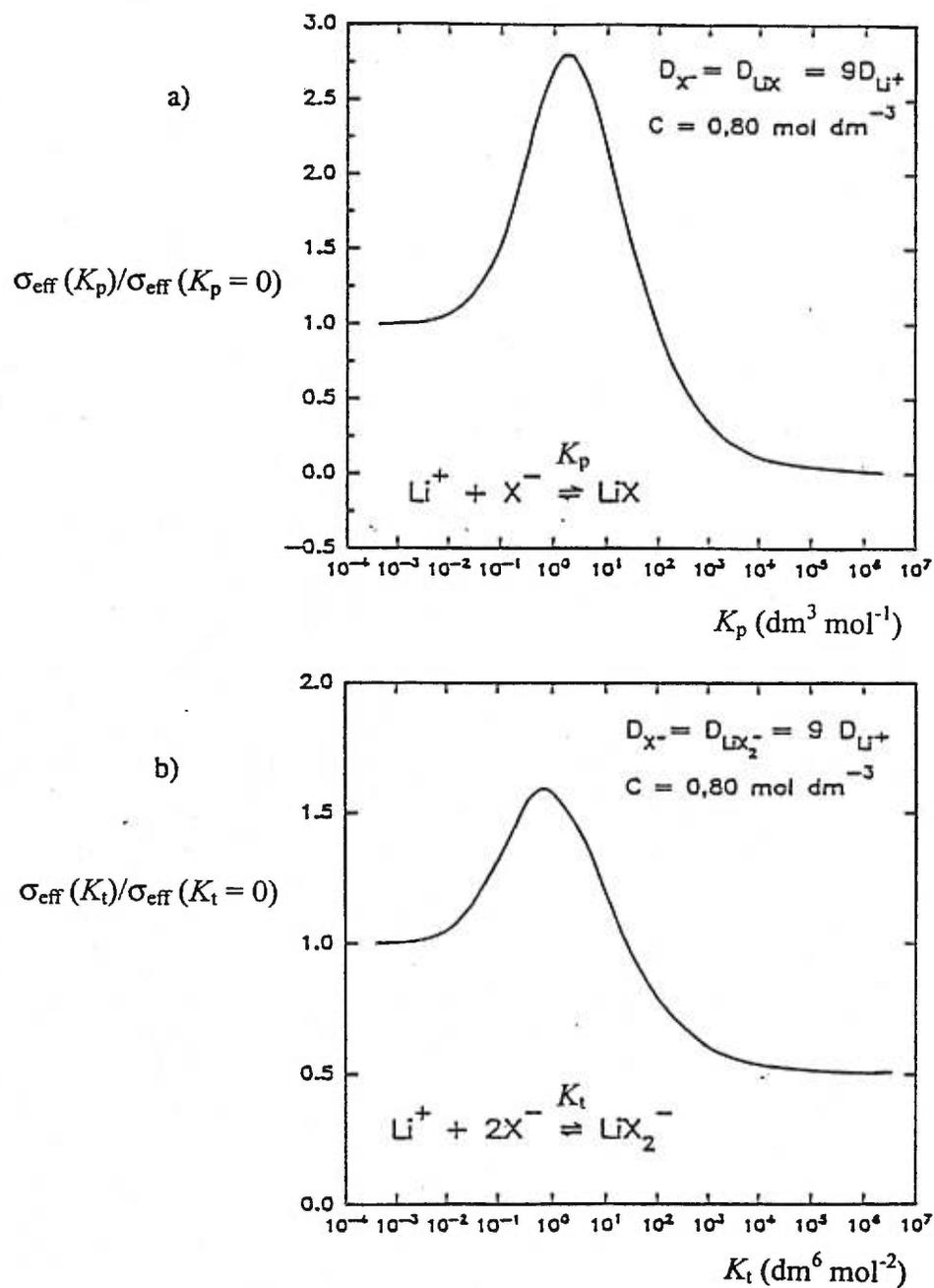


Figure I.2: Effet de la constante d'association sur la conductivité cationique effective d'un système POE-LiX contenant (a) des paires d'ions et (b) un complexe anionique (triplet) LiX_2^- . Courbes théoriques calculées par Lascaud⁽²⁸⁾ dans l'hypothèse d'un électrolyte idéal.

Plus récemment, Lascaud *et al.* ⁽²²⁾ ont rapporté des résultats de polarisation dc portant sur un certain nombre de sels de lithium dissous dans le POE. Dans cette étude, ils ont cherché à établir des critères permettant de statuer sur la présence de paires d'ions, de complexes anioniques (LiX_2^-), ou de complexes cationiques (Li_2X^+) dans ces électrolytes. Sur la base de calculs théoriques analogues à ceux reproduits sur la figure 2, ils ont proposé une approche impliquant des électrolytes mixtes du type POE-LiX-KX. Selon leurs calculs, la variation de la conductivité effective du lithium en fonction de la fraction molaire en sel de potassium devrait évoluer de manière très différente selon la nature du complexe formé avec le lithium (paires d'ions LiX, LiX_2^- ou Li_2X^+).

En exploitant cette approche, ils ont confirmé que $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiTFSI) est fortement dissocié dans le POE, alors qu'un sel comme $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CO})_2$ (LiTFAI) forme une quantité importante de paires d'ions. Leur étude a également montré qu'un sel comme $\text{Li}[\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3]$ (LiMPSA) forme une quantité appréciable d'un complexe anionique du type LiX_2^- , l'anion de ce dernier sel se comportant comme un ligand ou un composé chélatant à l'égard des ions Li^+ . En effet, par rapport à LiTFSI, l'élévation de T_g beaucoup plus faible produite par la présence de ce sel semble indiquer qu'une quantité non négligeable d'ions Li^+ est soustraite de toute interaction avec le polymère.

Selon Bruce et Vincent ^(23,24), il existe un autre critère pour statuer sur la présence de paires d'ions dans un électrolyte POE-LiX. Ce critère, qui est également basé sur des expériences de polarisation dc, concerne la variation de l'amplitude du gradient de concentration en fonction du potentiel appliqué à une cellule symétrique comportant des électrodes de lithium. Pour un potentiel donné, cette amplitude devrait être beaucoup plus faible pour un électrolyte se trouvant majoritairement sous la forme de paires d'ions. En pareil cas, il est possible de montrer que la cellule devrait obéir à la loi d'Ohm sur un plus grand intervalle de potentiel que dans le cas d'un électrolyte fortement dissocié, c'est-à-dire bien au-delà de la limite théorique de 20 mV anticipée pour ce dernier type d'électrolyte ^(23,24).

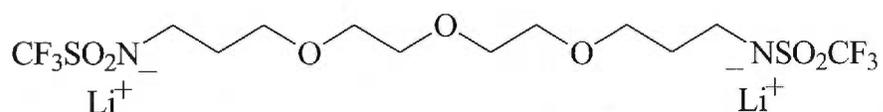
Dans sa thèse, Lascaud ⁽²⁸⁾ a observé que la limite théorique de 20 mV s'appliquait non seulement à LiTFSI, mais également à LiMPSA, un résultat en accord avec la formation d'un complexe anionique du type LiX_2^- avec ce sel. En effet, même dans l'hypothèse d'une formation quantitative d'un tel complexe, l'électrolyte comporterait encore 50% de cations libres. Malheureusement, Lascaud n'a pu examiner LiTFAI par cette approche, car le diagramme d'état du système POE-LiTFAI imposait une température d'étude trop élevée (90 °C) pour éviter tout fluage des spécimens. En deçà de cette température, même pour la composition OE/Li = 30 choisie pour son étude, il y avait cristallisation lente d'un composé intermédiaire de stoechiométrie 5/1 (OE/Li).

Comme celui de Lascaud, notre travail est de nature purement fondamentale. Il vise à mieux cerner les avantages et les limites de la technique de polarisation dc comme méthode d'appoint pour définir la nature et la mobilité relative des diverses espèces contribuant à la conductivité des électrolytes polymères. Pour valider cette approche, nous l'avons appliquée à des cellules du type Li/POE-LiX/Li et Li/POE-LiX-KX/Li comportant des anions primaires susceptibles de conduire à des paires d'ions, comme l'anion thiocyanate (SCN^-), ou à des espèces anioniques quasi immobiles dans le POE

Certains groupes de recherche se sont déjà penchés sur l'élaboration d'électrolytes polymères dont l'anion était peu mobile, l'approche la plus drastique étant celle où les anions sont greffés directement le long de la chaîne du polymère ⁽²⁹⁻³⁴⁾. Les électrolytes polymères ainsi formés présentent effectivement une conductivité exclusivement cationique, mais la synthèse de ces matériaux est ardue et elle ne permet pas un dosage facile de la concentration en sel dans l'électrolyte. Cette méthode est beaucoup plus contraignante que les méthodes classiques où les sels alcalins sont dissous dans le polymère, non pas greffés à ce dernier.

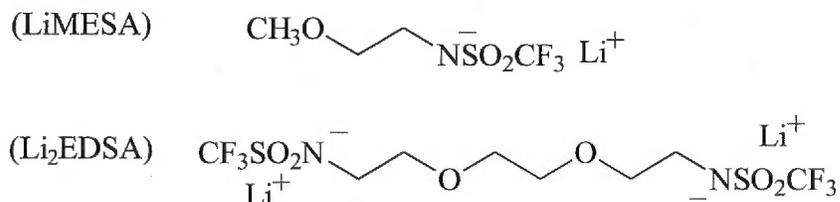
Par ailleurs, Ohno *et al.* ⁽³⁵⁻³⁷⁾ ont exploré l'avenue où des anions carboxylate et sulfonamidure sont greffés aux extrémités de courtes chaînes de POE ($M = 350-4000$) alors que Angell ⁽³⁸⁾ et Wan ⁽³⁹⁾ ont plutôt utilisé l'anion sulfonate. Cette approche est plus flexible, car pour des petits oligomères monodispersés il est possible de faire varier la concentration du sel dans le polymère comme pour les sels alcalins conventionnels.

Cette dernière approche est celle que nous avons retenue. Nous avons choisi de jeter notre dévolu sur un sel de lithium impliquant un oligomère dianionique, le 4,7,10-trioxa-1,13-tridécanedi(trifluorométhanesulfonamidure) de lithium (Li_2TTSA) de formule:



Ce sel a été choisi en raison de la disponibilité commerciale de son précurseur (le 4,7,10-trioxa-1,13-tridécanediamine) et surtout parce qu'il n'est pas polydispersé. Ainsi, nous disposons d'un anion solvatant comportant trois groupements éther analogues à ceux du POE et des groupements ioniques terminaux identiques à celui du monoanion MPSA étudié par Lascaud ^(22,28,40). Notre hypothèse de travail était qu'une telle structure devrait conduire à une double coordination des ions libres Li^+ avec le polymère et l'anion, rendant ainsi ce dernier quasi immobile dans le POE.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons examiné deux autres sels de lithium, le méthoxyéthyltrifluorométhanesulfonamidure de lithium (LiMESA) et le 2,2'-(éthylènedioxy)-diéthyltrifluorométhanesulfonamidure de lithium (Li_2EDSA), de formule respective:



Ces deux sels sont apparentés à LiMPSA et Li₂TTSA. Toutefois, le dianion EDSA ne comportant que deux groupements éther, il devrait être plus mobile que le dianion TTSA dans le POE. Une autre différence concerne la longueur plus courte du groupement alkyle intercalé entre l'atome d'azote et l'atome d'oxygène de ces anions. Ces derniers ne comportent que deux groupements méthylène comparativement à trois pour les anions MPSA et TTSA. LiMESA a fait l'objet d'une étude sommaire dans la thèse de Lascaud ⁽²⁸⁾. D'après cette étude, l'anion MESA serait chélatant au même titre que l'anion MPSA.

Le premier chapitre de ce travail concerne les diagrammes d'état des systèmes POE-sel impliquant ces nouveaux anions. En effet, le POE formant des composés intermédiaires cristallins avec un grand nombre de sels alcalins, nous devons définir les équilibres solide-liquide relatifs à ces systèmes de manière à établir les plages de composition et de température propices à une étude des propriétés de conduction en régime tout amorphe. Ces propriétés étant tributaires du volume libre, nous avons aussi examiné la variation de T_g en fonction de la teneur en sel dans les mélanges surfondus de ces systèmes. Comme nous l'avons mentionné plus haut, la comparaison de cette propriété pour les sels de lithium et de potassium peut conduire à des indices probants concernant la formation de chélates. La recherche de tels indices nous a également amené à examiner la conductivité globale de mélanges binaires POE-MX (M = Li, K, Cs) et de mélanges ternaires POE-LiX-KX impliquant ces nouveaux anions. Ces deux études, visant à mettre en évidence l'effet de la taille du cation sur le taux d'association et la mobilité des ions, sont présentées à la fin du premier chapitre.

Le second chapitre concerne la conductivité cationique effective du lithium (σ_{eff}) déterminée par la technique de polarisation dc. Dans cette étude consacrée à des mélanges POE-LiX et POE-LiX-KX de composition OE/sel = 30, nous avons aussi examiné l'anion thiocyanate (SCN^-) dont le sel de lithium est fortement associé dans le POE. Sur le plan théorique, notre contribution fut d'élaborer un nouveau modèle ayant trait à la coexistence de paires d'ions LiX et de complexes anioniques LiX_2^- dans les mélanges binaires et ternaires. Nous avons aussi raffiné les modèles proposés par Lascaud⁽²⁸⁾ en prenant en compte l'association des cations potassium sous la forme de paires d'ions KX et de complexes anioniques du type KX_2^- dans les mélanges ternaires. De plus, l'approche analytique que nous avons utilisée se distingue de celle de Lascaud^(22,28) par son caractère quantitatif. Nous avons ainsi pu jeter un regard nouveau sur les résultats de l'étude de Lascaud. La partie expérimentale est présentée dans l'annexe A à la fin de la thèse.

CHAPITRE 1

Propriétés thermiques et conductivité globale en régime tout amorphe

1.1 Préambule

Nous avons vu que les électrolytes caoutchoutiques utilisés dans les accumulateurs rechargeables doivent répondre à certains critères physiques propres à leur assurer une bonne conductivité et une bonne tenue mécanique (faible T_g , faible taux de cristallinité et faible fluage). L'industrie a montré que l'utilisation de copolyéthers réticulés riches en motifs OE constituait une excellente approche pour satisfaire ces critères. Toutefois, de tels réticulats sont difficiles à reproduire d'un laboratoire à un autre. C'est la raison principale pour laquelle ce travail a été effectué avec des POE linéaires non réticulés. De plus, la masse molaire de ces POE a été choisie en fonction des études à effectuer.

Pour construire le diagramme d'état d'un système POE-sel, il faut pouvoir définir les équilibres solide-liquide en absence de toute contrainte à la cristallisation. En pareil cas, on n'a pas intérêt à utiliser un POE de haute masse molaire. En effet, l'enchevêtrement des chaînes dans un tel polymère a pour effet d'augmenter la viscosité à l'état fondu. Dans une situation favorable à la cristallisation, un tel matériau ne peut atteindre son taux de cristallinité maximal qu'après plusieurs mois. De plus, ce taux de cristallinité est fortement tributaire de la masse molaire, car la fraction des enchevêtrements qui deviennent permanents en cours de cristallisation augmente avec la longueur des chaînes. Sur la figure 1.1, on peut voir que le taux de cristallinité maximal du POE décroît depuis 95% pour $M = 4 \times 10^3$ pour atteindre un seuil voisin de 70% au delà de $M = 1 \times 10^6$.

Par ailleurs, comme l'ont montré Shi et Vincent ⁽¹⁸⁾, ce n'est qu'au delà de la masse molaire critique d'enchevêtrement du POE ($M_e = 3,2 \times 10^3$) que les cations cessent de se déplacer avec leur sphère de solvation. En effet, comme le montre la figure 1.2 pour des électrolytes POE-LiCF₃SO₃ de composition OE/Li = 20, dès lors que cette limite est franchie, le coefficient de diffusion du lithium (mesuré par RMN à 90 °C) cesse de décroître avec l'augmentation de M pour demeurer invariant jusqu'à $M = 4 \times 10^6$. En pareil cas, la conductivité devrait être indépendante de la masse molaire, car T_g varie peu avec cette dernière. C'est précisément ce qu'ont observé Labrèche et al. ⁽⁴¹⁾ pour des mélanges POE-LiTFSI de rapport molaire OE/Li = 8 et 128 préparés avec des POE de masse molaire 4×10^3 et 4×10^6 .

Parce que les mélanges fondus relatifs à un POE de masse molaire 4×10^3 sont beaucoup moins visqueux que ceux relatifs à un POE de haute masse molaire, ils peuvent être aisément coulés dans des cellules à géométrie fixe par simple élévation de température (100-130 °C). Cette caractéristique, qui permet d'utiliser des cellules à conductivité dont les électrodes sont espacées de plusieurs millimètres, donne accès à des mesures beaucoup plus précises que la technique des films minces normalement exploitée pour des réticulats et des POE de haute masse molaire. Dans notre travail, ce dernier type de POE ($M = 4 \times 10^6$) n'a été utilisé que pour les expériences de polarisation dc, lesquelles nécessitent des films minces ayant une bonne tenue mécanique. Toutes les autres mesures (DSC et conductivité) ont été effectuées avec un POE de masse molaire 4×10^3 . Enfin, parmi ces dernières mesures, celles nécessaires à la construction des diagrammes d'état ont été effectuées sur des mélanges qui avaient été laissés à cristalliser pendant plusieurs semaines à la température ambiante. Les transitions thermiques relatives à ces mélanges ont été définies par analyse enthalpique différentielle (DSC) et par microscopie optique. Dans le premier cas, tous les mélanges avaient été préalablement refroidis jusqu'à -100 °C dans l'appareil DSC.

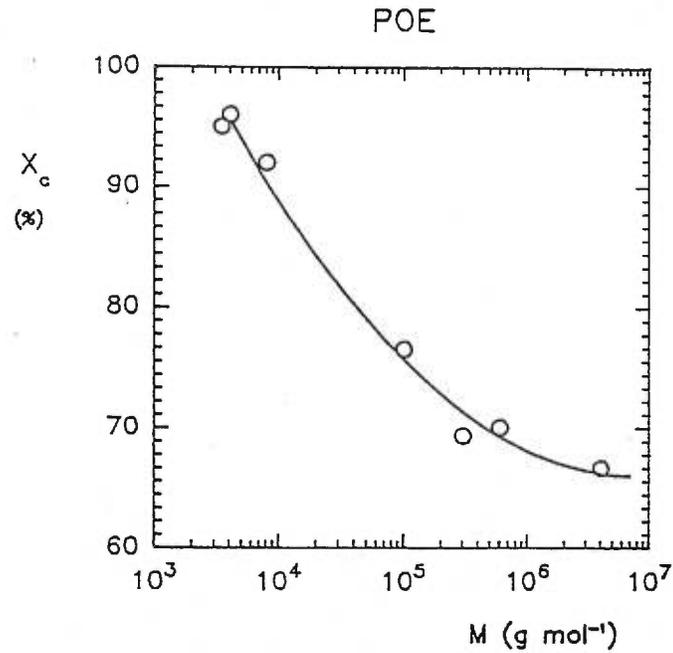


Figure 1.1: Effet de la masse molaire sur le taux de cristallinité du POE. D'après Vallée⁽¹²⁾.

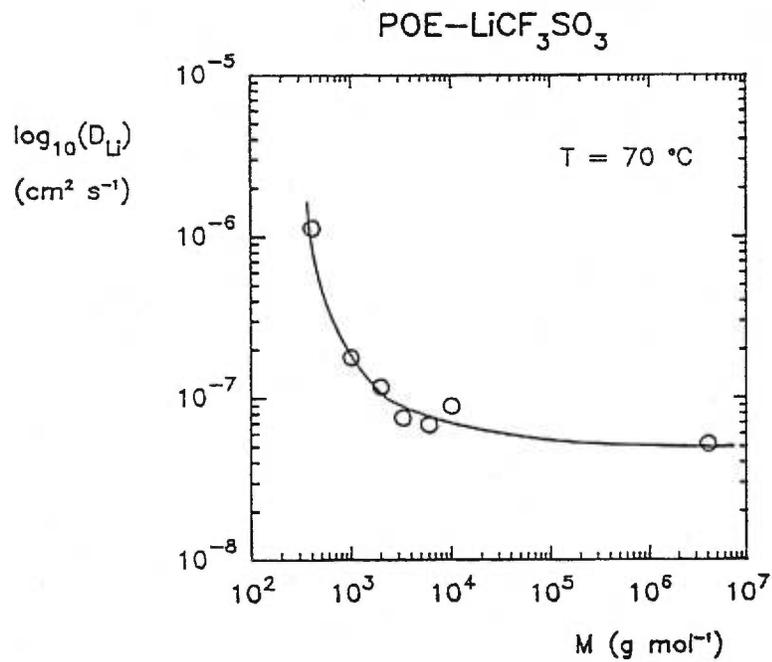


Figure 1.2: Effet de la masse molaire du POE sur le coefficient de diffusion du lithium dans des mélanges POE-LiCF₃SO₃ de rapport molaire OE/Li = 20 à 90°C. D'après Shi et Vincent.⁽¹⁸⁾

1.2 Diagrammes d'état

1.2.1 Systèmes POE-Li₂TTSA et POE-K₂TTSA

Rappelons que l'acronyme TTSA désigne l'oligomère dianionique $[\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{NSO}_2\text{CF}_3]^{2-}$ dont les groupements anioniques terminaux ont une structure apparentée à celle de l'anion MPSA, $[\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{NSO}_2\text{CF}_3]$, étudié par Lascaud *et al.*^(22,40).

Le diagramme d'état du système POE-Li₂TTSA est présenté sur la figure 1.3. Il s'agit d'un système binaire à eutectique simple. Il n'y a donc pas de composé intermédiaire cristallin. C'est le sel qui forme un eutectique avec le POE. Cet eutectique, de composition OE/Li = 5, fond à 51 °C. Sa composition a été établie à l'aide du diagramme calorimétrique relatif à l'ensemble des équilibres solide-liquide observés entre 49 et 64 °C (figure 1.4), lequel montre un changement de pente au voisinage de la composition OE/Li = 5. Cette caractéristique indique que la chaleur de fusion de l'eutectique est inférieure à celle relative au POE. La courbe obtenue au delà de cette composition corrobore l'absence de tout composé intermédiaire cristallin. Cette caractéristique a également été confirmée par diffraction des rayons X. Les clichés de poudre obtenus ne comportaient que les réflexions des constituants primaires. À cet égard, le diagramme d'état du système POE-Li₂TTSA est semblable à celui du système POE-LiMPSA étudié par Lascaud *et al.*⁽⁴⁰⁾, lequel est reproduit sur la figure 1.5. Bien que tous deux soient des systèmes binaires à eutectique simple, la composition eutectique du dernier système (OE/Li = 8,5) indique que LiMPSA est moins soluble que Li₂TTSA dans le POE fondu.

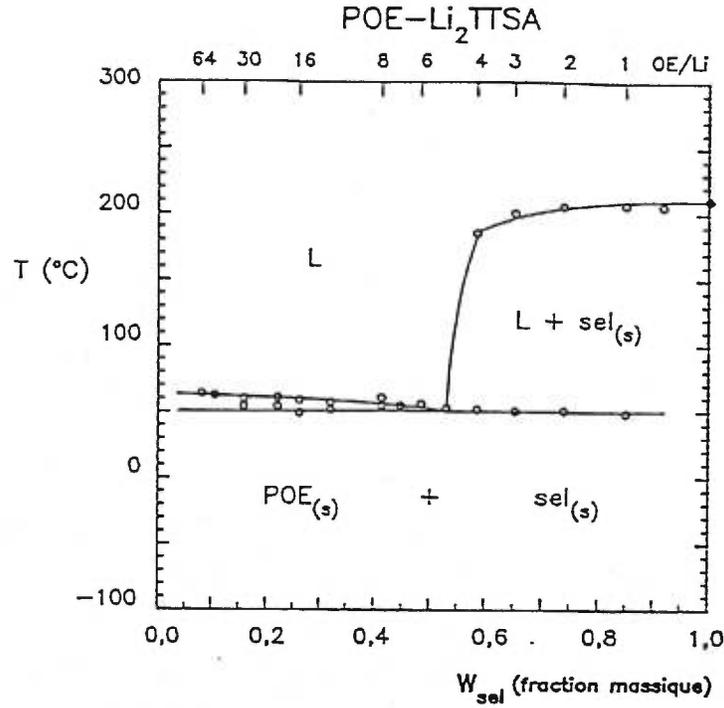


Figure 1.3: Diagramme d'état du système POE-Li₂TTSA construit à partir des températures de fusion et de dissolution déterminées par DSC ou microscopie (pour le liquidus du sel).

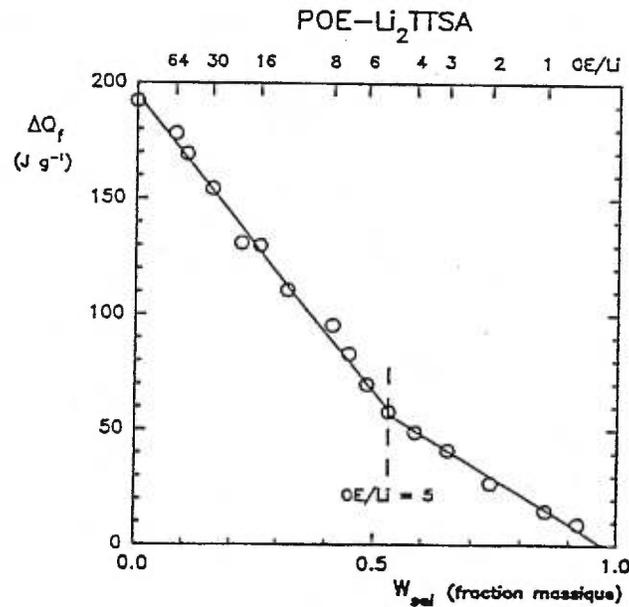


Figure 1.4: Système POE-Li₂TTSA. Chaleurs de fusion de l'eutectique et du polymère en excès en fonction de la fraction massique en sel.

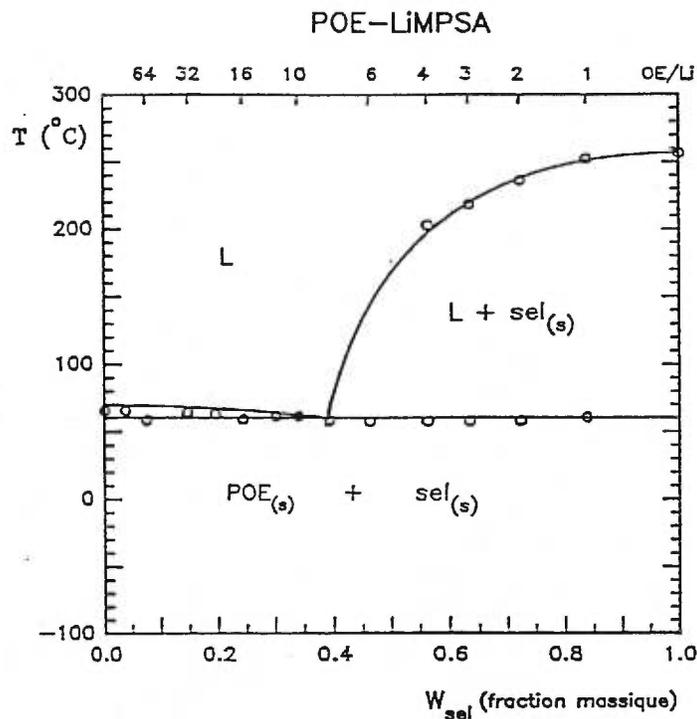


Figure 1.5: Diagramme d'état du système POE-LiMPSA tel que rapporté par Lascaud et al.⁽⁴⁰⁾.

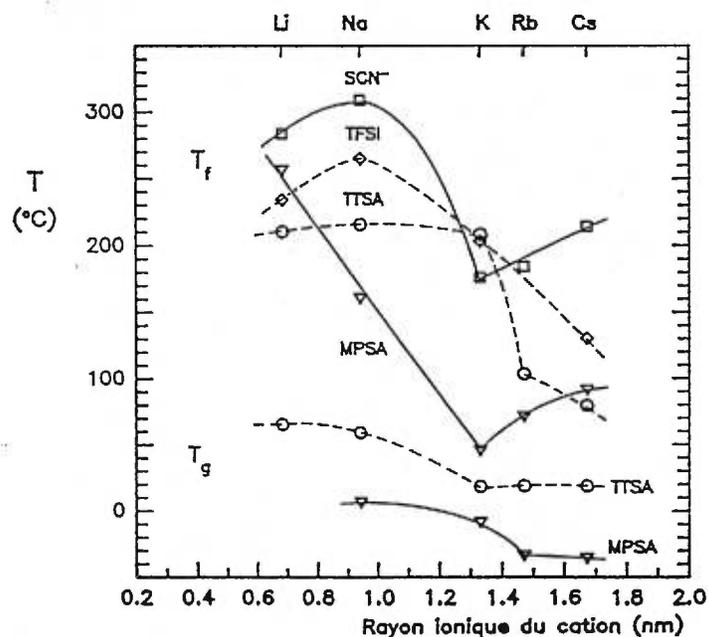


Figure 1.6: Température de fusion et T_g (lorsque mesurable) des sels alcalins relatifs aux anions MPSA, TFSI et SCN^- présentés en fonction du rayon ionique des cations. D'après Lascaud⁽²⁸⁾ pour MPSA, Vallée⁽¹²⁾ et Perrier⁽⁴²⁾ pour TFSI, et Besner⁽¹¹⁾ pour SCN^- .

La figure 1.6 regroupe les valeurs de T_f et T_g (lorsque mesurable) de tous les sels alcalins relatifs aux anions TTSA, MPSA, TFSI et SCN^- . Dans le cas de MPSA, T_f décroît rapidement avec l'augmentation de la taille des cations pour passer par un minimum pour le sel de potassium. L'énergie de réseau des sels relatifs à cet anion dépend donc fortement de la densité de charge des cations. On ne peut en dire autant du dianion TTSA, lequel se compare d'avantage aux anions TFSI et SCN^- . Dans le cas de ces trois anions, T_f est maximal pour le sel de sodium et ne passe par un minimum que pour l'anion thiocyanate, ce minimum correspondant au sel de potassium comme pour l'anion MPSA.

Sur la figure 1.6, on peut également observer que K_2TTSA possède un point de fusion presque identique à celui de Li_2TTSA (208 °C comparativement à 210 °C). De plus, comme ce dernier, il peut être aisément surfondu par effet de trempe. Dans cet état, son T_g est inférieur à celui de Li_2TTSA (18 °C comparativement à 65 °C). Ce comportement de K_2TTSA contraste avec celui de KMPSA qui présente des propriétés thermiques le démarquant de LiMPSA ⁽⁴⁰⁾. En effet, KMPSA ($T_f = 45$ °C) peut être surfondu pour donner un T_g de -10 °C, alors que LiMPSA ($T_f = 256$ °C) ne peut être surfondu par effet de trempe. Cette dernière caractéristique s'applique à tous les sels alcalins relatifs aux anions TFSI et SCN^- quel que soit leur point de fusion.

Le diagramme d'état du système POE- K_2TTSA est présenté sur la figure 1.7. Comme pour le système POE- Li_2TTSA , les seules phases cristallines existantes sont constituées du POE ou du sel. Cependant, une brèche de cristallinité est observée entre $\text{OE}/\text{K} = 6$ et $\text{OE}/\text{K} = 2$. Dans cet intervalle de composition, tous les mélanges sont limpides et homogènes montrant ainsi que la limite de solubilité de K_2TTSA est supérieure à celle de Li_2TTSA . Aux plus faibles teneurs en sel, il y a absence de cristallisation eutectique et le POE cristallin est en équilibre avec une phase amorphe de composition invariante $\text{OE}/\text{K} = 6$ ($T_g = -26$ °C). Ce comportement est analogue à celui du

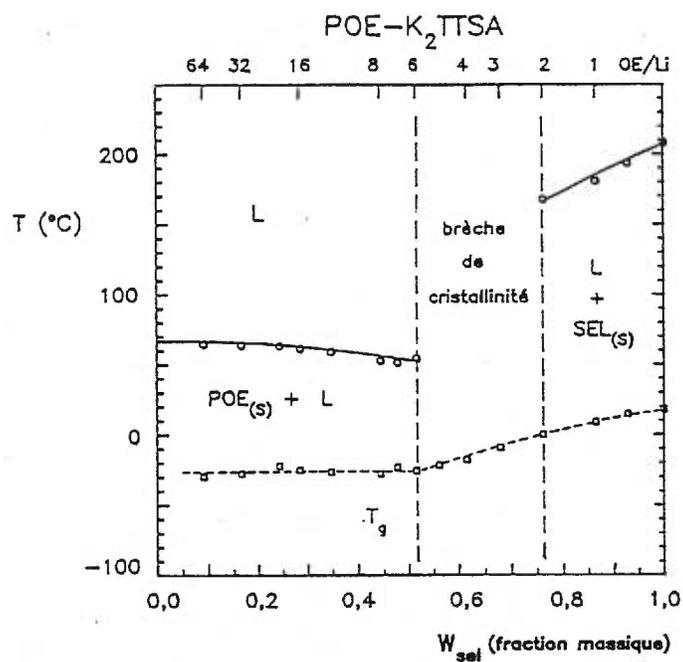


Figure 1.7: Diagramme d'état du système POE-K₂TTSA construit à partir des températures de fusion et de dissolution déterminées par DSC. La courbe en traits hachurés représente la température de transition vitreuse de la phase amorphe présente dans tous les mélanges de ce système.

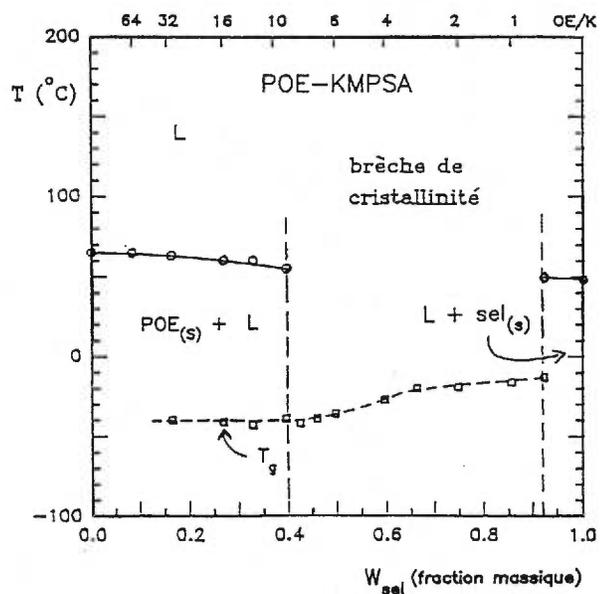


Figure 1.8: Diagramme d'état du système POE-KMPSA tel que rapporté par Lascaud et al.⁽⁴⁰⁾.

système POE-KMPSA étudié par Lascaud *et al.* ⁽⁴⁰⁾, dont le diagramme d'état est reproduit sur la figure 1.8. Dans les deux cas, l'absence de toute cristallisation eutectique suggère que celle-ci devant intervenir à une température inférieure à la température ambiante, elle est probablement inhibée lors du refroidissement des mélanges par des contraintes cinétiques résultant de la forte viscosité de la phase liquide en équilibre avec la phase cristalline de POE. Cette viscosité devrait croître de manière exponentielle lorsque la température de cristallisation se rapproche de T_g .

La comparaison des figures 1.7 et 1.8 montre que K_2TTSA est moins soluble que $KMPSA$ dans le POE fondu. Cette caractéristique est probablement associée à la plus haute température de fusion de K_2TTSA (208 °C comparativement à 45 °C pour $KMPSA$), laquelle suggère une énergie de réseau plus grande pour ce sel. Un tel raisonnement ne peut expliquer la solubilité plus grande de Li_2TTSA ($T_f = 210$ °C) par rapport à $LiMPSA$ ($T_f = 256$ °C). Dans ce cas, c'est probablement la chaîne constituant le dianion $TTSA$ qui est favorable à une plus grande miscibilité avec le POE fondu. Nous reprendrons cette discussion dans la section suivante portant sur un dianion moins long que le dianion $TTSA$.

1.2.2 Systèmes POE- Li_2EDSA et POE- $LiMESA$

Rappelons que l'acronyme $EDSA$ désigne l'oligomère dianionique $[CF_3SO_2N(CH_2)_2O(CH_2)_2O(CH_2)_2NSO_2CF_3]^{2-}$ comportant un motif oxyéthylène de moins que le dianion $TTSA$. De plus, la structure de ses groupements anioniques terminaux est apparentée à celle de l'anion $MESA$, $[CF_3SO_2N(CH_2)_2OCH_3]^-$, lequel comporte un groupement méthylène de moins que l'anion $MPSA$.

La figure 1.9 regroupe les valeurs de T_f et T_g (lorsque mesurable) de tous les sels alcalins relatifs à ces deux nouveaux anions. On note que le dianion EDSA se comporte comme l'anion MPSA de la section précédente (figure 1.7). Dans ce cas, T_f décroît rapidement depuis le lithium jusqu'au potassium. Quant à l'anion MESA, c'est son sel de sodium qui présente la plus basse température de fusion ($100\text{ }^\circ\text{C}$ comparativement à $180\text{ }^\circ\text{C}$ pour le sel de potassium). De plus, contrairement à ce qui est observé pour le dianion EDSA, aucun des sels relatifs à l'anion MESA ne peut être surfondu par effet de trempe.

Bien que Lascaud avait inclu LiMESA dans son étude de polarisation dc portant sur plusieurs électrolytes POE-LiX de composition OE/Li = 30, il n'avait pas construit le diagramme d'état du système POE-LiMESA ⁽²⁸⁾. Pour vérifier la généralité des résultats obtenus dans la section précédente, notamment la solubilité plus grande de Li_2TTSA dans le POE fondu par rapport à celle de LiMPSA, nous avons construit le diagramme d'état de ce système de concert avec celui du système POE- Li_2EDSA . L'étude précédente ayant montré qu'il est beaucoup plus difficile de définir les équilibres solide-liquide relatifs à la solubilité des sels de potassium comportant des anions solvatants, cette démarche n'a pas été étendue à KMESA et K_2EDSA .

Les diagrammes d'état et calorimétriques relatifs aux systèmes POE-LiMESA et POE- Li_2EDSA sont regroupés sur les figures 1.10-1.13. Ces diagrammes montrent qu'il s'agit encore de systèmes binaires à eutectique simple (cette caractéristique a également été confirmé par diffraction des rayons X). Pour LiMESA (figures 1.10 et 1.11), l'eutectique ($T_f = 57\text{ }^\circ\text{C}$) est de composition OE/Li = 16. À $60\text{ }^\circ\text{C}$, ce sel est donc sensiblement moins soluble que LiMPSA dans le POE fondu. Rappelons que l'eutectique impliquant ce dernier sel est de composition OE/Li = 8,5 (figure 1.5). Il en est de même pour Li_2EDSA par rapport à Li_2TTSA . Dans ce cas (figures 1.12 et 1.13), l'eutectique ($T_f = 51\text{ }^\circ\text{C}$) est de composition OE/Li = 8 comparativement à OE/Li = 5 pour Li_2TTSA .

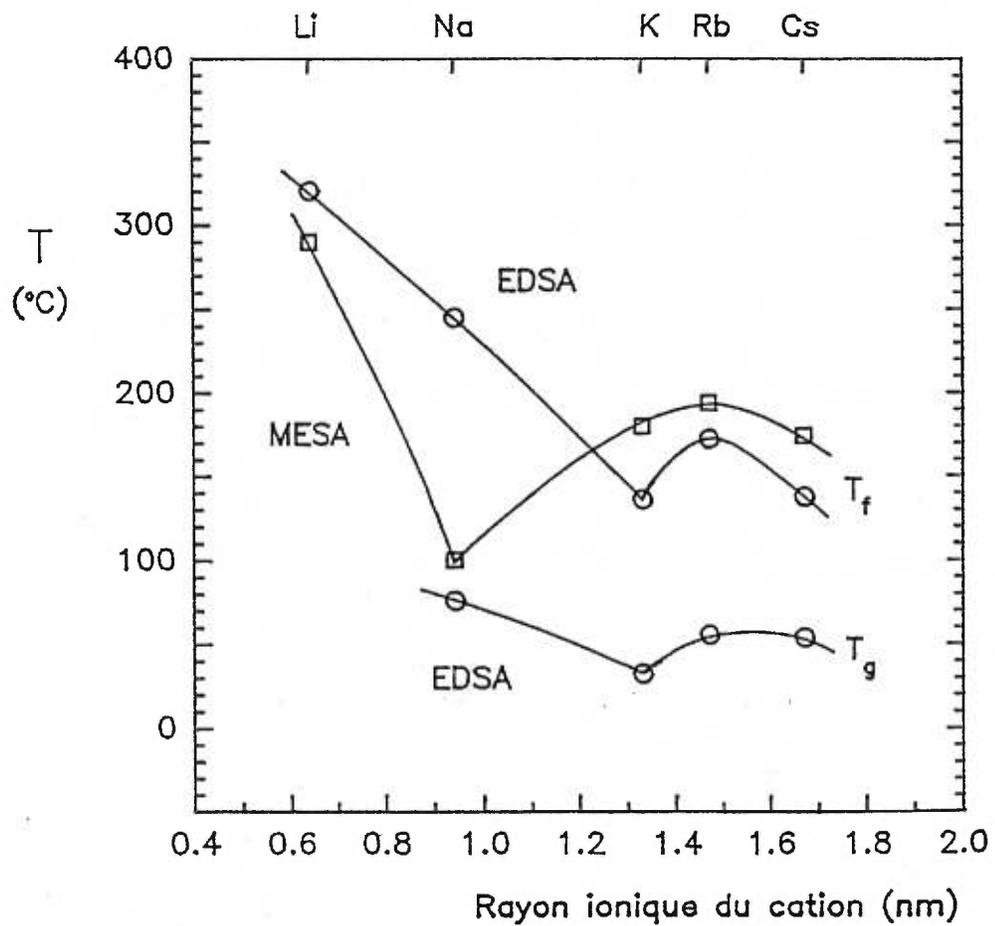


Figure 1.9: Température de fusion et T_g (lorsque mesurable) des sels alcalins relatifs aux anions EDSA et MESA présentés en fonction du rayon ionique des cations.

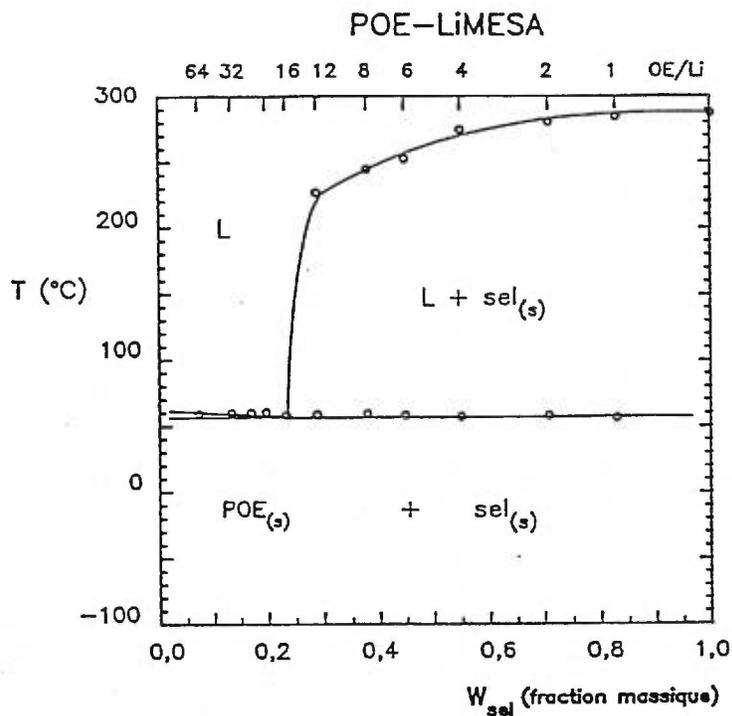


Figure 1.10: Diagramme d'état du système POE-LiMESA construit à partir des températures de fusion et de dissolution déterminées par DSC ou microscopie (pour le liquidus du sel).

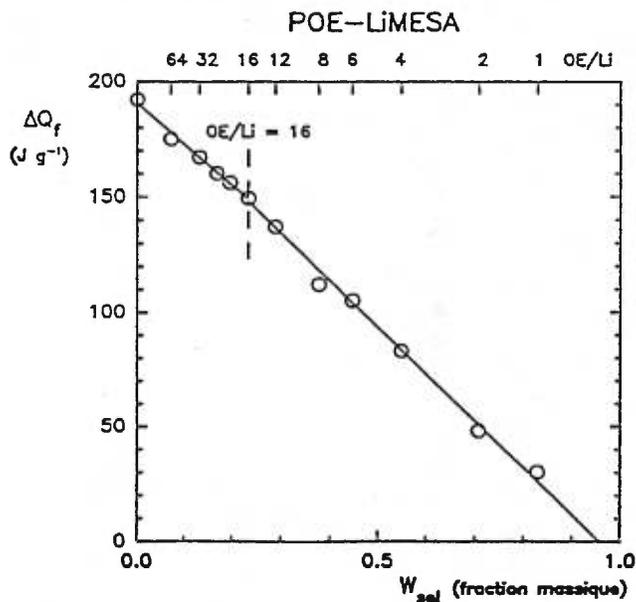


Figure 1.11: Système POE-LiMESA. Chaleurs de fusion de l'eutectique et du polymère en excès en fonction de la fraction massique en sel.

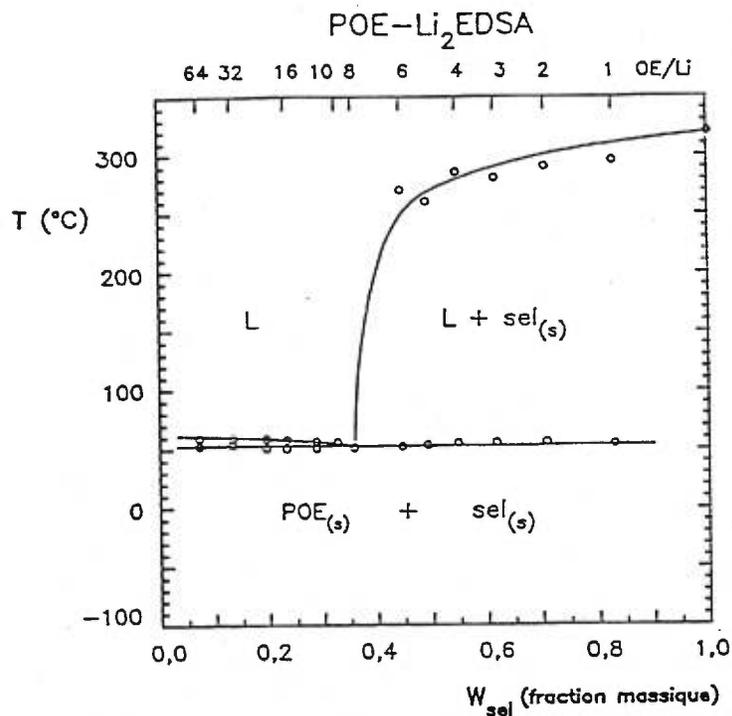


Figure 1.12: Diagramme d'état du système POE-Li₂EDSA construit à partir des températures de fusion et de dissolution déterminées par DSC ou microscopie (pour le liquidus du sel).

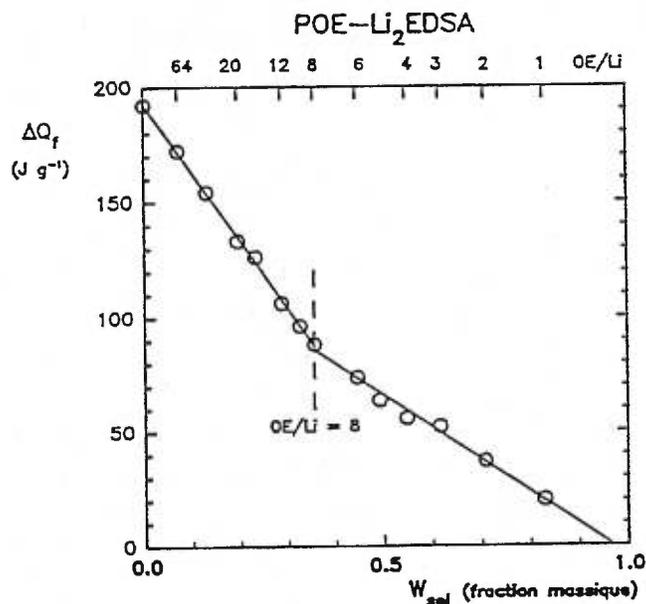


Figure 1.13: Système POE-Li₂EDSA. Chaleurs de fusion de l'eutectique et du polymère en excès en fonction de la fraction massique en sel.

Comme dans le cas des systèmes POE-Li₂TTSA et POE-LiMPSA, il est clair que l'oligomère dianionique contribue à augmenter la solubilité de Li₂EDSA par rapport à celle de LiMESA. Par ailleurs, les diagrammes d'état qui précèdent ont tous un point en commun: l'absence de tout composé intermédiaire cristallin. C'est là une caractéristique propre à cette famille de sels possédant un anion solvatant. En effet, tous les systèmes POE-LiX impliquant des anions conventionnels (thiocyanate, triflate, perchlorate, tétraphénylborate, etc.) sont caractérisés par la formation d'un ou plusieurs composés intermédiaires cristallins^(6,26,42,43). Il en est de même pour le système POE-LiTFSI, pour lequel on note l'existence de trois composés intermédiaires cristallins de stoechiométrie 6/1, 3/1 et 2/1 (OE/Li)⁽²⁶⁾.

1.3 Propriétés thermiques à l'état surfondu

Il est bien connu que la température de transition vitreuse des mélanges POE-sel tout amorphes croît avec la teneur en sel et que cet effet résulte principalement de l'interaction cation-polymère. Ainsi, il est raisonnable de penser que la présence d'anions chélatants aura une incidence directe sur l'augmentation de T_g en fonction de la teneur en sel. En effet, selon la stabilité des chélates formés, une fraction plus ou moins grande de la coordination des cations devrait être satisfaite par les anions au détriment des motifs OE du polymère.

Pour examiner cette question, nous avons déterminé les valeurs de T_g des mélanges surfondus des systèmes POE-Li₂TTSA, POE-K₂TTSA, POE-Li₂EDSA et POE-K₂EDSA de manière à pouvoir les comparer à celles obtenues par Lascaud *et al.*⁽⁴⁰⁾ pour les systèmes POE-LiMPSA, POE-KMPSA, POE-LiTFSI et POE-KTFSI. Une telle comparaison doit être restreinte au domaine des faibles concentrations où les cations sont suffisamment espacés pour supposer que leur effet sur T_g obéit à une simple règle d'additivité. En effet, il faut anticiper que d'autres effets, notamment les interactions ion-ion à longue distance puissent affecter T_g aux fortes concentrations.

Sur la figure 1.14, les résultats relatifs à ces systèmes sont comparés sur une base molaire en considérant le nombre de cations par rapport au nombre de motifs OE associés au polymère. La variable X_M représente la fraction molaire en cations ainsi établie pour les deux types d'anions (monovalents et bivalents). Toutes les courbes de la figure 1.14 ont été lissées par régression en imposant la valeur de $-68\text{ }^\circ\text{C}$ au T_g du POE pur. Comme ce dernier, les mélanges très riches en POE cristallisent trop rapidement pour pouvoir être surfondus par effet de trempe. C'est ce qui explique l'absence de données en deçà d'une certaine teneur en sel, laquelle varie d'un système à l'autre. Quant à la valeur de T_g assignée au POE pur, elle correspond à celle obtenue par extrapolation pour plusieurs systèmes POE-MX classiques (figure 1.15) impliquant un POE de masse molaire 4×10^3 .

L'examen de la figure 1.14 montre que l'élévation de T_g produite par Li_2TTSA est identique à celle produite par K_2TTSA . Li_2EDSA et K_2EDSA présentent un même comportement. Ce dernier est analogue à celui observé pour un grand nombre de systèmes classiques (figure 1.15) incluant les systèmes POE-MTFSI, pour lesquels l'élévation de T_g en régime semi-dilué ($8 < \text{OE}/M < 24$) est quasi indépendante de la nature des cations alcalins (du lithium au césium). Il n'en est pas de même pour LiMPSA et KMPSA . Dans ce cas, au delà de $\text{OE}/M = 16$ l'effet produit par le sel de lithium devient de plus en plus faible par rapport à celui produit par le sel de potassium. Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, Lascaud *et al.*⁽²²⁾ ont expliqué ce comportement sur la base d'un équilibre conduisant à la formation d'un chélate capable de soustraire une quantité de plus en plus grande d'ions Li^+ de leur coordination avec le polymère.

Parmi toutes les familles de sels classiques étudiés jusqu'à présent (MClO_4 , MTFSI, MB(Ph)_4 , MSCN , MI et MCF_3SO_3), seul NaSCN déroge de manière flagrante à la règle énoncée plus haut. Ce sel produit une élévation de T_g nettement supérieure à celle produite pour les autres thiocyanates alcalins. Comme le montre la figure 1.15, bien que d'autres sels de sodium (NaClO_4 , NaTFSI et NaCF_3SO_3) semblent aussi se démarquer des

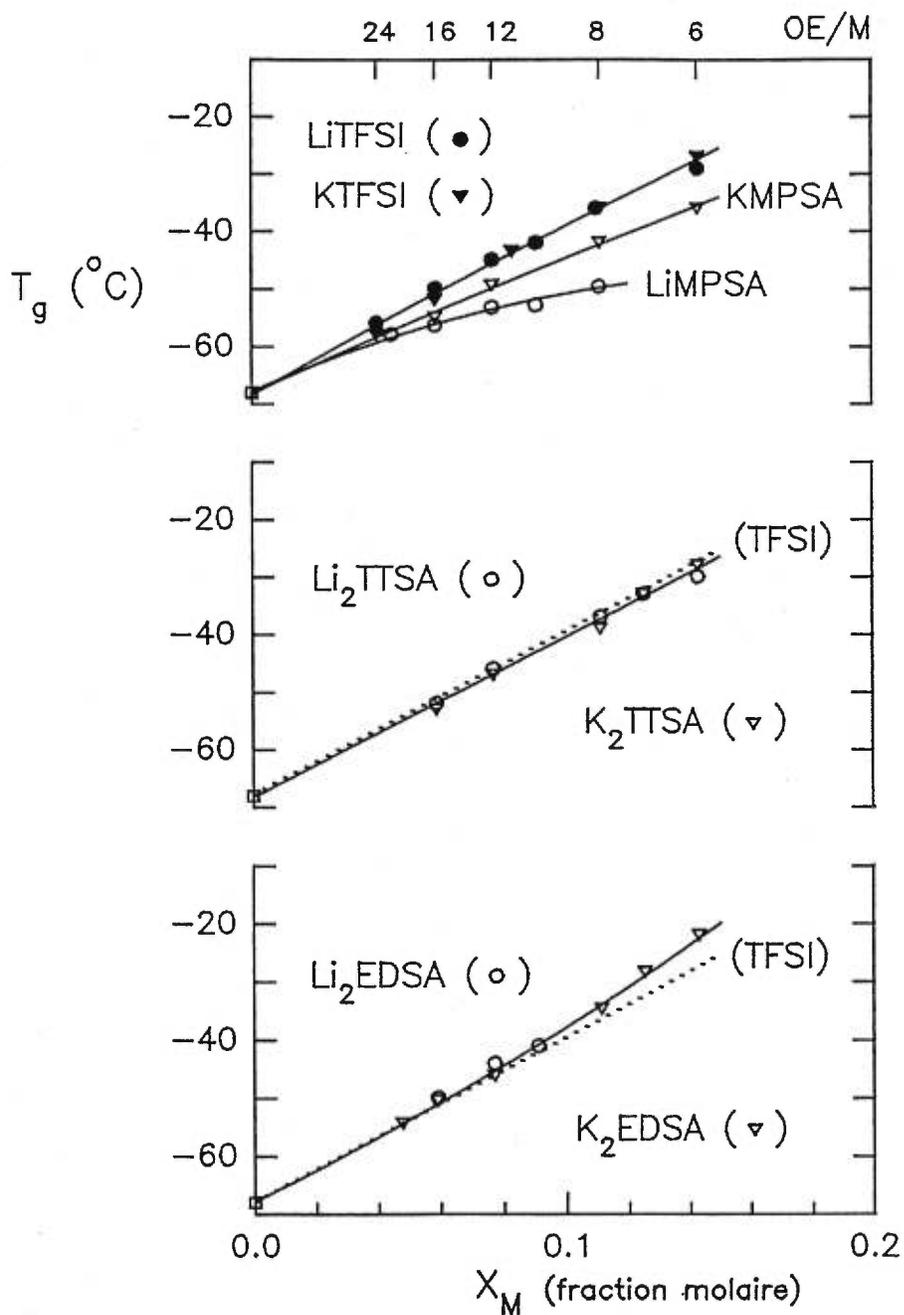


Figure 1.14: Variation de T_g avec la fraction molaire en cations par rapport aux motifs OE du polymère dans des mélanges surfondus impliquant Li_2TTSA , K_2TTSA , Li_2EDSA et K_2EDSA . Pour fins de comparaison, ce diagramme comporte des données similaires rapportées pour LiMPSA⁽⁴⁰⁾, KMPSA⁽⁴⁰⁾, LiTFSI⁽²⁶⁾ et KTFSI⁽⁴⁰⁾.

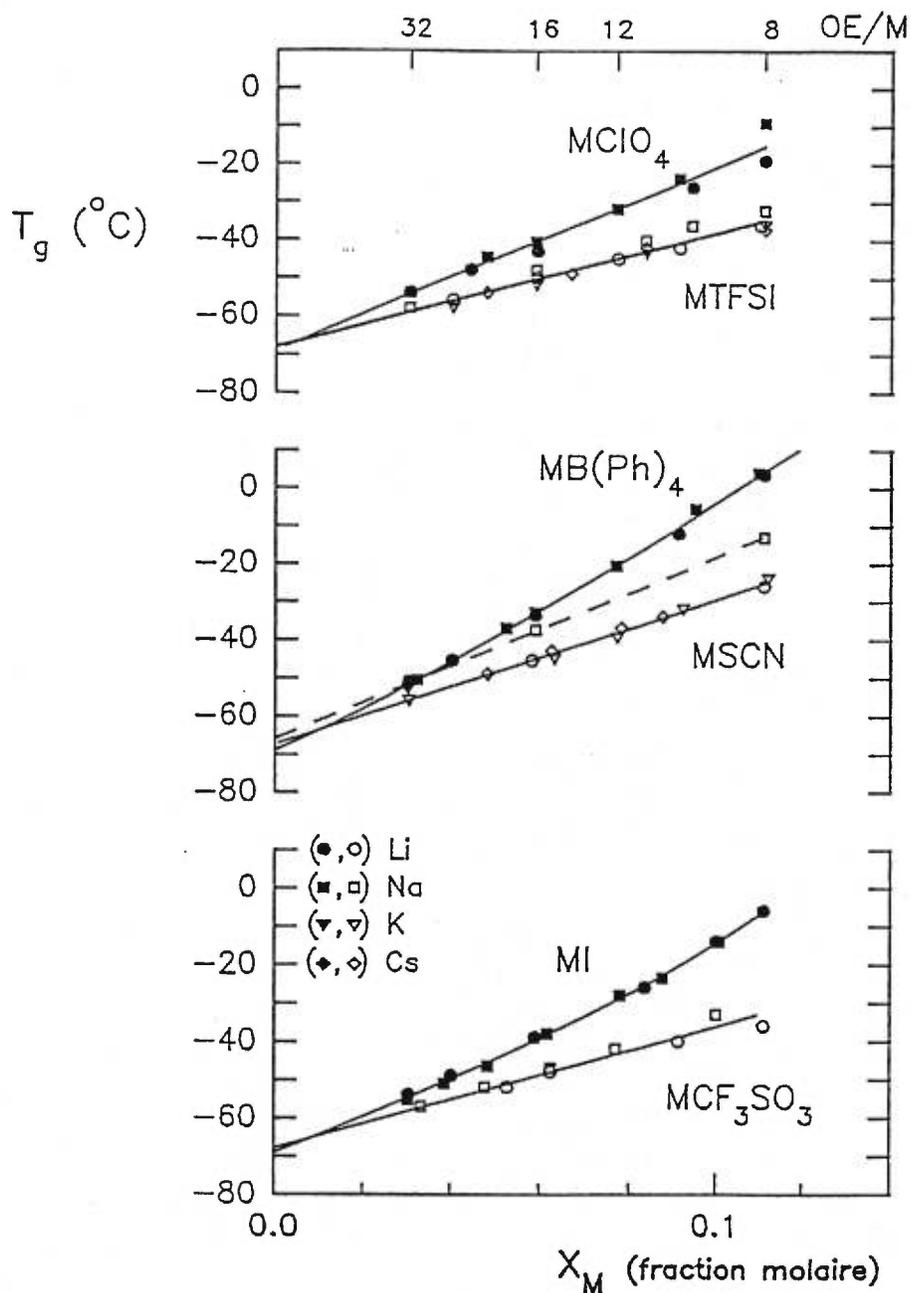


Figure 1.15: Variation de T_g avec la fraction molaire en cations par rapport aux motifs OE du polymère dans des mélanges surfondus relatifs à diverses familles de sels alcalins: LiClO_4 ⁽²⁶⁾ et NaClO_4 ⁽⁴⁵⁾; LiTFSI ⁽²⁶⁾, NaTFSI ⁽⁴⁶⁾, KTFSI ⁽⁴⁰⁾ et CsTFSI ⁽⁴²⁾; LiB(Ph)_4 ⁽⁴⁴⁾, NaB(Ph)_4 ⁽¹²⁾ et KB(Ph)_4 ⁽¹²⁾; MSCN ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ et Cs)⁽⁴³⁾; LiCF_3SO_3 ⁽²⁶⁾ et NaCF_3SO_3 ⁽⁴⁷⁾; NaI ⁽⁴⁵⁾ et LiI (ce travail).

sels de lithium ou de potassium correspondants, l'écart est relativement faible et ne concerne que les plus fortes concentrations ($OE/M < 12$). Donc, si l'on exclut NaSCN, chacune de ces familles de sel est essentiellement caractérisée par une seule et même courbe de T_g en régime semi-dilué.

Cette invariance de l'élévation de T_g avec la nature des cations alcalins a été expliquée en proposant une compensation presque parfaite entre deux effets distincts⁽⁴⁶⁾. Le premier de ces effets est la variation de l'interaction cation-oxygène avec la densité de charge des cations. Cet effet est réel, car des sels comme $Ca(SCN)_2$ et $Ba(SCN)_2$, impliquant des cations bivalents, produisent une élévation de T_g deux fois plus grande que celle produite par LiSCN, KSCN et CsSCN⁽⁴⁶⁾. L'autre effet est l'augmentation du nombre de coordination des cations alcalins et alcalino-terreux avec leur taille, ce qui conduit à un plus grand nombre d'interactions cation-oxygène. Sur cette base, à l'état surfondu le système POE-NaSCN serait caractérisé par une structure ionique plus compacte favorisant une plus grande interaction entre Na^+ et le polymère.

Selon les diagrammes de la figure 1.15, T_g est relativement sensible à la nature des anions. De plus, pour les anions produisant un effet particulièrement grand ($B(Ph)_4^-$ et Γ^-), il y a une accélération (courbure vers le haut) dans la variation des T_g avec X_M . Cette caractéristique suggère qu'en pareil cas l'effet global est supérieur à celui anticipé sur la base d'une simple règle d'additivité. En présence de ces anions, la coordination de deux sites voisins sur le polymère serait donc plus contraignante sur le plan de la mobilité des segments de chaîne que celle de deux sites éloignés l'un de l'autre.

L'examen de la figure 1.14 montre que l'élévation de T_g produite par Li_2TTSA et K_2TTSA est presque identique à celle produite par LiTFSI et KTFSI. Bien que la solubilité de Li_2EDSA soit moins grande que celle de Li_2TTSA ($OE/Li = 8$ comparative-ment à $OE/Li = 5$), trois mélanges relatifs à ce second dianion plus court que le dianion

TTSA ont pu être surfondus par effet de trempe. Leurs valeurs de T_g , de même que celles de K_2 EDSA, sont légèrement supérieures à ces dernières. Enfin, signalons qu'en raison de la limite de solubilité encore plus faible de LiMESA ($OE/Li = 16$), aucun des mélanges relatifs à ce sel n'a pu être surfondu dans un état homogène par effet de trempe. Il a donc été impossible d'utiliser cette approche pour vérifier si LiMESA se comportait comme LiMPSA dans de tels mélanges.

1.4 Conductivité globale en régime tout amorphe

1.4.1 Systèmes binaires

L'étude des équilibres solide-liquide présentée dans la section 1.2 avait pour objet premier d'établir les plages de composition et de température permettant une étude conductimétrique en régime tout amorphe. Comme dans le travail de Lascaud *et al.* ^(28,40) portant sur LiMPSA et KMPSA, toutes nos données de conductivité (σ) ont été obtenues à l'état fondu ou surfondu entre 50 °C et 120 °C, la limite inférieure en température étant imposée par la cristallisation du POE. Quant au domaine de composition, pour Li_2 TTSA, K_2 TTSA, Li_2 EDSA et LiMESA, il s'étend depuis $OE/M = 64$ jusqu'à la limite de solubilité du sel. Bien que nous n'ayons pas établi cette limite pour K_2 EDSA et KMESA, ces sels ont pu être examinés sur le même domaine de composition que leur sel de lithium correspondant. Enfin, pour mieux cerner l'effet de la densité de charge des cations, des données de conductivité ont également été obtenues pour tous les sels de césium correspondant à ces anions solvatants (CsMPSA n'avait pas été examiné par Lascaud). Toutes nos mesures, incluant celles relatives aux mélanges ternaires qui seront présentées dans la section suivante, sont consignées dans l'annexe B à la fin de la thèse.

Nous avons choisi d'aborder l'analyse de ces résultats par le biais d'une comparaison incluant l'anion SCN^- étudié par Besner⁽¹¹⁾ et l'anion TFSI étudié par Vallée⁽¹²⁾ et Perrier⁽⁴²⁾. La figure 1.16 regroupe les diagrammes isothermes (σ en fonction de X_M , pour $M = \text{Cs}, \text{K}$ et Li à 70°C) construits pour chacun des anions. On peut observer que seules les données relatives au dernier anion (TFSI) sont insensibles à la densité de charge des cations. Par ailleurs, celles relatives aux anions SCN^- , MESA et MPSA décroissent faiblement du césium au potassium, pour ensuite décroître de façon marquée du potassium au lithium. Ce comportement suggère qu'au même titre que LiTFSI, KTFSI et CsTFSI, les sels de césium relatifs à ces trois derniers anions sont fortement dissociés dans le POE. En corollaire, la conductivité légèrement plus grande de CsSCN par rapport à CsTFSI, de même que celle légèrement plus grande de ce dernier par rapport à CsMESA et CsMPSA, suggère qu'en absence de toute interaction forte avec le cation la mobilité de ces quatre anions décroît dans l'ordre $\text{SCN}^- > \text{TFSI} > \text{MESA} \cong \text{MPSA}$.

Quant aux anions bivalents EDSA et TTSA, leurs diagrammes isothermes présentent deux caractéristiques qui les distinguent des anions précédents. D'abord, la conductivité de leur sel de césium est environ deux fois plus faible que celle de CsMESA et CsMPSA. Ensuite, la conductivité de leur sel de potassium se démarque davantage de celle de leur sel de césium et cette démarcation est nettement plus accentuée pour l'anion TTSA que pour l'anion EDSA. Comme on le verra dans la discussion qui suit, cette seconde caractéristique est un élément clé dans la compréhension de la première.

Précisons d'abord qu'une faible différence de conductivité, comme celle observée entre les sels de potassium et les sels de césium des anions SCN^- , MESA et MPSA, permet de supposer que les premiers sont presque aussi fortement dissociés que les seconds dans le POE. Si tel est le cas, il faut considérer qu'un autre effet encore plus sensible à la densité de charge des cations joue un rôle déterminant dans le cas des dianions EDSA et TTSA. Tel qu'anticipé dans l'introduction, il s'agit probablement d'une

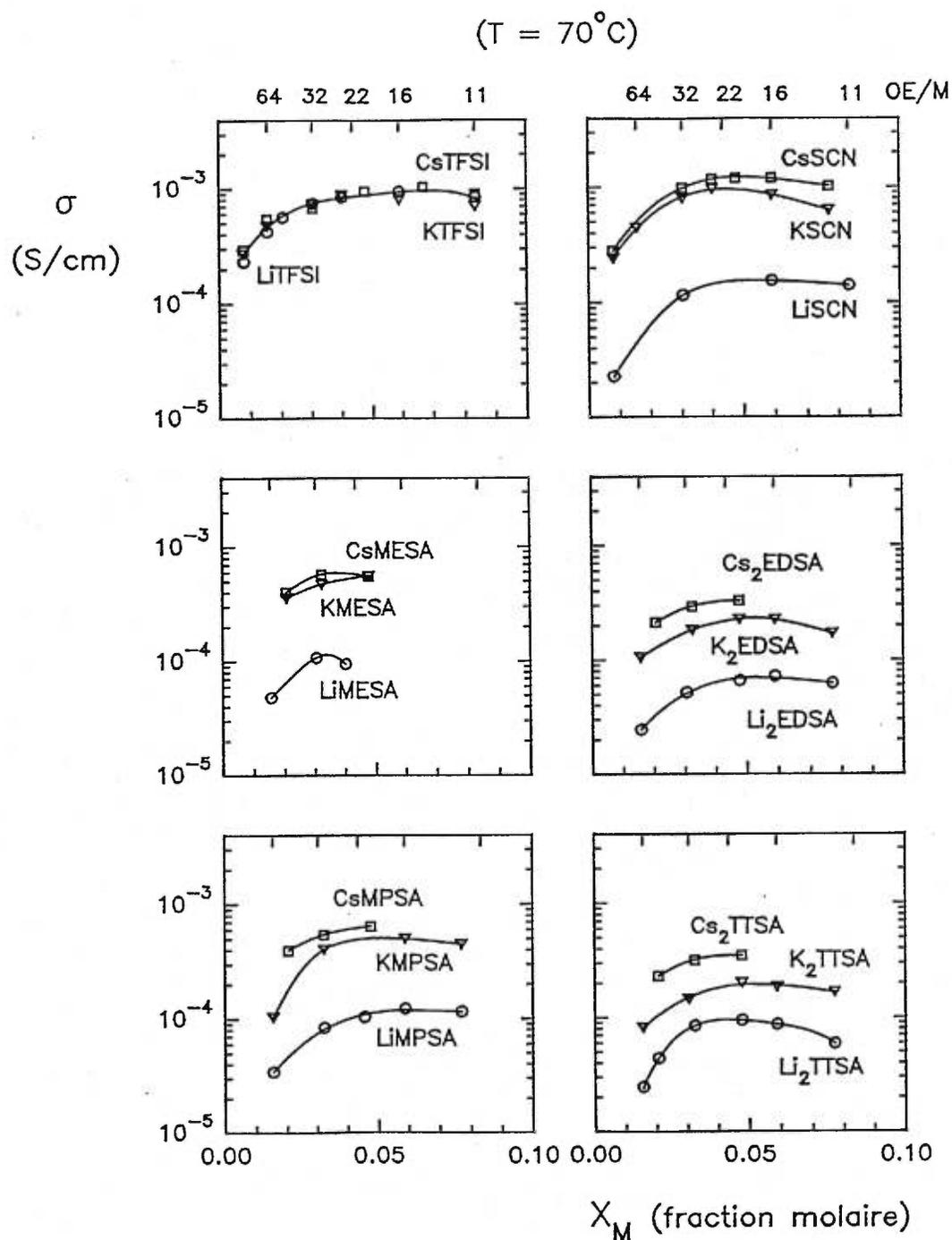


Figure 1.16: Comparaison des isothermes de conductivité des présents sels à 70 °C avec ceux rapportés par Besner⁽¹¹⁾ pour l'anion SCN⁻ et par Vallée⁽¹²⁾ et Perrier⁽⁴²⁾ pour l'anion TFSI.

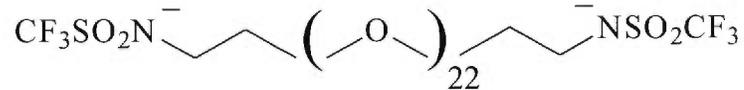
diminution de mobilité résultant de la double coordination des cations avec les groupements éther du polymère et ceux des anions. On peut donc avancer que l'abaissement de conductivité plus grand de K_2TTSA par rapport à Cs_2TTSA résulte à la fois de l'interaction ion-dipôle plus forte caractéristique de l'ion potassium et du plus grand nombre de groupements éther intercalés dans la chaîne de cet anion (trois comparativement à deux pour EDSA et à un pour MESA et MPSA).

Ce même effet, tributaire du nombre et de la géométrie des groupements éther de l'anion, pourrait également s'appliquer aux sels de césium et expliquer en partie la conductivité plus faible de Cs_2EDSA et Cs_2TTSA par rapport à $CsMESA$ et $CsMPSA$. Si tel est le cas, un tel effet viendrait s'ajouter à un degré moindre à celui, purement hydrodynamique, anticipé sur la base de la taille plus grande des présents dianions. La situation est plus complexe pour le cation lithium dont la densité de charge est cinq fois plus forte que celle de l'ion potassium. En effet, comme le suggèrent les résultats relatifs à $LiSCN$, $LiMESA$ et $LiMPSA$, dans ce cas il faut également considérer la possibilité d'une interaction purement ionique (formation de paires d'ions LiX) ou hybride (formation d'espèces du type LiX_2^-) avec les groupements terminaux (X^-) des présents dianions.

Rappelons que les données de T_g de la section précédente (figure 1.14) montraient l'absence de tout effet notable pouvant être attribué à la formation d'un chélate du type LiX_2^- dans le cas des dianions $TTSA$ et $EDSA$, alors qu'un tel effet était manifeste dans le cas de l'anion $MPSA$. Un autre point semble plaider en faveur de cette première déduction. En effet, en dépit du fait que le dianion $TTSA$ soit moins mobile que l'anion $MPSA$, les conductivités maximales de Li_2TTSA et $LiMPSA$ sont presque identiques ($\sim 1 \times 10^4 \text{ S cm}^{-1}$) sur la figure 1.16. Pour $LiMPSA$, il y a donc un second effet qui contribue à abaisser sa conductivité dans le POE. Cet effet ne peut être qu'une certaine forme d'association ionique, laquelle est considérablement réduite ou absente pour Li_2TTSA . Signalons que la décroissance plus marquée au delà du maximum de conductivité de ce dernier sel ($X_{Li} > 0,04$) s'explique en

grande partie par l'écart croissant entre les T_g de ces deux systèmes (figure 1.14). Cet écart, qui est presque nul pour $X_{Li} = 0,04$, croît de manière progressive avec X_{Li} pour atteindre la valeur de $7\text{ }^\circ\text{C}$ à la composition maximale examinée ($X_{Li} = 0,07$).

Tel que mentionné dans l'introduction, Tominaga *et al.*⁽³⁷⁾ ont récemment publié un travail portant sur des sels alcalins impliquant un homologue macromoléculaire du dianion TTSA. Ce dianion, préparé à partir d'un α,ω -diamino-POE de masse molaire nominale 1×10^3 , est de formule:



où l'indice 22 est une moyenne nominale, car il ne s'agit pas d'un dianion isomoléculaire comme les présents dianions.

Les données de conductivités des sels alcalins correspondants, que nous désignerons par l'abréviation $M_2(\text{OE}_2)_{22}\text{SA}$, ont été obtenues à l'état fondu ($50\text{ }^\circ\text{C}$) en absence de tout POE additionnel. Par rapport aux présents matériaux, il s'agit donc de matériaux de composition nominale fixe, $X_M = 0,083$ ($\text{OE}/M = 11$). L'unique courbe de DSC rapportée pour ce type de sel concerne $\text{K}_2(\text{OE})_{22}\text{SA}$. Selon cette courbe, sa valeur de T_g ($-52\text{ }^\circ\text{C}$) est inférieure de $7\text{ }^\circ\text{C}$ à celle d'un mélange POE- K_2TTSA de même composition (figure 1.14). Le diagramme de la figure 1.17 montre qu'à $50\text{ }^\circ\text{C}$ sa conductivité est deux fois supérieure à celle de ce mélange binaire. De plus, nous avons noté que l'écart se réduit à 40% lorsque la comparaison est effectuée à une même température réduite $T = T_g + 100\text{ }^\circ\text{C}$ (i.e., dans des conditions de volume libre identique)⁽⁶⁾. Bien qu'une telle comparaison ne puisse être étendue aux sels de césium et de lithium, les données de la figure 1.17 (très restreintes pour Cs_2TTSA) suggèrent des écarts encore plus faibles pour ces deux sels.

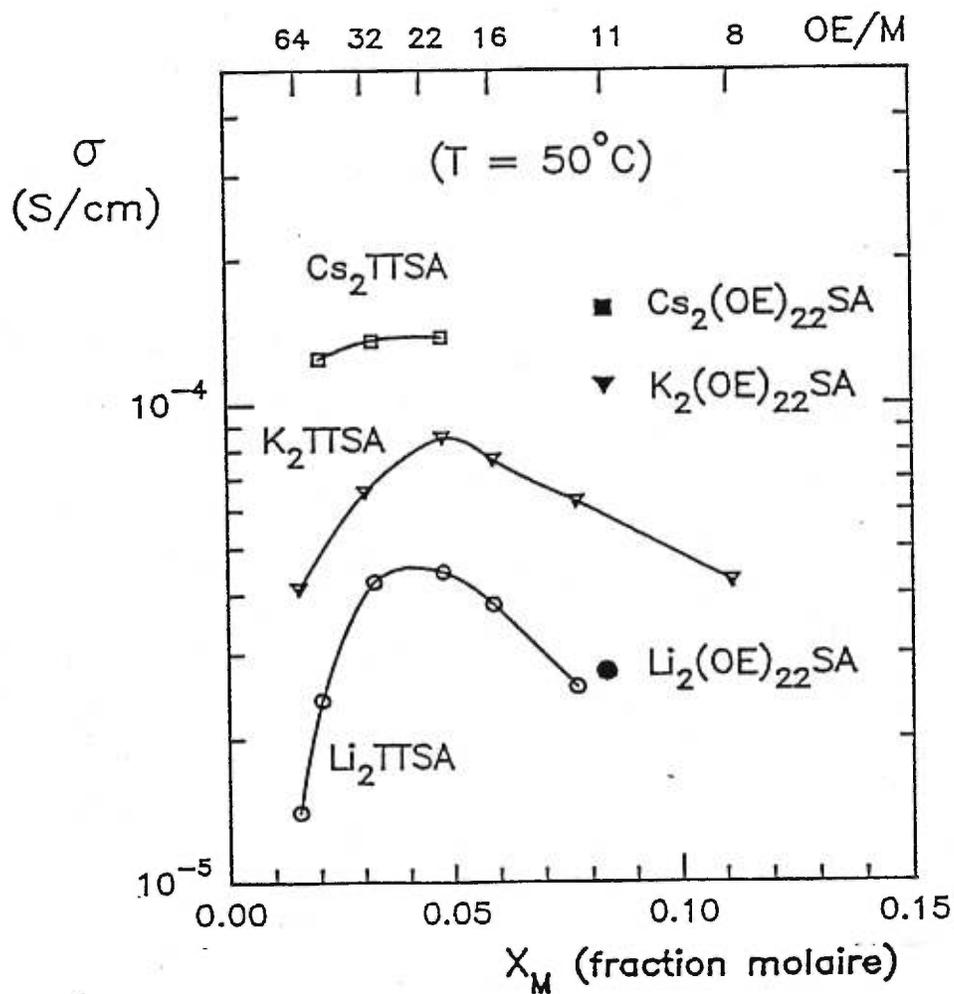


Figure 1.17: Comparaison des données de conductivité relatives au dianion TTSA avec celles relatives au dianion macromoléculaire $(\text{OE})_{22}\text{SA}$ étudié par Tominaga *et al.*⁽³⁷⁾ en absence de tout POE additionnel, à 50°C .

Sur le plan de la mobilité locale des cations et des groupements anioniques terminaux, il semble donc que la situation soit presque identique dans ces deux types d'électrolytes. Cette comparaison confirme de manière éloquent que la mobilité des dianions TTSA est affectée par la double coordination des cations. En effet, en raison de la faible taille de ces dianions par rapport aux dianions $(OE)_{22}SA$, en absence d'une telle coordination mixte on se serait attendu à ce que la conductivité des électrolytes POE- M_2TTSA soit sensiblement plus grande que celle des électrolytes $M_2(OE)_{22}SA$ à l'état fondu.

1.4.2 Systèmes ternaires POE-LiX-KX

Cette étude porte sur des mélanges dans lesquels la fraction molaire globale en cations est fixe ($X_M = 0,032$, $OE/M = 30$). Cette concentration relativement faible est celle qui a été choisie pour les expériences de polarisation dc (chapitre 2), lesquelles impliquent la formation d'un gradient de concentration. Nous voulions ainsi éviter toute cristallisation, en particulier de LiMESA dont la limite de solubilité dans le POE est voisine de $X_{Li} = 0,059$ ($OE/Li = 16$ selon le diagramme d'état de la figure 1.10). Comme dans la section précédente, les données de conductivité de ces mélanges ternaires seront examinées sur une base comparative en incluant celles antérieurement rapportés par Lascaud *et al.* ^(22,28) pour l'anion MPSA et par Perrier *et al.* ^(42,46) pour l'anion TFSI. Signalons que les données de conductivité rapportées par ces derniers pour l'anion SCN^- provenait de deux sources différentes. Par souci d'uniformité, nous avons donc refait l'ensemble des mesures pour ce système.

La figure 1.18 regroupe les résultats de chacun de ces systèmes à 70 °C. La variable utilisée est la fraction molaire en cations potassium (N_K) par rapport aux cations lithium. Sur cette figure, on notera que les données relatives à l'anion TFSI varient de manière presque linéaire avec N_K , alors que celles relatives à l'anion SCN^- présentent une

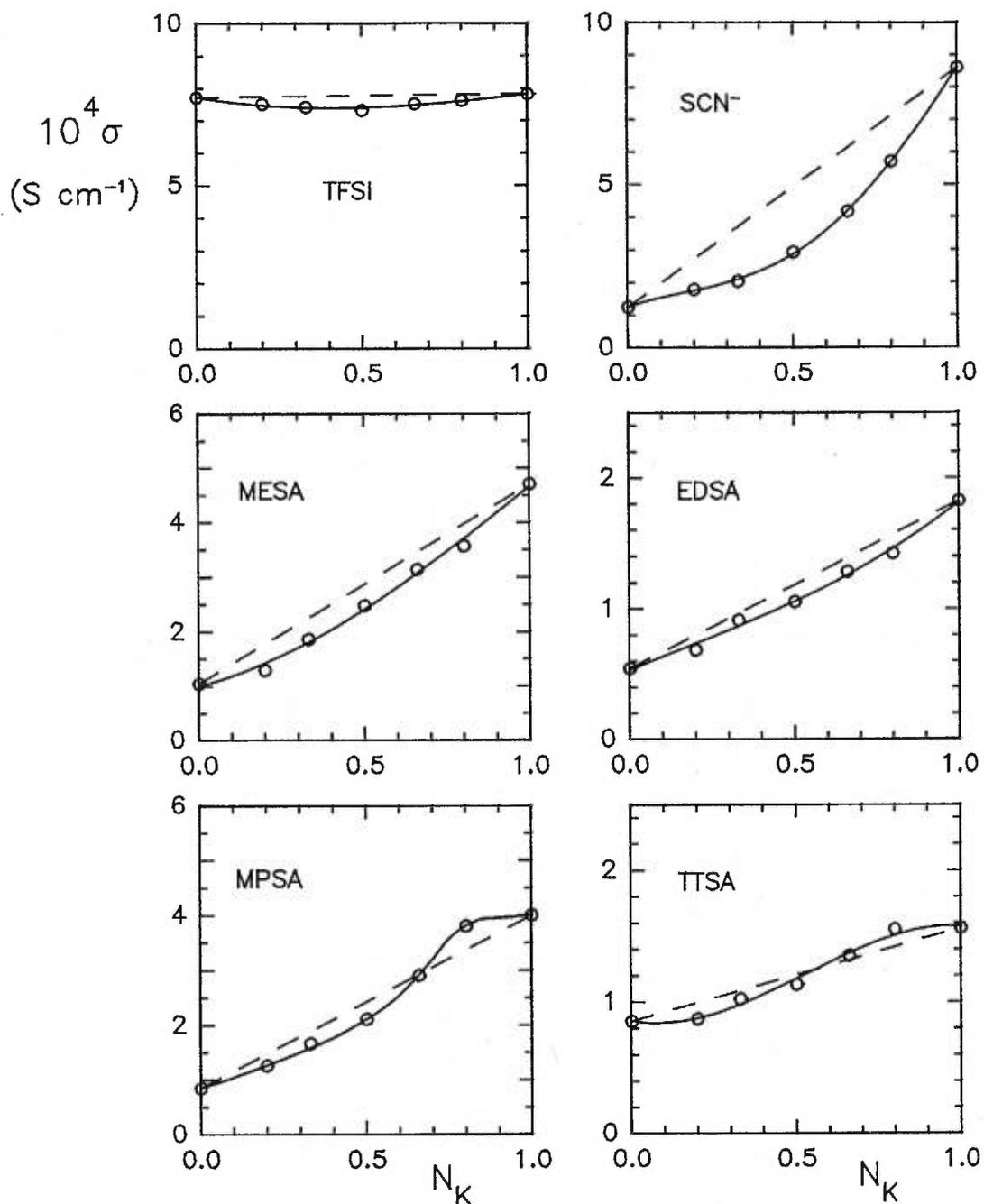


Figure 1.18: Isothermes de conductivité des systèmes ternaires de rapport molaire $\text{OE}/(\text{Li}+\text{K}) = 30$, à $70\text{ }^\circ\text{C}$, en fonction de la fraction molaire en cations potassium par rapport aux cations lithium (N_K). D'après Perrier et al.^(42,46) pour l'anion TFSI et Lascaud et al.^(22,28) pour l'anion MPSA.

forte déviation négative à la règle d'additivité (moyenne des conductivités des deux sels) sur tout le domaine des compositions. Perrier *et al.* ^(42,46) ont attribué cette différence à la formation de paires d'ions LiX dans le cas du second système. Ainsi, avec l'ajout du sel de potassium l'équilibre serait déplacé vers une plus grande formation de ces paires d'ions jusqu'à ce que les ions potassium deviennent majoritaires dans le système. Cette interprétation est en accord avec les données de conductivité de la figure 1.16, lesquelles suggèrent que KSCN est nettement plus dissocié que LiSCN dans le POE.

Selon Lascaud *et al.* ^(22,28), le comportement plus complexe observé pour l'anion MPSA, soit une déviation négative en deçà de $N_K = 0,66$ suivie d'une déviation positive aux plus fortes teneurs en sel de potassium, constituerait un autre indice pour la formation d'un chélate du type LiX_2^- avec cet anion. Comme dans le cas précédent, le déplacement de l'équilibre vers une plus grande formation de ce chélate expliquerait la déviation négative. Toutefois, ce faisant, il y aurait une décroissance plus marquée du nombre d'ions X^- susceptibles d'interagir avec les ions potassium. Cette décroissance, suivie de la remontée de la concentration de ces ions aux plus fortes teneurs en sel de potassium, expliquerait la déviation positive subséquente.

L'examen des autres systèmes sur la figure 1.18 suggère que cette interprétation de Lascaud met trop d'emphasis sur la nature des espèces associées. En effet, pour le dianion TTSA on note une double déviation similaire à celle de l'anion MPSA, alors que les données calorimétriques précédentes (figures 1.14 et 1.16) ne révèlent pas la formation d'un chélate du type LiX_2^- pour Li_2TTSA . Par contre, pour l'anion MESA, qui pourrait former un chélate de ce type, on ne note aucune déviation positive à la règle d'additivité. Il en est de même pour le dianion EDSA apparenté à ce dernier. De plus, pour ces deux anions, la déviation négative s'étend à tout le domaine des compositions comme dans le cas des anions TFSI et SCN^- .

Nous allons donc reprendre cette analyse en considérant l'effet produit par la double coordination des cations avec les groupements éther du polymère et de l'anion. Comme nous l'avons vu dans la section précédente, cet effet (une réduction de la mobilité des anions) devrait croître avec la densité de charge des cations et le nombre de groupements éther dans l'anion. Ainsi, pour l'anion TTSA qui comporte le plus grand nombre de ces groupements (trois), on peut anticiper que la mobilité des anions soit d'abord dominée par la double coordination des ions lithium sur un certain intervalle de composition. De plus, dans cette région, cette réduction de la mobilité des anions devrait à son tour affecter la mobilité des ions potassium. Ce second effet, résultat de la coordination de ces ions aux anions, devrait conduire à une déviation négative à la règle d'additivité.

À l'inverse, au delà d'une certaine teneur en sel de potassium, on peut anticiper que la mobilité des anions TTSA devienne de plus en plus tributaire de la double coordination des ions potassium. Ces derniers ayant une densité de charge plus faible que les ions lithium, ce changement de régime devrait se traduire par une mobilité plus grande des anions TTSA, laquelle devrait à son tour conférer une plus grande mobilité aux ions lithium. Ce dernier effet, s'il est suffisamment important, devrait conduire à une déviation positive à la règle d'additivité, laquelle ne traduit qu'une moyenne basée sur les cas extrêmes ($N_K = 0$ et $N_K = 1$). On voit donc qu'il est possible d'expliquer la double déviation à la règle d'additivité du système POE-Li₂TTSA-K₂TTSA sur une base interactionnelle seulement, sans faire appel à la formation d'un complexe ionique bien défini.

En poursuivant la discussion sur cette base, on peut également prédire que la déviation positive serait absente s'il n'y avait aucune coordination des ions potassium avec les anions. En pareil cas, il y aurait cependant une déviation négative pour tous les systèmes impliquant une coordination des ions lithium avec les anions, qu'il s'agisse

d'une paire d'ions, d'un chélate du type LiX_2^- , ou d'une simple coordination avec le(s) groupement(s) éther de l'anion. Dans chacun de ces cas, c'est l'effet d'action de masse (augmentation du rapport X/Li) qui serait à l'origine de la déviation. Ces prédictions sont compatibles avec les modèles précédents. Elles permettent toutefois de généraliser ce modèle à tous types d'interactions.

Il est maintenant possible de proposer une explication pour le comportement observé avec l'anion MESA (une déviation négative sur tout le domaine des compositions). Ce comportement suggère une interaction cation-anion très forte pour l'ion lithium et presque nulle pour le cation potassium. Cet anion pourrait donc conduire à la formation de paires d'ions LiX ou d'un chélate du type LiX_2^- analogue à celui proposé pour l'anion MPSA. De fait, comme le suggère la démarcation plus faible entre les conductivités de CsMESA et KMESA (figure 1.16), l'anion MESA interagit moins fortement avec les cations potassium que l'anion MPSA. Cette dernière caractéristique s'applique également au dianion EDSA par rapport au dianion TTSA. En effet, la démarcation entre les conductivités des sels de césium et de potassium (figure 1.16) est plus faible pour ce dianion qui comporte un groupement éther de moins que le dianion TTSA. Là encore, cette différence sur le plan des interactions peut expliquer l'absence de déviation positive dans l'isotherme de conductivité du système $\text{POE-Li}_2\text{EDSA-K}_2\text{EDSA}$.

Dans la section 2.4.2, des modèles théoriques seront exploités pour analyser les résultats de polarisation dc relatifs aux présents systèmes. Tels que définis à partir de cette analyse, les paramètres de ces modèles (constantes d'équilibre et mobilité relative des ions) pourront être utilisés pour prédire la conductivité globale de ces mêmes systèmes. Une comparaison avec les présentes données permettra alors de statuer sur la pertinence des modèles proposés pour chacun des anions.

CHAPITRE 2

Conductivité effective du lithium en régime tout amorphe

2.1 Préambule

L'étude conductimétrique présentée au chapitre précédent portait sur la conductivité globale des électrolytes polymères. Cette grandeur peut être définie par l'équation suivante⁽⁴⁸⁾:

$$\sigma = F \sum |z_i| C_i u_i \quad (2.1)$$

où z_i , C_i et u_i représentent la charge, la concentration et la mobilité électrique des espèces ioniques i , et F est la constante de Faraday.

Dans l'hypothèse d'un électrolyte idéal, u_i est directement proportionnel au coefficient de diffusion D_i de l'espèce i selon la relation de Nernst-Einstein:

$$u_i = \frac{F}{R T} z_i D_i \quad (2.2)$$

laquelle se traduit par l'expression suivante pour la conductivité globale:

$$\sigma = \frac{F^2}{R T} \sum z_i^2 C_i D_i \quad (2.3)$$

Une autre grandeur fondamentale associée à la mobilité électrique des ions est le nombre de transport de chacune des espèces ioniques défini par l'équation:

$$t_i = \frac{|z_i| C_i u_i}{\sum |z_i| C_i u_i} \quad (2.4)$$

lequel correspond à la fraction du courant électrique transportée par l'espèce i dans l'électrolyte.

Pour un électrolyte pouvant comporter un ou plusieurs complexes ioniques, il est préférable de définir le transport net relatif à chacun des ions primaires en faisant appel à une autre quantité appelée nombre de transfert ⁽⁴⁹⁾. Par exemple, pour un électrolyte hypothétique contenant les espèces Li^+ , X^- et LiX_2^- , ces nombres de transfert (T_{Li} et T_{X}) sont reliés aux nombres de transport des trois espèces ioniques par les équations suivantes:

$$T_{\text{Li}} = t_{\text{Li}^+} - t_{\text{LiX}_2^-} \quad (2.5)$$

$$T_{\text{X}} = t_{\text{X}^-} + 2t_{\text{LiX}_2^-} \quad (2.6)$$

Plusieurs approches expérimentales peuvent être exploitées pour déterminer les nombres de transfert des électrolytes POE-LiX. Certaines de ces approches, comme la méthode de Tubandt (ou d'Hittorf) ^(50,51), celle des piles de concentration avec et sans jonction ^(52,53), ainsi qu'une méthode apparentée récemment proposée par le groupe de Newman ^(54,55), donnent accès à une mesure rigoureuse de T_{Li} ou de T_{X} correspondant à $(1-T_{\text{Li}})$. Toutefois, en raison des caractéristiques physiques et de la faible conductivité des électrolytes polymères, ces méthodes sont beaucoup plus difficiles à mettre en oeuvre que dans le cas des électrolytes liquides. En effet, alors que la première méthode nécessite une détermination précise des pertes ou gains de sel dans des films minces empilés entre deux électrodes de lithium, la seconde nécessite l'élaboration d'une électrode réversible à l'anion (piles sans jonction). En dépit de ces contraintes, la littérature rapporte certaines valeurs de T_{Li} ainsi obtenues dans le POE, notamment $0,2 \pm 0,1$ pour LiClO_4 ^(50,51,53), $0,34 \pm 0,06$ pour LiI ⁽⁵²⁾ et $0,7 \pm 0,1$ pour LiCF_3SO_3 ⁽⁵²⁾.

À ce jour, la méthode de Newman n'a été appliquée qu'à NaCF_3SO_3 ⁽⁵⁴⁾ et NaTFSI ⁽⁵⁵⁾ dans le POE. Dans les deux cas, elle a donné des valeurs négatives de T_{Na} . De plus, contrairement aux résultats précédents, ces valeurs étaient fortement tributaires de la concentration. Cette nouvelle approche est basée sur la mesure de trois grandeurs distinctes fonction de la concentration. Il s'agit d'abord du coefficient de diffusion du sel et du gradient de potentiel $dE/d\ln C$ établi pour des piles de concentration avec jonction. La troisième grandeur vise à prendre en compte le coefficient d'activité moyen des ions sans faire appel à une électrode réversible à l'anion. Elle est établie en mesurant le potentiel de Nernst ΔE produit par des gradients de concentration confinés au voisinage immédiat de chacune des électrodes dans une cellule symétrique. Ces gradients sont obtenus par polarisation galvanostatique, en faisant passer un courant continu I pendant un temps t dans la cellule. Selon la théorie de Newman ⁽⁵⁴⁾, la quantité $\Delta E/It^{1/2}$, lorsque utilisée de concert avec les deux autres grandeurs, permet de calculer T_X pour une concentration donnée. Il reste cependant à voir ce que cette approche donnera pour des électrolytes POE-LiX.

En principe, ces trois méthodes électrochimiques peuvent être appliquées en toute rigueur aussi bien à des électrolytes forts qu'à des électrolytes faibles. Il n'en est pas de même de la méthode de polarisation dc développée par Bruce et Vincent ^(23,24). Cette dernière méthode implique une polarisation potentiostatique conduisant à un état stationnaire dans une cellule symétrique. Le gradient de concentration ainsi formé s'étend sur toute la cellule (d'une électrode à l'autre), de sorte que le transport du lithium (l'espèce active) est tributaire de la diffusion des espèces neutres. Comme nous le verrons à la section suivante, à l'instar des méthodes physico-chimiques articulées sur la mesure directe des coefficients de diffusion des constituants primaires (par RMN ou à l'aide de la technique des radio-traceurs), cette méthode ne peut conduire à une détermination rigoureuse de T_{Li} (ou t_{Li^+}) que dans le cas d'un électrolyte fort idéal (coefficient d'activité moyen des ions unitaire) ⁽⁵⁶⁾.

L'étude que nous allons décrire ne visait donc pas à déterminer T_{Li} . Elle visait plutôt à poursuivre le travail amorcé par Lascaud *et al.* ^(22,28) concernant le caractère discriminatoire de cette dernière méthode. Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, notre investigation portera d'abord sur l'effet de l'amplitude de la polarisation comme approche permettant de statuer sur la présence d'espèces neutres dans des électrolytes POE-LiX. Elle portera ensuite sur l'effet de la nature des anions sur la conductivité effective du lithium déterminée dans des conditions de faible polarisation. Cette seconde étude, effectuée en absence et en présence du sel de potassium correspondant, visait à définir les avantages et les limites de cette technique comme approche permettant de statuer sur la structure et la mobilité des espèces associées (neutres ou chargées).

Signalons que de telles informations concernant les espèces associées sont indispensables à l'interprétation des nombres de transfert obtenus par une méthode rigoureuse. Par exemple, les nombres de transfert T_{Li} très différents obtenus pour $LiClO_4$ et $LiCF_3SO_3$ ont été expliqués en proposant la formation d'un complexe du type LiX_2^- dans le cas du second sel ⁽⁵²⁾. Quant aux valeurs négatives de T_{Na} obtenues pour $NaCF_3SO_3$ et $NaTFSI$, elles n'ont pu être expliquées sur une base moléculaire qu'en évoquant une forte association des ions ^(54,55). Une étude du système POE- $NaTFSI$ par spectroscopie Raman n'a pu clarifier la nature de cette association ⁽⁵⁵⁾. À l'instar de ce qui a été rapporté par le groupe de Lassègues ⁽⁵⁷⁾ pour le système POE- $LiTFSI$, l'unique bande de déformation symétrique $\delta_s(CF_3)$ observée à 740 cm^{-1} pour l'anion TFSI était peu sensible à la teneur en sel entre $OE/Na = 70$ et $OE/Na = 6$. Un tel comportement, tout comme la conductivité presque identique des sels alcalins MTFSI ($M = Li, Na, K$ et Cs) dans ce domaine de composition, semble aller à l'encontre d'une forte association pour $LiTFSI$ et $NaTFSI$. Ces nombres de transfert négatifs obtenus pour $NaTFSI$ et $NaCF_3SO_3$ sont donc énigmatiques.

Jusqu'à présent, la spectroscopie de vibration (IR ou Raman) n'a pas été très efficace à résoudre les questions relatives à l'association des sels alcalins dans les polyéthers. Même dans le cas de LiCF_3SO_3 ou NaCF_3SO_3 , dont les spectres présentent un dédoublement de bandes pour la déformation symétrique δ_s (SO_3) de l'anion, les auteurs ne s'entendent pas sur l'assignation de ces bandes ⁽⁵⁸⁾. En raison de la vitesse d'échange très rapide des ions entre les diverses espèces, la situation est encore moins favorable à des études par spectroscopie RMN ^(59, 60).

2.2 Principe de la méthode de polarisation dc

À l'inverse des méthodes électrochimiques que nous venons de citer, la technique de polarisation dc est relativement simple à mettre en oeuvre. De plus, comme elle consiste à mesurer la capacité de l'électrolyte à maintenir un courant entre deux électrodes de lithium, elle s'approche beaucoup des conditions prévalant dans une pile. Selon Bruce et Vincent ⁽⁶¹⁾, cette technique permet d'atteindre des objectifs fondamentaux tout en étant capable de répondre à des questions d'ordre pratique. Dans cette section, nous relaterons les fondements de la méthode en mettant l'accent sur l'effet de l'amplitude de la polarisation. Ces auteurs ont été parmi les premiers à modéliser les phénomènes de transport dans des électrolytes polymères soumis à une polarisation potentiostatique. Ils ont d'abord considéré le cas d'un électrolyte fort ⁽²³⁾, puis celui d'un électrolyte comportant des paires d'ions ⁽²⁴⁾. Récemment, Lascaud *et al.* ^(22, 28) ont développé une approche plus générale (dite infinitésimale) permettant d'aborder des situations plus complexes, notamment celles impliquant la formation d'espèces ioniques du type LiX_2^- et Li_2X^+ . Tous ces modèles ont été élaborés pour des coefficients d'activité unitaires. Ils sont donc approximatifs.

Considérons une cellule électrochimique symétrique du type Li/POE-LiX/Li comportant un électrolyte idéal pouvant être soit entièrement dissocié, soit former des paires d'ions, des complexes anioniques ou cationiques. De plus, faisons l'hypothèse que les réactions d'électrode sont réversibles et que le transfert de charges aux électrodes est infiniment rapide par rapport au transfert de matière dans l'électrolyte. L'application d'un potentiel constant ΔV_{app} entre les électrodes de cette cellule provoque un dépôt de lithium à la cathode et une dissolution d'ions Li^+ à l'anode. En parallèle, il y a la migration des espèces positives vers la cathode et la migration des espèces négatives vers l'anode. L'ensemble de ces processus conduit à la formation de deux gradients de concentration, d'abord au voisinage de chacune des électrodes, puis se propageant vers le centre de l'électrolyte. Ceci induit la formation d'un potentiel de Nernst venant réduire la chute de potentiel dans l'électrolyte. Le transport des ions, qui était jusque là gouverné par des courants de migration proportionnels à cette chute de potentiel, est alors influencé par la diffusion provoquée par les gradients de concentration. Dans le cas des cations, des paires d'ions et des complexes cationiques, leur transport s'en trouve accéléré, car le courant de diffusion va dans la même direction que le courant de migration. Dans le cas des anions et des complexes anioniques, c'est le phénomène inverse qui intervient.

Contrairement à ce qui prévaut pour les électrolytes liquides, il y a peu ou pas de convection dans les électrolytes polymères. Ainsi, les deux gradients de concentration finissent par se rencontrer pour n'en former qu'un seul, ce qui conduit après un certain temps à un équilibre migration-diffusion caractérisé par un courant stationnaire I_s . Ce dernier résulte à la fois de la migration et de la diffusion des cations, ainsi que des autres espèces (neutres ou chargées) contenant du lithium. C'est ce que l'on nomme le flux net du constituant primaire Li. Quant au flux net du constituant primaire X, il est nul à l'état stationnaire. Ceci signifie que le flux de migration des anions (et des complexes anioniques) est compensé par le flux de diffusion des anions (et des paires d'ions et/ou des complexes anioniques). Signalons que l'électroneutralité doit être respectée en tous points dans l'électrolyte.

Dans ces conditions, le potentiel réel ΔV_s appliqué à l'électrolyte est obtenu après correction pour la chute de potentiel ΔV_i due à la résistance R_i aux interfaces électrode-électrolyte. Le potentiel ΔV_s est donc donné par la relation suivante:

$$\Delta V_s = \Delta V_{app} - \Delta V_i = \Delta V_{app} - R_i I_s \quad (2.7)$$

Bruce et Vincent⁽²³⁾ ont montré que lorsque ΔV_s ou le gradient de concentration est suffisamment faible, le rapport $I_s/\Delta V_s$ est une constante indépendante des concentrations aux électrodes en conformité avec la loi d'Ohm. En pareil cas, ce rapport permet de définir la conductivité cationique effective σ_{eff} de l'électrolyte. Rappelons que cette conductivité est dite effective parce qu'elle résulte à la fois de la migration et de la diffusion de toutes les espèces contenant du lithium vers l'électrode négative. Comme on le verra plus loin, on obtient ainsi l'expression:

$$\sigma_{eff} = \left(\frac{L}{S} \right) \cdot \frac{I_s}{\Delta V_s} \quad (2.8)$$

où L est la distance séparant les électrodes et S est la surface de ces dernières.

En divisant les deux membres de l'équation (2.8) par la conductivité globale σ de l'électrolyte on obtient le rapport σ_{eff}/σ , une grandeur indépendante de la géométrie de la cellule. Cette grandeur est donnée par l'expression:

$$\frac{\sigma_{eff}}{\sigma} = R_b \cdot \frac{I_s}{\Delta V_s} \quad (2.9)$$

où R_b est la résistance de l'électrolyte.

En effet, expérimentalement, la conductivité globale est donnée par l'expression:

$$\sigma = \left(\frac{L}{S} \right) \cdot \frac{1}{R_b} \quad (2.10)$$

Pour montrer que les équations (2.8) et (2.9) ne sont valables qu'en deçà d'une certaine valeur de ΔV_s , nous allons reprendre les grandes lignes du modèle théorique de Bruce et Vincent⁽²³⁾ relatif à un électrolyte fort idéal de concentration C . Cet exercice, qui fait appel aux notions de flux de migration et de diffusion, sera utile à la compréhension des modèles théoriques ultérieurs. À cette fin, considérons le cas d'un électrolyte POE-LiX ne comportant que des espèces Li^+ et X^- ayant un coefficient d'activité unitaire.

À l'état stationnaire, le gradient de concentration local dC/dx dans la direction normale aux électrodes produit un flux de diffusion régi par la loi de Fick. Par ailleurs, le gradient de potentiel local $d\Phi/dx$ produit un flux de migration régi par la relation de Nernst-Einstein. Dans ces conditions, le flux net des cations Li^+ et celui des anions X^- sont donnés par les expressions:

$$J_{\text{Li}^+} = -D_{\text{Li}^+} \left[\frac{dC_{\text{Li}^+}}{dx} + C_{\text{Li}^+} \left(\frac{F}{RT} \right) \frac{d\Phi}{dx} \right] \quad (2.11)$$

$$J_{\text{X}^-} = -D_{\text{X}^-} \left[\frac{dC_{\text{X}^-}}{dx} - C_{\text{X}^-} \left(\frac{F}{RT} \right) \frac{d\Phi}{dx} \right] \quad (2.12)$$

Le flux net des anions est nul ($J_{\text{X}^-} = 0$), car ces derniers sont inertes par rapport aux électrodes de lithium. Ainsi, le courant stationnaire (I_s) ne résulte que de la migration et de la diffusion des cations. Par ailleurs, l'électroneutralité est respectée en tous points

dans l'électrolyte ($C = C_{Li^+} = C_{X^-}$). En appliquant ces deux conditions à l'équation (2.12), on obtient le résultat suivant pour le gradient de concentration local:

$$\frac{dC}{dx} = C \frac{F}{RT} \frac{d\Phi}{dx} \quad (2.13)$$

Dans l'hypothèse d'un gradient de concentration linéaire, l'équation (2.11) relative au flux net des cations lithium peut donc se réécrire de la manière suivante:

$$J_{Li^+} = -2D_{Li^+} \frac{dC}{dx} = -2D_{Li^+} \frac{C_a - C_c}{L} \quad (2.14)$$

où C_a et C_c sont respectivement les concentrations à l'anode et à la cathode, et L est l'épaisseur de l'électrolyte.

Dans ces conditions, l'expression donnant le courant stationnaire est la suivante:

$$I_s = -FSJ_{Li^+} = 2FD_{Li^+} \frac{S}{L} (C_a - C_c) \quad (2.15)$$

À l'état stationnaire, le potentiel réel appliqué à l'électrolyte (ΔV_s) est la somme algébrique de la chute de potentiel ($\Delta\Phi_s$) dans l'électrolyte et du potentiel de Nernst (ΔE_s) résultant de la différence de concentration entre l'anode et la cathode:

$$\Delta V_s = \Delta\Phi_s + \Delta E_s \quad (2.16)$$

Le potentiel de Nernst est donné par l'expression:

$$\Delta E_s = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_a}{C_c} \quad (2.17)$$

Par ailleurs, selon l'équation (2.13):

$$\Delta \Phi_s = \frac{RT}{F} \int_{C_c}^{C_a} d \ln C = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_a}{C_c} \quad (2.18)$$

Pour un électrolyte fort idéal, les contributions de ΔE_s et $\Delta \Phi_s$ sont donc identiques et on obtient l'expression suivante pour le potentiel réel appliqué à l'électrolyte:

$$\Delta V_s = 2 \frac{RT}{F} \ln \frac{C_a}{C_c} \quad (2.19)$$

Cette dernière équation, combinée à l'équation (2.15), permet d'établir le rapport du courant stationnaire au potentiel réel appliqué à l'électrolyte en termes des concentrations à l'anode et à la cathode, soit:

$$\frac{I_s}{\Delta V_s} = \frac{F^2}{RT} D_{Li^+} \left(\frac{S}{L} \right) \frac{C_a - C_c}{\ln(C_a / C_c)} \quad (2.20)$$

L'équation (2.19) montre que lorsque ΔV_s tend vers zéro, il en est de même de la quantité $\ln(C_a / C_c)$, laquelle peut alors s'exprimer par l'approximation suivante:

$$\ln \frac{C_a}{C_c} = \ln \left(\frac{C_a - C_c}{C_c} + 1 \right) \approx \frac{C_a - C_c}{C_c} \approx \frac{C_a - C_c}{C} \quad (2.21)$$

où C est la concentration globale de l'électrolyte.

En substituant ce résultat dans l'équation (2.20), on obtient le comportement limite suivant montrant que la cellule obéit à la loi d'Ohm:

$$\lim_{\Delta V_s \rightarrow 0} \left(\frac{I_s}{\Delta V_s} \right) = \left(\frac{S}{L} \right) \frac{F^2}{RT} D_{Li^+} C = \left(\frac{S}{L} \right) \sigma_{eff} \quad (2.22)$$

En effet, ce dernier résultat montre que pour un très faible gradient de concentration, le rapport $I_s/\Delta V_s$ est une constante indépendante de l'amplitude de ce dernier (ou de ΔV_s). De plus, en comparant ce résultat à l'équation de Nernst-Einstein pour la conductivité (équation 2.3), on voit que pour un électrolyte fort idéal, pour lequel $C_{Li^+} = C$, la quantité $F^2 D_{Li^+} C / RT$ définissant σ_{eff} correspond à la conductivité des ions Li^+ en absence de tout gradient de concentration. En pareil cas, comme l'ont souligné Bruce et Vincent ⁽²³⁾, il serait donc possible d'évaluer en toute rigueur le nombre de transport t_{Li^+} à partir du rapport σ_{eff}/σ .

Bruce et Vincent ⁽²³⁾ ont également établi la valeur de ΔV_s en deçà de laquelle une cellule comportant un électrolyte fort idéal devrait obéir à la loi d'Ohm en conformité avec le comportement limite défini par l'équation (2.22). À cette fin, ils ont d'abord utilisé l'équation (2.19) pour calculer $\ln(C_a/C_c)$ en fonction de ΔV_s . Ensuite, pour chacune des valeurs de C_a/C_c ainsi obtenues, ils ont calculé le rapport $(C_a - C_c)/C$ correspondant en exploitant l'expression suivante relative à un gradient de concentration linéaire:

$$C = \frac{C_a + C_c}{2} \quad (2.23)$$

Le résultat de ce calcul est illustré sur la figure 2.1. On constate que la grandeur $(C_a - C_c)/[C \ln(C_a/C_c)]$ demeure voisine de l'unité en conformité avec l'approximation (2.21) jusqu'à $\Delta V_s = 20$ mV environ. Au delà de cette limite, elle décroît substantiellement avec ΔV_s pour atteindre une valeur aussi faible que 0,55 à 200 mV. Selon Bruce et Vincent ⁽²⁴⁾, la situation devrait être différente pour un électrolyte comportant une forte quantité de paires d'ions. Dans ce cas, en raison de la faible teneur en ions libres, le gradient de concentration devrait être relativement faible, même pour une forte valeur de ΔV_s . Ainsi, le rapport $I_s/\Delta V_s$ devrait demeurer indépendant de ΔV_s bien au-delà de la limite de 20 mV établie pour un électrolyte fort.

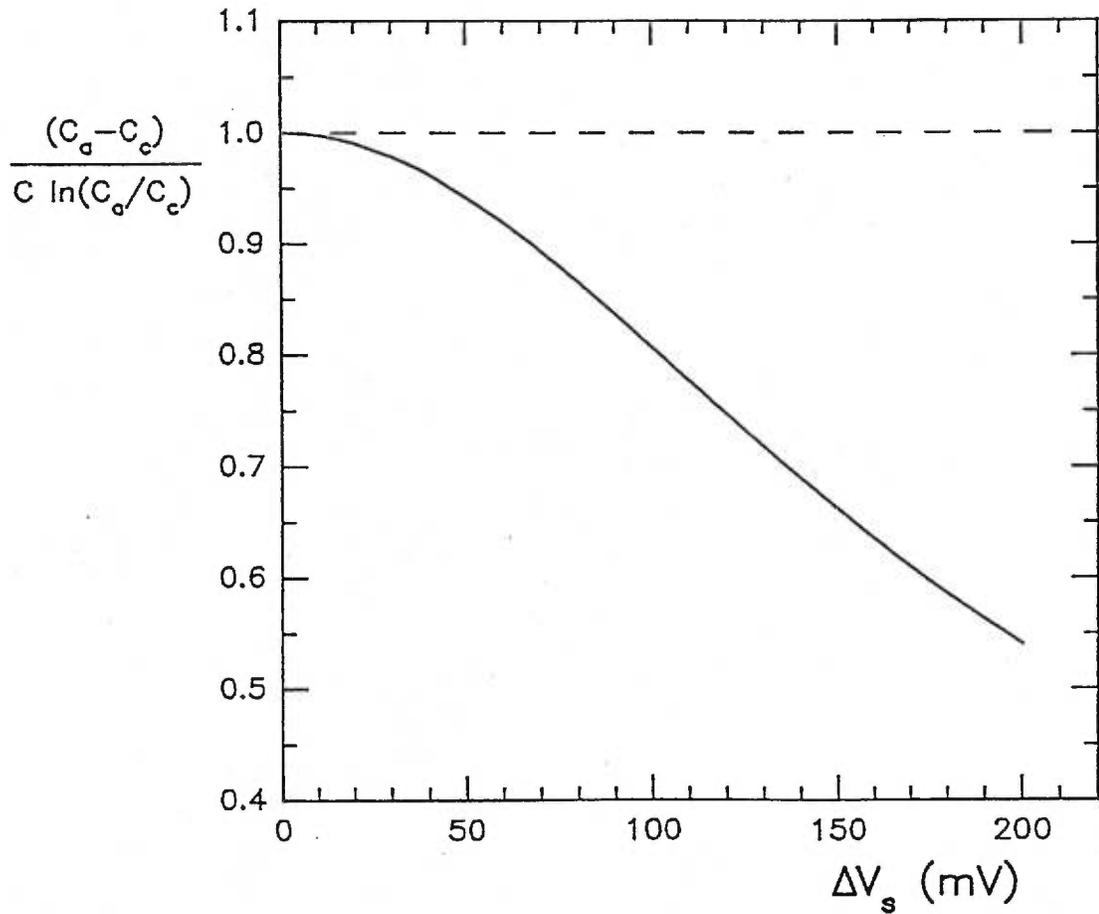


Figure 2.1: Variation de $(C_a - C_c) / [C \ln(C_a / C_c)]$ en fonction du potentiel ΔV_s appliqué à un électrolyte fort idéal dans une cellule symétrique Li/POE-LiX/Li. Courbe calculée à partir de l'équation (2.19) pour un état stationnaire caractérisé par un gradient de concentration linéaire tel que défini par l'équation (2.23).

2.3 Études des systèmes POE-LiX

2.3.1 Effet de l'amplitude de la polarisation

La figure 2.2 illustre les résultats des mesures effectuées sur des mélanges binaires de composition OE/Li = 30 soumis à des polarisations ΔV_s comprises entre 10 et 200 mV. Dans ces diagrammes de $I_s R_b / \Delta V_s$ en fonction de ΔV_s , la courbe en traits hachurés représente le comportement limite observé aux faibles valeurs de ΔV_s , soit la quantité σ_{eff}/σ définie par l'équation (2.9). Par ailleurs, la courbe en trait plein a été calculée à partir de l'équation suivante relative à un électrolyte fort idéal:

$$I_s R_b / \Delta V_s = (\sigma_{eff}/\sigma)(C_a - C_c) / [C \ln(C_a/C_c)] \quad (2.24)$$

Il s'agit d'une expression tirée de l'équation (2.20) de la section précédente, dans laquelle la quantité $F^2 D_{Li^+} / RT$ a été remplacée par la quantité σ_{eff}/C en conformité avec le comportement limite défini par l'équation (2.22). De plus, la quantité S/L apparaissant dans l'équation (2.20) a été remplacée par la quantité $(R_b \sigma)^{-1}$ de manière à obtenir une expression indépendante de la géométrie de la cellule. Outre ces changements de variables et d'ordonnée à l'origine, les courbes théoriques de la figure 2.2 ont été calculées en suivant la procédure basée sur les équations (2.19) et (2.23) déjà décrite pour le calcul de la courbe théorique de la figure 2.1.

Sur la figure 2.2, on constate que la courbe expérimentale obtenue pour le système POE-LiSCN se démarque grandement de la courbe calculée pour un électrolyte fort idéal. En effet, contrairement à ce qui est observé pour les autres systèmes, ce n'est qu'au-delà de 100 mV que le rapport $I_s R_b / \Delta V_s$ se met à décroître de manière significative. C'est là un signe probant de la présence d'un faible gradient de concentration et, par conséquent, d'une faible teneur en ions libres dans cet électrolyte.

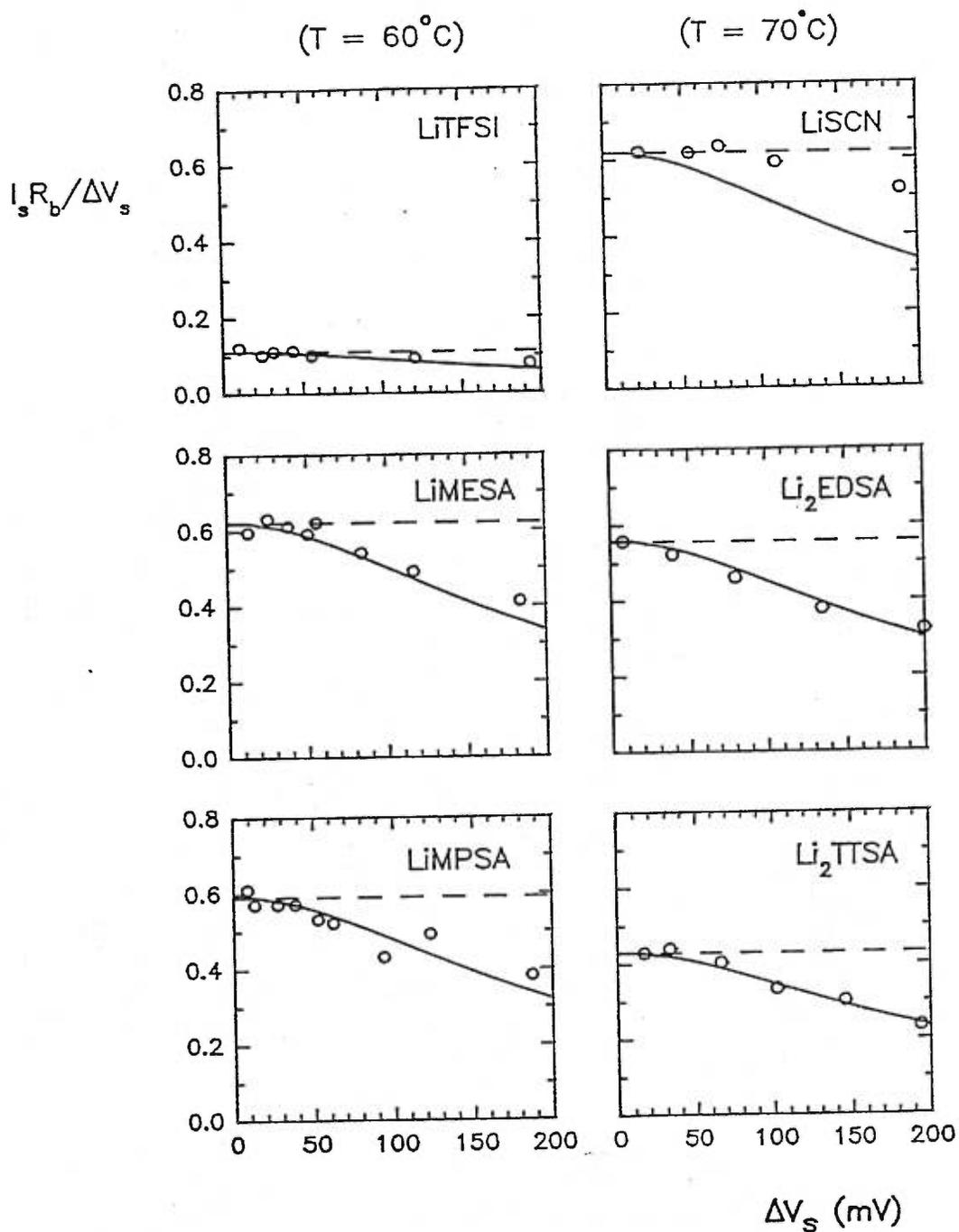


Figure 2.2: Variation du rapport $I_s R_b / \Delta V_s$ en fonction de ΔV_s pour les mélanges binaires de composition OE/Li = 30 examinés dans ce travail. Les courbes en trait plein ont été calculées à partir de l'équation (2.24) relative à un électrolyte fort idéal. Les diagrammes relatifs à LiTFSI, LiMESA et LiMPSA sont tirés de la thèse de Lascaud⁽²⁸⁾.

Quant aux autres électrolytes, leur comportement est voisin de celui anticipé pour un électrolyte fort idéal. En effet, la décroissance du rapport $I_s R_b / \Delta V_s$ se manifeste dès lors que ΔV_s atteint une valeur de 40 mV, indiquant que chacun de ces électrolytes comporte suffisamment d'espèces chargées pour produire un fort gradient de concentration.

Les données relatives à LiTFSI, LiMESA et LiMPSA sont celles de Lascaud⁽²⁸⁾. Elles ont été obtenues à une température plus basse (60 °C) que celle choisie pour la présente étude (70 °C) consacrée à LiSCN, Li₂EDSA et Li₂TTSA. En dépit de cette différence de température et de l'incertitude plus grande concernant LiMPSA, il est clair qu'aucun des sels étudiés par Lascaud ne se comporte comme LiSCN. La comparaison avec ce dernier sel semble donc confirmer la proposition de Lascaud à l'effet que la faible conductivité globale de LiMPSA (et LiMESA) par rapport à LiTFSI résulterait d'avantage de la formation d'un complexe anionique que de la formation d'espèces neutres.

À la fin du premier chapitre, nous avons considéré que la double coordination des cations aux groupements éther de l'anion et à ceux du polymère pourrait aussi contribuer à abaisser la conductivité globale de LiMESA et LiMPSA. L'effet anticipé, qui est une réduction de la mobilité des anions, devrait croître avec le nombre de groupements éther de ces derniers. Dans un cas comme dans l'autre, en absence d'une quantité appréciable d'espèces neutres, la situation devrait demeurer favorable à la formation d'un gradient de concentration d'amplitude comparable à celui prévalant pour un électrolyte fort. Comme en témoignent les résultats de la figure 2.2, ces conditions propres à un électrolyte riche en espèces chargées s'appliquent aussi à Li₂EDSA et Li₂TTSA.

D'un point de vue purement analytique, cette étude confirme que ce n'est qu'en deçà d'une certaine valeur de ΔV_s qu'une cellule symétrique du type Li/POE-LiX/Li obéit à la loi d'Ohm ($I_s R_b / \Delta V_s$ indépendant de ΔV_s), donnant ainsi accès à la caractérisation du

rapport $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$. Un tel comportement limite est clairement mis en évidence dans le cas de LiSCN, pour lequel il est observé sur un grand intervalle de ΔV_s . Il est moins évident dans le cas des autres sels simplement parce que l'intervalle où $I_s R_b/\Delta V_s$ est indépendant de ΔV_s est plus court et que, dans cet intervalle, la mesure du courant stationnaire I_s devient de moins en moins précise au fur et à mesure que décroît ΔV_s .

2.3.2 Effet de la température

Les résultats de cette seconde étude ne concerne que des mesures effectuées dans des conditions de faible polarisation ($\Delta V_s = 10\text{-}20$ mV), c'est-à-dire dans des conditions où $I_s R_b/\Delta V_s$ correspond essentiellement à $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$. Ces résultats sont présentés sur la figure 2.3 sous la forme de deux graphiques distincts, l'un relatif à la variation de $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$ entre 60 et 90 °C, l'autre relatif à la variation de σ_{eff} sur le même intervalle de température. Ce second graphique a été construit à partir du premier en exploitant les données de conductivité globale σ consignées dans l'annexe B.

L'examen de la figure 2.3 montre que $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$ augmente avec la température. Ce comportement indique que le coefficient thermique de σ_{eff} est plus grand que celui de σ . Rappelons que σ_{eff} est tributaire du flux net des espèces comportant du lithium dans des conditions impliquant un gradient de concentration, alors que σ est tributaire de la mobilité électrique des ions (cations et anions) en absence de tout gradient de concentration. Il s'agit donc de deux propriétés distinctes sur le plan physique.

Selon la théorie de la section 2.2, σ_{eff} ne devrait être identique à σ_{Li^+} , la conductivité des ions Li^+ , qu'en absence de toute interaction entre les cations et les anions (électrolyte fort idéal). Dans une telle situation, on s'attend à ce que σ_{Li^+} soit tributaire

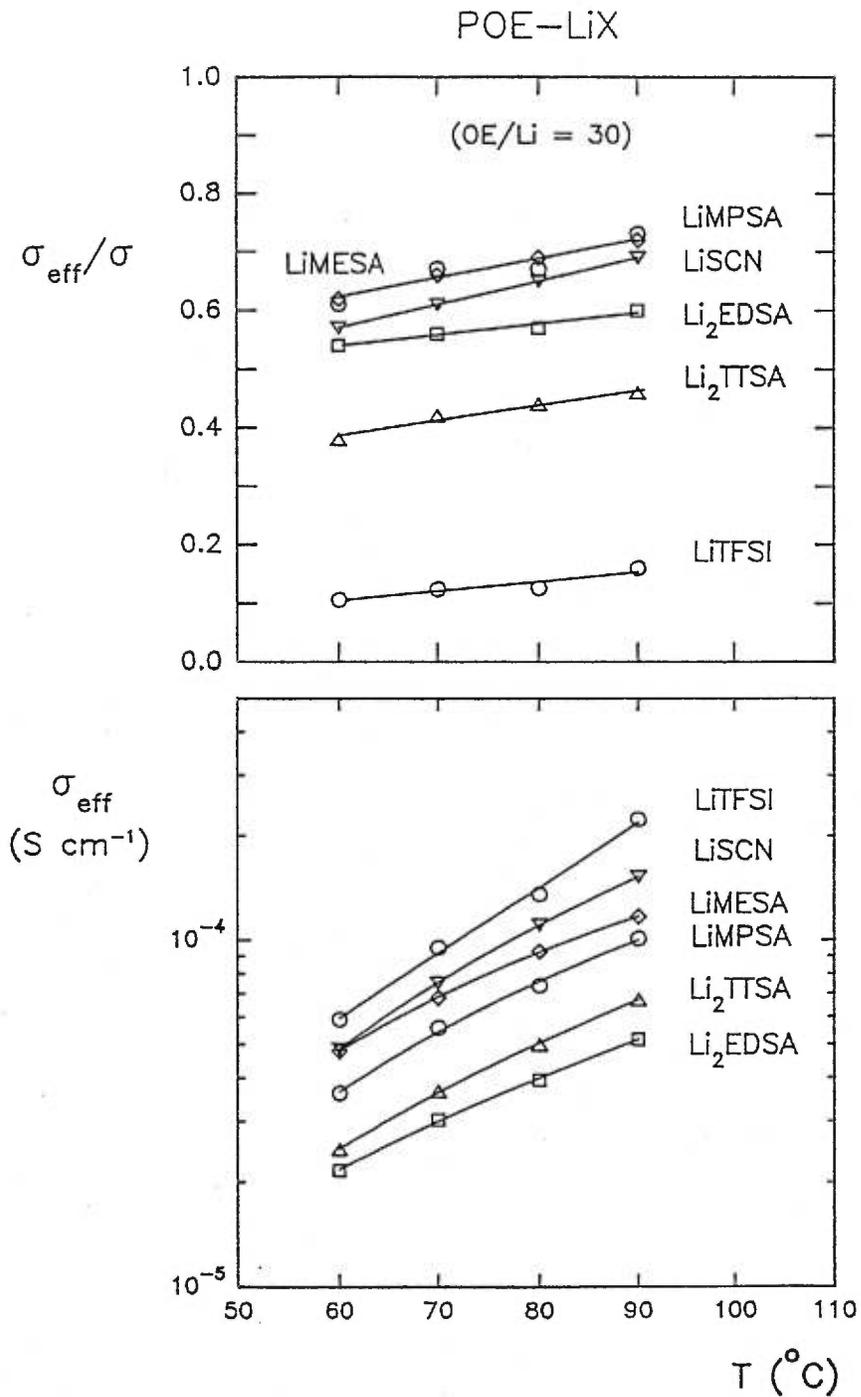


Figure 2.3: Effet de la température sur le rapport $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$ et sur σ_{eff} des systèmes binaires de composition OE/Li = 30 examinés dans ce travail. Les données relatives à LiTFSI, LiMESA et LiMPSA sont tirées de la thèse de Lascaud⁽²⁸⁾.

du volume libre et de la force des liens de coordination entre Li^+ et le POE. Par ailleurs, dans cette même situation, on s'attend à ce que σ_{X^-} , la conductivité des anions, ne soit tributaire que du volume libre. Ainsi, pour des anions très mobiles (de faible taille) et dépourvus de toute interaction avec les cations et le polymère, la conductivité globale ($\sigma = \sigma_{\text{Li}^+} + \sigma_{\text{X}^-}$) devrait être moins sensible que σ_{eff} à tous changements de condition (par exemple une élévation de température) conduisant à une plus grande labilité des liens de coordination de Li^+ avec le polymère.

Dans le cas d'un électrolyte fort réel où il y a des interactions plus ou moins grandes entre les anions et les cations, σ_{eff} et σ sont nécessairement affectés par ces interactions. Toutefois, comme on l'a vu pour tous les sels examinés à l'exception de LiSCN, la variation de $I_s R_b / \Delta V_s$ avec ΔV_s est voisine de celle prédite pour un électrolyte fort idéal (électrolyte fort désigne ici un système riche en espèces chargées). Ce comportement suggère que la non idéalité (coefficients d'activité non unitaires) produit des effets presque identiques sur σ_{eff} et σ . Par ailleurs, le système POE-LiTFSI, dont la conductivité globale est identique à celle du système POE-CsTFSI, est certainement celui qui se rapproche le plus d'un système idéal sur le plan de σ_{eff} et σ .

Les autres systèmes se distinguent du système POE-LiTFSI par une coordination plus ou moins grande des ions Li^+ aux anions. Une telle coordination devrait contribuer à augmenter $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$ à travers une diminution de σ_{X^-} . Elle devrait également contribuer à réduire le coefficient thermique de σ_{eff} (et de $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$), puisqu'elle doit se faire aux dépens de la coordination au polymère. C'est précisément ce qui est observé par rapport à LiTFSI sur les graphiques de la figure 2.3. Ajoutons que ce raisonnement est valable même si cette coordination conduit à la formation quantitative d'un complexe ou d'un chélate du type LiX_2^- . En effet, dans ce cas le nombre d'ions libres Li^+ capables d'une coordination avec le polymère n'est réduit que de moitié. D'autre part, la taille plus grande de l'anion LiX_2^- par rapport à X^- ne peut contribuer qu'à abaisser σ , donc à rehausser $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$.

Ce dernier effet, de même que celui associé à la formation de paires d'ions (cas anticipé pour LiSCN), ne peut être discuté de manière quantitative qu'en faisant appel à des modèles théoriques. Dans la section suivante, nous allons poursuivre l'analyse des données de $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$ sur la base de modèles établis pour des électrolytes idéaux (coefficients d'activité unitaires)^(22-24,28). La formation d'un complexe cationique du type Li_2X^+ n'a pas été considérée dans cette analyse, car elle n'est pas compatible avec les données de conductivité globale des présents systèmes. En effet, même en présence d'une formation quantitative d'un tel complexe, la fraction des ions libres X^- demeurerait élevée (50%). En conséquence, par rapport aux systèmes POE-CsX correspondants, la conductivité globale de ces électrolytes ne serait pas réduite par des facteurs aussi grands que ceux observés sur la figure 1.16 du chapitre précédent.

2.3.3 Effet de l'association des ions

Comme nous l'avons souligné plus haut, parmi tous les systèmes POE-LiX examinés dans ce travail, seul le système POE-LiTFSI semble être caractérisé par une faible interaction entre les cations et les anions. C'est en évoquant cette caractéristique que Lascaud est arrivé à la conclusion qu'à 60 °C les anions TFSI étaient environ neuf fois plus mobiles que les cations Li^+ dans ce système. C'est tout au moins ce que l'on peut déduire de la valeur de $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$ voisine de 0,10 obtenue à cette température pour la composition OE/Li = 30. En effet, comme le montrent les courbes théoriques reproduites sur les figures 2.4 et 2.5, une valeur aussi faible de $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$ ne peut correspondre qu'à un électrolyte fortement dissocié (constante de formation de LiX ou LiX_2^- nulle) caractérisé par un rapport $D_{\text{X}^-}/D_{\text{Li}^+}$ voisin de 9. Lorsque ce raisonnement est appliqué à la valeur de $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$ obtenue à 70 °C, soit 0,12, il conduit à un rapport $D_{\text{X}^-}/D_{\text{Li}^+}$ voisin de 7. Cette déduction, qui fait appel à une courbe théorique non illustrée sur les figures 2.4 et 2.5,

deviendra plus claire lorsque nous aurons expliqué les effets observés sur ces figures. En accord avec les déductions de la section précédente, elle montre que D_{Li^+} augmente d'avantage avec la température que D_{X^-} .

La figure 2.4 décrit l'effet anticipé pour un électrolyte idéal impliquant la formation de paires d'ions LiX . Cet effet, soit la variation de $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$ en fonction de la constante de formation K_p des paires d'ions, est illustré pour divers rapports des coefficients de diffusion des trois espèces. On constate que $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$, qui correspond à la quantité $D_{\text{Li}^+}/(D_{\text{Li}^+} + D_{\text{X}^-})$ pour $K_p = 0$, croît brusquement au delà d'une certaine valeur de K_p pour atteindre une valeur asymptotique unitaire en régime fortement associé. Ce comportement limite correspond à une situation où le transport du lithium dans la cellule symétrique est presque totalement assuré par la diffusion du sel. Il est atteint pour une valeur de K_p d'autant plus grande que le coefficient de diffusion des paires d'ions (D_{LiX}) est grand par rapport à D_{Li^+} et à D_{X^-} .

La figure 2.5 décrit l'effet anticipé pour un électrolyte idéal impliquant la formation de triplets LiX_2^- . Dans ce cas, pour un rapport $D_{\text{X}^-}/D_{\text{Li}^+}$ donné, on note encore un comportement asymptotique au delà d'une certaine valeur de K_t . Toutefois, l'espèce associée étant un anion, selon la valeur du rapport $D_{\text{LiX}_2^-}/D_{\text{Li}^+}$ caractérisant la mobilité de cet anion par rapport à Li^+ , on note soit une augmentation de $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$, soit une diminution de cette grandeur avec l'augmentation de K_t . Ce comportement s'explique en considérant qu'aux très faibles valeurs de K_t le rapport $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$ correspond à la quantité $D_{\text{Li}^+}/(D_{\text{Li}^+} + D_{\text{X}^-})$ comme précédemment, alors qu'aux très grandes valeurs de K_t il correspond à la quantité $D_{\text{Li}^+}/(D_{\text{Li}^+} + D_{\text{LiX}_2^-})$. Dans un cas comme dans l'autre, on a affaire à un électrolyte ne comportant qu'un seul type d'anion (X^- ou LiX_2^-) et des ions libres Li^+ .

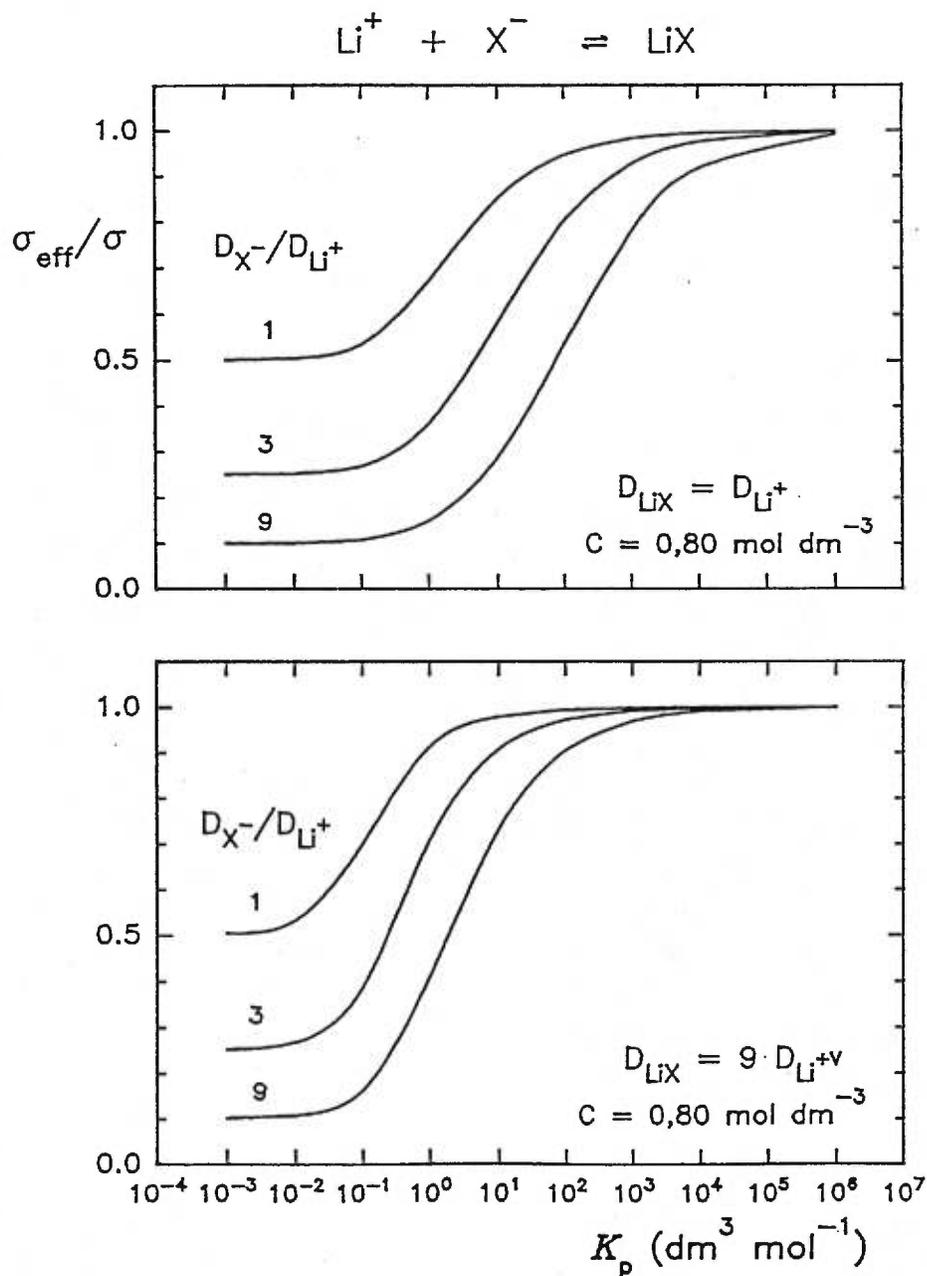


Figure 2.4: Courbes théoriques relatives à $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$ montrant l'effet de la constante de formation de paires d'ions LiX dans un électrolyte polymère idéal pour divers rapports des coefficients de diffusion de chacune des espèces. D'après Lascaud *et al.*⁽²²⁾ pour une concentration $C = 0,80 \text{ mol dm}^{-3}$ voisine de la composition OE/Li = 30 des présents électrolytes.

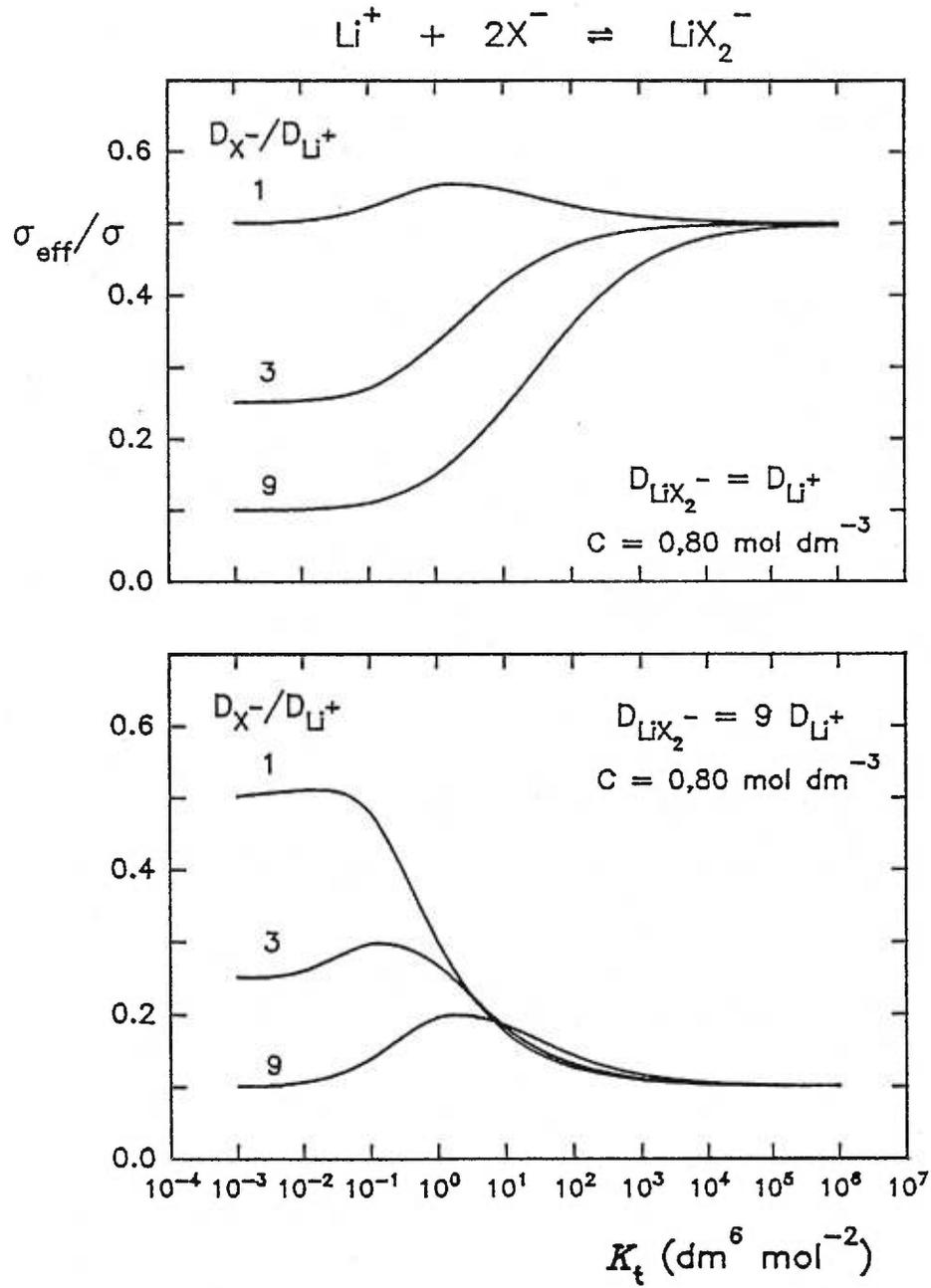


Figure 2.5: Courbes théoriques relatives à $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$ montrant l'effet de la constante de formation de triplets LiX_2^- dans un électrolyte polymère idéal pour divers rapports des coefficients de diffusion de chacune des espèces. D'après Lascaud et al.⁽²²⁾ pour une concentration $C = 0,80 \text{ mol dm}^{-3}$ voisine de la composition OE/Li = 30 des présents électrolytes.

La comparaison des figures 2.4 et 2.5 montre que de tels modèles ne sont discriminatoires que pour des cas extrêmes (K très faible ou très grand) pour lesquels d'autres effets, comme ceux notés précédemment, permettent d'avancer une hypothèse de travail concernant l'absence ou la présence d'une forte association et, dans le second cas, concernant la nature de l'espèce associée. Par exemple, dans la section 2.3.1 nous avons conclu à la formation d'une quantité importante d'espèces neutres pour LiSCN. En supposant qu'il s'agisse de paires d'ions et en prenant pour acquis que le thiocyanate de césium est fortement dissocié, la conductivité globale de LiSCN étant 8,5 fois plus faible que celle de CsSCN à 70 °C (tableau 2.1) on peut estimer que la constante de formation de ces paires d'ions est voisine de $79 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (degré de dissociation de 12%) à cette température. D'autre part, la conductivité globale de CsSCN étant 35% plus grande que celle de CsTFSI (tableau 2.1), on peut estimer que les anions SCN^- sont 40% plus mobiles que les anions TFSI. Cette déduction faite à partir de la relation de Nernst-Einstein pour la conductivité (équation 2.3) en supposant que $D_X/D_{\text{Cs}^+} = D_X/D_{\text{Li}^+} = 7$ pour l'anion TFSI, permet d'avancer qu'à 70 °C le rapport D_X/D_{Li^+} serait voisin de 10 pour l'anion SCN^- .

En exploitant ces informations de concert avec la valeur de $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$ obtenue pour le système POE-LiSCN, soit 0,62 à 70 °C, nous avons pu établir que le rapport $D_{\text{LiX}}/D_{\text{Li}^+}$ devrait être voisin de 1,9 dans ce système. Ce dernier résultat a été obtenu par itération de la variable $D_{\text{LiX}}/D_{\text{Li}^+}$ dans le modèle ayant servi à calculer les courbes théoriques de la figure 2.4. Les équations de ce modèle, comme celles relatives au modèle illustré sur la figure 2.5, seront présentées plus loin dans le cadre de l'étude des systèmes ternaires POE-LiX-KX. Lorsque ce résultat ($D_{\text{LiX}}/D_{\text{Li}^+} = 2$) est comparé au précédent ($D_X/D_{\text{Li}^+} = 10$), il suggère que les paires d'ions sont coordonnées au polymère. Ces liens de coordination seraient toutefois moins nombreux ou plus labiles que ceux impliquant les ions libres Li^+ .

Tableau 2.1

Conductivité globale, $10^4\sigma$ (S cm⁻¹) à 70 °C, des mélanges binaires de composition OE/M = 30 étudiés dans ce travail.

Anion	Cation		
	Li	K	Cs
TFSI	7,7	7,8	7,7
SCN ⁻	1,23	8,6	10,4
MESA	1,03	4,7	5,8
MPSA	0,83	4,0	5,4
EDSA	0,54	1,82	2,93
TTSA	0,85	1,56	3,18

Selon les données de la figure 2.1 (effet de ΔV_s), les autres systèmes POE-LiX se comportent tous comme des électrolytes riches en espèces chargées. Toutefois, selon les données du tableau 2.1, leur conductivité globale est bien inférieure à celle des systèmes POE-CsX correspondants (5,6 et 6,5 fois plus faible pour les anions MESA et MPSA, 5,4 et 3,7 fois plus faible pour les anions EDSA et TTSA). Comme on l'a vu à la fin du chapitre précédent, cette conductivité plus faible pourrait s'expliquer par la coordination des ions Li^+ à ces anions comportant un nombre variable de groupements éther. En admettant la proposition de Lascaud *et al.* ^(22, 28) à l'effet que cette coordination conduit à la formation d'un chélate du type LiX_2^- avec les anions MESA et MPSA, il est possible d'estimer la valeur relative maximale du coefficient de diffusion de ce complexe dans ces deux systèmes.

Comme précédemment, considérons que les sels de césium relatifs à ces deux anions sont complètement dissociés dans le POE. La conductivité globale de CsMESA et CsMPSA étant 25% et 30% plus faible que celle de CsTFSI (tableau 2.1), on peut estimer que ces anions sont 30% et 35% moins mobiles que les anions TFSI. À 70 °C, leur rapport D_X/D_{Li^+} devrait donc être voisin de 5 (5,0 pour MESA et 4,6 pour MPSA) comparativement à 7 pour LiTFSI. En absence de toute association, une telle valeur de D_X/D_{Li^+} devrait conduire à une valeur de $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$ voisine de 0,17, donc bien en deçà de la valeur expérimentale obtenue pour LiMESA et LiMPSA (0,67 à 70 °C). Dans un deuxième temps, considérons la possibilité que la constante de formation de LiX_2^- soit suffisamment grande pour que la valeur de $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$ obtenue pour ces deux sels coïncide avec le comportement asymptotique illustré sur la figure 2.5. En pareil cas, $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$ devant correspondre à la quantité $D_{\text{Li}^+}/(D_{\text{Li}^+} + D_{\text{LiX}_2^-})$, le coefficient de diffusion de LiX_2^- devrait être deux fois plus faible que celui de Li^+ . De fait, quelle que soit la valeur de la constante de formation de LiX_2^- , il s'agit de la valeur la plus grande de $D_{\text{LiX}_2^-}$ compatible avec la valeur expérimentale de $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$ (voir les courbes théoriques pour les cas où $D_{\text{LiX}_2^-}$ est inférieur à D_X sur la figure 2.5).

En exploitant ce dernier résultat, soit $D_{\text{LiX}_2^-}/D_{\text{Li}^+} = 0,5$, de concert avec celui obtenu pour LiTFSI, soit $D_{\text{X}^-}/D_{\text{Li}^+} = 7$, il est possible d'estimer quelle serait la conductivité globale de LiMESA et LiMPSA par rapport à celle de LiTFSI dans l'hypothèse d'une formation quantitative d'un complexe LiX_2^- . En effet, en utilisant l'équation de Nernst-Einstein (équation 2.3), on peut montrer que la conductivité globale de ces deux sels devrait être onze fois moindre que celle de LiTFSI à 70 °C. Les données du tableau 2.1 montrent que cette prédiction est relativement bonne. En effet, la conductivité globale de LiMPSA est neuf fois plus faible que celle de LiTFSI. Quant à celle de LiMESA, elle est huit fois plus faible que celle de LiTFSI. Dans un cas comme dans l'autre, cette comparaison suggère la présence d'une quantité relativement faible d'ions X^- en équilibre avec le complexe LiX_2^- . C'est tout au moins ce que l'on peut conclure dans l'hypothèse de la formation d'un tel complexe.

En conformité avec leur taille plus grande, la conductivité encore plus faible de Cs_2EDSA et Cs_2TTSA par rapport à celle de CsTFSI (tableau 2.1) suggère que les dianions EDSA et TTSA sont moins mobiles que les anions MESA et MPSA. En effet, dans l'hypothèse d'une dissociation totale de ces sels, on peut estimer que leur rapport $D_{\text{X}^-}/D_{\text{Cs}^+}$ devrait être voisin de 2 (2,0 pour EDSA et 2,3 pour TTSA) comparativement à 5 pour CsMESA et CsMPSA. Comme précédemment, cette information est peu utile à l'analyse des données de $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$. En effet, les groupements terminaux X^- de chacun de ces dianions ayant une structure similaire à celle des anions MESA et MPSA, on peut supposer qu'ils contribuent eux-aussi à la formation de triplets LiX_2^- en présence d'ions Li^+ .

Dans l'hypothèse d'une formation quantitative de triplets LiX_2^- , les données de $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$ relatives à Li_2EDSA (0,56) et Li_2TTSA (0,42) conduisent à une valeur de $D_{\text{LiX}_2^-}/D_{\text{Li}^+}$ voisine de l'unité pour ces deux sels (0,8 pour Li_2EDSA et 1,4 pour Li_2TTSA). Lorsque l'on compare ces résultats à ceux obtenus pour LiMESA et LiMPSA, soit $D_{\text{LiX}_2^-}/D_{\text{Li}^+} = 0,5$,

ils paraissent anormaux. À première vue, il semble invraisemblable que les triplets LiX_2^- soient plus mobiles pour les dianions EDSA et TTSA alors que, sous la forme d'ions libres X^- , ces derniers sont moins mobiles que les anions MESA et MPSA. De plus, selon ces résultats, la conductivité de chacun de ces sels devrait être plus élevée que celle mesurée (1,6 fois plus grande pour Li_2EDSA et 1,3 fois plus grande pour Li_2TTSA).

Comme précédemment, ces prédictions sont basées sur la relation de Nernst-Einstein en utilisant LiTFSI comme référence. Elles vont dans le sens contraire de celles effectuées pour LiMESA et LiMPSA , pour lesquels les conductivités ainsi prédites étaient respectivement 1,4 et 1,2 fois plus faibles que celles mesurées. En dépit de ces divergences, il est remarquable que l'on puisse prédire à mieux que 60% la conductivité relative de ces sels de lithium par rapport à LiTFSI à partir de leur rapport $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$ seulement. En effet, comme le montre le tableau 2.1, il s'agit de sels dont la conductivité est très différente de celle de LiTFSI . Retenons que la caractéristique commune à ces prédictions est l'hypothèse d'une formation presque quantitative de triplets LiX_2^- dans le cas de ces sels comportant des anions solvatants.

Une autre hypothèse à considérer est celle, déjà évoquée, d'une réduction de la mobilité des dianions EDSA et TTSA résultant de la double coordination des cations Li^+ à ces derniers et au polymère. Ainsi, comme on l'a souligné à la fin du premier chapitre, en absence d'un complexe LiX_2^- comme celui proposé pour LiMESA et LiMPSA , la conductivité de Li_2EDSA et Li_2TTSA serait nettement plus faible que celle de ces deux sels. D'autre part, en plus d'être fonction du nombre de groupements éther présents dans ces anions, cet effet devrait être tributaire de la densité de charge des cations, donc plus grand pour les sels de lithium que pour les sels de césium. Cette caractéristique rend donc impossible toute estimation de la valeur relative de D_{X^-} dans les électrolytes POE- LiX correspondants en exploitant la conductivité des sels de césium comme nous l'avons fait plus haut. Seule l'étude des systèmes ternaires POE- LiX - KX (section suivante) nous a permis d'estimer cette grandeur tout en confirmant celles obtenues pour les autres anions.

2.4 Étude des systèmes POE-LiX-KX

2.4.1 Modèles théoriques

Dans cette section, nous allons d'abord exposer la théorie relative au calcul de $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$ pour un système ternaire POE-LiX-KX idéal ne comportant que des ions Li^+ , K^+ et X^- en équilibre avec des paires d'ions LiX . Cette théorie sera ensuite généralisée à une situation impliquant à la fois des paires d'ions LiX et des triplets LiX_2^- . Ces deux modèles (modèles 1 et 2 décrits plus bas) ne font intervenir aucune association des ions K^+ . Ils serviront à une première analyse des résultats relatifs aux anions SCN^- , MESA et MPSA. En effet, selon les données de σ des systèmes POE-MX correspondants (figure 1.16 et tableau 2.1), il s'agit des anions pour lesquels l'association des ions Li^+ est beaucoup plus importante que celle des ions K^+ . Comme précédemment, la constante de formation des paires d'ions LiX sera désignée par K_p , celle des triplets LiX_2^- par K_t , et la composition des électrolytes sera définie par la fraction molaire en potassium (N_K) par rapport au lithium.

Lorsque les équations du premier modèle (modèle 1) sont appliquées à une situation ne comportant pas de sel de potassium ($N_K = 0$), elles conduisent aux courbes théoriques de la section précédente (figure 2.4) décrivant l'effet de la formation de paires d'ions dans un mélange binaire POE-LiX. Quant aux équations du second modèle (modèle 2), elles permettent non seulement d'examiner la situation où $N_K = 0$, mais également celle correspondant à la formation exclusive de triplets LiX_2^- ($K_p = 0$). Dans le cas particulier correspondant à $N_K = 0$ et $K_p = 0$, elles conduisent aux courbes théoriques de la section précédente (figure 2.5) décrivant l'effet de la formation d'un complexe LiX_2^- dans un mélange binaire POE-LiX.

Chacun de ces modèles repose sur l'approche dite infinitésimale proposée par Lascaud *et al.* ^(22, 28). Un potentiel dV est appliqué à un électrolyte d'épaisseur dx et de surface unitaire ($L/S = dx$) dans une cellule symétrique $\text{Li}/\text{POE-LiX-KX}/\text{Li}$. Dans l'hypothèse d'un électrolyte idéal, dV/dx est la somme algébrique de la chute de potentiel $d\Phi/dx$ dans l'électrolyte et du potentiel de Nernst résultant du gradient de concentration dC_{Li^+}/dx entre les deux électrodes. En utilisant la terminologie de la section 2.2, cette identité peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{dV}{dx} = \frac{d\Phi}{dx} + \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{C_{\text{Li}^+}} \right) \frac{dC_{\text{Li}^+}}{dx} \quad (2.25)$$

À l'état stationnaire, la conductivité effective du lithium (σ_{eff} tel que défini par l'équation (2.8)) peut alors s'écrire sous la forme :

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{I_s}{(dV_s / dx)} \quad (2.26)$$

Une autre caractéristique commune aux présents modèles concerne le flux net des ions potassium. Ces ions étant inertes par rapport aux électrodes de lithium, à l'état stationnaire leur flux de migration est parfaitement compensé par leur flux de diffusion. Cette caractéristique permet d'écrire :

$$J_{\text{K}^+} = -D_{\text{K}^+} \left[\frac{dC_{\text{K}^+}}{dx} + C_{\text{K}^+} \left(\frac{F}{RT} \right) \frac{d\Phi}{dx} \right] = 0 \quad (2.27)$$

ce qui donne :

$$\frac{dC_{\text{K}^+}}{dx} = -C_{\text{K}^+} \left(\frac{F}{RT} \right) \frac{d\Phi}{dx} \quad (2.28)$$

À l'instar de l'équation (2.25), cette dernière équation suggère un calcul de I_s et dV_s/dx articulé sur la variable $d\Phi_s/dx$. Comme on le verra plus loin, en fixant cette dernière variable, il est possible de calculer le gradient de concentration de chacune des espèces mobiles à l'état stationnaire. De plus, comme cette approche est basée sur un électrolyte d'épaisseur infinitésimale, la concentration de chacune des espèces à l'anode et à la cathode est essentiellement celle établie à partir de la composition globale (C et N_K) de l'électrolyte et de la constante de formation des espèces associées.

Modèle 1 : Système POE-LiX-KX comportant des paires d'ions LiX⁽²⁸⁾

La constante d'équilibre relative à ce système est définie par l'équation :

$$K_p = \frac{C_{LiX}}{C_{Li^+} C_{X^-}} \quad (2.29)$$

avec

$$C_{Li^+} = \alpha(1 - N_K)C \quad (2.30)$$

$$C_{X^-} = [\alpha(1 - N_K) + N_K]C \quad (2.31)$$

$$C_{LiX} = (1 - \alpha)(1 - N_K)C \quad (2.32)$$

où C est la concentration globale en lithium et potassium, N_K est la fraction molaire en potassium ($N_K C = C_{K^+}$) et α est la fraction du lithium sous la forme d'ions libres.

En combinant ces quatre équations, on obtient une équation quadratique dont les racines réelles et positives comprises entre 0 et 1 correspondent à α :

$$K_p C(1 - N_K)\alpha^2 + (1 + K_p C N_K)\alpha - 1 = 0 \quad (2.33)$$

Les flux des espèces X^- , Li^+ et LiX sont donnés par les équations :

$$J_{X^-} = -D_{X^-} \left[\frac{dC_{X^-}}{dx} - C_{X^-} \left(\frac{F}{RT} \right) \frac{d\Phi}{dx} \right] \quad (2.34)$$

$$J_{Li^+} = -D_{Li^+} \left[\frac{dC_{Li^+}}{dx} + C_{Li^+} \left(\frac{F}{RT} \right) \frac{d\Phi}{dx} \right] \quad (2.35)$$

$$J_{LiX} = -D_{LiX} \left(\frac{dC_{LiX}}{dx} \right) \quad (2.36)$$

À l'état stationnaire, le flux net du constituant primaire X est nul, car ce dernier est inerte par rapport aux électrodes.

$$J_X = J_{X^-} + J_{LiX} = 0 \quad (2.37)$$

Cette condition, de même que les relations suivantes résultant de l'électroneutralité,

$$C_{Li^+} + C_{K^+} = C_{X^-} \quad (2.38)$$

$$\frac{dC_{Li^+}}{dx} + \frac{dC_{K^+}}{dx} = \frac{dC_{X^-}}{dx} \quad (2.39)$$

ainsi que la dérivée de l'équation (2.29) définissant K_p ,

$$\left(\frac{1}{C_{LiX}} \right) \frac{dC_{LiX}}{dx} = \left(\frac{1}{C_{Li^+}} \right) \frac{dC_{Li^+}}{dx} + \left(\frac{1}{C_{X^-}} \right) \frac{dC_{X^-}}{dx} \quad (2.40)$$

constituent les éléments de base pour traiter ce système.

Après avoir substitué les équations (2.34) et (2.36) dans l'équation (2.37), on obtient le résultat suivant pour le gradient de concentration des ions X^- :

$$\frac{dC_{X^-}}{dx} = C_{X^-} \left[\frac{1 - \left(\frac{D_{LiX}}{D_{X^-}} \right) K_p C_{K^+}}{1 + 2 \left(\frac{D_{LiX}}{D_{X^-}} \right) K_p C_{X^-} - \left(\frac{D_{LiX}}{D_{X^-}} \right) K_p C_{K^+}} \right] \left(\frac{F}{RT} \right) \frac{d\Phi}{dx} \quad (2.41)$$

Ce résultat, de concert avec l'équation (2.28) donnant dC_{K^+}/dx , permet de calculer dC_{Li^+}/dx et dC_{LiX}/dx à partir des équations (2.39) et (2.40). Ces deux dernières grandeurs étant celles qui régissent le flux net du constituant primaire Li, elles permettent de calculer le courant stationnaire. En effet, la relation suivante entre I_s et J_{Li} ,

$$I_s = -FJ_{Li} = -F(J_{Li^+} + J_{LiX}) \quad (2.42)$$

donne :

$$I_s = F \left[D_{Li^+} \left(\frac{dC_{Li^+}}{dx} \right) + D_{LiX} \left(\frac{dC_{LiX}}{dx} \right) + C_{Li^+} D_{Li^+} \left(\frac{F}{RT} \right) \left(\frac{d\Phi}{dx} \right) \right] \quad (2.43)$$

Cette dernière équation, ainsi que l'équation (2.25) donnant dV_s/dx en termes de dC_{Li^+}/dx , permettent de calculer σ_{eff} pour une valeur donnée de $(F/RT)d\Phi/dx$, les variables indépendantes étant C , N_K , D_{Li^+} , D_{X^-} , D_{LiX} et K_p . Par ailleurs, en exploitant la relation de Nernst-Einstein pour la conductivité (équation 2.3), ces mêmes variables indépendantes (à l'exception de D_{LiX}), ainsi que D_{K^+} , permettent de calculer la conductivité globale σ . Le rapport de ces deux grandeurs, soit σ_{eff}/σ , ne fait pas intervenir la variable T . Un tel rapport permet également d'effectuer les calculs sur une base relative en ce qui concerne les coefficients de diffusion. Comme on aura pu le constater dans la section précédente (figures 2.4 et 2.5), nous avons choisi D_{Li^+} comme référence.

Modèle 2 : Système POE-LiX-KX comportant des paires d'ions LiX et des triplets LiX₂⁻

Les constantes d'équilibre relatives à ce système sont définies par les équations :

$$K_p = \frac{C_{LiX}}{C_{Li^+} C_{X^-}} \quad (2.44) \quad \text{et} \quad K_t = \frac{C_{LiX_2^-}}{C_{Li^+} C_{X^-}^2} \quad (2.45)$$

Le calcul des concentrations des diverses espèces à l'équilibre est plus complexe que dans le cas précédent. En choisissant C_{X^-} comme point de départ, il est possible de montrer que cette grandeur est donnée par les racines réelles et positives de l'équation cubique suivante :

$$C_{X^-}^3 + \left[(1 - 2N_K)C + \frac{K_p}{K_t} \right] C_{X^-}^2 + \left(\frac{1}{K_t} - \frac{K_p}{K_t} N_K C \right) C_{X^-} - \frac{C}{K_t} = 0 \quad (2.46)$$

Sachant que $C_{K^+} = N_K C$, il est alors possible de calculer les autres concentrations en exploitant les équations suivantes :

$$C_{Li^+} = \frac{C_{X^-}^2 + \left[(1 - 2N_K)C + (K_p / K_t) \right] C_{X^-} - (K_p / K_t) N_K C}{2C_{X^-} + (K_p / K_t)} \quad (2.47)$$

$$C_{LiX} = (1 - 2N_K)C - 2C_{Li^+} - C_{X^-} \quad (2.48)$$

$$C_{LiX_2^-} = (1 - N_K)C - C_{Li^+} - C_{LiX} \quad (2.49)$$

Aux flux des espèces X^- , Li^+ et LiX donnés par les équations (2.34)-(2.36) du modèle précédent, s'ajoute celui de l'espèce LiX_2^- , soit :

$$J_{\text{LiX}\bar{2}} = -D_{\text{LiX}\bar{2}} \left[\frac{dC_{\text{LiX}\bar{2}}}{dx} - C_{\text{LiX}\bar{2}} \left(\frac{F}{RT} \right) \frac{d\Phi}{dx} \right] \quad (2.50)$$

À l'état stationnaire, le flux net du constituant primaire X étant nul, on peut écrire :

$$J_X = J_{X^-} + J_{\text{LiX}} + 2J_{\text{LiX}\bar{2}} = 0 \quad (2.51)$$

Cette condition, de même que les relations suivantes résultant de l'électroneutralité,

$$C_{\text{Li}^+} + C_{\text{K}^+} = C_{X^-} + C_{\text{LiX}\bar{2}} \quad (2.52)$$

$$\frac{dC_{\text{Li}^+}}{dx} + \frac{dC_{\text{K}^+}}{dx} = \frac{dC_{X^-}}{dx} + \frac{dC_{\text{LiX}\bar{2}}}{dx} \quad (2.53)$$

ainsi que les dérivées des équations (2.44) et (2.45) définissant K_p et K_t , soient

$$\left(\frac{1}{C_{\text{LiX}}} \right) \frac{dC_{\text{LiX}}}{dx} = \left(\frac{1}{C_{\text{Li}^+}} \right) \frac{dC_{\text{Li}^+}}{dx} + \left(\frac{1}{C_{X^-}} \right) \frac{dC_{X^-}}{dx} \quad (2.54)$$

$$\left(\frac{1}{C_{\text{LiX}\bar{2}}} \right) \frac{dC_{\text{LiX}\bar{2}}}{dx} = \left(\frac{1}{C_{\text{Li}^+}} \right) \frac{dC_{\text{Li}^+}}{dx} + \left(\frac{2}{C_{X^-}} \right) \frac{dC_{X^-}}{dx} \quad (2.55)$$

constituent les éléments de base pour traiter ce système.

En substituant les équations (2.28) et (2.55) dans l'équation (2.53), on obtient l'équation suivante pour le gradient de concentration des ions Li^+ :

$$\frac{dC_{Li^+}}{dx} = C_{Li^+} \left[\left(\frac{C_{X^-} + 2C_{LiX_2^-}}{C_{X^-} (C_{Li^+} - C_{LiX_2^-})} \right) \frac{dC_{X^-}}{dx} + \left(\frac{C_{K^+}}{C_{Li^+} - C_{LiX_2^-}} \right) \left(\frac{F}{RT} \right) \frac{d\Phi}{dx} \right] \quad (2.56)$$

Par ailleurs, en substituant les équations (2.34), (2.36) et (2.50) dans l'équation (2.51) et en exploitant les équations (2.52)-(2.56), on obtient le résultat suivant pour le gradient de concentration des ions X^- :

$$\frac{dC_{X^-}}{dx} = C_{X^-} \left[\frac{a - bc}{a + bd} \right] \left(\frac{F}{RT} \right) \frac{d\Phi}{dx} \quad (2.57)$$

avec

$$\begin{aligned} a &= C_{X^-} + 2C_{LiX_2^-} (D_{LiX_2^-} / D_{X^-}) \\ b &= C_{LiX} (D_{LiX} / D_{X^-}) + 2C_{LiX_2^-} (D_{LiX_2^-} / D_{X^-}) \\ c &= C_{K^+} / (C_{Li^+} - C_{LiX_2^-}) \\ d &= (C_{K^+} + 2C_{Li^+}) / (C_{Li^+} - C_{LiX_2^-}) \end{aligned}$$

Ce résultat permet de calculer dC_{Li^+}/dx , dC_{LiX}/dx et $dC_{LiX_2^-}/dx$ à partir des équations (2.56), (2.54) et (2.55). Ces trois dernières grandeurs sont celles qui régissent le flux du constituant primaire Li, lequel permet de calculer le courant stationnaire. En effet, la relation suivante entre I_s et J_{Li} ,

$$I_s = -FJ_{Li} = -F(J_{Li^+} + J_{LiX} + J_{LiX_2^-}) \quad (2.58)$$

donne:

$$I_s = F \left[D_{Li^+} \left(\frac{dC_{Li^+}}{dx} \right) + D_{LiX} \left(\frac{dC_{LiX}}{dx} \right) + D_{LiX_2^-} \left(\frac{dC_{LiX_2^-}}{dx} \right) + (C_{Li^+} D_{Li^+} - C_{LiX_2^-} D_{LiX_2^-}) \left(\frac{F}{RT} \right) \frac{d\Phi}{dx} \right] \quad (2.59)$$

À ce stade, toutes les étapes subséquentes conduisant à l'évaluation de $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$ sont identiques à celles du modèle 1. Le présent modèle, qui comporte deux variables indépendantes additionnelles (K_t et $D_{\text{LiX}_2^-}$) sera d'abord exploité dans sa forme la plus simple, soit celle ne faisant pas intervenir la formation de paires d'ions LiX ($K_p = 0$).

Deux autres modèles seront également exploités dans ce travail. L'un considère la formation simultanée de paires d'ions LiX et KX (modèle 3), l'autre considère la formation simultanée de triplets LiX_2^- et KX_2^- (modèle 4). Pour alléger la présentation de ce chapitre, les équations relatives à ces deux situations sont regroupées dans l'annexe C à la fin de la thèse. Comme nous le verrons dans la section suivante, cette approche basée sur des modèles comportant un minimum de variables indépendantes est la seule praticable. En effet, expérimentalement, cette étude porte sur des systèmes de concentration globale fixe ($\text{OE}/\text{M} = 30$, $C \cong 0,8 \text{ mol dm}^{-3}$) pour lesquels la seule variable indépendante est N_K .

2.4.2 Résultats expérimentaux

La figure 2.6 regroupe l'ensemble des résultats sous la forme de diagrammes de $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$ en fonction de N_K . Comme précédemment, toutes les mesures ont été effectuées dans des conditions de faible polarisation ($\Delta V_s = 10\text{-}20 \text{ mV}$). À la température de cette étude ($70 \text{ }^\circ\text{C}$), le système impliquant l'anion MESA s'est comporté de manière anormale. Au delà de $N_K = 0,2$, sa valeur de $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$ est demeurée constante ($\sim 0,3$) jusqu'à la plus forte teneur en sel de potassium examinée, soit $N_K = 0,67$. Ce comportement, qui s'écarte considérablement de celui observé pour les autres systèmes, pourrait s'expliquer par une séparation de phase (équilibre liquide-solide) au voisinage de l'électrode en amont du gradient de concentration. Ne connaissant pas la nature exacte du phénomène, nous allons passer outre à l'analyse quantitative des données de ce système.

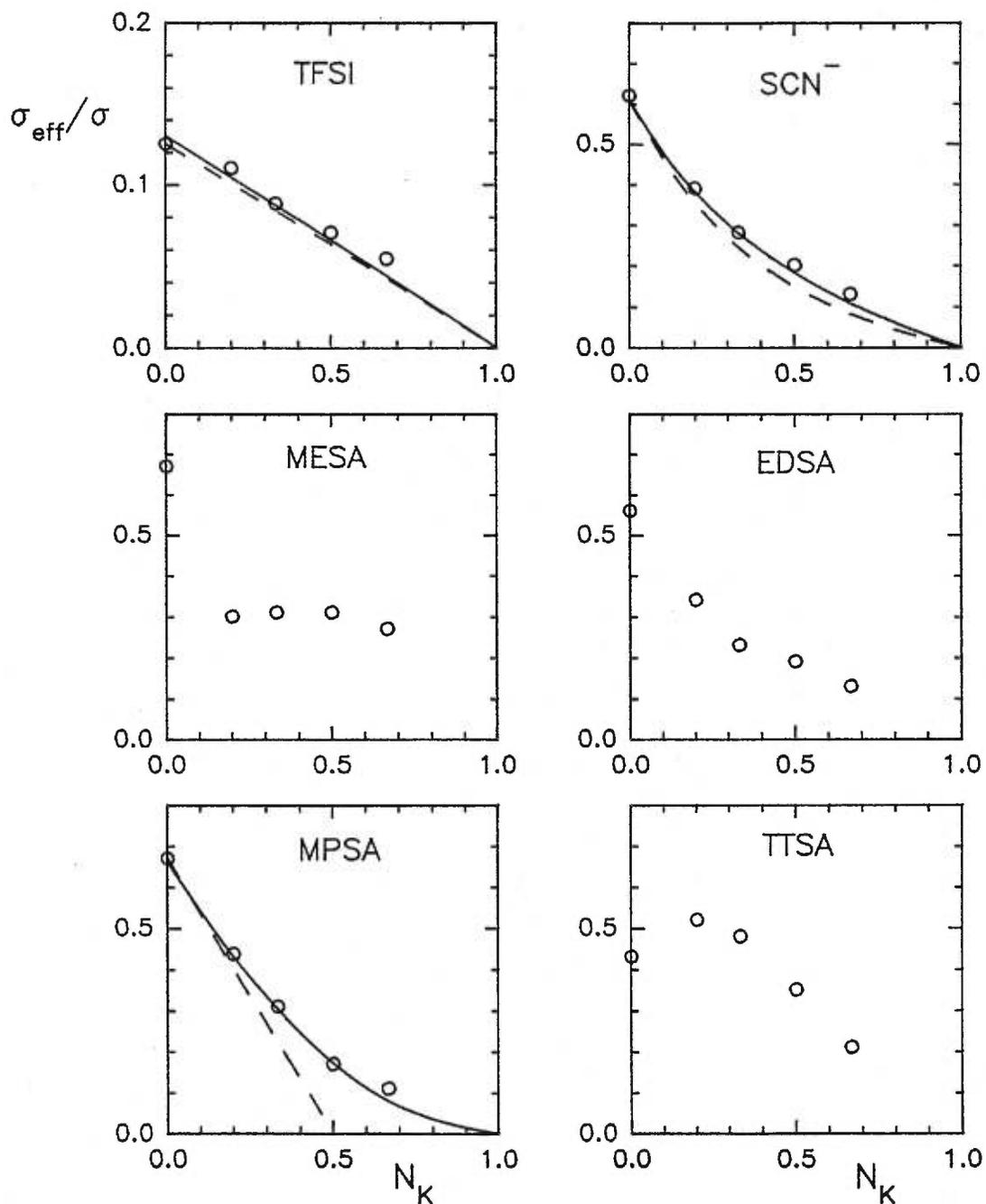


Figure 2.6: Regroupement des données de $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$ obtenues à 70 °C pour les mélanges POE-LiX-KX de composition OE/M = 30 examinés dans ce travail. Les diagrammes relatifs aux anions TFSI, SCN⁻ et MPSA comportent des courbes théoriques qui sont expliquées dans le texte.

Examinons d'abord le cas de l'anion TFSI, pour lequel nous avons déjà conclu à l'absence de toute association quelle que soit la nature des cations alcalins. Rappelons que, selon les données de conductivité des systèmes POE-MTFSI (tableau 2.1), D_X^-/D_M^+ devrait également être indépendant de la nature des cations alcalins. En pareil cas, la théorie [équations (2.26), (2.25) et (2.43) du modèle 1 avec $K_p = 0$] prévoit une décroissance linéaire de $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$ avec N_K . Sur la figure 2.6, ce comportement est illustré par la courbe en trait hachurés calculée pour un rapport $D_X^-/D_{\text{Li}^+} = 7$ tel qu'établi dans la section 2.3.3 pour le système POE-LiTFSI. On peut noter que cette courbe ne présente qu'une légère déviation par rapport aux résultats expérimentaux. Comme le montre la courbe en trait plein, un meilleur accord est obtenu après un léger ajustement du rapport D_X^-/D_{Li^+} , soit en diminuant sa valeur de 7 à 6,7. Cette différence pourrait s'expliquer par une erreur de 4% dans la mesure de $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$ pour $N_K = 0$. Comme le montrent les diagrammes de la figure 2.2 ($I_s R_b / \Delta V_s$ en fonction de ΔV_s), dans les conditions de la présente étude, la reproductibilité des mesures de $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$ était voisine de $\pm 5\%$.

Examinons ensuite le cas de l'anion SCN⁻, pour lequel nous avons déjà conclu à la formation de paires d'ions LiX ($K_p = 79 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$) légèrement plus mobiles que les ions libres Li⁺ ($D_{\text{LiX}}/D_{\text{Li}^+} = 2$). Selon cette même analyse portant sur le système POE-LiSCN (section 2.3.3), ces paires d'ions seraient en équilibre avec des ions libres X⁻ beaucoup plus mobiles que les ions libres Li⁺ ($D_X^-/D_{\text{Li}^+} = 10$). La courbe en traits hachurés calculée à l'aide de ces paramètres, en exploitant le modèle 1 (formation exclusive de paires d'ions LiX), présente elle aussi un accord satisfaisant avec les données expérimentales. Par ailleurs, la courbe en trait plein montre qu'un meilleur accord est obtenu en considérant la formation d'une certaine quantité de paires d'ions KX. Cette courbe a été obtenue à l'aide du modèle 3 (formation simultanée de paires d'ions LiX et KX), en supposant que D_{KX} était identique à D_{LiX} et en ajustant la constante de formation des paires d'ions KX. Cet ajustement a conduit à une valeur de K_p voisine de $1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ pour ces paires d'ions.

Cette valeur de K_p pour les paires d'ions KX est trois fois plus grande que celle ($K_p = 0,31 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$) que l'on peut estimer en comparant les données de conductivité des systèmes POE-KSCN et POE-CsSCN (tableau 2.1). Cette estimation fait appel à une hypothèse (dissociation totale de CsSCN) qui est probablement plus rigoureuse que celle utilisée dans la présente analyse (une mobilité identique pour les paires d'ions LiX et KX). Toutefois, une telle différence est mineure si l'on considère les nombreux paramètres ayant servi à cet ajustement, soient, $D_{K^+}/D_{Li^+} = 1$, $D_{X^-}/D_{Li^+} = 10$, et $D_{KX}/D_{Li^+} = D_{LiX}/D_{Li^+} = 2$. Ces paramètres, ainsi que les valeurs de K_p les plus probables ($79 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ pour LiX et $0,31 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ pour KX), ont été utilisés pour calculer la conductivité globale du système POE-LiSCN-KSCN à partir de celle de LiTFSI. Pour ce faire, nous avons utilisé l'équation de Nernst-Einstein de concert avec le paramètre $D_{X^-}/D_{Li^+} = 7$ établi pour ce dernier sel :

$$\sigma = \frac{F^2}{RT} (C_{Li^+} D_{Li^+} + C_{X^-} D_{X^-}) \quad (2.60)$$

Les résultats de ce calcul sont présentés sur la figure 2.7 (courbe en traits hachurés dans le diagramme relatif à σ). Ils montrent que la formation de paires d'ions LiX ne peut à elle seule expliquer la forte déviation négative à la règle d'additivité observée pour ce système. Voyant ce désaccord sur le plan de σ , nous avons repris l'analyse de ce système sur la base du modèle 2 (formation simultanée de paires d'ions LiX et de triplets LiX_2^-), en considérant conjointement les données de σ et $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$. Ce dernier rapport est calculée à partir des équations (2.26), (2.25) et (2.59), alors que la conductivité globale est donnée par l'équation de Nernst-Einstein appliquée à ce modèle :

$$\sigma = \frac{F^2}{RT} (C_{Li^+} D_{Li^+} + C_{X^-} D_{X^-} + C_{LiX_2^-} D_{LiX_2^-}) \quad (2.61)$$

Le meilleur accord ainsi obtenu est illustré par la courbe en trait plein, dans les diagrammes relatifs à σ et $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$, sur la figure 2.7. Il correspond aux paramètres suivants : $K_p = 90 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $K_t = 1500 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2}$, $D_{X^-}/D_{\text{Li}^+} = 10$, $D_{\text{LiX}}/D_{\text{Li}^+} = 5$ et $D_{\text{LiX}_2^-}/D_{\text{Li}^+} = 3$. Sans augmenter énormément le degré de dissociation des ions Li^+ dans le système POE-LiSCN (de 12% à 25% seulement), cette formation de triplets LiX_2^- permet de reproduire les données de conductivité globale entre $N_K = 0$ et $N_K = 0,5$. Par ailleurs, ce modèle est aussi satisfaisant que le modèle précédent sur le plan de $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$. À ce stade, il est clair que nous pourrions reproduire fidèlement les données de σ jusqu'à $N_K = 1$ à l'aide d'un modèle plus complexe impliquant la formation de paires d'ions KX . Comme la présente étude vise à mieux définir la nature des espèces associées dans les électrolytes POE-LiX, nous avons jugé qu'un tel exercice faisant appel à un modèle comportant trois constantes d'équilibre était inutile.

Examinons maintenant le cas de l'anion MPSA pour lequel nous avons déjà conclu à la formation d'une quantité importante de triplets LiX_2^- moins mobiles que les ions libres Li^+ ($D_{\text{LiX}_2^-}/D_{\text{Li}^+} \cong 0,5$). Selon cette même analyse (section 2.3.3), ces triplets seraient en équilibre avec une certaine quantité d'ions libres X^- plus mobiles que les ions libres Li^+ ($D_{X^-}/D_{\text{Li}^+} = 4,6$). Dans le diagramme de la figure 2.6 relatif à cet anion, la courbe en traits hachurés a été calculée en supposant une formation quantitative de triplets LiX_2^- . En pareil cas, la théorie (modèle 2 avec $K_p = 0$ et $K_t = \infty$) prévoit une décroissance linéaire de $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$ avec $(1-2N_K)$. Dans ce même diagramme, la courbe en trait plein montre qu'un bon accord est obtenu avec les paramètres suivants: $K_p = 10 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $K_t = 100 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2}$, $D_{X^-}/D_{\text{Li}^+} = 4,6$, $D_{\text{LiX}}/D_{\text{Li}^+} = 2$ et $D_{\text{LiX}_2^-}/D_{\text{Li}^+} = 0,5$. Tel qu'illustré sur la figure 2.8, cet ajustement conduit à une prédiction satisfaisante de la conductivité globale de ce système entre $N_K = 0$ et $N_K = 0,8$. Comme pour l'anion SCN^- , un écart substantiel est cependant observé pour la composition $N_K = 1$, car ce modèle ne prend pas en compte l'association des ions potassium. Selon les données du tableau 2.1, une telle association existe, car la conductivité de KMPSA est 25% plus faible que celle de CsMPSA.

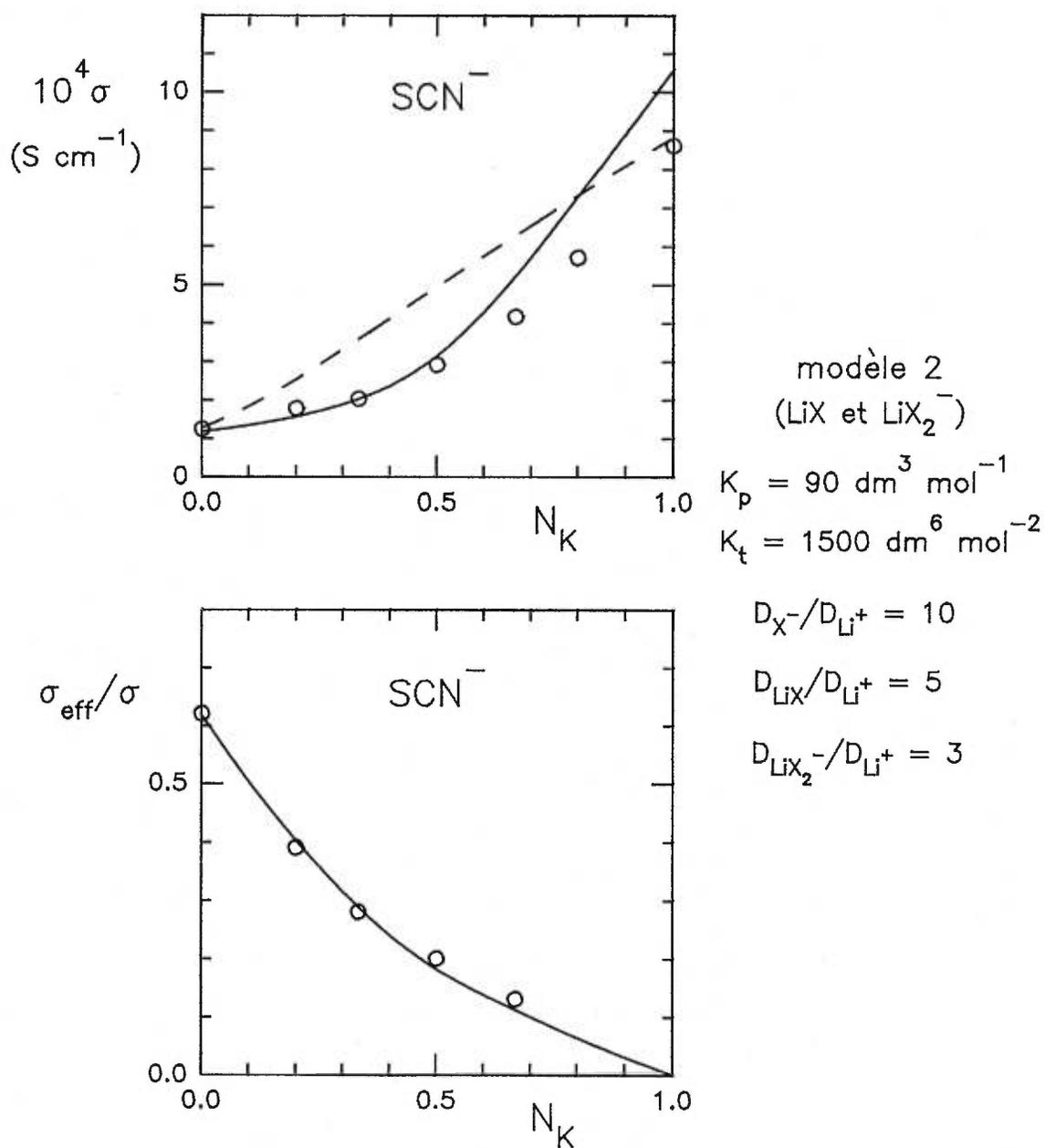


Figure 2.7: Courbes théoriques (en trait plein) obtenues avec le modèle 2 pour le système POE-LiSCN-KSCN. La courbe en traits hachurés est expliquée dans le texte.

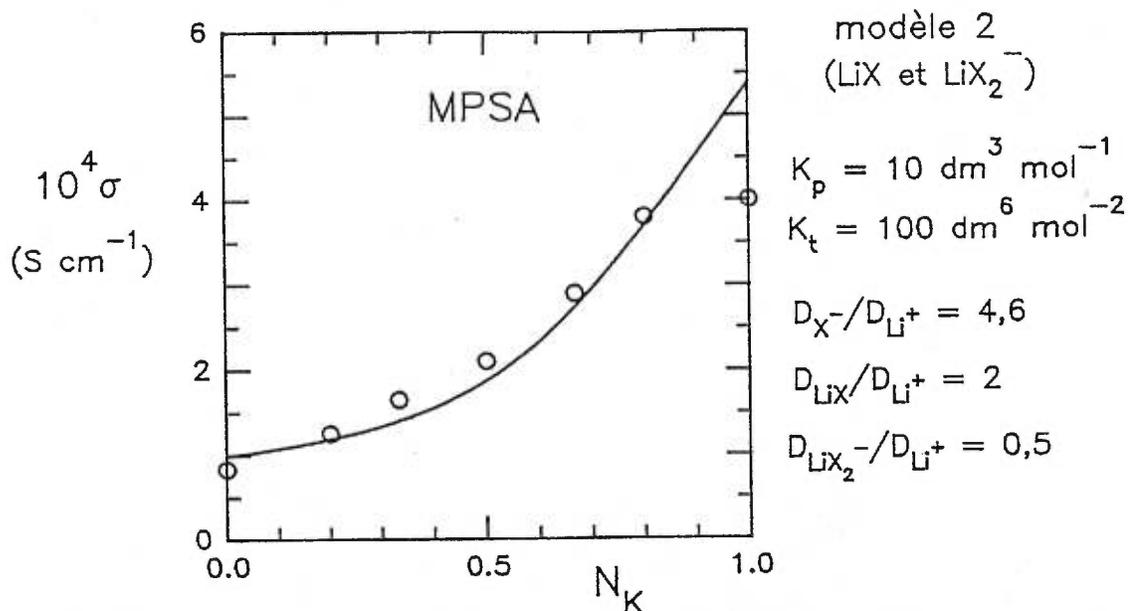


Figure 2.8: Courbe théorique obtenue avec le modèle 2 pour le système POE-LiMPSA-KMPSA.

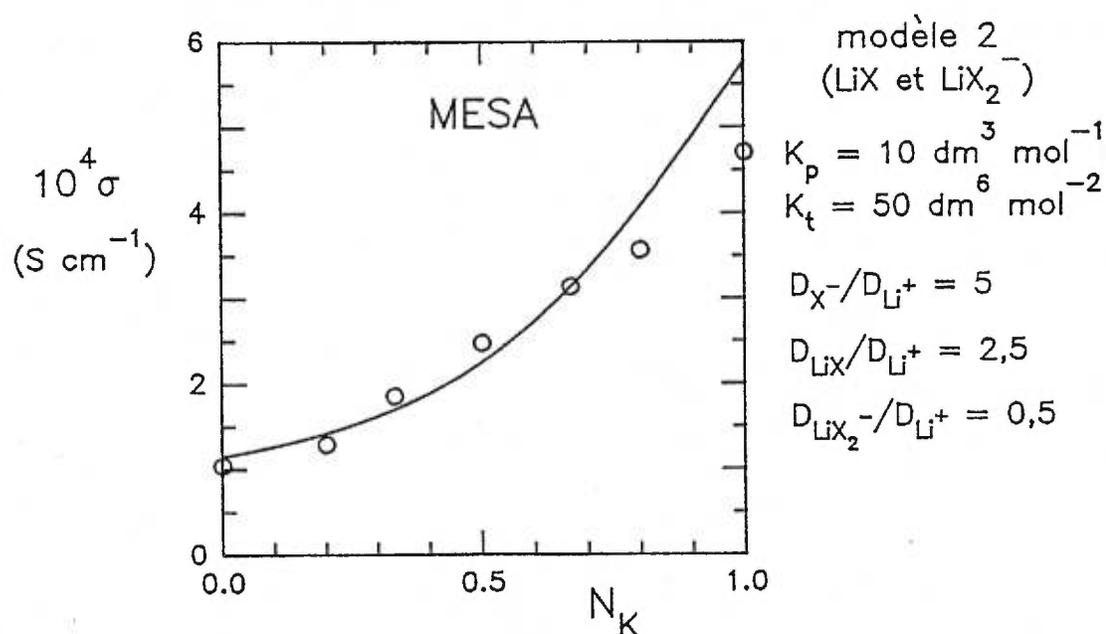


Figure 2.9: Courbe théorique obtenue avec le modèle 2 pour le système POE-LiMESA-KMESA.

À ce stade, il faut noter que l'ajustement fin des rapports de coefficients de diffusion est imposé par le modèle. Par exemple, si on fait varier le rapport D_{X^-}/D_{Li^+} de 4,6 à 5, ceci se traduit par une variation de 8 % de σ et de 4 % de σ_{eff}/σ pour $N_K = 0,66$. Cette sensibilité des modèles théoriques au coefficient de diffusion d'une espèce donnée sera d'autant plus grande que cette dernière est prépondérante dans l'électrolyte et qu'elle affecte la propriété que l'on veut calculer. Ainsi, une variation du rapport D_{LiX}/D_{Li^+} ne se traduit que par une variation de σ_{eff}/σ , car les espèces neutres n'affectent pas la conductivité globale. Dans le cas présent, diminuer ou augmenter D_{LiX}/D_{Li^+} de 0,5 fait varier la valeur de σ_{eff}/σ de 11 % pour $N_K = 0,66$.

Il importe aussi de souligner qu'avec une telle valeur de K_t ($100 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2}$) pour MPSA on est loin d'une formation quantitative de triplets LiX_2^- , l'hypothèse ayant servi à estimer la valeur de $D_{LiX_2^-}/D_{Li^+}$ dans la section 2.3.3. En variant ce paramètre, nous n'avons pu obtenir d'autres couples K_p et K_t donnant un meilleur accord sur le double plan de la conductivité globale et du rapport σ_{eff}/σ . C'est donc pour une raison fortuite que le présent ajustement conduit à un paramètre $D_{LiX_2^-}/D_{Li^+}$ identique à celui prédit dans la section 2.3.3. Cette prédiction ne prenait pas en compte la formation d'une certaine quantité de paires d'ions LiX dans le système POE-LiMPSA. La figure 2.9 montre que ce modèle s'applique également au système POE-LiMESA-KMESA. Dans ce cas, une valeur de K_t plus faible ($50 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2}$ comparativement à $100 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2}$) conduit à une prédiction satisfaisante de la conductivité globale entre $N_K = 0$ et $N_K = 0,7$. Ainsi calculé, le degré de dissociation des ions Li^+ serait voisin de 39% dans le système POE-LiMPSA et voisin de 37% dans le système POE-LiMESA. Ces résultats sont en accord avec les déductions basées sur la figure 2.2 (effet de ΔV_s sur $I_s R_b / \Delta V_s$) à l'effet que ces deux systèmes se comportent comme des systèmes plus riches en espèces chargées que le système POE-LiSCN.

Une seconde analyse du système POE-LiMPSA-KMPSA a été effectuée en considérant la formation simultanée de triplets LiX_2^- et KX_2^- (modèle 4). Pour ce faire, nous avons supposé que la mobilité relative des triplets KX_2^- était identique à celle des triplets LiX_2^- ($D_{\text{LiX}_2^-}/D_{\text{Li}^+} \cong 0,5$). Sur la base de cette hypothèse, seules de très fortes valeurs de K_1 ($10^6 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2}$ pour LiX_2^- et $5 \times 10^4 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2}$ pour KX_2^-) ont conduit à une bonne prédiction du rapport $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$. Toutefois, une telle association des ions K^+ n'est pas compatible avec la conductivité globale du système POE-KMPSA (sa valeur serait cinq fois plus faible que celle mesurée). Ce modèle faisant intervenir la formation de triplets KX_2^- ne semble donc pas approprié au traitement de ce système. Nous avons constaté qu'il en était de même pour le dianion EDSA. Selon le meilleur ajustement obtenu avec le modèle 4, la conductivité prédite pour le système POE- K_2 EDSA était deux fois inférieure à celle mesurée.

Comme le montre la figure 2.10, le modèle 2 (formation simultanée de paires d'ions LiX et de triplets LiX_2^-), de concert avec les valeurs de K_p et K_t déduites pour l'anion MESA, permet de reproduire assez fidèlement les données de σ du système POE- Li_2 EDSA- K_2 EDSA. Toutefois, en dépit du fait que l'ajustement des autres paramètres ($D_{\text{X}^-}/D_{\text{Li}^+} = 1$, $D_{\text{LiX}}/D_{\text{Li}^+} = 0,2$ et $D_{\text{LiX}_2^-}/D_{\text{Li}^+} = 0,5$) visait à reproduire l'ensemble des données expérimentales (σ et $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$), l'accord est nettement moins bon en ce qui concerne $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$. La courbe en traits hachurés dans le diagramme relatif à cette dernière grandeur illustre un meilleur accord obtenu en ajustant $D_{\text{LiX}}/D_{\text{Li}^+}$ pour chacune des valeurs de la variable N_K . Les valeurs de $D_{\text{LiX}}/D_{\text{Li}^+}$ obtenues lors de cet ajustement spécifique à $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$ (ce paramètre n'affecte pas σ) sont portées en graphique en fonction de N_K sur la figure 2.11. Selon ce graphique, les paires d'ions LiX seraient quasi immobiles entre $N_K = 0$ et $N_K = 0,2$, pour ensuite devenir de plus en plus mobiles avec l'augmentation de la teneur en sel de potassium. Ce comportement sera discuté plus loin, suite à l'analyse des données du système POE- Li_2 TTSA- K_2 TTSA. En effet, comme on peut le voir sur la figure 2.11, un tel ajustement de $D_{\text{LiX}}/D_{\text{Li}^+}$ en fonction de la variable N_K s'est également avéré nécessaire pour ce dernier système.

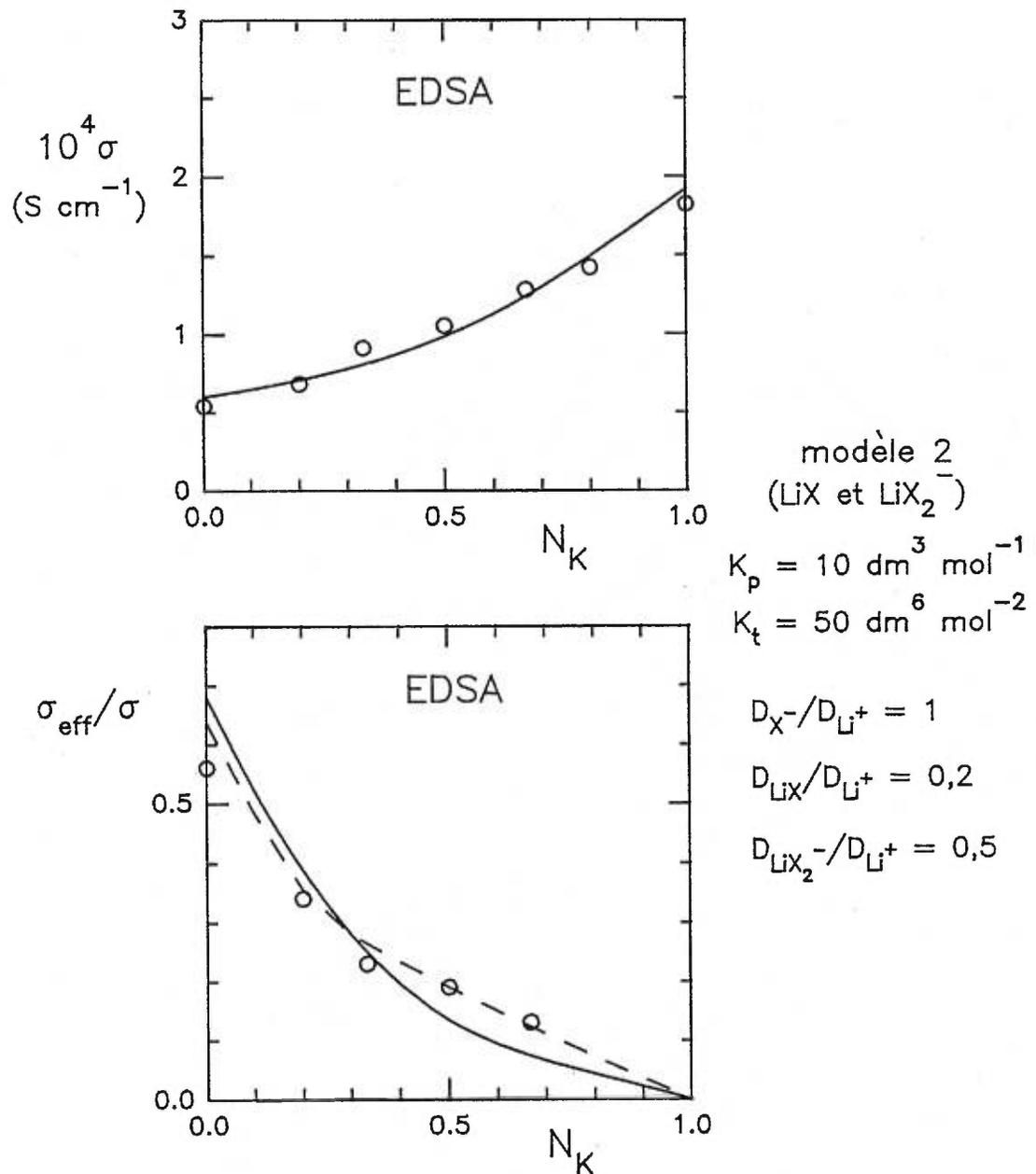


Figure 2.10: Courbes théoriques (en trait plein) obtenues avec le modèle 2 pour le système POE- Li_2EDSA - K_2EDSA . La courbe en traits hachurés a été obtenue en faisant appel à l'ajustement variable du paramètre $D_{\text{LiX}}/D_{\text{Li}^+}$ décrit sur la figure 2.11.

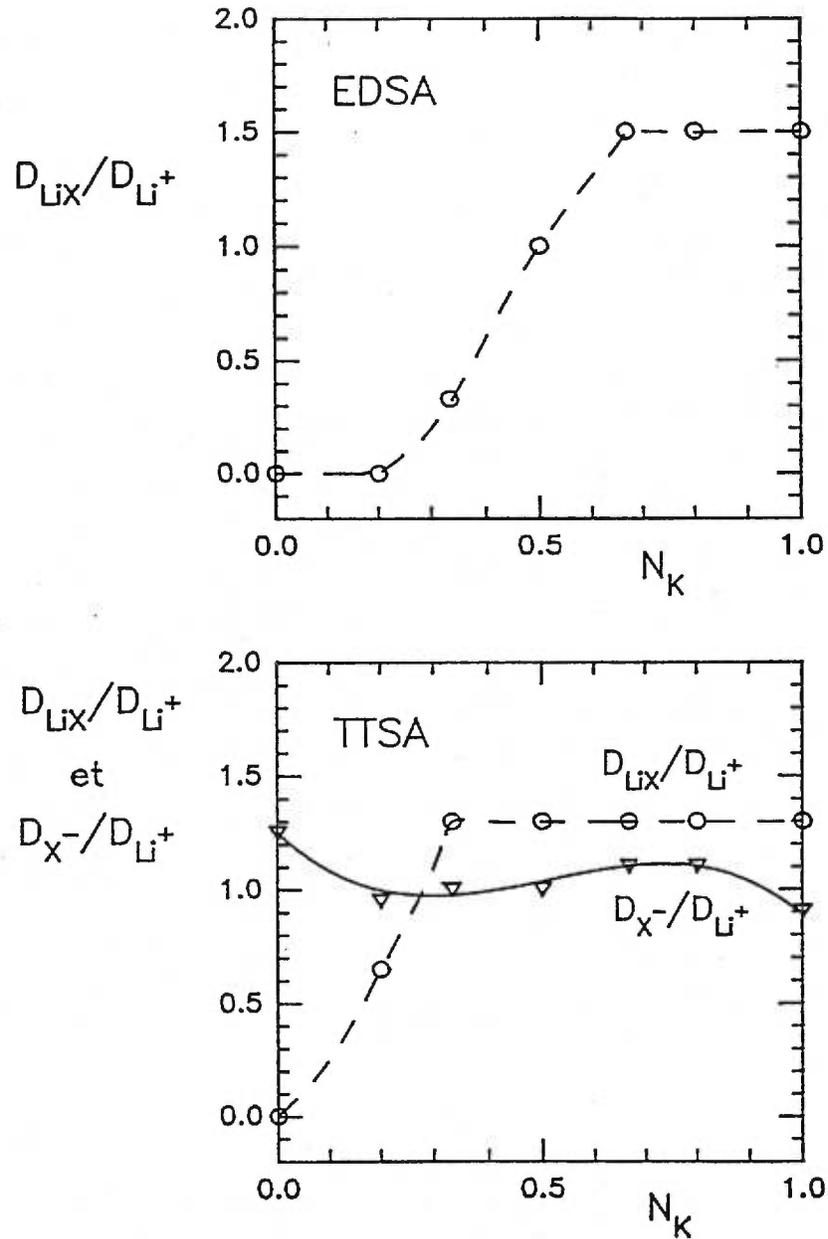


Figure 2.11 : Ajustement des paramètres ayant servi aux calculs des courbes théoriques en traits hachurés sur les figures 2.10 et 2.12.

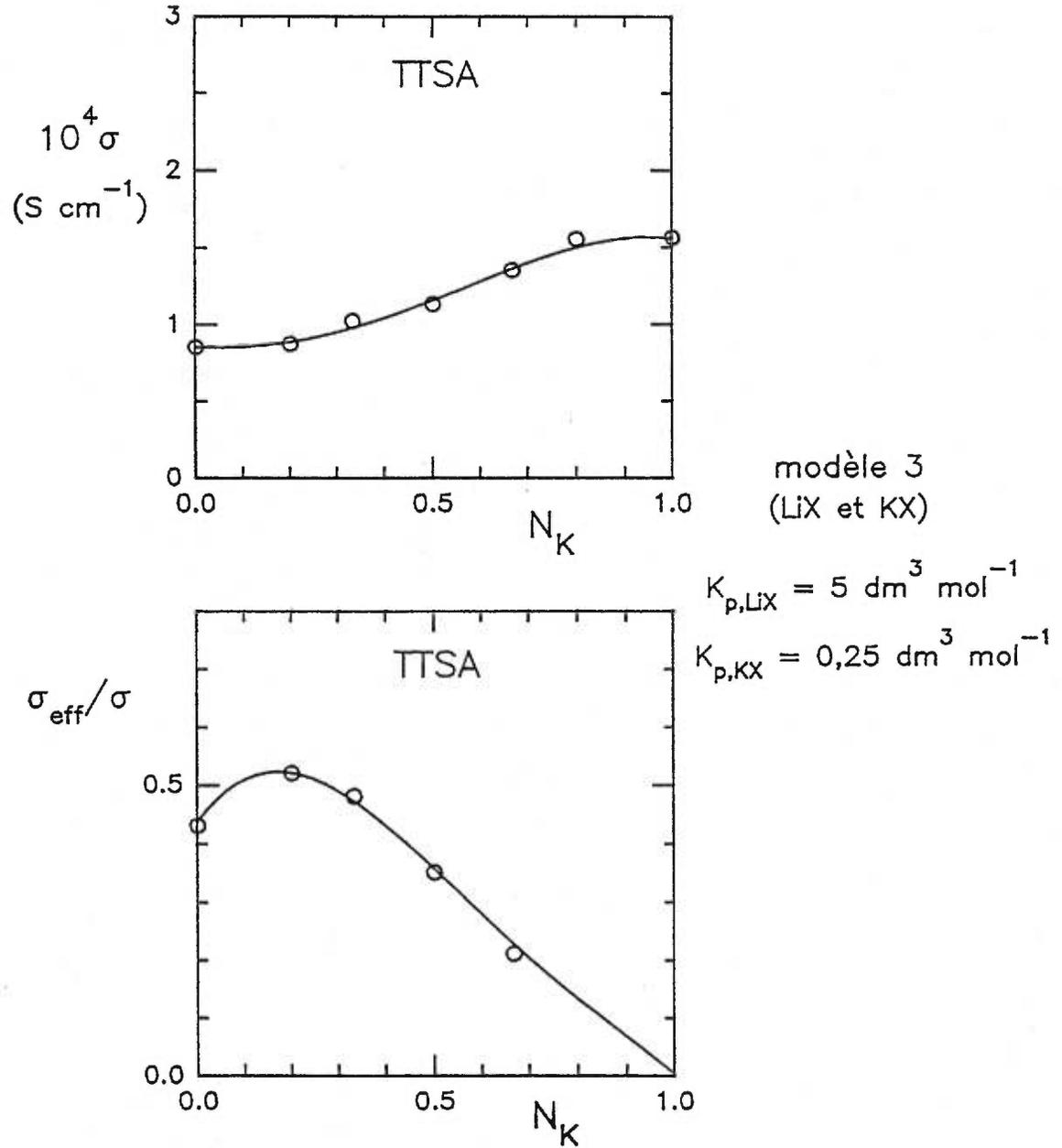


Figure 2.12: Courbes théoriques obtenues avec le modèle 3 pour le système POE-Li₂TTSA-K₂TTSA, en faisant appel aux ajustements variables des paramètres $D_{\text{LiX}}/D_{\text{Li}^+}$ et $D_{\text{X}}/D_{\text{Li}^+}$ décrits sur la figure 2.11.

Selon les données de conductivité globale du tableau 2.1, Li₂TTSA est moins associé que Li₂EDSA dans le POE. De fait, en tentant d'appliquer le modèle précédent au système POE-Li₂TTSA-K₂TTSA, nous nous sommes aperçus que seule une valeur nulle de K_t et une faible valeur de K_p donnaient un certain accord avec les données de σ de ce système. Sur la base de la première déduction ($K_t \sim 0$), nous avons donc opté pour le modèle 3 (formation simultanée de paires d'ions LiX et KX). Toutefois, comme nous venons de le mentionner, seul un ajustement de D_{LiX}/D_{Li^+} en fonction de N_K a pu conduire à un bon accord avec les données de σ_{eff}/σ . De plus, seul un ajustement du même type, mais moins important, de D_X^-/D_{Li^+} a permis de reproduire le maximum dans la courbe de σ_{eff}/σ . Enfin, comme nous l'avons fait jusqu'à présent, ces deux ajustements (figure 2.11) étaient assortis des hypothèses suivantes: $D_K^+ = D_{Li^+}$ et $D_{KX} = D_{LiX}$. Comme le montre la figure 2.12, de concert avec des constantes de formation K_p de 5 dm³ mol⁻¹ pour LiX et 0,25 dm³ mol⁻¹ pour KX, cette procédure a conduit à un bon accord avec l'ensemble des données expérimentales.

Sur la figure 2.11, le diagramme relatif au dianion TTSA montre que D_{LiX}/D_{Li^+} est voisin de zéro pour $N_K = 0$ et croît avec cette variable pour atteindre une valeur plafond de 1,3 au delà de $N_K = 0,3$. Ce comportement, comme celui observé pour le dianion EDSA, est probablement une conséquence de la coordination des paires d'ions au polymère. Dans le tableau 2.2, où nous avons regroupé l'ensemble des caractéristiques des systèmes POE-LiX telles que déduites dans cette section, on peut voir que D_{LiX}/D_{Li^+} est environ deux fois plus faible que D_X^-/D_{Li^+} pour les anions SCN⁻, MESA et MPSA. À lui seul, ce résultat relatif aux monoanions montre qu'il y a une certaine coordination des paires d'ions LiX au polymère. Comme il y a plusieurs sites de coordination dans les dianions EDSA et TTSA (deux groupements terminaux pouvant former des paires d'ions LiX, ainsi que des groupements éther pouvant intervenir dans une double coordination des ions libres Li⁺ avec le polymère), il n'est pas invraisemblable de penser que l'effet global se traduise par une quasi-immobilisation des espèces comportant au moins une paire d'ions.

Tableau 2.2

Résumé de l'ensemble des caractéristiques des systèmes POE-LiX étudiés dans ce travail.

Sel	K_p ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$)	K_t ($\text{dm}^6 \text{mol}^{-2}$)	α^* (%)	D_X/D_{Li^+}	$D_{\text{LiX}}/D_{\text{Li}^+}$	$D_{\text{LiX}_2^-}/D_{\text{Li}^+}$
LiTFSI	~ 0	~ 0	~ 100	7	-----	-----
LiSCN	90	1500	25	10	5	3
LiMESA	10	50	37	5	2,5	0,5
LiMPSA	10	100	39	4,6	2	0,5
Li ₂ EDSA	10	50	37	1	~ 0	0,5
Li ₂ TTSA	5	~ 0	39	1,25	~ 0	-----

* degré de dissociation des ions Li^+

Une autre caractéristique commune aux dianions EDSA et TTSA est leur valeur de D_{X^-}/D_{Li^+} deux fois plus faible que celle estimée à partir de D_{X^-}/D_{Cs^+} en supposant que la mobilité des anions est indépendante de la nature des cations alcalins. Dans les analyses qui précèdent, cette hypothèse n'a été vérifiée que pour les anions TFSI, SCN⁻, MESA et MPSA. Tel qu'anticipé à la fin de la section 2.3.3, cette différence pourrait elle aussi s'expliquer par la double coordination des cations libres Li⁺ au polymère et aux groupements éther des dianions EDSA et TTSA. De plus, pour le second dianion qui comporte trois groupements éther, cette double coordination semble affecter non seulement la mobilité des ions libres X⁻, mais aussi celle des ions libres Li⁺. En effet, seule une augmentation de la mobilité de ces derniers avec N_K pourrait expliquer la décroissance de D_{X^-}/D_{Li^+} responsable du maximum dans la courbe de σ_{eff}/σ du système POE-Li₂TTSA–K₂TTSA. Ces considérations, comme celles du paragraphe précédent, montrent toute la complexité des systèmes POE-Li₂EDSA et POE-Li₂TTSA.

Une description plus rigoureuse de ces deux systèmes devrait prendre en compte la diversité des arrangements relatifs aux groupements terminaux. Par exemple, pour le dianion TTSA qui ne semble pas former de triplets LiX₂⁻, il y a trois arrangements possibles dont l'un implique un ion libre X⁻ à une extrémité et une paire d'ions LiX à l'autre extrémité de la courte chaîne constituant ce dianion. Comme notre modèle ignore cet arrangement, nous ne pouvons pas attribuer une signification physique parfaitement univoque aux grandeurs D_{LiX}/D_{Li^+} et D_{X^-}/D_{Li^+} discutées plus haut. La situation devrait être encore plus complexe pour le dianion EDSA dont les extrémités participent aussi à la formation de triplets LiX₂⁻. Toutefois, la valeur de $D_{LiX_2^-}/D_{Li^+}$ obtenue pour ce dianion est identique à celle des anions MESA et MPSA, ce qui suggère la formation de triplets cycliques (intramoléculaires). Dans ce cas, un triplet ne pouvant être conjugué avec un groupement X⁻ ou LiX, la diversité des arrangements se résumerait à celle décrite plus haut pour le dianion TTSA.

Le tableau 2.3 résume l'ensemble de l'étude des systèmes POE-LiX en regroupant les concentrations des diverses espèces telles que calculées à partir de leur constante de formation sur la base d'une concentration globale de $0,8 \text{ mol dm}^{-3}$. On voit que ce sont les paires d'ions LiX qui dominent dans le système POE-LiSCN. Leur concentration est voisine de $0,43 \text{ mol dm}^{-3}$. Par ailleurs, pour les systèmes comportant les anions MPSA, MESA, EDSA et TTSA, on note que la concentration en paires d'ions LiX croît depuis $0,26 \text{ mol dm}^{-3}$ pour LiMPSA pour atteindre $0,49 \text{ mol dm}^{-3}$ pour Li_2TTSA . La différence entre LiSCN et ce dernier sel réside dans la concentration des triplets LiX_2^- . Cette dernière est voisine de $0,17 \text{ mol dm}^{-3}$ pour LiSCN alors qu'elle est nulle pour Li_2TTSA . C'est pour cette raison que le degré de dissociation des ions Li^+ est moins grand pour le premier sel (25% comparativement à 39% pour Li_2TTSA). Parmi tous ces sels, on notera que c'est pour LiMPSA que la concentration en triplets LiX_2^- est la plus élevée ($0,23 \text{ mol dm}^{-3}$).

Cette différence entre LiMPSA et Li_2TTSA suggère que la double coordination des ions libres Li^+ avec le polymère et le dianion TTSA conduit à une situation qui n'est pas favorable à la formation de triplets LiX_2^- . De plus, la comparaison avec Li_2EDSA suggère que cette caractéristique est associée à la présence du groupement éther central dans la courte chaîne constituant le dianion TTSA. Rappelons que ce dianion comporte trois groupements éther alors que le dianion EDSA n'en comporte que deux. Indirectement, ces considérations semblent confirmer que les triplets caractéristiques de LiMPSA, LiMESA et Li_2EDSA sont bel et bien des chélates du type LiX_2^- dans lesquels l'ion Li^+ est coordiné à la fois à l'atome d'azote et à l'atome d'oxygène des deux anions X. En effet, on peut anticiper que dès lors qu'un ion libre Li^+ est coordiné à l'atome d'oxygène central du dianion TTSA, il interagit fortement avec les deux atomes d'oxygène voisins et empêche la formation d'un tel chélate aux extrémités de la courte chaîne constituant ce dianion.

Tableau 2.3

Concentration des diverses espèces (en mol dm⁻³) dans les électrolytes POE-LiX étudiés dans ce travail, telle que calculée pour une concentration globale C = 0,8 mol dm⁻³ à partir des constantes de formation du tableau 2.2.

	LiSCN	LiMPSA	LiMESA *	Li ₂ TTSA
C _{Li⁺}	0,1973	0,3104	0,2927	0,3123
C _{X⁻}	0,02419	0,08518	0,1113	0,3123
C _{LiX}	0,4295	0,2644	0,3259	0,4877
C _{LiX₂⁻}	0,1731	0,2252	0,1814	~ 0

* S'applique aussi à Li₂EDSA.

Ce travail diffère de celui de Lascaud *et al.* ^(22,28) par son caractère quantitatif. En effet, le critère utilisé par ce dernier pour statuer de la formation de paires d'ions était la croissance marquée du rapport $\sigma_{\text{eff}}/(1-N_K)$ entre $N_K = 0$ et $N_K = 0,5$, comme le prédit le modèle 1 pour une forte valeur de K_p . Rappelons que ce comportement a été observé pour un anion, $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{N}^-$, dont le sel de lithium était trente fois moins conducteur que LiTFSI à 90 °C. De plus, en raison de la haute température nécessaire à l'étude de ce sel (il y avait cristallisation d'un composé intermédiaire en deçà de 90 °C), il a été impossible d'examiner l'effet de ΔV_s sur le rapport $R_b I_s / \Delta V_s$ pour confirmer la faible teneur en espèces chargées ⁽²⁸⁾. Quant au critère utilisé par Lascaud pour statuer que LiMPSA formait des triplets LiX_2^- , il s'agissait de la faible variation de $\sigma_{\text{eff}}/(1-N_K)$ entre $N_K = 0$ et $N_K = 0,5$, comme le prédit le modèle 2 pour $K_p = 0$ et une valeur de K_t inférieure à 500 $\text{dm}^6 \text{mol}^{-2}$ environ. Par ailleurs, c'est en comparant la conductivité de LiMPSA avec celle de LiTFSI et KMPSA qu'il a pu conclure que ces triplets étaient moins mobiles que les ions libres Li^+ dans le système POE-LiMPSA.

Nous ne pouvons terminer cette discussion sans rappeler que les modèles exploités dans ce travail ont été élaborés pour des électrolytes idéaux (coefficients d'activité unitaires). Si l'on considère la concentration des présents systèmes ($C \sim 0,8 \text{ mol dm}^{-3}$), il ne peut s'agir que de modèles très approximatifs. La cohérence des présents résultats peut s'expliquer par le fait que toutes nos déductions, incluant celles basées sur l'équation de Nernst-Einstein, ont été effectuées en considérant soit le rapport $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$, soit le rapport de deux conductivités globales. Bien qu'une telle procédure pourrait contribuer à une certaine forme de correction concernant les coefficients d'activité, on peut s'interroger sur l'exactitude des mobilités relatives et des constantes de formation présentées dans le tableau 2.2.

La seule étude indépendante que nous connaissons concerne le système POE-LiTFSI que nous avons utilisé comme référence dans notre travail. Dans cette étude,

publiée par Gorecki *et al.*⁽⁶²⁾, les coefficients de diffusion des ions Li^+ et des ions TFSI, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, ont été déterminés par la technique d'écho de spin (RMN en gradient de champ pulsé) en exploitant la résonance des noyaux ^7Li et ^{19}F . Telle que rapportée dans un tableau, la moyenne des résultats obtenus entre 67 et 127 °C conduit à des valeurs de D_X/D_{Li^+} oscillant entre 2,5 et 3,5 pour un certain nombre de compositions (OE/Li = 6, 10 et 20), mais atteignant 5,3 pour une composition intermédiaire (OE/Li = 8). Selon les données de $\sigma_{\text{eff}}/\sigma$ présentées sur la figure 2.3, à la présente composition (OE/Li = 30), D_X/D_{Li^+} devrait être voisin de 3,0 à 90 °C. Dans l'étude de Gorecki *et al.*⁽⁶²⁾, ce rapport varie peu avec la température, de sorte qu'une discordance beaucoup plus grande est observée à 70 °C. Cette comparaison illustre très bien les difficultés rencontrées dans l'étude des électrolytes polymères impliquant des POE de haute masse molaire. Quelle que soit la technique utilisée, les résultats ne sont pas toujours cohérents d'une composition à une autre comme en témoigne l'étude de Gorecki *et al.*⁽⁶²⁾.

CONCLUSION

Cette étude montre que l'on peut tirer des informations de premier plan sur la mobilité relative des ions libres X^- dans des électrolytes POE-LiX en examinant les propriétés des électrolytes POE-CsX correspondants. De plus, elle confirme la pertinence d'une approche basée sur l'étude d'électrolytes mixtes, par exemple du type POE-LiX-KX, lorsqu'il s'agit de caractériser un électrolyte POE-LiX sur le double plan de l'association des ions et de la mobilité relative des diverses espèces (chargées ou neutres) dans ce dernier. Comme le montrent les tableaux 2.2 et 2.3, en utilisant l'anion TFSI comme référence, nous avons pu obtenir des résultats quantitatifs cohérents pour tous les autres anions examinés dans ce travail.

La démarche que nous avons suivie pour arriver à de tels résultats comporte trois étapes distinctes. D'abord une estimation de la mobilité relative des ions libres X^- par rapport à celle des ions libres Li^+ basée sur la conductivité globale de l'électrolyte POE-CsX correspondant. Ensuite une étude du système ternaire POE-LiX-KX sur le double plan de la conductivité globale et de la conductivité effective du lithium telle que déterminée par la technique de polarisation dc appliquée à des cellules symétriques Li/POE-LiX-KX/Li. Enfin, l'utilisation de modèles théoriques permettant de reconstituer l'ensemble de ces résultats par le biais de paramètres ajustables définissant les mobilités relatives et les constantes de formation des diverses espèces anticipées. Comme il nous a été impossible de vérifier l'exactitude des résultats quantitatifs ainsi obtenus (leur cohérence n'est pas un gage d'exactitude), nous allons limiter cette conclusion à un bilan qualitatif concernant les principales caractéristiques (spécifiques et générales) mises en évidence dans ce travail.

À la composition OE/Li = 30 choisie pour cette étude, l'électrolyte POE-LiTFSI a constitué une référence de choix permettant d'aborder l'étude de tous les autres électrolytes POE-LiX examinés dans ce travail. Il s'agit d'un électrolyte fortement dissocié dont l'anion, pourtant volumineux, est presque aussi mobile que l'anion SCN⁻ dans le POE. Tous les autres électrolytes POE-LiX examinés sont caractérisés par des anions libres X⁻ moins mobiles que ces deux anions. Par ailleurs, contrairement à ce que nous avons anticipé lors du choix des dianions EDSA et TTSA, ces derniers ne sont pas immobiles dans le POE. Seules les paires d'ions LiX correspondantes le sont. De manière générale, quelle que soit la nature des anions examinés, les paires d'ions LiX, lorsqu'elles sont présentes, sont systématiquement moins mobiles que les ions libres X⁻, un constat qui suggère qu'elles sont coordonnées au polymère.

Si on exclut les électrolytes POE-LiTFSI et POE-Li₂TTSA, tous les autres électrolytes POE-LiX examinés sont caractérisés par la présence de triplets LiX₂⁻ et de paires d'ions LiX. Dans le cas de l'anion SCN⁻, ces triplets sont nettement moins nombreux que les paires d'ions, un comportement qui rappelle celui des anions non coordinants en milieu aqueux. Il n'en est pas de même pour les anions MPSA, MESA et EDSA, pour lesquels la population des triplets est soit du même ordre de grandeur que celle des paires d'ions (MPSA), soit deux fois moindre seulement (MESA et EDSA). En raison de leur taille plus grande, ces triplets sont nettement moins mobiles que les précédents. Par ailleurs, leur mobilité relative étant identique, on peut conclure à la formation de triplets intramoléculaires (cycliques) dans le cas du dianion EDSA, car ce dernier est un dimère structural parfait de l'anion MESA.

Le dianion TTSA, qui n'est pas un dimère structural parfait de l'anion MPSA (il contient un groupement éther CH₂CH₂O additionnel en son centre), se comporte de manière très différente. Il ne conduit qu'à la formation de paires d'ions LiX. Cette caractéristique résulte probablement de la double coordination des ions libres Li⁺ avec le

polymère et ce groupement éther additionnel, laquelle produit un encombrement structural (ou des interactions locales) défavorable à la formation de triplets LiX_2^- . Signalons que cette absence de triplets a été notée dès le début de cette étude sur la base des données de T_g des systèmes POE-LiX et POE-KX correspondants. Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, dans le cas de l'anion MPSA ce type d'étude fournit un indice probant à l'effet que ces triplets sont des chélates capables de soustraire leur ion Li^+ de toute interaction avec le polymère. Il s'agit cependant du seul cas pour lequel un tel effet a été observé.

Une autre caractéristique mise en évidence dans ce travail concerne les diagrammes d'état des systèmes POE-LiX comportant les anions solvatants MESA, MPSA, EDSA et TTSA. Contrairement à ce qui a été observé pour plusieurs systèmes POE-LiX, il s'agit de diagrammes d'état à eutectique simple n'impliquant aucun composé intermédiaire cristallin. Cette caractéristique est probablement due à la double coordination des ions Li^+ aux groupements éther de ces anions et à ceux du polymère. En effet, un des constituants étant un polymère, la cristallisation d'un composé intermédiaire ne peut se faire qu'à travers une conformation régulière (zig-zag planaire ou hélicoïdale) de ce dernier. On s'attend donc à ce que la double coordination des ions Li^+ conduise à des contraintes (tensions sur les angles de valence du POE) défavorables à la formation d'une structure symétrique de faible énergie. Il n'en est pas de même dans la phase amorphe où de telles contraintes peuvent être minimisées par des changements de conformation du POE.

Il va sans dire que cette étude électrochimique visant à caractériser simultanément la mobilité et l'association des ions dans divers électrolytes POE-LiX est basée sur une méthodologie qui n'a pas encore été validée de manière rigoureuse. Plusieurs voies peuvent être empruntées pour vérifier la justesse de cette méthodologie. Comme elle fait intervenir la constante d'association caractéristique de chacune des

espèces (neutres ou chargées), la première voie que nous suggérons est une étude de cohérence portant sur l'effet de la concentration. À priori, une telle étude ne devrait pas poser de problème d'interprétation car, contrairement à la mobilité, la constante d'association caractéristique de chacune des espèces est une grandeur thermodynamique qui devrait être indépendante de T_g . Une fois cette étape franchie, il restera à confronter les résultats de mobilité, plus particulièrement les nombres de transfert des constituants primaires calculés à partir de ces derniers, avec ceux obtenus par des techniques indépendantes (piles de concentration ou méthode de Tubandt).

ANNEXE A

Partie expérimentale

A.1 Matériaux

A.1.1 Poly(oxyéthylène) (POE)

Deux échantillons de POE (Aldrich) ont été utilisés dans ce travail. Le premier, de masse molaire nominale 4×10^3 ($M_n = 4,4 \times 10^3$ et $M_p/M_n = 1,02$), a servi à la construction des diagrammes d'état et aux mesures de conductivité globale. Le second, de masse molaire nominale 4×10^6 ($M_n = 6,2 \times 10^5$ et $M_p/M_n = 6,5$), a servi à préparer les films pour les expériences de polarisation dc. Chacun de ces polymères a été purifié par précipitation dans un excès d'éther de pétrole anhydre à partir d'une solution à 5% dans le tétrahydrofurane (THF). Après filtration sur verre poreux, ils ont été séchés sous vide (10^{-3} mm de Hg) pendant 5 jours à la température ambiante et conservés dans un dessiccateur sous vide. Leur masse molaire moyenne en nombre (M_n) et leur indice de polymolécularité (M_p/M_n) ont été déterminés par chromatographie d'exclusion stérique (GPC). Les conditions expérimentales relatives à cette méthode sont décrites dans la section A.2.1.

A.1.2 Sels alcalins

$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiTFSI) a été obtenu de la compagnie 3M, alors que KTFSI a été préparé selon la méthode décrite ci-dessous à partir de K_2CO_3 et de l'imide HTFSI (fourni par Hydro-Québec). Le thiocyanate de lithium anhydre a été obtenu à partir de $\text{LiSCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) selon la méthode de Lee⁽⁶³⁾. Pour ce faire, le dihydrate, séché sous vide à 60 °C, a été dissous dans l'éther diéthylique anhydre. La solution a été filtrée et l'éthérate $\text{LiSCN} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ formé a été isolé par précipitation dans un excès d'éther de

pétrole anhydre. Cet étherate a été séché sous vide à 25 °C, puis décomposé en sel LiSCN anhydre en élevant la température à 130 °C. KSCN (Fischer Scientific) a été purifié par recristallisation dans le méthanol anhydre.

Le point de départ pour la préparation des sels alcalins relatifs aux anions solvatants examinés dans ce travail a été la synthèse, selon la méthode décrite par Lascaud *et al.*⁽⁴⁰⁾, des amides HMPSA, HMESA, H₂TTSA et H₂EDSA à partir des amines CH₃O(CH₂)₃NH₂ (Aldrich), CH₃O(CH₂)₂NH₂ (Aldrich), H₂N(CH₂)₃O(CH₂)₂O(CH₂)₂O(CH₂)₃NH₂ (Fluka) et H₂N(CH₂)₂O(CH₂)₂O(CH₂)₂NH₂ (Fluka). Cette méthode, consiste à faire réagir l'amine avec un léger excès d'anhydride trifluorométhanesulfonique dans le dichlorométhane en présence d'un même excès de triéthylamine. La synthèse, l'isolation du produit, sa purification et son analyse selon les règles de l'art sont présentées dans la section A.3 pour les trois derniers amides (voir Lascaud *et al.*⁽⁴⁰⁾ pour HMPSA). Les sels alcalins ont ensuite été préparés par l'addition d'un excès de l'une des bases suivantes, LiH, NaOH, K₂CO₃, Rb₂CO₃ ou Cs₂CO₃, à une solution de l'amide dans l'acétonitrile. Chacune de ces bases n'étant pas soluble dans ce solvant, il était alors facile d'en séparer l'excès par filtration et d'isoler le sel par évaporation du solvant. C'est cette même approche qui a été exploitée pour préparer KTFSI à partir de l'imide HTFSI. Ajoutons que tous les sels alcalins relatifs à l'anion MPSA, de même que RbMESA et CsMESA, avaient déjà été préparés en quantité suffisante par Lascaud.

Le séchage des sels a été effectué par un chauffage sous vide en présence d'un piège à azote liquide pour une période de 16 h. La température était de 150 °C pour LiTFSI et 130 °C pour les autres sels. Pour ce faire, nous avons utilisé des ampoules à joint rodé munies d'un robinet à vide (figure A.1), lesquelles étaient immergées dans un bain d'huile thermorégulé. Une fois le séchage terminé, les ampoules étaient introduites dans une boîte à gants sous atmosphère anhydre pour être ouvertes à la pression atmosphérique et vidées de leur contenu. La même procédure a été utilisée pour sécher les mélanges de ces sels avec le POE de faible masse molaire.

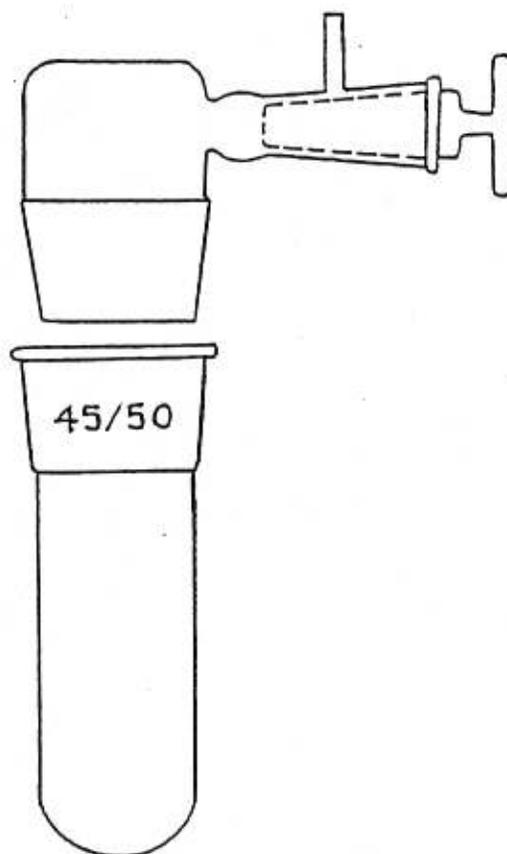


Figure A.1: Schéma des ampoules à vide utilisées pour le séchage des sels et pour la préparation et le séchage des mélanges POE-sel alcalin.

A.1.3 Préparation des mélanges

Tous les mélanges polymère-sel alcalin ont été préparés par évaporation de solvant à partir de solutions dans le méthanol pour le POE de faible masse molaire et dans un mélange 50/50 d'acétonitrile et de méthanol pour le POE de haute masse molaire. Ainsi, une quantité donnée de sel fraîchement séché était déposée dans un pèse-tare et pesée avec exactitude. Un second pèse-tare était utilisé pour peser la quantité nécessaire de POE selon le rapport molaire OE/sel désiré. Lors de ces opérations, seul le POE était mis en contact avec l'air ambiant pour une courte période de temps, avant d'être dissous dans le solvant sous atmosphère anhydre dans une boîte à gants. Le contenu des deux pèses-tares était versé quantitativement dans une ampoule munie d'un robinet à vide (POE de faible masse molaire) ou un erlenmeyer (POE de haute masse molaire) et agité à l'aide d'un barreau magnétique jusqu'à homogénéisation de la solution.

Les ampoules contenant les solutions préparées avec le POE de faible masse molaire étaient retirées de la boîte à gants pour être raccordées à un système à vide permettant l'évaporation du solvant sous pression réduite. Par la suite, le contenu des ampoules était séché sous vide à la température ambiante et transféré dans des bouteilles à échantillons de 20 ml. Celles-ci étaient ensuite déposées dans une seconde ampoule et soumises à un second séchage sous vide à 130 °C.

Les solutions préparées avec le POE de haute masse molaire étaient dégazées sous vide puis coulées dans des anneaux de verre posés sur un film de Téflon. Ceux-ci étaient disposés sur une plaque tournante afin d'obtenir des films d'épaisseur uniforme. L'évaporation du solvant était effectuée dans la boîte à gants à la pression atmosphérique. Les films obtenus étaient séchés sous vide sur une plaque chauffante montée dans le sas de la boîte à gants. La durée du séchage était de 2 h à une température de 130 °C. Les films secs étaient ensuite conservés dans des pots Masson à l'intérieur de la boîte à gants.

A.2 Méthodes instrumentales

A.2.1 Chromatographie

La chromatographie d'exclusion stérique (GPC) a été effectuée à l'aide de deux ensembles distincts de trois colonnes d'ultrastyragel montées en série. Leur porosité nominale était 10^2 , 5×10^2 et 10^3 Å pour le POE de faible masse molaire et 10^3 , 10^4 et 10^5 Å pour le POE de haute masse molaire. L'appareil était constitué d'une pompe modèle 510 de Waters et d'un réfractomètre différentiel modèle R410 de Waters. Les deux séries de colonnes avaient préalablement été étalonnées avec des standards de poly(oxyéthylène). L'éluant était le tétrahydrofurane à 30 °C et le débit était de 1 ml min^{-1} .

A.2.2 Spectroscopie RMN

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) ont été enregistrés avec un appareil Varian VXR300 ou Bruker AMX400. Le deutérochloroforme (CDCl_3) a été utilisé comme solvant pour les composés organiques alors que l'acétonitrile deutéré (CD_3CN) a été employé pour les sels alcalins (à moins d'indication contraire mentionnée dans la section A.3). Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en partie par million (ppm) par rapport au tétraméthylsilane (TMS) utilisé comme référence interne. Les constantes de couplage (J) sont exprimées en Hertz (Hz). L'analyse des parties résolues des spectres a été effectuée par approximation du premier ordre. Dans la section A.3, la notation suivante a été utilisée: "s" pour singulet, "sé" pour singulet élargi, "d" pour doublet, "t" pour triplet, "q" pour quadruplet et "m" pour multiplet ou massif.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du carbone (RMN ^{13}C) en mode normal et en mode DEPT ("distortionless enhancement by polarisation transfert") ont

été enregistrés avec un appareil Varian VXR300 en utilisant le deutérochloroforme comme solvant pour les composés organiques et l'oxyde de deutérium (D_2O) pour les sels alcalins (à moins d'une indication contraire dans la section A.3). Sur les spectres de type DEPT les carbones secondaires sont caractérisés par des signaux négatifs, les carbones primaires et tertiaires par des signaux positifs et les carbones quaternaires par l'absence de ces signaux.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du fluor (RMN ^{19}F) ont été enregistrés avec un appareil Varian VXR300. Le trifluorotoluène a servi de standard interne. Les solvants utilisés sont les mêmes que ceux employés pour la RMN 1H (à moins d'indication contraire dans la section A.3).

A.2.3 Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges (IR) ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer modèle 783. Dans la section A.3, la position des bandes est donnée en cm^{-1} en utilisant la bande à 1601 cm^{-1} du polystyrène comme référence. La notation " film " signifie que les spectres des liquides ont été enregistrés sous forme de film sur des plaques de NaCl.

A.2.4 Spectrométrie de masse

Les spectres de masse (SM) à haute résolution ont été enregistrés en mode d'ionisation par atomes lourds (FAB) avec l'un ou l'autre des spectromètres suivants: KRATOS MS-50 TATC ou VG AUTOSPEQ.

A.2.5 Analyse enthalpique différentielle (DSC)

Les transitions thermiques ont été déterminées à l'aide d'un appareil DSC-4 de Perkin-Elmer relié à un micro-ordinateur pour l'acquisition des données. L'enceinte calorimétrique était purgée par un courant d'hélium sec ($20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). L'étalonnage de l'échelle des températures a été effectué à l'aide des courbes de fusion du mercure ($-38,9 \text{ }^\circ\text{C}$), de l'azobenzène ($68 \text{ }^\circ\text{C}$), de l'indium ($156,6 \text{ }^\circ\text{C}$), de l'étain ($231,9 \text{ }^\circ\text{C}$) et du plomb ($327,4 \text{ }^\circ\text{C}$) enregistrées à $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. L'étalonnage calorimétrique a été effectué à l'aide de la courbe de fusion de l'indium ($\Delta H_f = 28,4 \text{ J g}^{-1}$) enregistrée à la même vitesse de chauffe. Pour l'ensemble des mélanges, les cupules d'aluminium étaient remplies et serties sous atmosphère anhydre dans la boîte à gants quelques minutes seulement avant leur introduction dans l'appareil DSC. Ces cupules contenaient entre 10 et 20 mg d'échantillon.

Les températures de fusion ou de dissolution rapportées dans ce travail ont été déterminées au sommet des pics enregistrés à $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ avec une précision de $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Par ailleurs, tel qu'illustré sur la figure A.2, les températures de transition vitreuse ont été déterminées au point d'intersection de la ligne de base enregistrée avant la transition avec la tangente au point d'inflexion du signal correspondant à la transition. La précision sur ces mesures est de l'ordre de $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Les courbes de DSC relatives aux mesures de T_g ont été enregistrées à une vitesse de chauffe de $40 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. La surfusion des mélanges a été obtenue par refroidissement rapide à $320 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ depuis l'état fondu.

A.2.6 Microscopie optique

Le comportement thermique de la plupart des mélanges a également été examiné à l'aide d'un microscope polarisant Zeiss modèle WL muni d'une platine chauffante FP82 de Mettler. Celle-ci était reliée à un micro-ordinateur permettant de contrôler la température de la platine et la vitesse de chauffe. Les mélanges étaient manipulés dans la boîte à gants

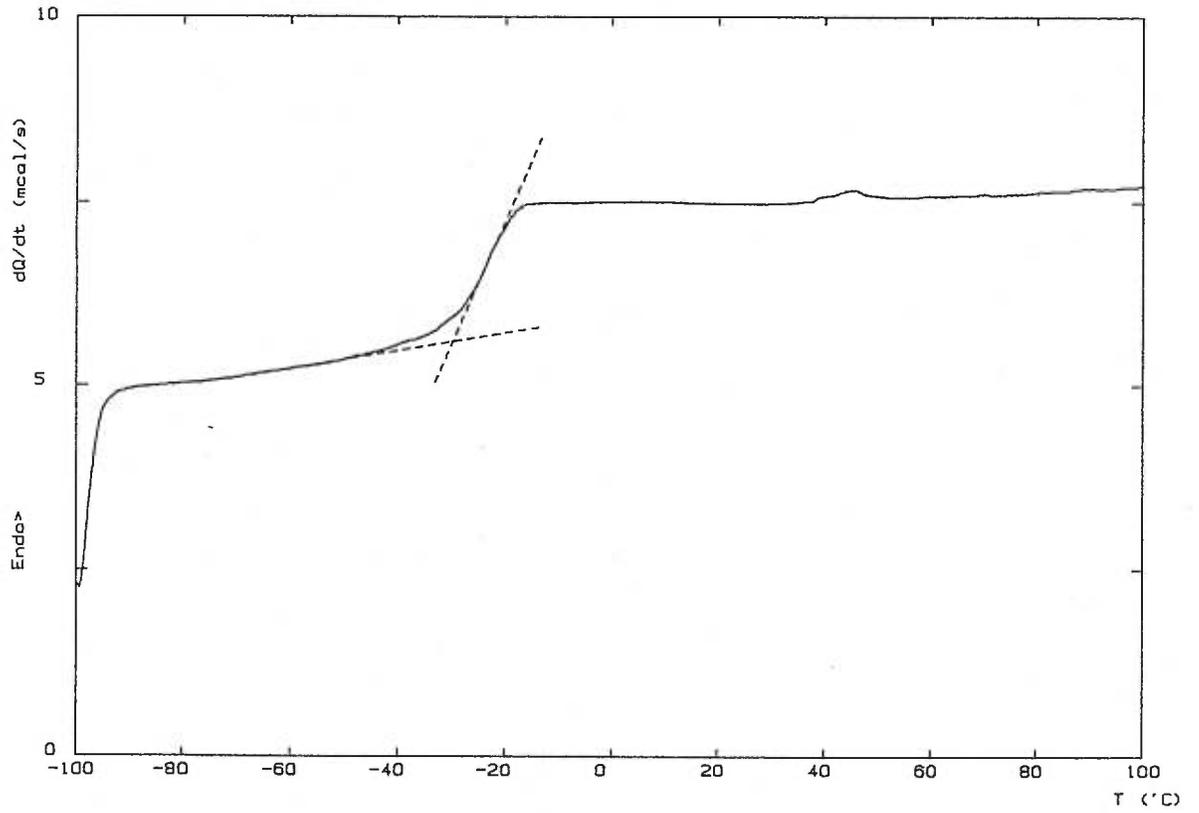


Figure A.2: Courbe de DSC illustrant la méthode utilisée pour déterminer la température de transition vitreuse dans ce travail.

et insérés entre deux lamelles de verre sous la forme d'une couche mince. Ces lamelles étaient alors déposées dans une boîte métallique étanche, sorties de la boîte à gants et insérées le plus rapidement possible dans l'enceinte de la platine chauffante. Les observations étaient effectuées sous lumière polarisée entre nicols croisés, à un taux de chauffe de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

A.2.7 Diffraction des rayons X

Les clichés de poudre des mélanges ont été obtenus à l'aide d'une chambre de type Debye-Scherrer. La radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 0,154\text{ nm}$), filtrée au nickel, était générée par une anode Philips opérant à 800 W (40 kv et 20 mA). Le temps d'exposition était de 4 h. Les échantillons, sous la forme de poudre fine, étaient placés dans un capillaire scellé avec de la résine époxyde. Le remplissage du capillaire était réalisé dans la boîte à gants alors que son scellage était effectué très rapidement à l'extérieur de la boîte à gants. Le traçage des courbes d'intensité a été effectué à l'aide d'un microdensimètre Joyce-Loebl. La figure A.3 illustre un exemple d'analyse ainsi effectuée.

A.2.8 Conductimétrie

La cellule de mesure est décrite sur la figure A.4. Elle est constituée de deux blocs cylindriques en acier inoxydable encastrés dans un anneau en téflon. La surface active (S) des électrodes, définie par deux cylindres en téflon, est circulaire. Son diamètre ($D = 1\text{ cm}$) et la distance entre les électrodes ($L = 0,2\text{ cm}$) donnent une constante de cellule ($k = L/S$) voisine de $0,3\text{ cm}^{-1}$. Cette grandeur était établie avec une précision de 0,5 % à partir de la géométrie exacte de la cellule. Pour ce faire, la distance L était déterminée une fois la cellule assemblée, en soustrayant l'épaisseur des deux blocs d'acier inoxydable de l'épaisseur totale de la cellule. La conductivité ($\sigma = k/R_b$) était calculée à partir de la résistance R_b de l'électrolyte, laquelle était déterminée par la méthode des impédances complexes. La précision sur ces mesures est de 5%.

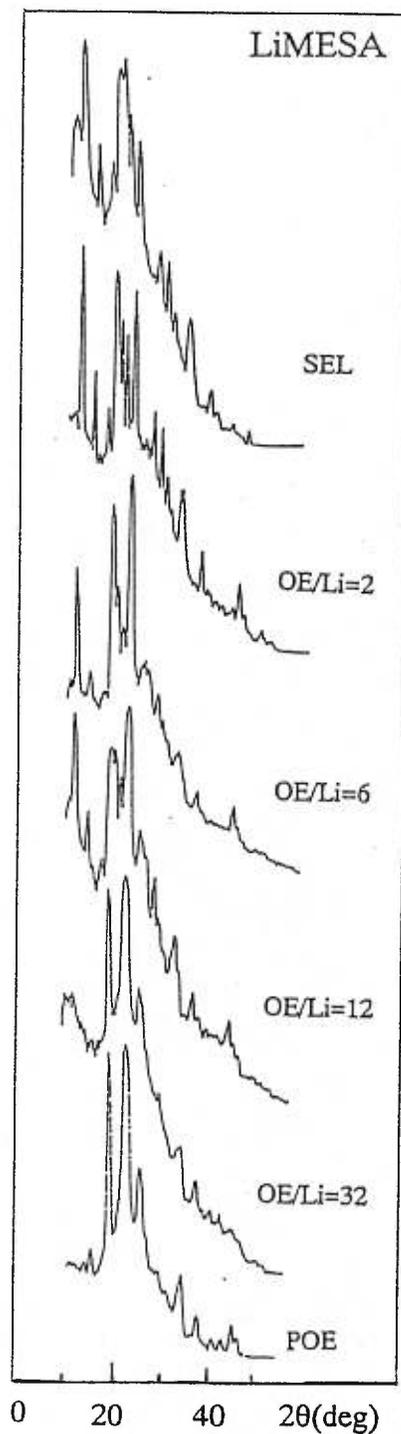


Figure A.3: Clichés de poudre obtenus par diffraction des rayons X pour divers mélanges du système POE-LIMESA montrant que seules les réflexions des constituants primaires sont observées.

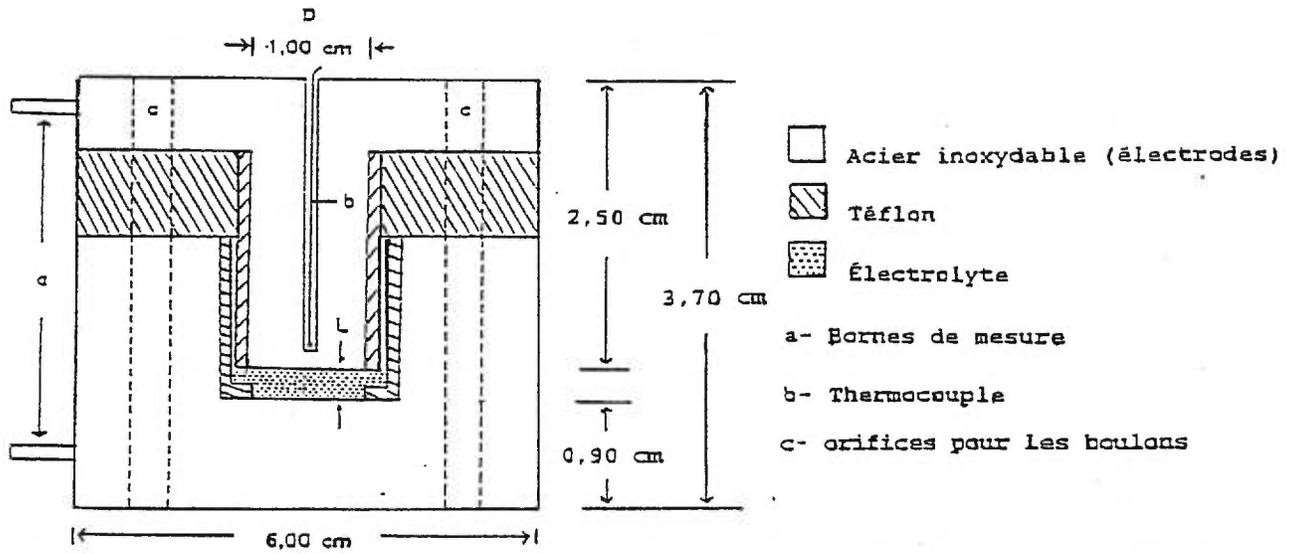


Figure A.4: Schéma de la cellule à conductivité utilisée dans ce travail.

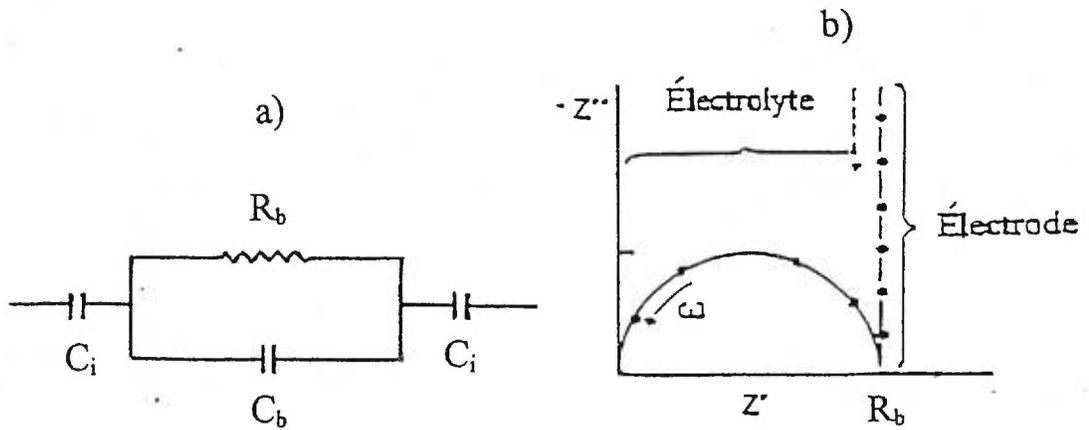


Figure A.5: Schéma du circuit équivalent d'une cellule à électrode bloquante (a) et du diagramme Cole-Cole correspondant (b).

Une description détaillée de la méthode des impédances complexes a été rapportée par Bruce⁽⁶⁴⁾. Pour des électrodes bloquantes, cette méthode permet de séparer la résistance de l'électrolyte (R_b) de la résistance des interfaces (R_i) et des impédances dues aux effets capacitifs (C_b et C_i). Un circuit électrique équivalent représentant ce système électrochimique est illustré sur la figure A.5 avec le diagramme Cole-Cole correspondant, soit le graphique de la partie imaginaire Z'' de l'impédance complexe en fonction de sa partie réelle Z' , toutes deux mesurées en fonction de la fréquence. Aux hautes fréquences, l'influence de la capacité d'interface C_i devient négligeable et le circuit équivalent se réduit à la résistance R_b en parallèle avec la capacité C_b d'où un diagramme en demi-cercle. À des fréquences suffisamment faibles, c'est la contribution de C_b qui devient négligeable et le circuit équivalent se réduit à une combinaison de R_b et C_i d'où une droite verticale à $Z' = R_b$. Cette description correspond à un cas idéal (électrolyte homogène, électrodes parfaitement bloquantes et contact parfait entre l'électrolyte et les électrodes). La figure A.6 illustre le diagramme Cole-Cole d'un système réel. Ce dernier est constitué d'un demi-cercle suivi d'un segment linéaire légèrement incliné du côté des basses fréquences. Comme dans la situation précédente, la résistance R_b de l'électrolyte est donnée par la valeur de Z' correspondant à l'intersection du demi-cercle avec l'axe des Z' .

A.2.9 Polarisation dc

La cellule de mesure est décrite sur la figure A.7. Son enceinte est analogue à celle de la cellule à conductivité. Toutefois, contrairement à cette dernière, elle comporte deux blocs cylindriques amovibles en acier inoxydable encastrés dans un cylindre en Téflon. Le montage de cette cellule est effectué de la manière suivante. Un premier film de lithium est déposé sur le bloc amovible inférieur, suivi d'un film de polypropylène comportant un orifice en son centre ($D = 9$ mm), de l'électrolyte et d'un second film de lithium, sur lequel est déposé le deuxième bloc amovible. Ce dernier est surmonté d'une vis

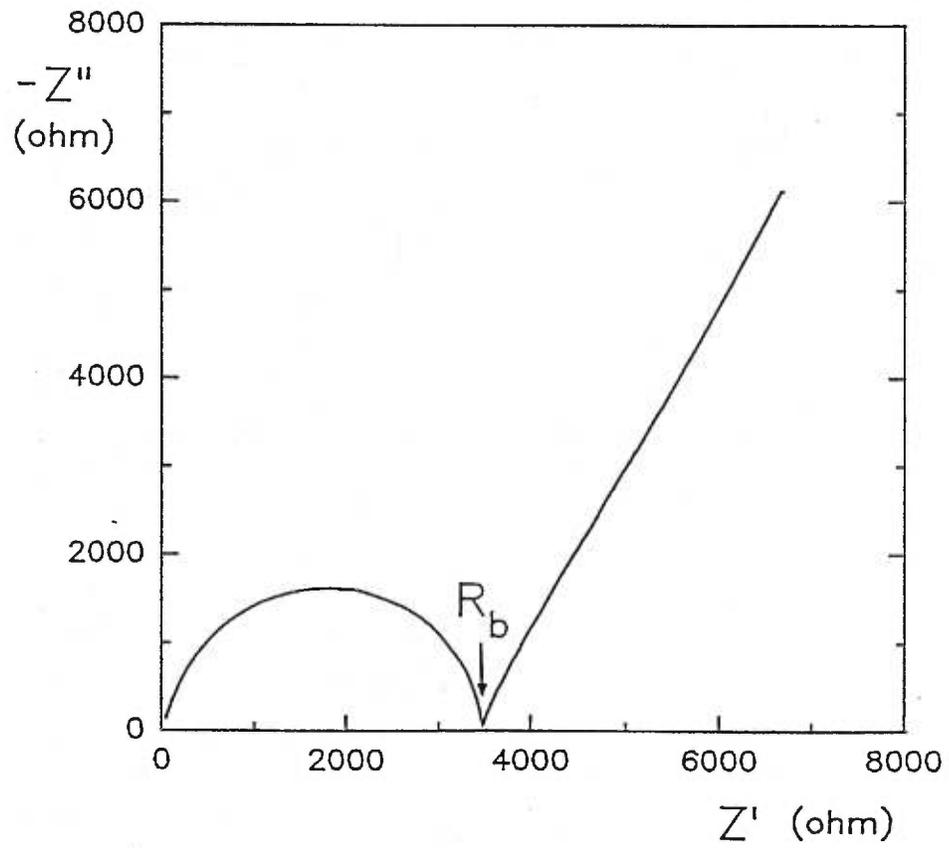


Figure A.6: Exemple d'un diagramme d'impédance complexe obtenu pour un mélange POE-Li₂TTSA illustrant la méthode utilisée pour déterminer la résistance de R_b de l'électrolyte.

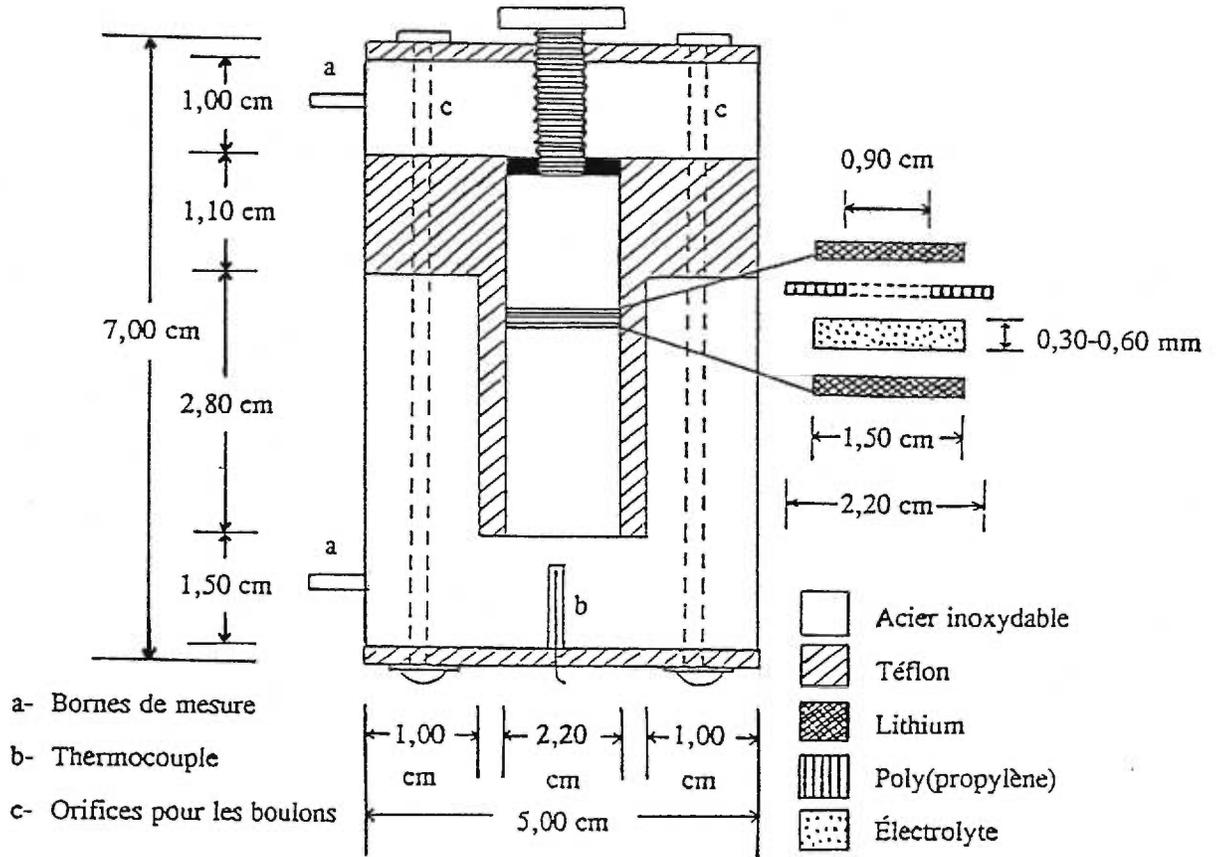


Figure A.7: Schéma de la cellule utilisée pour les expériences de polarisation dc.

en acier inoxydable permettant l'application d'une légère pression propice à uniformiser la géométrie de l'électrolyte de même que sa surface de contact avec les deux électrodes de lithium. Les films de lithium et de polypropylène provenaient d'Hydro-Québec. Le film de lithium était supporté par un film de nickel et protégé par une membrane de polypropylène. Il était conservé dans un pot Masson à l'intérieur de la boîte à gants. Une fois assemblée, la cellule était d'abord portée à une température de 80°C pour une période d'une heure. Suivait une période de stabilisation à la température désirée pour la mesure jusqu'à ce que la tension résiduelle de la cellule atteigne une valeur stable et inférieure à 1 mV.

La première étape consistait à mesurer les résistances R_b et R_i de l'électrolyte et des interfaces à l'aide de l'analyseur d'impédance. La cellule comportant des électrodes non bloquantes, le graphique de $-Z''$ en fonction de Z' était constitué de deux demi-cercles consécutifs, l'un de diamètre R_b et l'autre de diamètre R_i , tous deux ayant pour base l'axe des Z' . Un tel diagramme est illustré sur la figure A.8.

L'étape suivante consistait à appliquer une différence de potentiel constante (ΔV_{app}) aux bornes de la cellule à l'aide d'un potentiostat modèle 273 de Princeton applied Research et, tel qu'illustrer sur la figure A.9, à mesurer le courant en fonction du temps avec le même appareil. Le régime stationnaire étant atteint, la tension était coupée et la cellule était aussitôt raccordée à l'analyseur d'impédance afin de déterminer de nouveau les valeurs de R_b et R_i . Une variation de R_b par rapport à sa valeur initiale indiquait un changement dans la géométrie de la cellule (fluage de l'électrolyte). Par ailleurs, une variation (augmentation) de R_i par rapport à sa valeur initiale indiquait une modification (passivation) de la surface du lithium en contact avec l'électrolyte. Seuls les résultats obtenus pour des cellules montrant une bonne stabilité de ces deux grandeurs sont présentés dans ce travail. La tension réelle ΔV_s appliquée à l'électrolyte était calculée à partir de l'équation 2.7 (chapitre 2). La précision sur les mesures du rapport σ_{eff}/σ est de 5%.

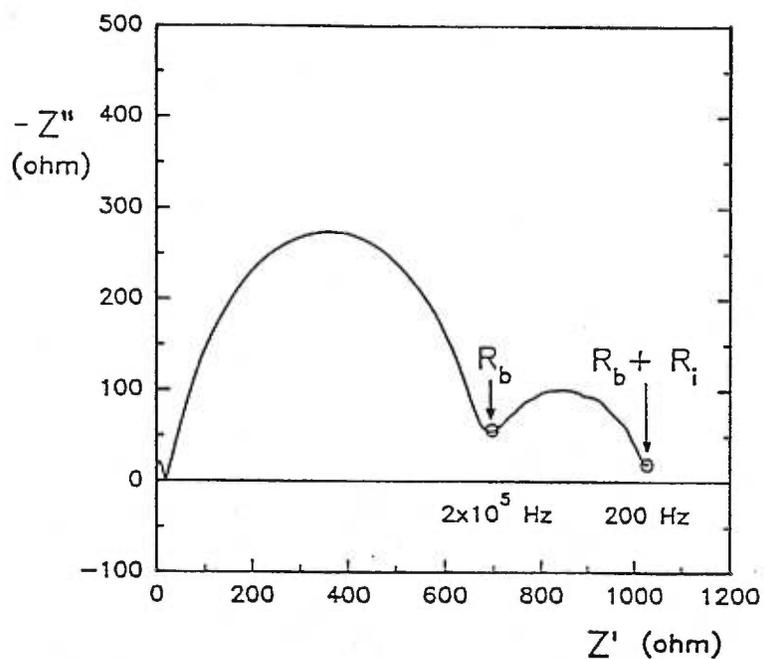


Figure A.8: Exemple d'un diagramme d'impédance complexe obtenu avec la cellule Li/POE-Li₂TTSA/Li illustrant la procédure de détermination de R_b et R_i .

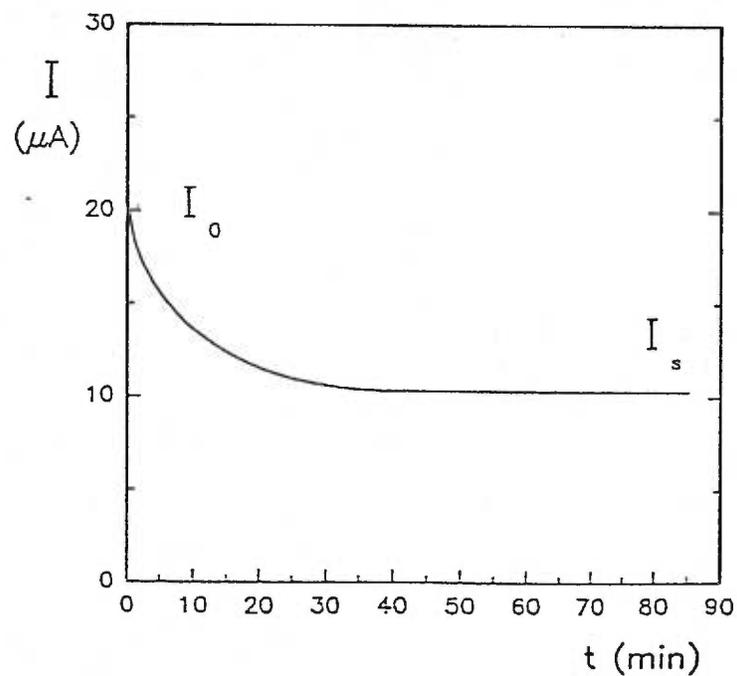
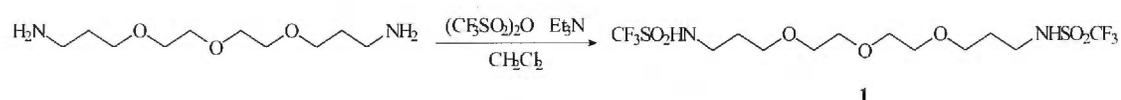


Figure A.9: Exemple de la décroissance du courant enregistré avec une cellule Li/POE-Li₂TTSA/Li soumise à une polarisation de 20 mV.

A.3 Préparation des sels alcalins relatifs aux anions solvatants

A.3.1 Synthèse de l'amide H₂TTSA et préparation des sels correspondants

H₂TTSA



Une solution de 4,7,10-trioxa-1,13-tridécanediamine (16,48 g, 74,75 mmol) dans le dichlorométhane (100 ml) est mise en présence de triéthylamine (24,8 ml, 178 mmol). Après refroidissement à $-40\text{ }^\circ\text{C}$, l'anhydride trifluorométhanesulfonique (50,0 g, 177 mmol) est ajouté au mélange réactionnel. Celui-ci est réchauffé jusqu'à la température ambiante et agité pendant 2,5 h. Le mélange orangé est alors traité avec une solution d'hydroxyde de sodium 3 M (250 ml). Après séparation de la phase organique, la phase aqueuse est lavée au dichlorométhane (3 x 100 ml) et acidifiée avec de l'acide chlorhydrique concentrée jusqu'à un pH de 3 environ. La phase aqueuse acide est extraite plusieurs fois au dichlorométhane (3-4 x 100 ml). La phase organique isolée est séchée sur Na₂SO₄, filtrée et évaporée sous vide. On obtient le 4,7,10-trioxa-1,13-tridécanedi(trifluorométhanesulfonamide) (H₂TTSA) (1) (32,9 g, 67,9 mmol, 91%) sous la forme d'une huile de couleur orange rougeâtre.

IR (film): 3300-3150 cm⁻¹ (-NH-); 3000-2850 et 1430 cm⁻¹ (-CH₂-); 1370 et 1150 cm⁻¹ (S=O); 600 cm⁻¹ (-CF₃)

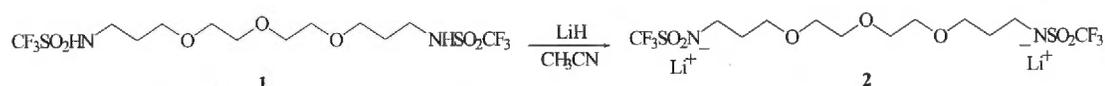
RMN ¹H: δ 1,74 (m, J = 5,79 Hz, 4H); 3,29 (q, J = 5,76 Hz, 4H); 3,52 (m, 12H); 6,61 (t, J = 5,41 Hz, 2H)

RMN ¹³C et DEPT: δ 28,6 (-CH₂-); 42,9 (-CH₂-); 69,1 (-CH₂-); 69,3 (-CH₂-); 69,7 (-CH₂-); 119,7 (-CF₃)

RMN ¹⁹F: δ -79,2 (s, 3F)

SM (FAB): masse exacte calculée pour $C_{12}H_{23}O_7N_2F_6S_2$ 485,08508
 observée 485,08670

Li₂TTSA



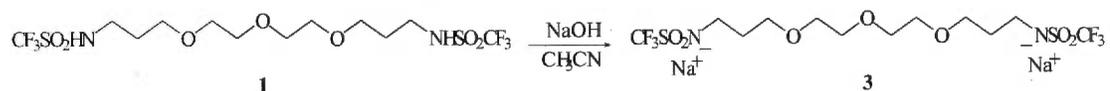
Une solution de 4,7,10-trioxa-1,13-tridécane-1,13-dithiofluorométhanesulfonamide (6,50 g, 15,8 mmol) dans l'acétonitrile (70 ml) est mise en contact avec un excès d'hydruure de lithium (0,307 g, 38,6 mmol). Le mélange réactionnel est agité 2 h à la température ambiante pour ensuite être filtré sous vide. Le résidu solide est lavé à l'acétonitrile. Le filtrat recueilli est évaporé sous vide. Le solide obtenu est séché sous vide une nuit à la température ambiante. Après avoir chauffé le solide jusqu'à 170 °C, le séchage est poursuivi une autre nuit à 130 °C. On obtient le sel Li₂TTSA (**2**) (5,75 g, 13,6 mmol, 86%) sous la forme d'un solide blanc cassé.

RMN ¹H: δ 1,70 (m, J = 5,42 Hz, 4H); 3,09 (t, J = 5,42 Hz, 4H); 3,65 (m, 12H)

RMN ¹³C: δ 31,6 (-CH₂-); 45,1 (-CH₂-); 69,5 (-CH₂-); 69,9 (-CH₂-); 71,9 (-CH₂-); 121,8 (-CF₃)

RMN ¹⁹F: δ -79,6 (s, 6F)

Na₂TTSA



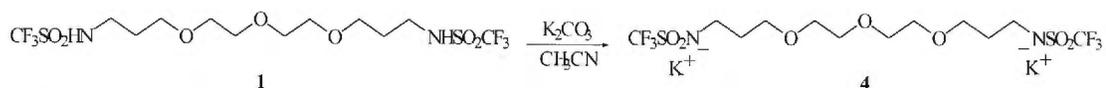
À une solution de 4,7,10-trioxa-1,13-tridécane-di(trifluorométhanesulfonamide) (2,88 g, 5,95 mmol) dans l'acétonitrile (30 ml) est ajouté de l'hydroxyde de sodium (0,624 g, 15,6 mmol). Le mélange réactionnel est agité à la température ambiante pendant 24 h. Le mélange est filtré sous vide et le solide blanc résiduel est lavé à l'acétonitrile. Le filtrat ambré recueilli est évaporé sous vide. Le solide obtenu est séché sous vide une nuit à la température ambiante. Après avoir chauffé le solide jusqu'à 170 °C, le séchage est poursuivi une autre nuit à 130 °C. On obtient le sel Na₂TTSA (**3**) (3,03 g, 5,74 mmol, 96%) sous la forme d'un solide blanc cassé.

RMN ¹H: δ 1,74 (m, J = 5,08 Hz, 4H); 3,17 (t, J = 5,62 Hz, 4H); 3,65 (m, 12H)

RMN ¹³C (D₂O): δ 29,5 (-CH₂-); 40,1 (-CH₂-); 66,8 (-CH₂-); 67,2 (-CH₂-);
67,5 (-CH₂-); 119,6 (-CF₃)

RMN ¹⁹F: δ -73,7 (s, 6F)

K₂TTSA



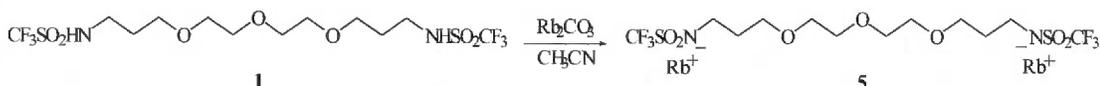
Une solution de 4,7,10-trioxa-1,13-tridécane-di(trifluorométhanesulfonamide) (7,47 g, 15,4 mmol) dans l'acétonitrile (80 ml) est mise en contact avec un excès de carbonate de potassium (2,77 g, 20,0 mmol). Le mélange réactionnel est agité à la température ambiante pendant 24 h. Le mélange est filtré sous vide et le solide blanc résiduel est lavé à l'acétonitrile. Le filtrat ambré recueilli est évaporé sous vide. Le solide obtenu est séché sous vide une nuit à la température ambiante. Après avoir chauffé le solide jusqu'à 170 °C, le séchage est poursuivi une autre nuit à 130 °C. On obtient le sel K₂TTSA (**4**) (7,49 g, 13,4 mmol, 87%) sous la forme d'un solide brunâtre.

RMN ¹H: δ 1,75 (m, J = 6,35 Hz, 4H); 3,18 (t, J = 6,72 Hz, 4H); 3,51 (m, 12H)

RMN ¹³C: δ 31,7 (-CH₂-); 43,0 (-CH₂-); 69,5 (-CH₂-); 70,5 (-CH₂-); 70,8 (-CH₂-); 119,3 (-CF₃)

RMN ¹⁹F: δ -74,4 (s, 6F)

Rb₂TTSA

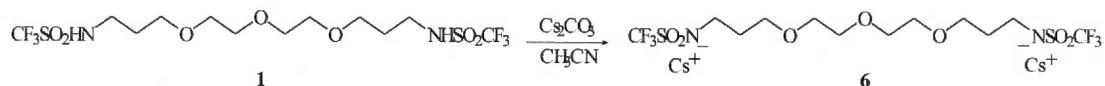


À une solution de 4,7,10-trioxa-1,13-tridécane-1,13-dithioammonium(trifluorométhanesulfonamide) (2,96 g, 6,11 mmol) dans l'acétonitrile (30 ml) est ajouté un excès de carbonate de rubidium (2,08 g, 9,00 mmol). Le mélange réactionnel est agité 24 h à la température ambiante. Le mélange est filtré sous vide et le solide blanc résiduel est lavé à l'acétonitrile. Le filtrat est évaporé sous vide. Le solide ambré obtenu est séché sous vide une nuit à la température ambiante. Après avoir chauffé le solide jusqu'à 170 °C, le séchage est poursuivi une autre nuit à 130 °C. On obtient le sel Rb₂TTSA (**5**) (3,47 g, 5,30 mmol, 87%) sous la forme d'un solide translucide de couleur ambré.

RMN ¹H: δ 1,70 (m, J = 6,37 Hz, 4H); 3,08 (t, J = 6,50 Hz, 4H); 3,52 (m, 12H)

RMN ¹³C (D₂O): δ 29,2 (-CH₂-); 39,8 (-CH₂-); 66,6 (-CH₂-); 67,2 (-CH₂-); 67,5 (-CH₂-); 119,4 (-CF₃)

RMN ¹⁹F: δ -74,0 (s, 6F)

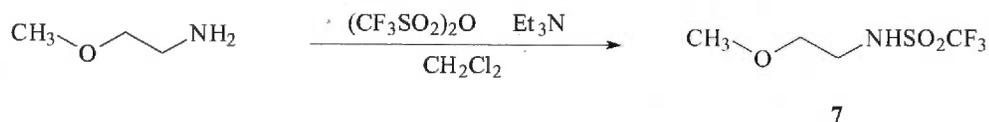
Cs₂TTSA

Une solution de 4,7,10-trioxa-1,13-tridécane-1,13-diamine(trifluorométhanesulfonamide) (2,90 g, 5,99 mmol) dans l'acétonitrile (30 ml) est mise en contact avec un excès de carbonate de césium (2,94 g, 9,02 mmol). Le mélange réactionnel est agité 24 h à la température ambiante. Le mélange est filtré sous vide et le solide résiduel est lavé à l'acétonitrile. Le solide obtenu est séché sous vide une nuit à la température ambiante. Après avoir chauffé le solide jusqu'à 170 °C, le séchage est poursuivi une autre nuit à 130 °C. On obtient le sel Cs₂TTSA (6) (4,17 g, 5,58 mmol, 93%) sous la forme d'un solide translucide de couleur ambré.

RMN ¹H: δ 1,67 (m, J = 6,45 Hz, 4H); 3,02 (t, J = 6,61 Hz, 4H); 3,52 (m, 12H)

RMN ¹³C (D₂O): δ 29,3 (-CH₂-); 40,0 (-CH₂-); 66,7 (-CH₂-); 67,2 (-CH₂-);
67,5 (-CH₂-); 119,5 (-CF₃)

RMN ¹⁹F: δ -74,1 (s, 6F)

A.3.2 Synthèse de l'amide HMESA et préparation des sels correspondants**HMESA**

Une solution de méthoxyéthylamine (13,0 ml, 151 mmol) dans le dichlorométhane (100 ml) refroidie à $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans un bain d'acétone-glace sèche est mise en présence de triéthylamine (24,8 ml, 178 mmol) suivi de l'anhydride trifluorométhanesulfonique (50,0 g, 177 mmol). Le mélange réactionnel est réchauffé jusqu'à la température ambiante et agité pendant 1,5 h sous atmosphère d'azote. Le solvant est évaporé sous vide et le résidu obtenu est traité avec une solution d'hydroxyde de sodium 3 M (300 ml). Ce mélange aqueux est lavé au dichlorométhane (4 x 75ml) pour ensuite être acidifié avec de l'acide chlorhydrique concentré. Après extraction au dichlorométhane (4 x 100 ml), la phase organique isolée est séchée sur Na_2SO_4 , filtrée et évaporée sous vide. On obtient le méthoxyéthyltrifluorométhanesulfonamide (HMESA) (7) (20,8 g, 100 mmol, 66%) sous la forme d'une huile jaunâtre.

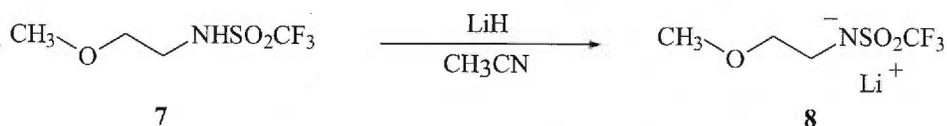
IR (film): $3320\text{-}3150\text{ cm}^{-1}$ (-NH-); $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ (-CH₃, -CH₂-); $1470\text{-}1440\text{ cm}^{-1}$ (-CH₃-, -CH₂-); 1370 cm^{-1} (-CH₃, S=O); 1160 cm^{-1} (S=O); 600 cm^{-1} (-CF₃)

RMN ¹H: δ 3,31 (s, 3H); 3,38 (t, J = 5,29 Hz, 2H); 3,45 (t, J = 5,11 Hz, 2H); 6,75 (sé, 2H)

RMN ¹³C et DEPT: δ 44,7 (-CH₃); 58,9 (-CH₂-); 71,7 (-CH₂-); 121,0 (-CF₃)

RMN ¹⁹F: δ -75,0 (s, 6F)

LiMESA



Une solution de méthoxyéthyltrifluorométhanesulfonamide (8,35 g, 40,5 mmol) dans l'acétonitrile (60 ml) est mise en contact avec un excès d'hydrure de lithium (0,388 g,

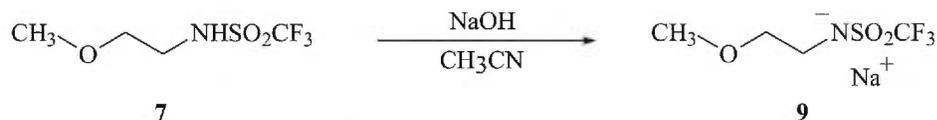
48,8 mmol). Le mélange réactionnel est agité 20 h à la température ambiante pour ensuite être filtrée sous vide. Le résidu solide est lavé à l'acétonitrile. Le filtrat recueilli est évaporé sous vide. Le solide obtenu est séché sous vide une nuit à la température ambiante. Après avoir chauffé le solide jusqu'à 170 °C, le séchage est poursuivi une autre nuit à 130 °C. On obtient LiMESA (**8**) (6,42 g, 30,1 mmol, 74%) sous la forme d'un solide blanc.

RMN ¹H: δ 3,14 (t, J = 5,16 Hz, 2H); 3,35 (s, 3H); 3,42 (t, J = 5,35 Hz, 2H)

RMN ¹³C: δ 45,8 (-CH₃); 59,0 (-CH₂-); 75,2 (-CH₂-); 123,1 (-CF₃)

RMN ¹⁹F: δ -74,3 (s, 6F)

NaMESA



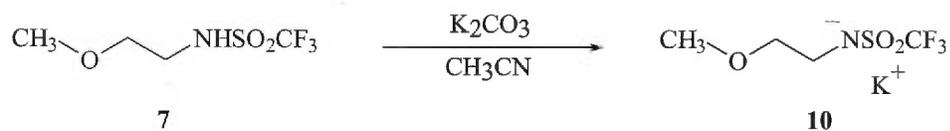
À une solution de méthoxyéthyltrifluorométhanesulfonamide ((2,04 g, 9,82 mmol) dans l'acétonitrile (30 ml) est ajouté de l'hydroxyde de sodium (0,517 g, 12,9 mmol). Le mélange est agité à la température ambiante pendant 20 heures. Le mélange est filtré sous vide et le solide blanc résiduel est lavé à l'acétonitrile. Le filtrat recueilli est évaporé sous vide. Le solide obtenu est séché sous vide une nuit à la température ambiante. Après avoir chauffé le solide jusqu'à 170 °C, le séchage est poursuivi une autre nuit à 130 °C. On obtient le sel NaMESA (**9**) (2,24 g, 9,78 mmol, 99%) sous la forme d'un solide blanc.

RMN ¹H: δ 3,08 (t, J = 5,55 Hz, 2H); 3,29 (s, 3H); 3,34 (t, J = 5,55 Hz, 2H)

RMN ¹³C: δ 45,9 (-CH₃); 58,7 (-CH₂-); 75,3 (-CH₂-); 123,4 (-CF₃)

RMN ¹⁹F: δ -74,0

KMESA



Une solution de méthoxyéthyltrifluorométhanesulfonamide (8,72 g, 42,1 mmol) dans l'acétonitrile (60 ml) est mise en contact avec un excès de carbonate de potassium (3,75 g, 54,2 mmol). Le mélange réactionnel est agité à la température ambiante pendant 20 h. Le mélange est filtré sous vide et le solide blanc résiduel est lavé à l'acétonitrile. Le filtrat recueilli est évaporé sous vide. Le solide obtenu est séché sous vide une nuit à la température ambiante. Après avoir chauffé le solide jusqu'à 170 °C, le séchage est poursuivi une autre nuit à 130 °C. On obtient le sel KMESA (**10**) (6,68 g, 27,2 mmol, 65%) sous la forme d'un solide beige.

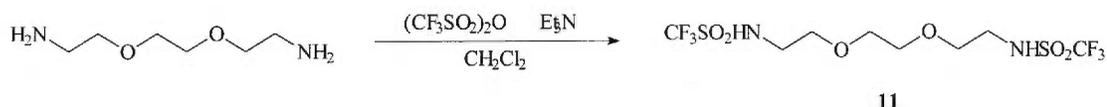
RMN ¹H: δ 3,08 (t, J = 5,79 Hz, 2H); 3,28 (s, 3H); 3,34 (t, J = 5,86 Hz, 2H)

RMN ¹³C: δ 45,9 (-CH₃); 58,5 (-CH₂-); 75,5 (-CH₂-); 123,6 (-CF₃)

RMN ¹⁹F: δ -74,0 (s, 6F)

A.3.3 Synthèse de l'amide H₂EDSA et préparation des sels correspondants

H₂EDSA



Une solution de 2,2'-(éthylènedioxy)diéthylamine (12,0 ml, 81,9 mmol) dans le dichlorométhane (100 ml) refroidie à $-40\text{ }^\circ\text{C}$ dans un bain d'acétone-glace sèche est mise en présence de triéthylamine (24,8 ml, 178 mmol) suivi de l'anhydride trifluorométhanesulfonique (50,0 g, 177 mmol). Le mélange réactionnel est réchauffé jusqu'à la température ambiante et agité pendant 2,5 h. Le solvant est évaporé sous vide et le résidu obtenu est traité avec une solution d'hydroxyde de sodium 3 M (300 ml). Ce mélange aqueux est lavé au dichlorométhane (3 x 100 ml) pour ensuite être acidifié avec de l'acide chlorhydrique concentré. Après extraction au dichlorométhane (4 x 200 ml), la phase organique isolée est séchée sur Na_2SO_4 , filtrée et évaporée sous vide. On obtient le 2,2'-(éthylènedioxy)diéthyltrifluorométhanesulfonamide (H₂EDSA) (**11**) (28,5 g, 69,0 mmol, 84%) sous la forme d'une huile rougeâtre.

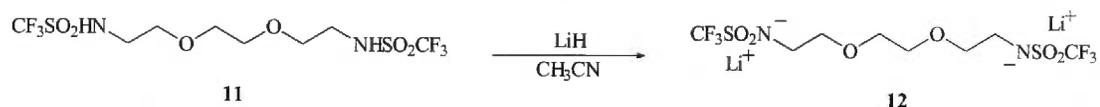
IR (film): 3300 cm^{-1} (-NH-); $3150\text{-}2850$ et 1440 cm^{-1} (-CH₂-); 1370 et 1150 cm^{-1} (S=O); 600 cm^{-1} (-CF₃)

RMN ¹H: δ 3,44 (t, J = 4,43 Hz, 4H); 3,64 (t, J = 4,66 Hz, 4H); 3,67 (s, 4H); 6,22 (sé, 2H)

RMN ¹³C et DEPT: δ 43,4 (-CH₂-); 69,3 (-CH₂-); 69,8 (-CH₂-); 119,4 (-CF₃)

RMN ¹⁹F: δ -79,3 (s, 6F)

SM (FAB): masse exacte calculée pour $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2\text{F}_6$ 413,02759
observée 413,02930

Li₂EDSA

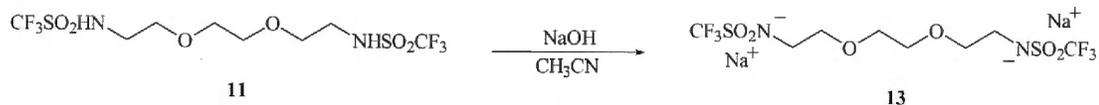
La méthode de préparation du sel **12** est analogue à celle du sel Li₂TTSA (**2**).

Rendement: 86%

RMN¹H: δ 3,17 (t, J = 4,90 Hz, 4H); 3,51 (t, J = 5,05 Hz, 4H); 3,60 (s, 4H)

RMN¹³C: δ 45,7 (-CH₂-); 68,9 (-CH₂-); 72,9 (-CH₂-); 123,4 (-CF₃)

RMN¹⁹F: δ -74,2 (s, 6F)

Na₂EDSA

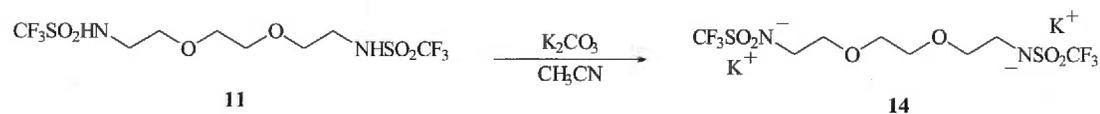
La méthode de préparation du sel **13** est analogue à celle du sel Na₂TTSA (**3**).

Rendement: 99%

RMN¹H: δ 3,14 (t, J = 4,92 Hz, 4H); 3,46 (t, J = 4,94 Hz, 4H); 3,58 (s, 4H)

RMN¹³C (D₂O): δ 42,5 (-CH₂-); 67,3 (-CH₂-); 69,8 (-CH₂-); 119,9 (-CF₃)

RMN¹⁹F: δ -74,0 (s, 6F)

K₂EDSA

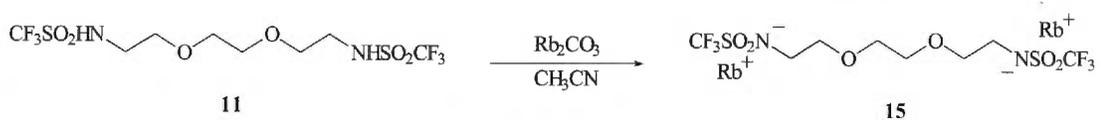
La méthode de préparation du sel **14** est analogue à celle du sel K₂TTSA (**4**).

Rendement: 72%

RMN ¹H: δ 3,21 (t, J = 4,70 Hz, 4H); 3,51 (t, J = 5,14 Hz, 4H); 3,58 (s, 4H)

RMN ¹³C (D₂O): δ 42,2 (-CH₂-); 67,3 (-CH₂-); 69,2 (-CH₂-); 119,1 (-CF₃)

RMN ¹⁹F: δ -74,4 (s, 6F)

Rb₂EDSA

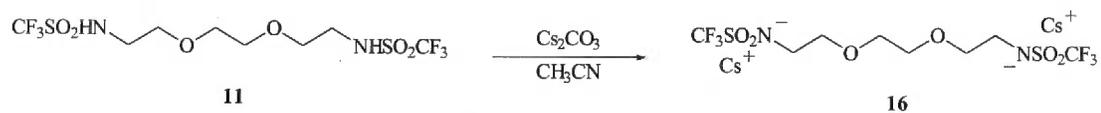
La méthode de préparation du sel **15** est analogue à celle du sel Rb₂TTSA (**5**).

Rendement: 89%

RMN ¹H: δ 3,12 (t, J = 3,46 Hz, 4H); 3,45 (t, J = 4,90 Hz, 4H); 3,56 (s, 4H)

RMN ¹³C (D₂O): δ 42,5 (-CH₂-); 67,3 (-CH₂-); 69,7 (-CH₂-); 119,5 (-CF₃)

RMN ¹⁹F: δ -74,0 (s, 6F)

Cs₂EDSA

La méthode de préparation du sel **16** est analogue à celle du sel Cs₂TTSA (**6**).

Rendement: 86%

RMN ¹H: δ 3,12 (t, J = 4,20 Hz, 4H); 3,43 (t, J = 4,86 Hz, 4H); 3,55 (s, 4H)

RMN ¹³C (D₂O): δ 42,5 (-CH₂-); 67,3 (-CH₂-); 69,7 (-CH₂-); 119,5 (-CF₃)

RMN ¹⁹F: δ -73,9 (s, 6F)

ANNEXE B

Conductivité des systèmes binaires et ternaires relatifs aux anions TTSA, EDSA et MESA

B.1 Données de conductivité, $10^5 \sigma$ (S cm⁻¹), du système POE-Li₂TTSA

T (°C)	OE/Li					
	64/1	48/1	30/1	20/1	16/1	12/1
45	-----	-----	-----	3,50	2,85	1,95
50	1,40	2,40	4,3	4,5	3,80	2,55
55	1,64	2,84	5,2	5,6	4,9	3,25
60	1,90	3,30	6,2	6,8	6,1	4,0
65	2,17	3,9	7,3	8,1	7,4	4,9
70	2,45	4,4	8,5	9,5	8,7	5,9
75	2,75	5,0	9,7	10,8	10,3	7,1
80	3,05	5,7	11,0	12,4	11,8	8,4
85	3,37	6,3	12,8	14,2	13,7	9,8
90	3,65	7,0	13,9	16,0	15,7	11,3
95	3,9	7,7	15,5	18,0	17,8	13,0
100	4,2	8,3	17,2	20,0	20,2	15,0
105	4,4	9,0	18,8	22,3	22,6	17,0
110	4,7	9,7	20,5	24,5	25,2	19,2
115	4,9	10,4	22,1	26,6	27,9	21,5
120	5,1	11,0	23,6	28,5	30,2	24,0
C (mol/kg) ^a	0,163	0,211	0,319	0,443	0,525	0,644

(a) Moles de sel par kilogramme de mélange.

B.2 Données de conductivité, $10^5 \sigma$ (S cm⁻¹), du système POE-K₂TTSA

T (°C)	OE/K						
	64/1	32/1	20/1	16/1	12/1	8/1	4/1
45	-----	4,8	6,5	6,0	4,7	2,90	0,73
50	4,1	6,6	8,5	7,7	6,3	4,3	1,10
55	5,1	8,3	11,0	9,8	8,2	6,0	1,80
60	6,1	10,2	13,5	12,2	10,5	8,0	2,60
65	7,1	12,5	16,7	15,0	13,0	10,5	3,75
70	8,2	14,5	20,2	18,5	16,7	13,5	5,3
75	9,3	17,0	24,5	22,0	20,3	17,5	7,2
80	10,5	19,7	28,5	26,0	25,0	21,8	9,4
85	11,7	22,7	33,0	30,5	30,0	27,5	12,5
90	13,5	26,0	38,0	35,0	35,2	33,5	15,7
95	14,7	29,5	44	40	42	40	20,0
100	16,0	33,0	50	45	48	47	25,0
105	17,3	36,0	57	51	55	54	31,0
110	18,7	40	64	57	62	63	37,5
115	20,0	43	71	64	70	72	45
120	21,2	47	78	70	76	82	53
C (mol/kg) ^a	0,161	0,296	0,431	0,507	0,618	0,790	1,096

(a) Moles de sel par kilogramme de mélange.

B.3 Données de conductivités, $10^4 \sigma$ (S cm⁻¹), du système POE-Cs₂TTSA

T (°C)	OE/Cs		
	48/1	30/1	20/1
45	-----	1,05	1,05
50	1,25	1,36	1,38
55	1,40	1,75	1,80
60	1,67	2,16	2,28
65	1,97	2,65	2,85
70	2,30	3,18	3,50
75	2,64	3,73	4,2
80	3,02	4,3	4,9
85	3,42	5,0	5,7
90	3,84	5,7	6,6
95	4,3	6,4	7,6
100	4,7	7,2	8,6
105	5,1	7,9	9,7
110	5,6	8,7	10,8
115	6,0	9,4	11,8
120	6,4	10,2	-----
C (mol/kg) ^a	0,201	0,295	0,398

(a) Moles de sel par kilogramme de mélange.

B.4 Données de conductivités, $10^5 \sigma$ (S cm⁻¹), du système POE-Li₂EDSA

T (°C)	OE/Li				
	64/1	32/1	20/1	16/1	12/1
45	1,20	2,23	2,47	2,55	1,85
50	1,43	2,70	3,10	3,25	2,53
55	1,66	3,27	3,9	4,1	3,30
60	1,90	3,9	4,7	5,0	4,2
65	2,16	4,5	5,6	6,0	5,2
70	2,43	5,2	6,6	7,2	6,2
75	2,70	5,9	7,6	8,4	7,5
80	3,00	6,6	8,7	9,7	8,9
85	3,30	7,4	10,0	11,5	10,7
90	3,66	8,1	11,5	12,3	12,8
95	3,9	9,0	12,7	14,2	14,5
100	4,1	9,8	14,0	16,2	16,5
105	4,4	10,6	15,6	18,2	18,5
110	4,7	11,4	17,1	20,5	20,5
115	5,0	12,3	18,6	23,2	22,7
120	5,2	13,0	20,2	26,0	25,0
C (mol/kg) ^a	0,165	0,308	0,458	0,545	0,674

(a) Moles de sel par kilogramme de mélange.

B.5 Données de conductivités, $10^5 \sigma$ (S cm⁻¹), du système POE-K₂EDSA

T (°C)	OE/Li				
	64/1	30/1	20/1	16/1	12/1
45	-----	-----	7,4	6,7	4,3
50	5,4	8,6	9,6	9,0	5,9
55	6,4	10,6	12,3	11,6	7,9
60	7,7	12,8	15,5	14,7	11,0
65	9,0	15,3	19,0	18,5	13,5
70	10,5	18,2	22,7	22,6	17,0
75	12,1	21,2	26,7	27,7	21,0
80	13,7	24,5	31,3	33,3	25,7
85	15,2	28,0	36,5	39	30,6
90	16,8	31,5	42	46	35,3
95	18,6	35,2	48	52	43
100	20,4	39	55	60	50
105	22,3	44	62	68	57
110	24,2	48	69	77	65
115	26,0	52	76	85	73
120	27,7	56	83	94	81
C (mol/kg) ^a	0,163	0,320	0,445	0,527	0,648

(a) Moles de sel par kilogramme de mélange.

B.6 Données de conductivités, $10^4 \sigma$ (S cm⁻¹), du système POE-Cs₂EDSA

T (°C)	OE/Cs		
	48/1	30/1	20/1
45	-----	1,05	1,06
50	1,07	1,37	1,38
55	1,31	1,72	1,77
60	1,57	2,08	2,22
65	1,84	2,48	2,72
70	2,12	2,93	3,30
75	2,43	3,42	3,9
80	2,77	4,0	4,6
85	3,13	4,5	5,4
90	3,50	5,1	6,3
95	3,9	5,7	7,2
100	4,2	6,3	8,1
105	4,6	7,0	9,0
110	5,0	7,6	10,0
115	5,4	8,3	11,0
120	5,7	9,0	12,0
C (mol/kg) ^a	0,204	0,301	0,401

(a) Moles de sel par kilogramme de mélange.

B.7 Données de conductivités, $10^5 \sigma$ (S cm⁻¹), du système POE-LiMESA

T (°C)	OE/Li		
	64/1	32/1	24/1
45	2,27	4,3	4,0
50	2,70	5,3	4,8
55	3,17	6,5	5,9
60	3,65	7,8	7,0
65	4,2	9,2	8,2
70	4,8	10,7	9,5
75	5,4	12,5	10,8
80	6,0	13,7	12,2
85	6,6	15,3	13,9
90	7,2	16,8	15,6
95	7,8	18,5	17,6
100	8,3	20,0	19,5
105	9,0	21,9	21,7
110	9,5	23,7	23,8
115	10,0	25,5	26,0
120	10,5	27,3	28,0
C (mol/kg) ^a	0,330	0,615	0,787

(a) Moles de sel par kilogramme de mélange.

B.8 Données de conductivités, $10^4 \sigma$ (S cm⁻¹), du système POE-KMESA

T (°C)	OE/Li		
	48/1	30/1	20/1
45	1,50	1,72	2,15
50	1,90	2,20	2,70
55	2,30	2,74	3,30
60	2,70	3,30	4,0
65	3,13	4,0	4,8
70	3,56	4,7	5,6
75	4,0	5,3	6,5
80	4,5	6,0	7,5
85	5,0	6,7	8,6
90	5,6	7,4	9,7
95	6,1	8,2	11,9
100	6,6	9,0	12,2
105	7,1	9,8	13,5
110	7,6	10,7	14,8
115	8,1	11,6	16,5
120	8,6	12,5	17,5
C (mol/kg) ^a	0,424	0,635	0,888

(a) Moles de sel par kilogramme de mélange.

B.9 Données de conductivités, $10^4 \sigma$ (S cm⁻¹), du système POE-CsMESA

T (°C)	OE/Cs		
	48/1	30/1	20/1
45	-----	2,30	1,77
50	2,10	2,87	2,37
55	2,54	3,50	3,05
60	3,00	4,2	3,80
65	3,48	4,9	4,7
70	4,0	5,8	5,6
75	4,6	6,6	6,6
80	5,2	7,5	7,7
85	5,8	8,5	8,9
90	6,4	9,5	10,2
95	7,0	10,4	-----
100	7,7	-----	-----
105	8,3	-----	-----
110	8,9	-----	-----
115	9,5	-----	-----
120	10,0	-----	-----
C (mol/kg) ^a	0,408	0,602	0,820

(a) Moles de sel par kilogramme de mélange.

B.10 Données de conductivités, 10^4 (S cm⁻¹), du système POE-CsMPSA

T (°C)	OE/Cs		
	48/1	30/1	20/1
45	1,65	2,15	2,27
50	2,10	2,67	2,95
55	2,53	3,25	3,70
60	2,97	3,9	4,6
65	3,45	4,7	5,4
70	4,0	5,4	6,4
75	4,5	6,3	7,5
80	5,1	7,1	8,7
85	5,8	8,1	9,9
90	6,4	9,1	11,2
95	7,0	10,1	12,5
100	7,7	11,1	-----
105	8,3	-----	-----
110	9,0	-----	-----
115	9,6	-----	-----
120	10,1	-----	-----
C (mol/kg) ^a	0,405	0,597	0,812

(a) Moles de sel par kilogramme de mélange.

**B.11 Données de conductivité, $10^5 \sigma$ (S cm⁻¹), du système POE-Li₂TTSA-K₂TTSA
(rapport molaire global OE/(Li+K) = 30)**

T (°C)	N _K (%)						
	0	20	33	50	66	80	100 ^b
50	4,3	4,5	5,1	5,3	6,4	7,1	6,7
55	5,2	5,4	6,1	6,6	7,8	8,8	8,5
60	6,2	6,3	7,3	8,0	9,5	10,8	10,6
65	7,3	7,5	8,7	9,6	11,4	13,1	12,8
70	8,5	8,7	10,2	11,3	13,5	15,5	15,6
75	9,7	10,0	11,8	13,1	15,8	18,0	17,6
80	11,0	11,5	13,6	15,0	18,5	20,8	20,4
85	12,8	13,0	15,5	17,0	21,0	23,7	23,6
90	13,9	14,5	17,5	19,2	23,7	27,1	27,0
95	15,5	16,2	19,5	21,6	26,5	30,6	31,0
100	17,2	18,0	21,5	24,0	29,7	34,3	34,5
105	18,8	19,7	23,7	26,7	33,0	38,0	38,0
110	20,5	21,4	26,0	29,2	36,2	42	41
115	22,1	23,1	28,2	31,7	40	45	45
120	23,6	24,7	30,3	34,0	42	48	49
C (mol/kg) ^a	0,319	0,317	0,316	0,316	0,314	0,314	0,312

(a) Moles de sel par kilogramme de mélange.

(b) Valeurs obtenues par interpolation à partir des données de conductivité du tableau B.2.

**B.12 Données de conductivité, $10^5 \sigma$ (S cm⁻¹), du système POE-Li₂EDSA-K₂EDSA
(rapport molaire global OE/(Li+K) = 30)**

T (°C)	N _K (%)						
	0 ^b	20	33	50	66	80	100
50	2,75	3,33	4,4	5,0	6,1	6,6	8,6
55	3,35	4,1	5,4	6,1	7,5	8,2	10,6
60	4,0	4,9	6,5	7,4	9,0	10,0	12,8
65	4,6	5,8	7,8	8,8	10,8	12,0	15,3
70	5,4	6,8	9,1	10,5	12,8	14,2	18,2
75	6,0	7,8	10,7	12,3	15,0	16,7	21,2
80	6,9	9,0	12,3	14,2	17,5	19,4	24,5
85	7,6	10,3	14,1	16,3	20,2	22,4	28,0
90	8,6	11,6	16,0	18,3	23,0	25,5	31,5
95	9,3	13,0	17,8	20,5	25,5	28,8	35,2
100	10,2	14,4	19,8	22,9	28,2	32,2	39
105	11,0	16,5	22,0	25,2	31,2	35,8	44
110	12,0	17,2	24,2	27,7	34,0	39	48
115	12,9	18,6	26,4	30,2	37,0	43	52
120	13,7	20,0	28,5	32,5	40	46	56
C (mol/kg) ^a	0,326	0,325	0,326	0,322	0,322	0,320	0,320

(a) Moles de sel par kilogramme de mélange.

(b) Valeurs obtenues par interpolation à partir des données de conductivité du tableau B.4.

**B.13 Données de conductivité, $10^5 \sigma$ (S cm⁻¹), du système POE-LiMESA-KMESA
(rapport molaire global OE/(Li+K) = 30)**

T (°C)	N _K (%)						
	0 ^b	20	33	50	66	80	100
50	5,2	6,3	9,6	12,2	15,5	16,6	22,0
55	6,4	7,7	11,5	15,0	19,2	21,0	27,4
60	7,7	9,2	13,6	18,0	23,0	25,7	33,0
65	9,0	10,8	16,0	21,2	27,0	30,4	40
70	10,3	12,8	18,5	24,7	31,3	35,6	47
75	12,0	14,7	21,4	28,3	36,0	41	53
80	13,4	16,9	24,4	32,3	41	47	60
85	15,0	19,2	27,7	36,6	46	53	67
90	16,2	21,5	31,0	41	51	59	74
95	18,3	24,1	34,8	45	57	66	82
100	20,0	26,7	39	50	63	72	90
105	21,9	29,4	42	55	69	79	98
110	23,7	31,9	46	60	75	85	107
115	25,5	34,4	50	64	81	92	116
120	27,5	36,8	53	69	86	98	125
C (mol/kg) ^a	0,652	0,649	0,650	0,647	0,646	0,644	0,635

(a) Moles de sel par kilogramme de mélange.

(b) Valeurs obtenues par interpolation à partir des données de conductivité du tableau B.7.

**B.14 Données de conductivité, $10^5 \sigma$ (S cm⁻¹), du système POE-LiSCN-KSCN
(rapport molaire global OE/(Li+K) = 30)**

T (°C)	N _K (%)						
	0	20	33	50	66	80	100
50	5,9	8,2	9,1	13,7	19,9	25,9	42
55	7,3	10,3	11,5	17,0	24,2	31,9	51
60	8,8	12,5	14,0	20,7	29,2	39	61
65	10,5	15,1	16,9	24,7	35,1	47	73
70	12,3	17,7	20,2	29,1	42	57	86
75	14,4	20,7	23,7	33,9	49	67	100
80	16,6	24,1	27,5	39	56	77	116
85	19,1	27,7	31,8	45	64	88	133
90	21,4	31,6	36,2	51	72	99	150
95	24,1	35,9	41	58	81	111	167
100	27,2	40	47	65	89	122	187
105	30,3	45	52	72	99	134	206
110	33,6	50	58	81	109	148	226
115	37,0	56	65	89	119	160	244
120	40	61	71	97	128	175	262
C (mol/kg) ^a	0,721	0,718	0,716	0,713	0,710	0,706	0,704

(a) Moles de sel par kilogramme de mélange.

ANNEXE C

Modèles théoriques (suite de la section 2.4.1)

Modèle 3 : Système POE-LiX-KX comportant des paires d'ions LiX et KX

Les constantes d'équilibre relatives à ce système sont :

$$K_{p, Li} = \frac{C_{LiX}}{C_{Li^+} C_{X^-}} \quad (C.1) \quad \text{et} \quad K_{p, K} = \frac{C_{KX}}{C_{K^+} C_{X^-}} \quad (C.2)$$

avec

$$C_{Li^+} = \alpha(1 - N_K)C \quad (C.3)$$

$$C_{K^+} = \beta N_K C \quad (C.4)$$

$$C_{X^-} = [\alpha(1 - N_K) + \beta N_K]C \quad (C.5)$$

$$C_{LiX} = (1 - \alpha)(1 - N_K)C \quad (C.6)$$

$$C_{KX} = (1 - \beta)N_K C \quad (C.7)$$

où C est la concentration globale en lithium et potassium, N_K est la fraction molaire en potassium, α est la fraction du lithium sous la forme d'ions libres et β est la fraction du potassium sous la forme d'ions libres.

À l'aide des équations (C.1), (C.3), (C.5) et (C.6), on peut établir une équation pour β en fonction de α , $K_{p, Li}$, N_K et C :

$$\beta = \frac{1 - \alpha - K_{p, Li} C (1 - N_K) \alpha^2}{K_{p, Li} C N_K \alpha} \quad (C.8)$$

En substituant celle-ci dans l'équation (C.2), on obtient une équation cubique dont les racines réelles et positives comprises entre 0 et 1 correspondent à α :

$$a\alpha^3 + b\alpha^2 + c\alpha + K_{p,K} = 0 \quad (\text{C.9})$$

avec

$$\begin{aligned} a &= K_{p,Li} C(K_{p,K} - K_{p,Li})(1 - N_K) \\ b &= K_{p,K} (K_{p,Li} CN_K - K_{p,Li} C + 1) - K_{p,Li} - K_{p,Li}^2 CN_K \\ c &= \frac{K_{p,Li} - K_{p,Li} N_K - 2K_{p,K}(1 - N_K)}{(1 - N_K)} \end{aligned}$$

Les flux relatifs à ce système sont les suivants :

$$J_{Li^+} = -D_{Li^+} \left[\frac{dC_{Li^+}}{dx} + C_{Li^+} \left(\frac{F}{RT} \right) \frac{d\Phi}{dx} \right] \quad (\text{C.10})$$

$$J_{K^+} = -D_{K^+} \left[\frac{dC_{K^+}}{dx} + C_{K^+} \left(\frac{F}{RT} \right) \frac{d\Phi}{dx} \right] \quad (\text{C.11})$$

$$J_{X^-} = -D_{X^-} \left[\frac{dC_{X^-}}{dx} - C_{X^-} \left(\frac{F}{RT} \right) \frac{d\Phi}{dx} \right] \quad (\text{C.12})$$

$$J_{LiX} = -D_{LiX} \left(\frac{dC_{LiX}}{dx} \right) \quad (\text{C.13})$$

$$J_{KX} = -D_{KX} \left(\frac{dC_{KX}}{dx} \right) \quad (\text{C.14})$$

À l'état stationnaire, les flux nets des constituants primaires K et X sont nuls car ces derniers sont inertes par rapport aux électrodes de lithium.

$$J_X = J_{X^-} + J_{LiX} + J_{KX} = 0 \quad (\text{C.15})$$

$$J_K = J_{K^+} + J_{KX} = 0 \quad (\text{C.16})$$

Ces deux équations, de même que les relations suivantes résultant de l'électroneutralité,

$$C_{\text{Li}^+} + C_{\text{K}^+} = C_{\text{X}^-} \quad (\text{C.17})$$

$$\frac{dC_{\text{Li}^+}}{dx} + \frac{dC_{\text{K}^+}}{dx} = \frac{dC_{\text{X}^-}}{dx} \quad (\text{C.18})$$

ainsi que les dérivés des équations (C.1) et (C.2) définissant $K_{p,\text{Li}}$ et $K_{p,\text{K}}$,

$$\left(\frac{1}{C_{\text{LiX}}} \right) \frac{dC_{\text{LiX}}}{dx} = \left(\frac{1}{C_{\text{Li}^+}} \right) \frac{dC_{\text{Li}^+}}{dx} + \left(\frac{1}{C_{\text{X}^-}} \right) \frac{dC_{\text{X}^-}}{dx} \quad (\text{C.19})$$

$$\left(\frac{1}{C_{\text{KX}}} \right) \frac{dC_{\text{KX}}}{dx} = \left(\frac{1}{C_{\text{K}^+}} \right) \frac{dC_{\text{K}^+}}{dx} + \left(\frac{1}{C_{\text{X}^-}} \right) \frac{dC_{\text{X}^-}}{dx} \quad (\text{C.20})$$

sont les éléments de base pour traiter ce système.

En effet, en substituant les équations (C.11) et (C.14) dans l'équation (C.16) et en exploitant les équations (C.20) et (C.18), on obtient l'équation suivante pour le gradient de concentration du cation lithium:

$$\frac{dC_{\text{Li}^+}}{dx} = \left[\frac{C_{\text{X}^-} C_{\text{K}^+} D_{\text{K}^+} + (C_{\text{X}^-} + C_{\text{K}^+}) C_{\text{KX}} D_{\text{KX}}}{C_{\text{X}^-} (C_{\text{K}^+} D_{\text{K}^+} + C_{\text{KX}} D_{\text{KX}})} \right] \frac{dC_{\text{X}^-}}{dx} + \frac{C_{\text{K}^+}^2 D_{\text{K}^+}}{C_{\text{K}^+} D_{\text{K}^+} + C_{\text{KX}} D_{\text{KX}}} \left(\frac{F}{RT} \right) \frac{d\Phi}{dx} \quad (\text{C.21})$$

Enfin, en substituant les équations (C.12) à (C.14) dans l'équation (C.15) et en exploitant l'équation (C.21), on obtient le résultat suivant pour le gradient de concentration des ions X:

$$\frac{dC_{X^-}}{dx} = \left[\frac{a + b}{c + d} \right] \left(\frac{F}{RT} \right) \frac{d\Phi}{dx} \quad \text{où} \quad (C.22)$$

$$a = C_{X^-} C_{K^+} D_{K^+} (C_{Li^+} C_{KX} D_{KX} - C_{K^+} C_{LiX} D_{LiX})$$

$$b = C_{X^-}^2 C_{Li^+} D_{X^-} (C_{K^+} D_{K^+} + C_{KX} D_{KX})$$

$$c = C_{K^+} D_{K^+} \left[C_{Li^+} (C_{X^-} D_{X^-} + C_{KX} D_{KX}) + C_{LiX} D_{LiX} (C_{Li^+} + C_{X^-}) \right]$$

$$d = C_{KX} D_{KX} \left[C_{Li^+} C_{X^-} D_{X^-} + C_{LiX} D_{LiX} (C_{Li^+} + C_{X^-} + C_{K^+}) \right]$$

Ce résultat permet de calculer dC_{LiX}/dx et dC_{Li^+}/dx à partir des équations (C.19) et (C.21). Une fois établies, ces deux grandeurs permettent de calculer σ_{eff} à partir des équations (2.25), (2.26) et (2.43) de la section 2.4.1 (ce système est régi par les équations du modèle 1 en ce qui concerne les grandeurs dV_s/dx et I_s nécessaires au calcul de σ_{eff}).

Modèle 4 : Système POE-LiX-KX comportant des triplets LiX_2^- et KX_2^-

Les constantes d'équilibre relatives à ce système sont :

$$K_{t,\text{Li}} = \frac{C_{\text{LiX}_2^-}}{C_{\text{Li}^+} C_{\text{X}^-}^2} \quad (\text{C.23}) \quad \text{et} \quad K_{t,\text{K}} = \frac{C_{\text{KX}_2^-}}{C_{\text{K}^+} C_{\text{X}^-}^2} \quad (\text{C.24})$$

avec

$$C_{\text{Li}^+} = \alpha(1 - N_{\text{K}})C \quad (\text{C.25})$$

$$C_{\text{K}^+} = \beta N_{\text{K}}C \quad (\text{C.26})$$

$$C_{\text{X}^-} = [2\alpha(1 - N_{\text{K}}) + 2\beta N_{\text{K}} - 1]C \quad (\text{C.27})$$

$$C_{\text{LiX}_2^-} = (1 - \alpha)(1 - N_{\text{K}})C \quad (\text{C.28})$$

$$C_{\text{KX}_2^-} = (1 - \beta)N_{\text{K}}C \quad (\text{C.29})$$

où C est la concentration globale en lithium et potassium, N_{K} est la fraction molaire en potassium, α est la fraction du lithium sous la forme d'ions libres et β est la fraction du potassium sous la forme d'ions libres.

À l'aide des équations (C.10), (C.11), (C.13), (C.14), (C.16) et (C.17), on peut établir une équation pour β en fonction de α , $K_{t,\text{Li}}$ et $K_{t,\text{K}}$:

$$\beta = \frac{K_{t,\text{Li}}\alpha}{K_{t,\text{Li}}\alpha + K_{t,\text{K}}(1 - \alpha)} \quad (\text{C.30})$$

En substituant cette équation, de même que les équations (C.13), (C.15) et (C.16) dans l'équation (C.10), on obtient une équation polynomiale dont les racines réelles et positives comprises entre 0 et 1 correspondent à α :

$$K_{t,Li} C^2 \alpha^2 [4(1 - N_K) a + b] + \alpha - 1 = 0 \quad (C.31)$$

avec

$$a = \frac{2K_{t,Li} N_K \alpha}{K_{t,Li} \alpha + K_{t,K} (1 - \alpha)} + (1 - N_K) \alpha - 1$$

$$b = \frac{4K_{t,Li}^2 N_K^2 \alpha}{(K_{t,Li} \alpha + K_{t,K} (1 - \alpha))^2} - \frac{4K_{t,Li} N_K}{K_{t,Li} \alpha + K_{t,K} (1 - \alpha)} + 1$$

Signalons que nous n'avons pas jugé nécessaire d'isoler la variable α dans cette équation étant donné que le calcul des racines, pour ce modèle-ci comme pour les autres modèles, a été effectué à l'aide du logiciel Mathcad 6.0 selon une méthode itérative.

Les flux relatifs à ce système sont les suivants :

$$J_{Li^+} = -D_{Li^+} \left[\frac{dC_{Li^+}}{dx} + C_{Li^+} \left(\frac{F}{RT} \right) \frac{d\Phi}{dx} \right] \quad (C.32)$$

$$J_{K^+} = -D_{K^+} \left[\frac{dC_{K^+}}{dx} + C_{K^+} \left(\frac{F}{RT} \right) \frac{d\Phi}{dx} \right] \quad (C.33)$$

$$J_{X^-} = -D_{X^-} \left[\frac{dC_{X^-}}{dx} - C_{X^-} \left(\frac{F}{RT} \right) \frac{d\Phi}{dx} \right] \quad (C.34)$$

$$J_{LiX_2^-} = -D_{LiX_2^-} \left[\frac{dC_{LiX_2^-}}{dx} - C_{LiX_2^-} \left(\frac{F}{RT} \right) \frac{d\Phi}{dx} \right] \quad (C.35)$$

$$J_{KX_2^-} = -D_{KX_2^-} \left[\frac{dC_{KX_2^-}}{dx} - C_{KX_2^-} \left(\frac{F}{RT} \right) \frac{d\Phi}{dx} \right] \quad (C.36)$$

À l'état stationnaire, les flux nets des constituants primaires K et X sont nuls car ces derniers sont inertes par rapport aux électrodes de lithium.

$$J_x = J_{x^-} + 2J_{LiX_2^-} + 2J_{KX_2^-} = 0 \quad (C.37)$$

$$J_K = J_{K^+} + J_{KX_2^-} = 0 \quad (C.38)$$

Ces deux équations, de même que les relations suivantes résultant de l'électroneutralité,

$$C_{Li^+} + C_{K^+} = C_{x^-} + C_{LiX_2^-} + C_{KX_2^-} \quad (C.39)$$

$$\frac{dC_{Li^+}}{dx} + \frac{dC_{K^+}}{dx} = \frac{dC_{x^-}}{dx} + \frac{dC_{LiX_2^-}}{dx} + \frac{dC_{KX_2^-}}{dx} \quad (C.40)$$

ainsi que les dérivés des équations (C.1) et (C.2) définissant K_{Li} et K_{K} ,

$$\left(\frac{1}{C_{LiX_2^-}} \right) \frac{dC_{LiX_2^-}}{dx} = \left(\frac{1}{C_{Li^+}} \right) \frac{dC_{Li^+}}{dx} + \left(\frac{2}{C_{x^-}} \right) \frac{dC_{x^-}}{dx} \quad (C.41)$$

$$\left(\frac{1}{C_{KX_2^-}} \right) \frac{dC_{KX_2^-}}{dx} = \left(\frac{1}{C_{K^+}} \right) \frac{dC_{K^+}}{dx} + \left(\frac{2}{C_{x^-}} \right) \frac{dC_{x^-}}{dx} \quad (C.42)$$

sont les éléments de base pour traiter ce système.

En effet, en combinant les équations (C.38) et (C.42), on obtient l'équation suivante pour le gradient de concentration de K^+ :

$$\frac{dC_{K^+}}{dx} = \left[\frac{C_{K^+} (C_{KX_2^-} D_{KX_2^-} - C_{K^+} D_{K^+})}{C_{KX_2^-} D_{KX_2^-} + C_{K^+} D_{K^+}} \right] \left(\frac{F}{RT} \right) \frac{d\Phi}{dx} - \left(\frac{2C_{K^+} C_{KX_2^-} D_{KX_2^-}}{C_{x^-} (C_{KX_2^-} D_{KX_2^-} + C_{K^+} D_{K^+})} \right) \frac{dC_{x^-}}{dx} \quad (C.43)$$

De la même manière, en combinant les équations (C.37) et (C.38) et en y substituant les équations (C.41) et (C.43), on obtient une équation pour le gradient de concentration de Li^+ :

$$\frac{dC_{\text{Li}^+}}{dx} = a \frac{dC_{\text{X}^-}}{dx} + b \left(\frac{F}{RT} \right) \frac{d\Phi}{dx} \quad (\text{C.44})$$

avec

$$a = \left(\frac{C_{\text{Li}^+}}{2C_{\text{LiX}_2} D_{\text{LiX}_2}} \right) \left[D_{\text{X}^-} + \frac{4C_{\text{K}^+} D_{\text{K}^+} C_{\text{KX}_2} D_{\text{KX}_2}}{C_{\text{X}^-} (C_{\text{K}^+} D_{\text{K}^+} + C_{\text{KX}_2} D_{\text{KX}_2})} + \frac{4C_{\text{LiX}_2} D_{\text{LiX}_2}}{C_{\text{X}^-}} \right]$$

$$b = \left(\frac{C_{\text{Li}^+}}{2C_{\text{LiX}_2} D_{\text{LiX}_2}} \right) \left[\frac{4C_{\text{K}^+} D_{\text{K}^+} C_{\text{KX}_2} D_{\text{KX}_2} + (2C_{\text{LiX}_2} D_{\text{LiX}_2} + C_{\text{X}^-} D_{\text{X}^-}) (C_{\text{K}^+} D_{\text{K}^+} + C_{\text{KX}_2} D_{\text{KX}_2})}{(C_{\text{K}^+} D_{\text{K}^+} + C_{\text{KX}_2} D_{\text{KX}_2})} \right]$$

Enfin, en substituant les équations (C.41) à (C.44) dans l'équation (C.40) et en exploitant l'équation (C.41), on obtient le résultat suivant pour le gradient de concentration des ions X^- :

$$\frac{dC_{\text{X}^-}}{dx} = \left[\frac{a+b}{c+d} \right] \left(\frac{F}{RT} \right) \frac{d\Phi}{dx} \quad (\text{C.45})$$

avec

$$a = 2C_{\text{X}^-} C_{\text{LiX}_2} D_{\text{LiX}_2} (C_{\text{K}^+} - C_{\text{KX}_2}) (C_{\text{KX}_2} D_{\text{KX}_2} - C_{\text{K}^+} D_{\text{K}^+})$$

$$b = C_{\text{X}^-} (C_{\text{Li}^+} - C_{\text{LiX}_2}) \left[4C_{\text{K}^+} D_{\text{K}^+} C_{\text{KX}_2} D_{\text{KX}_2} + (2C_{\text{LiX}_2} D_{\text{LiX}_2} + C_{\text{X}^-} D_{\text{X}^-}) (C_{\text{K}^+} D_{\text{K}^+} + C_{\text{KX}_2} D_{\text{KX}_2}) \right]$$

$$c = (C_{\text{K}^+} D_{\text{K}^+} + C_{\text{KX}_2} D_{\text{KX}_2}) \left[C_{\text{X}^-} D_{\text{X}^-} (C_{\text{Li}^+} - C_{\text{LiX}_2}) + 2C_{\text{LiX}_2} D_{\text{LiX}_2} (2C_{\text{Li}^+} + C_{\text{X}^-} + 2C_{\text{KX}_2}) \right]$$

$$d = 4C_{\text{KX}_2} D_{\text{KX}_2} \left[C_{\text{K}^+} D_{\text{K}^+} (C_{\text{Li}^+} - C_{\text{LiX}_2}) + C_{\text{LiX}_2} D_{\text{LiX}_2} (C_{\text{K}^+} - C_{\text{KX}_2}) \right]$$

Ce résultat permet de calculer dC_{Li^+}/dx et $dC_{LiX_2^-}$ à partir des équations (C.44) et (C.41). Une fois établies, ces deux grandeurs permettent de calculer σ_{eff} à partir des équations (2.25), (2.26) et (2.59) de la section 2.4.1 (ce système est régi par les équations du modèle 2 en ce qui concerne les grandeurs dV_s/dx et I_s nécessaires au calcul de σ_{eff}).

RÉFÉRENCES

- (1) Fenton, D.E.; Parker, J.M.; Wright, P.V., *Polymer*, **1973**, 14, 589.
- (2) Wright, P.V., *Br. Polym. J.*, **1975**, 7, 319.
- (3) Armand, M.B.; Chabagno, J.M.; Duclot, M., *Fast ion transport in solids*, édité par Vashishta, P.; Mundy, J.N.; Shenoy, G.K., Elsevier Applied Science, North-Holland, **1979**, p.131.
- (4) Mac Callum, J.R.; Vincent, C.A., *Polymer Electrolyte Reviews*, vol. 1, Elsevier Applied Science, North-Holland, **1987**.
- (5) Mac Callum, J.R.; Vincent, C.A., *Polymer Electrolyte Reviews*, vol. 2, Elsevier Applied Science, North-Holland, **1987**.
- (6) Gray, F.M., *Solid polymer Electrolytes*, VCH Publishers, New-York, **1991**.
- (7) Armand, M.; Sanchez, J-Y.; Gauthier, M.; Choquette, Y., *Electrochemistry of Novel Materials*, édité par Lipowski, R.; Ross, J., VCH Publishers, New-York, **1994**, p. 65.
- (8) Cohen, M.H.; Turnbull, D., *J. Chem. Phys.*, **1959**, 31, 1164.
- (9) Souquet, J.L.; Lévy, M., Duclot, M., *Solid State Ionics*, **1994**, 70/71, 337.
- (10) Vogel, H., *Phys. Z.*, **1921**, 22, 645; Tammann, G.; Heese, W., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1926**, 156, 245; Fulcher, G. S., *J. Am. Ceram. Soc.*, **1925**, 8, 339.
- (11) Besner, S., *Thèse de Doctorat*, Université de Montréal, **1993**.
- (12) Vallée, A., *Thèse de Doctorat*, Université de Montréal, **1994**.
- (13) Armand, M.; Gorecky, G.W.; Andréani, R., *Second International Symposium on Polymer Electrolytes*, édité par Scrosati, B., Elsevier Applied Science, New-York, **1990**, p. 91.
- (14) Gauthier, M.; Armand, M.; Muller, D., *Electroresponsive Molecular and Polymeric Systems*, Stotheim, T. A., New-York, **1988**, vol. 1, p. 41.
- (15) Munshi, M.Z.A.; Owens, B.B., *Solid State Ionics*, **1988**, 26, 41.
- (16) Baril, D.; Michot, C.; Armand, M., *Solid State Ionics*, **1997**, 94, 35.

- (17) Eigen, M., *Pure Appl. Chem.*, **1963**, 6, 97.
- (18) Shi, J.; Vincent, C.A., *Solid State Ionics*, **1993**, 60, 11.
- (19) Pearson, R.G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3533.
- (20) Pearson, R.G., *J. Chem. Edu.*, **1968**, 45, 97
- (21) Watanabe, M.; Nishimoto, A., *Solid State ionics*, **1995**, 79, 306.
- (22) Lascaud, S.; Perrier, M.; Armand, M.; Prud'homme, J.; Kapfer, B.; Vallée, A.; Gauthier, M., *Electrochim. Acta*, **1998**, 43, 1407.
- (23) Bruce, P.G.; Vincent, C.A., *J. Electroanal. Chem.*, **1987**, 225, 1.
- (24) Bruce, P.G.; Vincent, C.A., *J. Electroanal. Chem.*, **1989**, 271, 27.
- (25) Cameron, G.G.; Harvey, J.L.; Ingram, M.D., *Solid State Ionics*, **1989**, 65, 34.
- (26) Vallée, A.; Besner, S.; Prud'homme, J., *Electrochim. Acta*, **1992**, 37, 1579.
- (27) Cameron, G.G.; Ingram, M.D.; Sorrie, G.A., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.-1*, **1987**, 83, 3345.
- (28) Lascaud, S., *Thèse de Doctorat*, Université de Montréal, **1996**.
- (29) Watanabe, M.; Nagaoka, K.; Kamba, M.; Shinohara, I., *Polym. J.*, **1982**, 14, 877.
- (30) Hardy, L.C.; Shriver, D.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 3823.
- (31) Kobayashi, N.; Uchiyama, M.; Tsuchida, E., *Solid State Ionics*, **1985**, 17, 307.
- (32) Tsuchida, E.; Kobayashi, N.; Ohno, H., *Macromolecules*, **1988**, 21, 96.
- (33) Zhou, G.; Khan, I.M.; Smid, J., *Polym. Commun.*, **1989**, 30, 302.
- (34) Ohno, H.; Ito, K., *Chem. Lett.*, **1998**, 751.
- (35) Ito, K.; Ohno, H., *Solid State ionics*, **1995**, 79, 300.
- (36) Ohno, H.; Ito, K., *Chem. Lett.*, **1998**, 955.
- (37) Tominaga, Y.; Ito, K.; Ohno, H.; *Polymer*, **1997**, 38, 1949.
- (38) Xu, K.; Angell, C.A., *Electrochim. Acta*, **1995**, 40, 2401.
- (39) Xu, W.; Deng, Z.; Zhang, X.; Wan, G., *Macromolecular Reports*, **1995**, A32, 1207.
- (40) Lascaud, S.; Perrier, M.; Vallée, A.; Besner, S.; Prud'homme, J., *Macromolecules*, **1994**, 27, 7469.
- (41) Labrèche, C.; Lévesque, I.; Prud'homme, J., *Macromolecules*, **1996**, 29, 7795.

- (42) Perrier, M., *Thèse de Doctorat*, Université de Montréal, **1995**.
- (43) Besner, S., Prud'homme, J., *Macromolecules*, **1989**, 22, 3029.
- (44) Besner, S.; Vallée, A.; Bouchard, G.; Prud'homme, J., *Macromolecules*, **1992**, 25, 6480.
- (45) Vachon, C.; Vasco, M.; Perrier, M.; Prud'homme, J., *Macromolecules*, **1993**, 26, 4023.
- (46) Perrier, M.; Besner, S.; Paquette, C.; Vallée, A.; Lascaud, S.; Prud'homme, J., *J. Electrochim. Acta*, **1995**, 13-14, 2123.
- (47) Bégin, M.; Vachon, C.; Labrèche, C.; Goulet, B.; Prud'homme, J., *Macromolecules*, **1998**, 31, 96.
- (48) Smedley, S.I., *The Interpretation of ionic conductivity in liquids*, Plenum, New York, **1980**, chapitre 1.
- (49) Spiro, M., *Physical Methods of Chemistry*, édité par Weissenberger, A.; Rossiter, B.W., Wiley, **1970**, vol. 1, partie IIA, p.205.
- (50) Léveque, M.; Le Nest, J.F.; Gandini, A.; Chéradame, M., *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, **1983**, 4, 497.
- (51) Bruce, P.G.; Hardgrave, M.T.; Vincent, C.A., *Solid State Ionics*, **1992**, 53-54, 1027.
- (52) Bouridah, A.; Dalard, F.; Deroo, D.; Armand, M.B., *Journal of Applied Electrochemistry*, **1987**, 17, 625.
- (53) Bouridah, A.; Dalard, F.; Armand, M.B., *Solid State Ionics*, **1988**, 28-30, 950.
- (54) Ma, Y.; Doyle, M.; Fuller, T.F.; Doeff, M.M.; De Jonghe, L.C.; Newman, J., *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, 142, 1859.
- (55) Ferry, A.; Doeff, M.M.; De Jonghe, L.C., *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, 145, 1586.
- (56) Doyle, M.; Newman, J., *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, 142, 3465.
- (57) Rey, I.; Lassègues, J.C.; Grondin, J.; Servant, L., *Electrochimica Acta*, **1998**, 43, 1505.
- (58) Gejji, S.P.; Hermansson, K.; Tegenfeldt, J.; Lindgren, J., *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 11402.
- (59) Spindler, R.; Shriver, D.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 3036.
- (60) Manning, J.P.; Frech, C.B.; Fung, B.M.; Frech, R.E., *Polymer*, **1991**, 32, 2939.

- (61) Bruce, P.G.; Hardgrave, M.T.; Vincent, C.A., *Electrochimica Acta*, **1992**, 37, 1517.
- (62) Gorecki, W.; Jeannin, M.; Belorizky, E.; Roux, C.; Armand, M.B., *J. Phys. Condens. Matter*, **1995**, 7, 6893.
- (63) Lee, D.A.; *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 289.
- (64) Bruce, P.G.; *Polymer Electrolyte Reviews*, édité par Mac Callum, J.R.; Vincent, C.A., vol. 1, Elsevier Applied Science, North-Holland, **1987**, p.237.