

Etude des propriétés électriques et électrochimiques d'un réseau de polyuréthane à base de polyéther chargé de perchlorate de lithium

J. F. LE NEST¹, H. CHERADAME¹, F. DALARD², D. DEROO²

¹ *Laboratoire de Chimie des polymères, Ecole Française de Papeterie, BP 65, 38402 Saint Martin D'Herès, France*

² *Laboratoire d'Energétique Electrochimique, Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble, BP 75, 38402 Saint Martin D'Herès, France*

Received 15 November 1984; revised 15 January 1985

Nous avons étudié les propriétés électriques et électrochimiques de réseau de polyuréthane à base de copolymère triblocs poly(oxyde d'éthylène)/poly(oxyde de propylène) contenant du perchlorate de lithium. La conductivité électrique de ce réseau est supérieure à $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ à 20°C. Le domaine de stabilité électrochimique de cet électrolyte polymère est de 4 V. Des accumulateurs tout solide RuO₂/polyuréthane chargé de LiClO₄/Li ont été réalisés et testés à 60°C. Les rendements expérimentaux sont respectivement de 96.6% à la première décharge, 90% à la première charge et 83% à la deuxième décharge. Ces valeurs sont en accord avec les rendements théoriques correspondant à ces conditions de cyclages.

The electrical and electrochemical properties of triblock copolymer (poly(ethylene oxide)-b-poly(propylene oxide))-based polyurethane were studied. The electrical conductivity of this material was up to $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ at 20°C. The redox stability domain of the electrolyte was about 4 V. Solid secondary batteries with RuO₂/polyurethane containing LiClO₄/Li have been prepared and tested at 60°C. The coulombic efficiencies were successively 96.6% at the first discharge, 90% at the first charge and 83% at the second discharge. These values agree with theoretical data.

1. Introduction

La nécessité de la réalisation de générateurs électrochimiques à haute densité d'énergie a entraîné un important développement des études consacrées aux électrolytes solides amorphes. Une attention toute particulière a été portée aux électrolytes polymères en raison de leurs propriétés mécaniques: facilité de réalisation de couches minces et bon contact avec les électrodes, dues à la plasticité du polymère. Les complexes 'polyéthers linéaires de haute masse, sels de métaux alcalins' sont abondamment étudiés depuis 1973, tant sur le plan électrique et électrochimique que sur le plan structural [1, 2].

Nous avons entrepris le même type de recherches, mais en envisageant des réseaux à

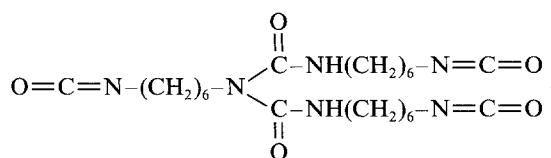
base de polyéthers contenant des sels de métaux alcalins [3]. Les principaux avantages des réseaux par rapport aux polyéthers linéaires sont leurs excellentes propriétés mécaniques (absence de fluage aux hautes températures par exemple) et leur caractère amorphe. D'autre part, on a montré que la conductivité de réseaux de polyuréthane à base de poly(oxyéthylène) ou de poly(oxypropylène) homopolymère, suit un comportement de volume libre dans le domaine de température 20-150°C; la température de transition vitreuse est le paramètre fondamental qui gouverne la conductivité de ce type de réseaux. Nous avons donc orienté nos recherches vers l'obtention de réseaux à basse température de transition vitreuse. L'objet du présent travail est l'étude des propriétés électriques

et électrochimiques d'un réseau de polyuréthane à base d'un copolymère triblocs poly(oxyéthylène)-bloc-poly(oxypropylène)-bloc-poly(oxyéthylène) contenant du perchlorate de lithium.

2. Partie expérimentale

2.1. Réactifs

Lors des synthèses, nous avons utilisé du dichlorométhane (Prolabo) distillé et conservé sur tamis moléculaire. Le copolymère triblocs, poly(oxyéthylène-b-oxypropylène), est un produit commercial Wyandotte (pluronic F68) de formule $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{78}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{26}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{78}\text{H}$. Sa masse moléculaire moyenne mesurée par tonométrie dans le benzène est de 8350 g mol^{-1} . Sa composition est déterminée par analyse RMN- ^1H . Sa fonctionnalité moyenne en nombre d'hydroxyles, déterminée par dosage avec un excès d'anhydride acétique est voisine de 2.0. Il est séché sous vide (10^{-2} Torr) à 100°C pendant 24 h; la quantité d'eau résiduelle (inférieure à 200 p.p.m.) est déterminée par la méthode de Karl Fischer. Le perchlorate de lithium (Ventron) est séché sous vide (10^{-2} Torr) à 120°C pendant 24 h. L'isocyanate, d'origine Bayer, est un tri-isocyanate aliphatique (Desmodur N) de formule:



Sa fonctionnalité est déterminée par dosage des fonctions isocyanate avec un excès de n-butyl amine. Le catalyseur utilisé pour la réaction de polycondensation est le dilaurate de dibutylétain (Fluka). La positive du générateur est préparée à partir de chlorure de ruthénium hydraté (Ventron). La négative est constituée de lithium (Alfa Product).

2.2. Synthèse

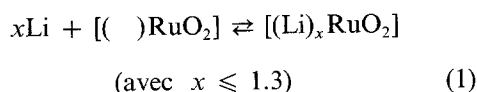
Les synthèses sont effectuées en atmosphère inerte, en boîte à gants, sous atmosphère d'azote

très sec. Après dissolution du polyéther et du sel dans le dichlorométhane, on ajoute l'isocyanate multifonctionnel en quantité stoechiométrique ($\text{NCO}/\text{OH} = 1$) en présence de 0.1 cm^3 de catalyseur. Le mélange réactionnel est ensuite coulé dans un moule constitué de deux plaques en verre séparées par un joint en silicone. Les membranes sont formées après 24 h. Elles sont ensuite séchées sous courant d'azote sec à température ambiante puis sous vide à 60°C .

2.3. Mesures physiques

La température de transition vitreuse est déterminée par calorimétrie différentielle à balayage (analyseur DSC Dupont 990) en capsules scellées, avec une montée en température de 10°C par minute. Les valeurs de la conductivité sont obtenues à partir du diagramme d'impédance complexe, à l'aide d'un analyseur de fonction de transfert (Schlumberger Solartron 1174). Les mesures sont réalisées sous vide et à température contrôlée entre deux électrodes bloquantes en acier inoxydable.

Le domaine de stabilité redox est déterminé par voltammétrie cyclique, telle qu'elle a été appliquée aux électrolytes solides [4]. L'électrode de comparaison est le couple Ag/Ag^+ (Ag_3SI); l'électrode de travail est en molybdène et l'électrode auxiliaire en acier inoxydable. L'ensemble est maintenu sous vide et à température constante; il est relié à un ensemble de mesures électrochimiques (potentiostat Solea PRT 40.1 X piloté par un générateur GSTP, table traçante Sefram TGM 101). Les propriétés électrochimiques de l'électrolyte sont étudiées à partir de cellules étanches (type pile bouton) à deux électrodes. La chaîne électrochimique est la suivante: lithium/électrolyte/matériau d'insertion de Li^+ . L'oxyde de ruthénium a été choisi comme matériau d'insertion à la positive en raison des deux critères suivants: bonnes conductivités ionique et électronique. Sa structure tridimensionnelle de type rutile lui permet d'insérer 1.3 mole de lithium par mole de RuO_2 [5] suivant la réaction



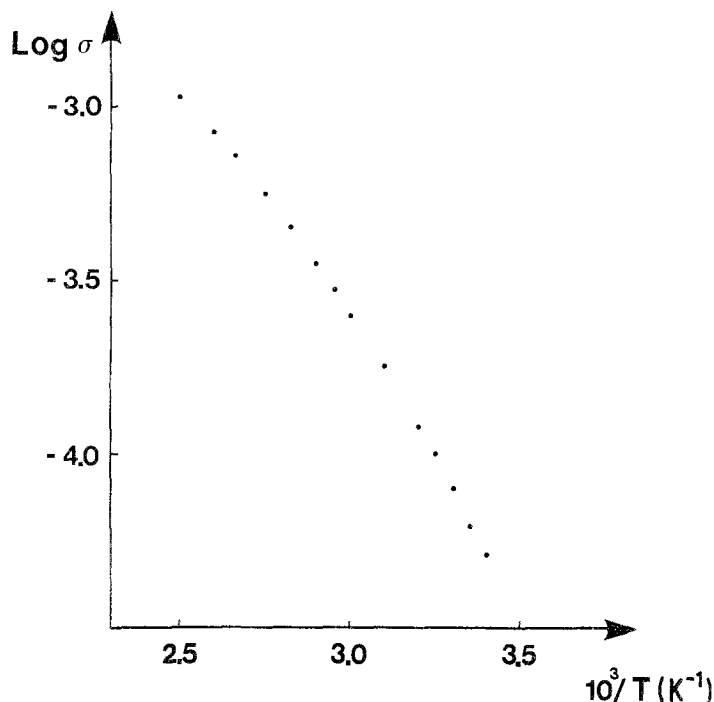


Fig. 1. Variation de la conductivité électrique en fonction de la température. Réseau de polyuréthane contenant LiClO_4 (12%).

facilité de mise en oeuvre: il peut être déposé en couche mince d'épaisseur connue.

Il est préparé par oxydation thermique à 500°C d'une solution aqueuse 0.1 M de RuCl_3 déposée sur un disque de titane [6]; le produit obtenu est non stoechiométrique à cause du remplacement d'une certaine quantité d'ion O^{2-} par les ions Cl^- . La teneur en chlore dans les couches d'oxyde serait de 2.1% après analyse. Dans ce domaine de non stoechiométrie, les valeurs du paramètre de maille c ne seraient pas modifiées par rapport à RuO_2 monocristallin [7]. L'épaisseur du dépôt est de $2.6 \mu\text{m}$. Elle a été déterminée au microscope à balayage (MEB). La surface est craquelée de façon caractéristique [8]. Les pavés sont de surface variable: 100 à $400 \mu\text{m}^2$. Avant l'utilisation en générateur, le dépôt d'oxyde de ruthénium est traité sous vide à 100°C pendant 48 h. L'électrolyte polymère est étalé par épandage sur RuO_2 , avant réticulation. L'épaisseur du film après réticulation est de $200 \mu\text{m}$. L'électrode négative est constituée par un disque de lithium massif de 20 mm de diamètre et de 3 mm d'épaisseur.

Le montage des cellules électrochimiques est

entièrement réalisé en boîte à gants à argon recyclé et purifié dont la teneur en eau est contrôlée et inférieure à 2 p.p.m.

3. Resultats et discussion

3.1. Conductivité

La Fig. 1 représente les variations de la conductivité en fonction de la température pour un réseau de polyuréthane contenant 12% de LiClO_4 par rapport au 'pluronic F68' ($\text{O/Li} = 19$). Il est évident que la conductivité de ces matériaux n'obéit pas à un comportement d'Arrhenius. Nous avons montré, dans un travail antérieur [3], le comportement de volume libre de la conductivité de réseaux de polyuréthane à base de poly(oxyéthylène) ou de poly(oxypropylène). Une analyse similaire a été envisagée dans le cas de réseau à base du copolymère triblocs.

Lorsque la conduction est assurée en majorité par une seule espèce ionique, la variation de la conductivité réduite, σ_T/σ_{T_0} , en fonction de la température est représentée par l'équation de

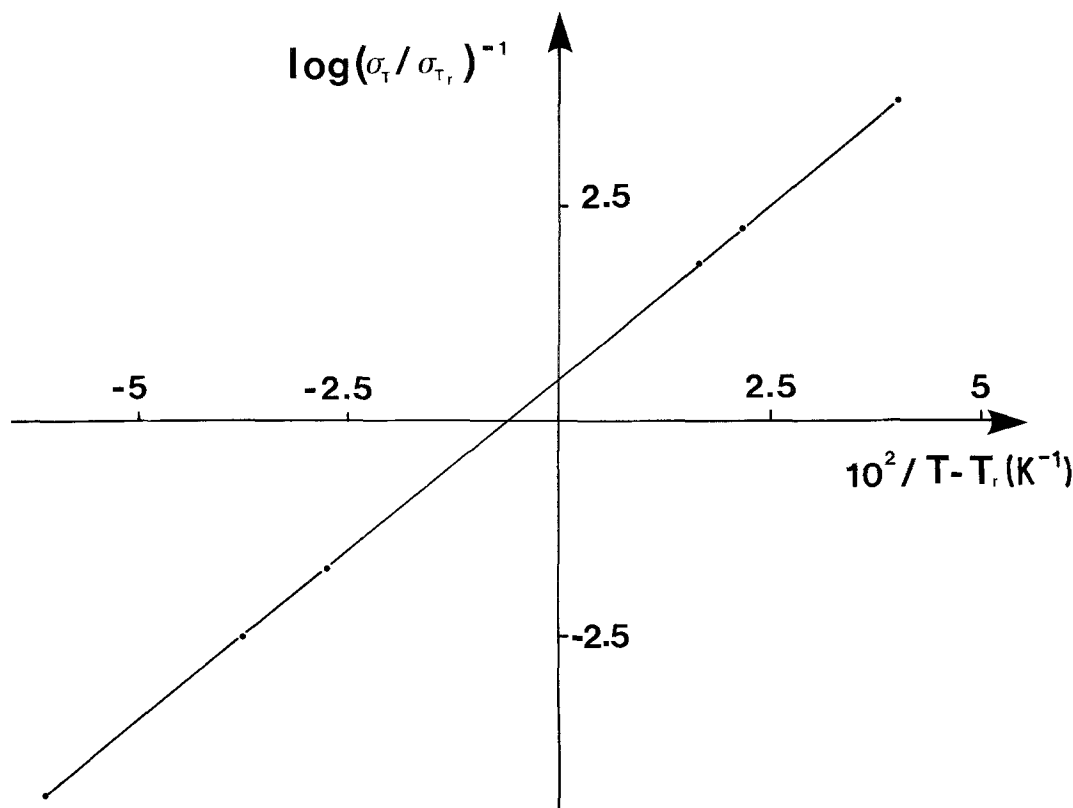


Fig. 2. Variation de la conductivité réduite en fonction de $1/T - T_r$. Réseau de polyuréthane (pluronic F68) contenant LiClO_4 (12%). ($T_r = 339 \text{ K}$.)

Williams *et al.* [9]:

$$\log \sigma_T / \sigma_{T_r} = C_1(T - T_r) / (C_2 + T - T_r) \quad (2)$$

où σ_T et σ_{T_r} sont respectivement les conductivités à la température T et à la température de référence T_r .

C_1 et C_2 sont des constantes fonction de la température:

$$C_1 = B / 2.3 f_R \quad (3a)$$

$$C_2 = f_R / \alpha \quad (3b)$$

avec B , une constante voisine de l'unité; f_R , la fraction de volume libre à la température de référence; α , le coefficient d'expansion thermique du volume libre.

Les variations de l'inverse du logarithme de la conductivité réduite, en fonction de $(T - T_r)^{-1}$ sont représentées sur la Fig. 2. La parfaite linéarité des points expérimentaux traduit le comportement de volume libre de la conductivité dans le domaine de température étudiée

(25–130°C). Les valeurs des constantes C_1 et C_2 pour $T_r = 339 \text{ K}$ sont respectivement égales à $C_1^{339} = 2$, et $C_2^{339} = 160$.

Les valeurs de ces constantes à la température de transition vitreuse, $T_g = -48^\circ \text{ C}$, sont calculées à partir des relations suivantes:

$$C_2^{T_g} = C_2^{T_r} + T_g - T_r \quad (4a)$$

$$C_1^{T_g} C_2^{T_g} = C_1^{T_r} C_2^{T_r} \quad (4b)$$

soit: $C_1^{T_g} = 7$, et $C_2^{T_g} = 46$.

La fraction de volume libre, f_R , et le coefficient d'expansion thermique s'obtiennent à partir de C_1 et de C_2 :

$$f_R^{T_g} = 1 / 2.3 C_1^{T_g} \quad (5a)$$

$$\alpha = 1 / 2.3 C_1^{T_g} C_2^{T_g} \quad (5b)$$

soit: $f_R^{T_g} = 0.062$, et $\alpha = 3.9 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

L'extrapolation de la droite de la Fig. 2 à T_g permet de calculer la valeur de la conductivité à T_g , on obtient: $\sigma_{T_g} \approx 7.10^{-14} (\Omega \text{ cm})^{-1}$.

3.2. Voltammétrie cyclique

L'utilisation des membranes conductrices en tant qu'électrolytes dans des 'générateurs tout solide' nécessite l'étude de leur domaine de stabilité redox (zone de tension dans laquelle l'électrolyte étudié ne subit aucune réaction électrochimique). L'électrolyte ne doit être qu'un agent de transfert des espèces ioniques entre les deux électrodes du générateur.

Des essais préliminaires, relatifs à la stabilité des réseaux de polyuréthane vis à vis des métaux alcalins et notamment du lithium montrent la parfaite stabilité électrochimique des polyuréthanes.

L'étude voltampérométrique a été effectuée à 60°C avec une vitesse de balayage égale à 40 mV s^{-1} (Fig. 3). Aucune réduction notable n'est observée avant la réduction réversible du lithium: elle se traduit par un mur vers -2.2 V en balayage cathodique. Lors du balayage retour anodique, la réoxydation du lithium est observée. L'oxydation irréversible de l'anion perchlorate apparaît aux potentiels plus anodiques ($+1.9\text{ V}$). L'obtention d'un véritable mur d'oxydation traduit la mobilité des ions ClO_4^- vers l'électrode de travail. Leur mobilité n'est donc pas négligeable [10]. La différence des tensions entre les murs cathodique et anodique indique la valeur du domaine de stabilité redox de l'électrolyte étudié; elle est voisine de 4 V . Ce large domaine de stabilité redox permet d'envisager l'utilisation de nombreux matériaux d'insertion.

La grande stabilité électrochimique des réseaux conducteurs ioniques à base de polyuréthane et notamment leur inertie vis à vis du lithium montrent l'intérêt de ces matériaux réticulés en tant qu'électrolyte solide dans des 'générateurs tout solide'.

3.3. Etude en générateur

3.3.1. Détermination des conditions de décharge.

Nous avons réalisé des décharges galvanostatiques de durée très brève (30 s) d'une cellule lithium/réseau de polyuréthane conducteur/ RuO_2 , maintenue à 80°C . La quantité d'électricité débitée pendant l'impulsion est négligeable devant la capacité de la cellule. Après ré-équi-

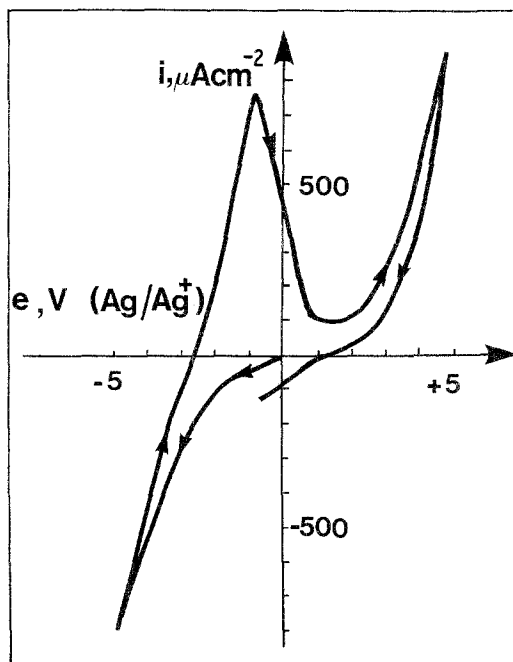


Fig. 3. Voltammogramme du réseau de polyuréthane (pluronic F68) contenant LiClO_4 (12%). Vitesse de balayage, 40 mV s^{-1} ; température = 60°C ; surface_T = 1 mm^2 .

brage du système, une autre décharge est effectuée pour une valeur différente de l'intensité du courant. Nous recommandons ce type de mesure pour une série de valeurs différentes de l'intensité. Nous disposons ainsi d'une série de courbes potentiométriques $e = f(\text{temps})$ correspondant à des intensités différentes. Les variations de la DDP en fonction du temps sont représentées sur la Fig. 4. La chute de la DDP atteint rapidement une centaine de mV avec des courants de décharge de 50 ou 90 μA . La tension de coupure varie avec le régime de décharge dans le domaine des valeurs d'intensité étudiées. Les mêmes essais ont été réalisés à 60°C (Fig. 5). La chute de la DDP augmente lorsque la température de la cellule est abaissée.

3.3.2. Cyclage.

A l'aide des résultats précédents, nous avons fixé le courant de décharge à $20\ \mu\text{A}$ et la température à 60°C . La durée théorique de la décharge serait de 30 h ($C/30$). Dans ces conditions, le rendement théorique de la positive à la première décharge est de 98.7% [11]. Cette valeur est calculée avec un coefficient de diffusion D_{Li^+} dans RuO_2 de $1.6 \times 10^{-11}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$.

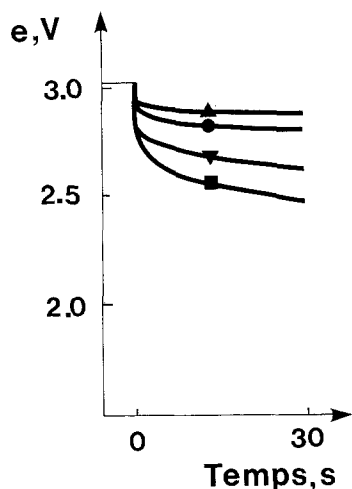


Fig. 4. Variation de la DDP en fonction du temps pour différentes valeurs du régime de décharge (μA) à 80°C . $C = 600 \mu\text{A h}$. \blacktriangle , 10 ($C/60$); \bullet , 20 ($C/30$); \blacktriangledown , 50 ($C/12$); \blacksquare , 90 ($C/6.6$) μA .

Nous avons expérimentalement obtenu une profondeur de décharge de 96.6% avec une tension de fin de décharge fixée à 1.5 V (Fig. 6). Au dessous de cette tension, l'acier inoxydable utilisé comme support pourrait introduire une capacité parasite [12]. Les résidus chlorés (2%) non détruits lors de la synthèse de l'oxyde pourrait également modifier la capacité de la cellule [8] dans ce domaine de tension. La tension à la demi-décharge est 2 V environ; cette valeur correspond à ce qui est déjà obtenu par d'autres chercheurs lors de l'insertion du lithium dans RuO_2 en milieu carbonate de propylène [13].

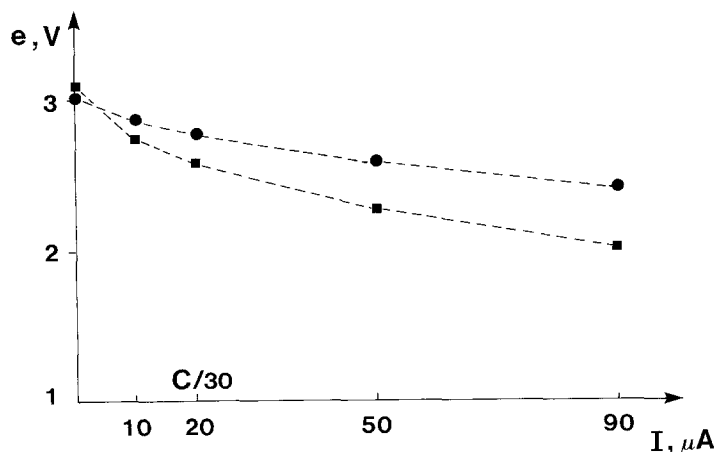


Fig. 5. Variation de la tension de coupure (30 s) en fonction du régime de décharge pour différentes températures. $C = 600 \mu\text{A h}$. \bullet , 80°C ; \blacksquare , 60°C .

A la recharge, la tension de la cellule s'élève rapidement à 3 V mais un palier de tension y est observé. La durée de la recharge est de 27 h (90% de la profondeur de charge). Lors d'une seconde décharge, la profondeur de décharge chute à 83%. La diminution de la capacité recueillie en fonction du nombre de cycles est justifiée théoriquement [14]. Entre chaque étape du cycle, une période de repos de 24 h est respectée afin d'éviter les gradients de concentration dans la cellule.

Au vu de ces résultats de cyclage, nous pouvons confirmer la compatibilité de cet électrolyte solide vis à vis des couples redox de notre générateur électrochimique.

La faible épaisseur de l'électrolyte ($200 \mu\text{m}$) nous a permis de réaliser des générateurs présentant une résistance interne ($R_{\text{électrolyte}} + R_{\text{transfert}}$) totale de 250Ω à 80°C . Cette valeur est obtenue à partir des mesures d'impédance dans le domaine de fréquence $10^6 - 1 \text{ Hz}$.

4. Conclusion

Le but de ce travail était de montrer l'intérêt des électrolytes solides à base de réseaux polyéther/polyuréthane chargés de perchlorate de lithium pour des générateurs tout solide. La valeur de la conductivité (supérieure à $10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, à 20°C) et le large domaine de stabilité électrochimique de ces électrolytes permettent leur utilisation dans les générateurs électrochimiques au lithium.

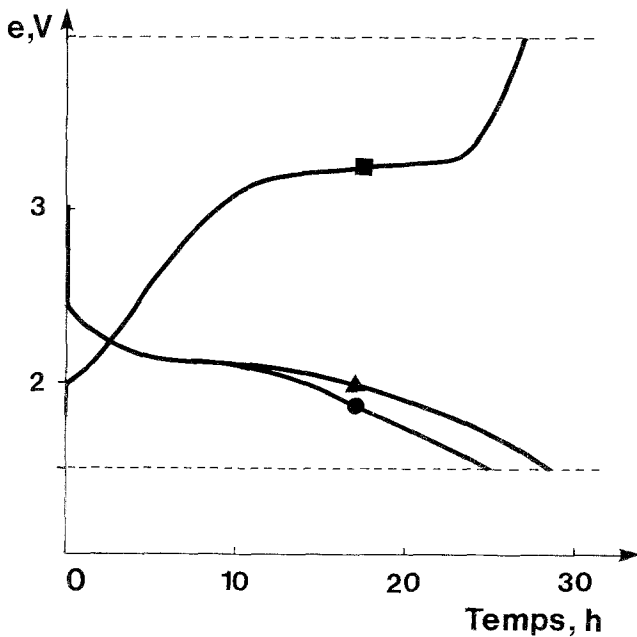


Fig. 6. Variation de la DDP de RuO_2 /polyuréthane contenant LiClO_4 (12%)/Li $I = C/30 = 20 \mu\text{A}$; température = 60°C . $C = 600 \mu\text{A h}$. ▲, première décharge; ■, première charge; ●, deuxième décharge.

Les essais en cellules complètes Li/électrolyte/ RuO_2 confirment les résultats précédents. Les rendements à la première décharge ou à la recharge sont identiques à ceux obtenus avec des poly(oxyéthylènes) de forte masse non réticulés et chargés de LiClO_4 .

Bibliographie

- [1] D. E. Fenton, J. M. Parker et P. V. Wright, *Polymer* **14** (1973) 589.
- [2] M. Armand, 'Proceedings 4th International Conference on Solid State Ionics, Grenoble, France', North Holland, Amsterdam (1983) p. 745, références incluses.
- [3] A. Killis, J. F. Le Nest, A. Gandini et H. Cheradame, *Macromolécules* **17** (1984) 63.
- [4] P. Rigaud, Thèse Docteur Ingénieur, Grenoble (1980).
- [5] F. J. Di Salvo, D. W. Murphy et J. V. Waszczak, *Synth. Metals* **1** (1979) 29.
- [6] G. Barral, J. Guitton, C. Montella et F. Vergara, *Surf. Technol.* **10** (1980) 25.
- [7] S. Pizzini, G. Buzzanca, C. Mari, L. Rossi et S. Torchio, *Mater. Res. Bull.* **7** (1972) 445.
- [8] S. Trasatti et W. O'Grady, 'Advance in Electrochemistry and Electrochemical Engineering', Vol. 12, (éditeurs H. Gerisher et C. W. Tobias), Plenum Press, New York (1981) p. 194.
- [9] J. D. Ferry, 'Viscoelastic Properties of Polymers' 3rd Edn, John Wiley, New York (1980) p. 303.
- [10] M. Leveque, J. F. Le Nest, A. Gandini et H. Cheradame, *Macromol. Chem., Rapid Comm.* **4** (1983) 497.
- [11] S. Atlung, K. West et J. Jacobsen, *J. Electrochem. Soc.* **126** (1979) 1311.
- [12] A. N. Dey, *idem.* **118** (1971) 1547.
- [13] D. W. Murphy, P. A. Christian, F. S. Di Salvo, J. N. Carides et J. V. Waszczak, *idem.* **128** (1981) 2053.
- [14] J. M. Chabagno, D. Deroo, F. Dalard, J. L. Merienne, *Solid State Ionics* **13** (1984) 45.