

**DÉVELOPPEMENT D'ÉLECTROLYTES POLYMÈRES SOLIDES POUR LE TRANSPORT DE  
CATIONS ALCALINS  $\text{Li}^+$  ET  $\text{Na}^+$  PAR COPOLYMÉRISATION STATISTIQUE D'ÉPOXYDES**

par

**Vincent St-Onge**

Thèse présentée au Département de chimie en vue  
de l'obtention du grade de docteur ès sciences (Ph.D.)

FACULTÉ DES SCIENCES  
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, 11 novembre 2021

Le 11 novembre 2021,

*le jury a accepté la thèse de Monsieur Vincent St-Onge  
dans sa version finale.*

Membres du jury

Professeur Jérôme P. Claverie

Directeur de recherche

Département de chimie

Jean-Christophe Daigle, Ph. D.

Codirecteur de recherche

Centre d'excellence en électrification des transports et en stockage d'énergie d'Hydro-  
Québec

Professeur Jean-François Gohy

Évaluateur externe

Université Catholique de Louvain

Professeure Gessie Brisard

Évaluateur interne

Département de chimie

Professeur Philippe Dauphin-Ducharme

Président-rapporteur et évaluateur interne

Département de chimie

# SOMMAIRE

Les travaux présentés dans cette thèse abordent le concept de la copolymérisation statistique d'époxydes substitués avec l'oxyde d'éthylène dans le but d'étudier l'efficacité de cette méthode de synthèse pour le design d'électrolytes polymères solides pour le transport de cations alcalins, à savoir les ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$ , pour des applications éventuelles en batteries rechargeables.

Dans le chapitre d'introduction, les lecteurs trouveront dans un premier temps une contextualisation du projet s'inscrivant dans la transition vers des énergies et des modes de transport plus verts. Par la suite, une revue de la littérature concise expliquant les raisons derrière l'utilisation des batteries au lithium, et nouvellement, les batteries au sodium est présentée. Cela permet de justifier l'utilisation des membranes électrolytes solides dans les batteries : développer des batteries plus durables et plus sécuritaires pour le stockage d'une plus grande quantité d'énergie. Les difficultés entourant la cristallinité des membranes à base de PEO lors de leur utilisation à température pièce sont ensuite présentées, puis une revue de la littérature détaillée est fournie pour expliquer les différentes avenues explorées pour diminuer cette cristallinité du PEO. Ainsi, la copolymérisation statistique d'époxydes pour le design des membranes ressort comme l'unique méthode inexploitée dans la littérature, alors qu'intuitivement, une distribution statistique, idéalement aléatoire, des unités dans un copolymère devrait permettre de briser bien plus efficacement la cristallinité d'un matériau riche en unités d'oxyde d'éthylène. Ceci constitue alors la question de recherche à résoudre dans cette thèse : est-ce que la copolymérisation statistique d'époxydes permet de briser efficacement la cristallinité d'un matériau riche en oxyde d'éthylène, montrant ainsi une nouvelle voie alternative préférable pour le développement de membranes électrolytes polymères solides pour le transport des ion  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$ ?

Le chapitre 1 porte sur les détails méthodologiques permettant de répondre adéquatement à la question de recherche, ainsi que sur les concepts théoriques fondamentaux, qui sont cruciaux pour comprendre en quoi les résultats obtenus permettent de conclure vis-à-vis la question de recherche et les hypothèses de travail. Les lecteurs y verront donc les détails mécanistiques de méthodes de copolymérisation, suivi de la caractérisation des copolymères obtenus, entre autres concernant l'analyse de composition et l'analyse des microstructures par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  quantitative. La caractérisation des propriétés thermiques suit et il s'agit d'une portion importante, puisque les phénomènes de transport ionique dans un polymère sont fortement dictés par les propriétés thermiques des matériaux. La caractérisation de la cristallinité est également présentée, puisqu'il s'agit de l'aspect central à la problématique du PEO utilisé comme matrice pour des électrolytes pour des applications à température ambiante. Les autres méthodes d'analyses, comme la spectroscopie d'impédance électrochimique pour la mesure de la conductivité ionique, la détermination des nombres de transport cationique, la mesure des coefficients de diffusion dans le solide, les tests sur les batteries, ainsi que les simulations réalisées sont également présentés et détaillés afin de bien pouvoir comprendre les résultats des chapitres suivants.

Le chapitre 2 présente les résultats obtenus concernant d'une part le bris de cristallinité par copolymérisation statistique d'époxydes et d'autre part le transport d'ions  $\text{Li}^+$  dans les membranes. Ces résultats ont été publiés dans le journal « Communications Materials », appartenant à « Nature ». En résumé, il est possible de contrôler le taux d'insertion en comonomères distribués statistiquement, ce qui permet d'efficacement briser la cristallinité du matériau avec 25-50 %mol d'insertion. Toutefois, les meilleures conductivités ioniques sont obtenues avec une cristallinité résiduelle d'environ 5-10 % avec 10 %mol en insertion de comonomère et 18 %m/m en LiTFSI, indépendamment de la nature du comonomère utilisé. La conductivité ionique atteinte est de  $0,3 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

Le chapitre 3 présente les résultats concernant les membranes de transport d'ions  $\text{Na}^+$  provenant du  $\text{NaClO}_4$ . Phénomène intéressant, augmenter la concentration en sels dans



les membranes de copolymères statistiques nuit à l'obtention d'une conductivité ionique élevée, contrairement à ce qui serait attendu d'un électrolyte obéissant à la relation de Nernst-Einstein. Les résultats obtenus par la caractérisation des propriétés thermiques, de la conductivité ionique et par simulation atomistique des systèmes a permis de révéler la cause du phénomène. Les unités de comonomères d'oxyde de propylène ne participent pas à la complexation des cations  $\text{Na}^+$ , forçant le système à utiliser davantage de chaînes de polymères pour stabiliser les ions. Ceci provoque donc une augmentation importante de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) avec l'augmentation de la concentration en sels, et puisque la conductivité ionique dans une membrane à base de PEO est fortement dépendante de la  $T_g$  du système, cela induit une baisse de la conductivité ionique. Les membranes optimisées, avec 3 %m/m en  $\text{NaClO}_4$  et 10 %mol en oxyde de propylène, ont permis d'obtenir une conductivité ionique inégalée pour une membrane polymérique solide à température pièce, soit  $0,2 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

Dans le chapitre 4, les lecteurs liront les conclusions résumées des chapitres 2 et 3. « Spoiler alert » : la copolymérisation statistique d'époxydes s'avère être un outil efficace pour la conception de membranes polymères électrolytes solides riches en unités d'oxyde d'éthylène, permettant de réduire la cristallinité du PEO et d'optimiser la conductivité ionique à température pièce de ces membranes. D'ailleurs, le taux d'insertion « magique » en comonomères est 10 %mol, indépendamment de sa nature chimique, et cela permet d'obtenir des conductivités ioniques de l'ordre de  $0,2\text{-}0,3 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$  à  $25^\circ\text{C}$ , autant pour les ions  $\text{Li}^+$  que  $\text{Na}^+$ , ce qui constitue une percée majeure pour le développement de technologies équivalentes aux batteries au lithium. Le chapitre se termine par une série de perspectives, dont certaines sont basées sur des résultats préliminaires obtenus durant cette thèse, qui vont permettre de pousser plus loin l'utilisation de la copolymérisation statistique d'époxydes pour améliorer davantage les performances des membranes.

**Mots clés :** Copolymérisation; électrolytes polymères solides; batteries au lithium; membranes au sodium; cristallinité; PEO

## REMERCIEMENTS

Beaucoup de personnes m'ont aidé à en arriver là, la fin d'une thèse de doctorat en chimie. Évidemment, je n'aurais pu avoir cette opportunité sans que mon directeur de recherche m'accueille dans son groupe. Merci infiniment, Jérôme P. Claverie, pour cette chance ainsi que pour le soutien que tu m'as apporté et qui me permette aujourd'hui d'en être à rédiger ces pages.

Mon projet de recherche a été initié en collaboration avec le Centre d'excellence en électrification des transports et en stockage d'énergie d'Hydro-Québec. Un grand merci à Jean-Christophe Daigle, mon codirecteur de thèse, pour m'avoir donné la chance de travailler sur ce projet et pour les judicieux conseils tout au long de ma thèse.

J'aimerais également remercier Jean-François Gohy, mon évaluateur externe, pour avoir pris le temps de lire et d'évaluer ma thèse.

Je remercie aussi tous les membres de mon jury, Gessie Brisard et Pedro A. Segura, pour avoir lu et évalué ma thèse.

Un merci spécial également à Armand Soldera, qui m'a mis en contact avec Jérôme à la fin de ma maîtrise et qui a également contribué à bonifier mes résultats en collaborant sur mon 2<sup>e</sup> article scientifique.

Merci également à tous ceux et celles qui m'ont aidé de près ou de loin à travers cette aventure. Je pense entre autres à Sylviane Rochon, du Centre d'excellence en électrification des transports et en stockage d'énergie d'Hydro-Québec, pour avoir réalisée beaucoup de mesures pour moi, sur des appareils auxquels je n'avais pas accès, à Daniel Fortin et Stéphane Gutierrez pour la DRX (et la RMN pour Daniel au début de ma

thèse), à Étienne Dubuc pour la TGA, à Matthieu Fillion pour la RMN (durant la 2<sup>e</sup> demie de ma thèse), ainsi qu'à Valérie Charbonneau pour son aide sur l'assemblage des piles boutons et nos discussions d'électrochimie appliquée aux batteries. Merci également à tous les membres du laboratoire Claverie pour votre aide, et merci à tous mes amis pour votre support.

J'aimerais terminer mes remerciements auprès des personnes qui m'ont guidé, encouragé et supporté en offrant un merci tout spécial à ma famille (mon papa Daniel, ma maman Denise, ma petite sœur Marielle et son fiancé/mon beau-frère Alexandre), sans qui je ne serais pas rendu ici, à la fin d'une thèse en chimie. Merci pour votre soutien à travers mon long (très long) parcours académique. Merci également à ma copine, Tina, pour m'avoir enduré ces deux dernières années (et pour continuer de m'endurer), autant dans les moments les plus forts que dans les plus bas (parce que oui, une thèse, ce n'est pas toujours joyeux; il y a des moments plus difficiles émotionnellement et être bien entouré permet de passer plus facilement à travers). Merci beaucoup!

La réalisation de mes travaux n'aurait eu lieu sans le support financier des organismes suivants : MITACS, Centre d'excellence en électrification des transports et en stockage d'énergie, Chaire de recherche sur les matériaux organiques et hybrides avancés du Canada, Centre Québécois sur les Matériaux Fonctionnels (CQMF). Merci pour votre soutien financier.

Et merci à vous, qui que vous soyez, pour avoir choisi de lire ces mots et regarder les travaux que j'ai réalisés à travers mes années en tant qu'étudiant au doctorat en chimie à l'Université de Sherbrooke.

# TABLE DES MATIÈRES

Sommaire .....	iii
Remerciements.....	vi
Table des matières.....	viii
Liste des abbréviations.....	xvi
Liste des tableaux.....	xvii
Liste des figures .....	xviii
Liste des équations.....	xxii
INTRODUCTION .....	1
I.1. Batteries .....	2
I.1.1. Technologie Li-Ions .....	2
I.1.2. Technologie Na-ions.....	7
I.2. Plus de 40 ans de recherche sur les électrolytes à base de PEO .....	9
I.3. État de l’art sur les solutions explorées pour briser la cristallinité du PEO .....	10
I.3.1. Ajout de sels en grande quantité.....	10
I.3.2. Matériaux composites.....	11
I.3.2.1. Ajout de plastifiants .....	11
I.3.2.2. Ajout de particules inorganiques .....	12
I.3.2.3. Ajout d’agents de réticulation.....	13
I.3.2.4. Mélanges de polymères .....	14
I.3.3. Copolymères .....	15
I.3.3.1. Copolymérisation en bloc.....	15
I.3.3.2. Copolymérisation alternée.....	17
I.4. Description de la problématique et hypothèses de travail .....	18

I.4.1. Contrôle de la cristallinité.....	20
I.4.2. Optimisation de la conductivité ionique.....	20
I.4.3. Diminution des températures de transition de phases ( $T_g$ et $T_m$ ).....	21
I.4.4. Influence de la concentration en sels.....	21
I.4.5. Question de recherche .....	21
CHAPITRE 1. CONCEPTS FONDAMENTAUX ET MÉTHODOLOGIE.....	23
1.0.1. Stabilité électrochimique .....	23
1.0.2. Masse molaire ( $M_n$ ) visée.....	24
1.1. Synthèse des polymères .....	24
1.1.1. ROP de l'oxyde d'éthylène et particularités pour les époxydes substitués ....	25
1.1.1.1. Mécanisme de polymérisation cationique .....	25
1.1.1.2. Mécanisme de polymérisation anionique .....	27
1.1.1.3. Mécanisme de polymérisation par coordination .....	29
1.2. Copolymérisation de l'EO avec les époxydes substitués.....	32
1.2.1. Formation de copolymères aléatoires/statistiques .....	32
1.2.2. Conditions cinétiques pour les différentes copolymérisations.....	35
1.3. Caractérisation RMN des copolymères .....	38
1.3.1. RMN $^1H$ .....	38
1.3.2. RMN $^{13}C$ quantitative et analyse de la microstructure .....	40
1.3.2.1. Statistique de Markov d'ordre 1 .....	41
1.3.2.2. Un pont entre la RMN et les statistiques .....	42
1.4. Caractérisation thermique des polymères et des SPEs .....	46
1.4.1. Analyses DSC .....	46
1.5. Analyse de la cristallinité des copolymères.....	48
1.5.1. Cristallinité par DSC.....	48
1.5.2. Analyse en pXRD .....	48
1.5.2.1. Loi de Bragg.....	48

1.5.2.2. Différence de cristallinité entre la pXRD et la DSC : .....	50
1.5.3. Influence des sels .....	50
1.6. Caractérisation électrochimique des SPEs.....	51
1.6.1. Conductivité ionique .....	52
1.6.1.1. Conductivité, mobilité, diffusion .....	52
1.6.1.2. Conductivité ionique par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) .....	53
1.6.2. Activation de la conductivité ionique .....	58
1.6.2.1. Modèle d'Arrhenius .....	58
1.6.2.2. Modèle VFT .....	59
1.6.2.3. Dynamique moléculaire .....	59
1.6.3. Nombre de transport cationique $t_+$ .....	61
1.6.3.1. Polarisation potentiostatique (méthode de Bruce-Vincent) .....	63
1.6.3.2. Coefficients de diffusion par RMN solide à gradient de champ .....	64
1.6.3.3. Coefficient d'idéalité $\beta$ .....	65
1.6.4. Fenêtre de stabilité électrochimique .....	65
1.7. Caractérisation en piles boutons .....	67
1.7.1. Formulation de cathodes de LFP .....	67
1.7.2. Mise en forme des SPEs pour les piles .....	69
1.7.3. Assemblage des piles boutons .....	70
1.7.4. Cyclages à vitesse de charge/décharge variable .....	70
1.8. Résumé de la méthodologie .....	72
<b>CHAPITRE 2. MEMBRANES POLYMÉRIQUES POUR LE TRANSPORT DE</b>	
<b>CATIONS <math>Li^+</math> POUR LES PILES LI-MÉTAL POLYMÈRES.....</b>	<b>75</b>
2.1. Abstract .....	77
2.2. Introduction.....	77
2.3. Results and Discussion .....	80
2.3.1. Structural and Thermal Properties .....	80
2.3.2. Ion Transport Behaviors .....	84
2.3.3. Battery Testing.....	90

2.4. Conclusion .....	93
2.5. Methods.....	94
2.6. Data availability .....	99
2.7. Acknowledgements.....	99
2.8. Author information .....	99
2.9. Author Contributions .....	99
2.10. Materials & Correspondence .....	100
2.11. Competing Interest.....	100
2.12. References.....	100
2.13. Conclusions du chapitre 2 .....	106
CHAPITRE 3. MEMBRANES POLYMÉRIQUES POUR LE TRANSPORT DE CATIONS $\text{Na}^+$ .....	109
3.1. Abstract .....	111
3.2. Introduction.....	111
3.3. Results and Discussion .....	113
3.4. Conclusion .....	125
3.5. Acknowledgements.....	125
3.6. References.....	125
3.7. Conclusion du chapitre 3 .....	129
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....	132
C.1. Conclusions.....	132
C.1.1. Contrôle de la cristallinité/taux d'insertion en comonomères.....	132
C.1.2. Optimisation de la conductivité ionique.....	133
C.1.3. Diminution des températures de transition de phases ( $T_g$ et $T_m$ ) .....	134
C.1.4. Influence de la concentration en sel .....	135

C.1.5. Réponse à la question de recherche.....	137
C.2. Perspectives.....	137
C.2.1. Suite des copolymères, terpolymères et plus! .....	137
C.2.2. Suite des piles au sodium métallique .....	140
C.2.3. Cyclages de longue durée sur les batteries.....	141
C.2.4. Polyrotaxanes .....	142
C.3. Finalité.....	144
BIBLIOGRAPHIE .....	146
ANNEXE 1: INFORMATIONS SUPPLÉMENTAIRES DE L'ARTICLE PRÉSENTÉ AU CHAPITRE 2 .....	161
MATERIALS SYNTHESIS AND PROPERTIES.....	165
Synthesis parameters and materials structural and thermal properties .....	165
Reactivity Ratios by Finemann-Ross Fitting .....	166
Solution NMRs of materials .....	167
PEOPO materials .....	167
PEOBO materials.....	175
PEOTO material.....	178
Thermograms of materials/DSC analysis .....	179
Powder XRD patterns for copolymers .....	195
Powder XRD patterns for SPEs .....	198
IONIC CONDUCTIVITY .....	200
Thermogravimetric Analysis (TGA) for Residual Solvent Analysis.....	200
Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS).....	202
PFG-SSNMR OF $^7\text{Li}$ AND $^{19}\text{F}$ FOR DETERMINATION OF SELF-DIFFUSION COEFFICIENTS OF $\text{Li}^+$ AND TFSI.....	209
Signal attenuation curves under PFG-SSNMR.....	209



Transference numbers by PFG-SSNMR and ideality parameters .....	211
ELECTROCHEMICAL TESTS.....	212
Cyclic Voltammetry of a Li PEO90PO10-18Li Li Cell.....	212
Potential Curves Over Time During Cycling.....	212
EIS on Coin Cell Batteries.....	213
Relative Stability of PEO90PO10-18Li Membranes.....	214
ANNEXE 2. INFORMATIONS SUPPLÉMENTAIRES DE L'ARTICLE PRÉSENTÉ AU CHAPITRE 3 .....	216
EXPERIMENTAL SECTION.....	220
MATERIALS PROPERTIES .....	225
NMR CHARACTERIZATION OF STATISTICAL COPOLYMERS.....	226
<sup>1</sup> H NMRs.....	226
Chain End Analysis and Determination of M <sub>n</sub> .....	230
Quantitative <sup>13</sup> C NMRs.....	232
Microstructure Analysis.....	235
THERMOGRAMS/DSC MEASUREMENTS AND THERMAL PROPERTIES .....	239
PEO97PO03 Series .....	239
PEO94PO06 Series .....	240
PEO80PO20 Series .....	241
Evolution of T <sub>ms</sub> with salt content.....	242
Evolution of T <sub>gs</sub> with salt content.....	243
Evolution of crystallinity contents with salt content.....	244
ELECTROCHEMICAL STABILITY WINDOW (CYCLIC VOLTAMMETRY).....	245
CONDUCTIVITY MEASUREMENTS.....	247
Cell Design for Conductivity Measurement .....	247

EIS for PEO Series.....	248
EIS for PEO97PO03 Series .....	253
EIS for PEO94PO06 Series .....	258
EIS for PEO90PO10 Series .....	263
EIS for PEO80PO20 Series .....	268
Ionic Conductivity Curves for all Materials (Grouped by Families).....	273
Reported Ionic Conductivities for All-Solid-State Polymer Electrolytes.....	275
2D Ionic Conductivity vs Temperature, Salt and PO Contents – Variable Scale.....	276
Ideal Ionic Conductivities $s_0$ from VFT Fittings.....	277
VFT Calculated Ionic Conductivities .....	278
MOLECULAR DYNAMICS .....	279
$T_g$ Calculation .....	279
Simulated $P_2$ vs Temperature.....	280
REFERENCES .....	281
ANNEXE 3. TRAVAUX PRÉLIMINAIRES SUR LES TERPOLYMÈRES ET LES COPOLYMÈRES RÉTICULANTS.....	283
Synthèse .....	284
Amorce photochimique.....	285
Amorce thermique .....	285
Conclusions générales.....	286
RMNs $^1\text{H}$ des composés.....	287
ANNEXE 4. TRAVAUX PRÉLIMINAIRES SUR LA FORMULATION DES CATHODES DE NAFP ET LES BATTERIES RECHARGEABLES AU SODIUM ..	292
Formulation.....	293
Carbonisation en surface des particules de NaFP.....	294
Fonctionnalisation de surface/greffage du copolymère statistique.....	296

Signature électrochimique des cathodes de NaFP .....	296
Autres observations et conclusions générales.....	297
Référence .....	298
ANNEXE 5. TRAVAUX PRÉLIMINAIRES SUR LES POLYROTAXANES.....	300
Autoassemblage des pseudo-polyrotaxanes.....	301
Formation des polyrotaxanes et réaction de « capping » .....	303
Fonctionnalisation des alcools .....	305
Spectres RMNs <sup>1</sup> H de la α-cyclodextrine et sa version benzylée .....	306
Conclusions sur les polyrotaxanes .....	307
Références.....	308

# LISTE DES ABBRÉVIATIONS

ASSPE	électrolyte polymère tout-solide
CPE	électrolyte polymère composite
EIS	spectroscopie d'impédance électrochimique
GPE	électrolyte polymère gélifié
LFP	lithium fer phosphate
MDSC	calorimétrie différentielle à balayage modulé
NaFP	sodium fer phosphate
PEO	poly(oxyde d'éthylène)
PEOBO	copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de butylène
PEOPO	copolymère d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène
PEOTO	copolymère d'oxyde d'éthylène et de méthyl éther triéthylène glycol glycidyl éther
PFM-SSNMR	résonance magnétique nucléaire à gradient de champ pulsé
PMMA	poly(méthacrylate de méthyle)
PPO	poly(oxyde de propylène)
PVDF	poly(vinylidène difluoré)
RMN	résonance magnétique nucléaire
SPE	électrolyte polymère solide

# LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Attribution des triades aux signaux en RMN $^{13}\text{C}$ quantitative .....	43
<i>Tableau 2. Rapports réactionnels et composition des copolymères et terpolymères synthétisés avec des unités pouvant réticuler. ....</i>	<i>284</i>
<i>Tableau 3. Temps d'irradiation des films de polymères pour réticulation photochimique des films. ....</i>	<i>285</i>
<i>Tableau 4. Formulations de cathodes à base de NaFP pour les piles au sodium (en %m/m) .....</i>	<i>293</i>
<i>Tableau 5. Conditions de réaction pour la formation d'une couche de carbone en surface des particules de NaFP .....</i>	<i>295</i>
<i>Tableau 6. Conditions réactionnelles pour l'autoassemblage des pseudo-polyrotaxanes .....</i>	<i>301</i>

# LISTE DES FIGURES

Figure 1. Graphe de Ragone montrant la dominance des batteries au lithium pour les applications de stockage d'énergie, dans le cadre d'applications aux véhicules électriques, reproduite avec permission du journal. <sup>14</sup> .....	2
Figure 2. a) Batterie développée par Whittingham, ayant une anode de lithium métallique et une cathode de TiS <sub>2</sub> . b) Batterie développée par Yoshino dont les travaux ont principalement visé le développement de l'anode de carbone graphitique. c) Batterie développée par Goodenough dont les travaux ont principalement visé le développement des matériaux de cathodes à base d'oxyde de métaux de transition, dont les oxydes de cobalt. <sup>17</sup> (© Johan Jarnestad/The Royal Swedish Academy of Sciences) .....	3
Figure 3. Structures moléculaires, températures d'ébullition (T <sub>b</sub> ) et « flash points » (F.p.) des carbonates organiques les plus couramment utilisés comme solvants dans les électrolytes liquides pour batteries Métal-ion .....	4
Figure 4. a) Identification des formes (Li <sup>+</sup> en sphères jaunes et un anion X <sup>-</sup> en sphères brunes). b) Schéma montrant le résultat d'une formation de dendrites et d'un gradient de concentration ionique. c) schéma montrant le résultat de l'absence de formation de dendrite et de gradient de concentration ionique. ....	6
Figure 5. Ligne du temps – évolution des SPEs à base de PEO .....	9
Figure 6. Structures de certains plastifiants couramment utilisés, dont les liquides ioniques d'ammonium quaternaire, les PEG de basses masses molaires et les carbonates organiques également utilisés dans les électrolytes liquides. ....	12
Figure 7. Structure moléculaire et/ou fonctionnalité de certains agents de réticulation utilisés dans la littérature. ....	14
Figure 8. Structure moléculaire des polymères les plus fréquemment utilisés dans les mélanges de polymères. ....	15

Figure 9. Structure moléculaire de quelques copolymères blocs étudiés dans la littérature et utilisés comme SPEs .....	17
Figure 10. Structure moléculaire des monomères utilisées pour la copolymérisation alternée, formant des copolymères dont une des unités de répétition est $-(CH_2CH_2O)-$ .	18
Figure 11. Évolution supposée de la cristallinité en fonction de la teneur en comonomères insérés dans un copolymère statistique à base de PEO, basé sur le modèle d'exclusion de Flory .....	20
Figure 12. Structures moléculaires générales de l'oxyde d'éthylène (EO) et des époxydes substitués (RO), avec la position $\square$ montrée. ....	25
Figure 13. Réservoir d'EO en remplissage (à gauche) et une fois rempli et déconnecté de la ligne à gaz (à droite).....	34
Figure 14. Montage expérimental pour la copolymérisation de l'EO avec un comonomère (et pour l'homopolymérisation de l'EO). Le ballon demi-jupé doit ensuite être connecté sur un circulateur d'eau à température réglable .....	35
Figure 15. Graphe montrant la linéarisation par la méthode de Fineman-Ross pour l'obtention des ratios de réactivité .....	37
Figure 16. Exemple d'une analyse RMN $^1H$ pour un copolymère de EO et de PO .....	39
Figure 17. Structure moléculaire et identification des carbones d'intérêts pour l'analyse des microstructures .....	42
Figure 18. Analyse de microstructures. a) Triades possibles centrées sur E. b) Signaux RMNs $^{13}C$ et triades associées.....	43
Figure 19. Thermogrammes types pour un PEO (noir) et pour un copolymère statistique (bleu) <sup>148</sup> .....	47
Figure 20. Diffractogramme pour le PEO, avec les différentes facettes cristallines rapportées (en vert) et la portion amorphe en rouge. La ligne de base est représentée par la ligne pointillée noire. L'attribution des indices hkl des facettes est tirée de la littérature <sup>151</sup> . Les courbes en vert et en rouge sont schématisées pour expliquer le phénomène observé et ne représente pas les « fits » réels. ....	49
Figure 21. Représentation de l'évolution du potentiel chimique entre le copolymère pur et le SPE expliquant l'abaissement du point de fusion ( $T_m$ ).....	51

Figure 22. a) Modèles de circuits électriques équivalents utilisés pour simuler » les spectres d'impédances complexes. b) Schéma d'un électrolyte ayant un comportement capacitif idéal (capacitance, plutôt qu'élément de phase constante). c) Schéma d'un électrolyte réel, ayant un comportement semi-capacitif, visuellement représenté par le demi-cercle écrasé de l'élément de phase constante. Les courbes en vert représentent les valeurs expérimentales, alors que les traits en pointillé sont les extrapolations des différents éléments des circuits équivalents pour « simuler » les données..... 55

Figure 23. Schéma de montage de la cellule pour la mesure des conductivités ioniques. 57

Figure 24. Schéma montrant la formation du gradient de concentration ionique menant à la croissance de dendrites, étape par étape (cation  $\text{Li}^+$  en sphères jaunes, anions  $\text{X}^-$  en sphères brunes)..... 62

Figure 25. Schéma montrant pourquoi un haut nombre de transport cationique permet d'éviter la formation d'un gradient de concentration ionique, donc réduit la possibilité de formation de dendrites (cation  $\text{Li}^+$  en sphères jaunes, anions  $\text{X}^-$  en sphères brunes). ..... 63

Figure 26. Schéma montrant la différence de potentiel entre les différents systèmes étudiés, par rapport à une électrode de référence standard (SHE)..... 67

Figure 27. Quantification du greffage de copolymères par TGA, avec la comparaison des courbes pour le LFP avec carbone (en noir), le LFP avec carbone fonctionnalisé en surface avec des fonctions  $\text{NH}_2$  (en bleu), et le LFP avec carbone fonctionnalisé en surface avec des fonctions  $\text{NH}_2$  greffé au copolymère statistique (en orange). ..... 69

Figure 28. Schéma de pile bouton au LFP|Li avec les SPEs testés ..... 70

Figure 29. Schéma résumant le processus philosophique suivi durant l'exécution des travaux de cette thèse, qui mentionne également les différentes techniques de caractérisation employées pour valider les hypothèses de travail et répondre à la question de recherche ..... 73

Figure 30. Synthèses et structures de comonomères plausibles pour accroître les performances des copolymères statistiques ..... 139

Figure 31. Schéma de synthèse d'un polyrotaxane. a) Représentation schématisée des 3 composantes principales de tout polyrotaxane. b) Réaction d'auto-assemblage (représenté comme un équilibre, mais ceci est très dépendant de la nature du solvant utilisé). c) Réaction de « capping » des bouts de chaînes pour trapper les cyclodextrines. .... 142



<i>Figure 32. RMN <sup>1</sup>H et structure du terpolymère EO/TO/ATOGE.</i>	287
<i>Figure 33. RMN <sup>1</sup>H et structure du terpolymère EO/TO/AEOGE.</i>	288
<i>Figure 34. RMN <sup>1</sup>H et structure du terpolymère EO/BO/AGE.</i>	289
<i>Figure 35. RMN <sup>1</sup>H et structure du copolymère EO/AGE réalisé avec co-catalyseur.</i>	289
<i>Figure 36. RMN <sup>1</sup>H et structure du copolymère EO/AGE réalisé sans co-catalyseur.</i>	290
<i>Figure 37. Ratio de capacité spécifique obtenue par rapport à la capacité spécifique théorique versus le ratio NaFP/carbone. Il est souhaitable d'avoir un ratio de capacité spécifique C/C<sub>th</sub> qui tend vers l'unité, mais au plus haut ratio NaFP/C possible. Les formulations 4, 5 et 6 ne sont pas montrées, puisqu'elles étaient trop friables pour être assemblées en piles.</i>	294
<i>Figure 38. Analyses par TGA des particules de NaFP au fur-et-à-mesure des différentes fonctionnalisations (NaFP pur en noir, NaFP avec carbone en rouge, NaFP avec carbone fonctionnalisé avec des NH<sub>2</sub> en bleu, et NaFP avec carbone fonctionnalisé avec le copolymère statistique en orange), montrant entre 4 et 5% m/m de composantes organiques issues des différents greffages.</i>	295
<i>Figure 39. Voltampérogramme cyclique comparant le comportement du SPE en cellule symétrique (en noir) et la pile bouton NaFP SPE Na (en bleu)</i>	296
<i>Figure 40. Deux enduits de cathodes secs sur une feuille d'aluminium. Les points blancs/gris à travers les enduits sont des trous à travers l'aluminium suite au séchage.</i>	298
<i>Figure 41. Chromatogrammes de GPC sur les différents polyrotaxanes (PRs).</i>	303
<i>Figure 42. RMN <sup>1</sup>H de l'α-cyclodextrine dans le DMSO-d<sub>6</sub> à 300 MHz.</i>	306
<i>Figure 43. RMN <sup>1</sup>H de la cyclodextrine fonctionnalisée avec des benzyles (dans le DMSO-d<sub>6</sub>, à 300 MHz).</i>	307

# LISTE DES ÉQUATIONS

1.1.....	32
1.2.....	32
1.3.....	36
1.4.....	36
1.5.....	36
1.6.....	36
1.7.....	36
1.8.....	37
1.9.....	37
1.10.....	39
1.11.....	39
1.12.....	39
1.13.....	40
1.14.....	40
1.15.....	41
1.16.....	44
1.17.....	44
1.18.....	44

1.19.....	45
1.20.....	45
1.21.....	45
1.22.....	46
1.23.....	46
1.24.....	48
1.25.....	48
1.26.....	49
1.27.....	53
1.28.....	55
1.29.....	56
1.30.....	56
1.31.....	56
1.32.....	56
1.33.....	56
1.34.....	58
1.35.....	59
1.36.....	60
1.37.....	60
1.38.....	60
1.39.....	60
1.40.....	61
1.41.....	63

1.42.....	64
1.43.....	64
1.44.....	65
1.45.....	71

# INTRODUCTION

Depuis six décennies, les polymères sont devenus extrêmement importants pour d'innombrables industries. Que ce soit comme matériau de construction, comme matériau structurel, matériaux de finition, matériaux d'emballage, ou comme produits de spécialités (« photoresists » dans l'industrie électronique, membranes dans l'industrie de la purification de l'eau, latex naturel pour les jouets sexuels, latex synthétique pour les peintures, polymères biorésorbables pour la pharmacie), les polymères sont partout.<sup>1-4</sup>

Il est relativement simple de comprendre pourquoi : les polymères offrent une large gamme de propriétés mécaniques, qui va des plus durs au plus mous, tout en alliant une faible densité, et des propriétés thermiques, électriques et électrochimiques qui sont facilement modifiables.<sup>5,6</sup> Ils sont généralement peu dispendieux et faciles à mettre en œuvre, ce qui en fait des candidats idéaux pour des applications de productions à grande échelle. Une autre propriété intéressante que beaucoup de polymères possèdent est leur résistance aux agressions environnementales, contrairement aux métaux et au bois, ce qui en fait aussi d'excellents revêtements.<sup>7-9</sup>

Beaucoup de polymères sont inertes électrochimiquement sur une large gamme de potentiel, comme par exemple le poly(oxide d'éthylène), PEO, qui ne s'oxyde et ne se dégrade qu'à un potentiel de plus de 4V par rapport au couple rédox  $\text{Li}^+/\text{Li}$ .<sup>10-12</sup> Ainsi, dans les années 1970-1980, dès qu'il a été découvert qu'il était possible de solubiliser des sels dans le PEO<sup>13</sup>, celui-ci est devenu le polymère de référence utilisé à titre d'électrolyte polymère solide (SPE) dans les batteries. Cette découverte a mené à plus de 40 ans de recherches autour de ce matériau pour comprendre les mécanismes de transport ionique en jeu, les différentes morphologies présentes, et les différentes propriétés qui en résultent. Pourquoi autant d'efforts ont-ils été et sont encore à ce jour dirigés vers le développement des SPE? Les raisons s'inscrivent dans l'objectif de développer des

technologies plus sécuritaires pour stocker davantage d'énergie avec, par exemple, les piles à haute densité d'énergie. Certaines de ces recherches constituent le prélude aux travaux effectués et présentés dans cette thèse, dont le sujet porte sur le développement d'électrolytes polymères solides pour usage en batteries.

## I.1. Batteries

### I.1.1. Technologie Li-Ions

La Figure 1 résume bien, sous forme de graphique de Ragone, les densités de puissance et d'énergie des différentes technologies de stockage électrochimique de l'énergie existantes à l'heure actuelle.<sup>14</sup> La technologie qui domine le marché en ce moment est celle des piles au lithium, plus particulièrement la technologie Li-ions, entre autres grâce à sa polyvalence.<sup>15</sup>

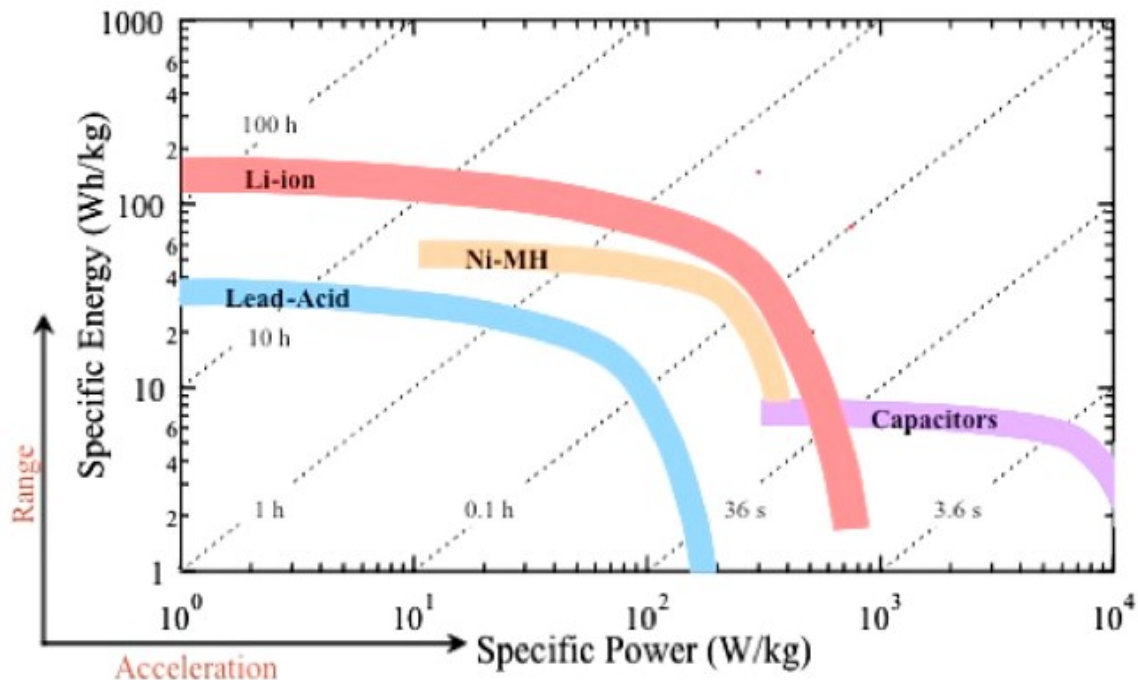


Figure 1. Graphe de Ragone montrant la dominance des batteries au lithium pour les applications de stockage d'énergie, dans le cadre d'applications aux véhicules électriques, reproduite avec permission du journal.<sup>14</sup>

Cette dernière a été développée dans les années 1980 par trois chercheurs (et leurs équipes) qui se sont vu décerner le prix Nobel de chimie en 2019 pour leurs travaux sur le sujet<sup>16</sup> : John B. Goodenough, Stanley Whittingham et Akira Yoshino. La pile Li-ions fonctionne en permettant aux ions Li<sup>+</sup> de se déplacer à travers une matrice, l'électrolyte, à

partir d'une électrode négative, l'anode, jusqu'à l'électrode positive, la cathode (l'attribution de la nature et des signes des électrodes suit la convention du processus lors de la décharge d'une cellule galvanique et non pas celle d'une cellule électrolytique). Le fonctionnement de la pile Li-ions ainsi que les différentes contributions à son développement par les trois chercheurs sont illustrés à la Figure 2.

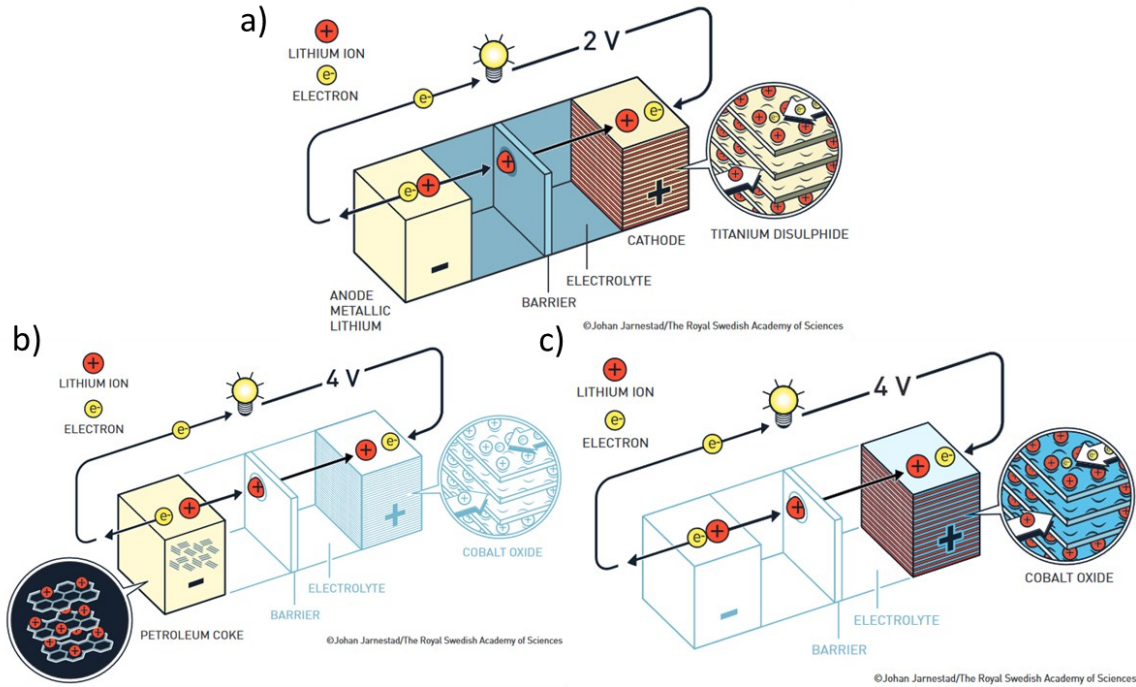


Figure 2. a) Batterie développée par Whittingham, ayant une anode de lithium métallique et une cathode de  $TiS_2$ . b) Batterie développée par Yoshino dont les travaux ont principalement visé le développement de l'anode de carbone graphitique. c) Batterie développée par Goodenough dont les travaux ont principalement visé le développement des matériaux de cathodes à base d'oxyde de métaux de transition, dont les oxydes de cobalt.<sup>17</sup> (© Johan Jarnestad/The Royal Swedish Academy of Sciences)

La force motrice causant le mouvement (aussi appelé la migration) des ions dans l'électrolyte est la différence d'énergie potentielle entre les deux électrodes. Ainsi, à la Figure 2a, une cathode au disulfure de titane ainsi qu'une anode de lithium métallique offre une différence de potentielle de 2V, alors qu'une cathode à base d'oxyde de cobalt avec une anode en carbone graphitique (Figure 2b et c) offre une différence de 4V. Comme l'énergie d'une pile est proportionnelle à sa différence de potentiel (son voltage), une pile de 4V peut potentiellement contenir deux fois plus d'énergie qu'une pile de 2V. Il est donc avantageux d'utiliser un couple d'électrodes ayant la plus grande différence de

potentiel. Toutefois, augmenter le voltage d'une pile mène également à l'apparition de plusieurs problèmes, principalement liés à l'électrolyte.

Depuis l'origine des piles Li-ions et encore aujourd'hui, l'électrolyte est composé entre autres de solvants, plus précisément de carbonates organiques (les principaux sont représentés à la Figure 3), ainsi que d'un sel de lithium, généralement  $\text{LiPF}_6$  (en industrie, de loin le plus utilisé) ou LiTFSI (en recherche et en industrie).<sup>18,19</sup> Bien qu'offrant de bonnes performances, cette technologie d'électrolytes liquides souffre de plusieurs problèmes majeurs. Les carbonates organiques sont volatils et inflammables, surtout le carbonate de diméthyle (DMC) et le carbonate d'éthylméthyle (EMC), ce qui représente un risque important au niveau de la sécurité du dispositif. Ils sont également instables électrochimiquement, surtout à haut voltage ( $>3,2\text{V}$ ), ce qui mène à leur dégradation au fur et à mesure de l'utilisation de la pile et restreint leur utilisation dans les piles à haute différence de potentiel.<sup>20</sup>

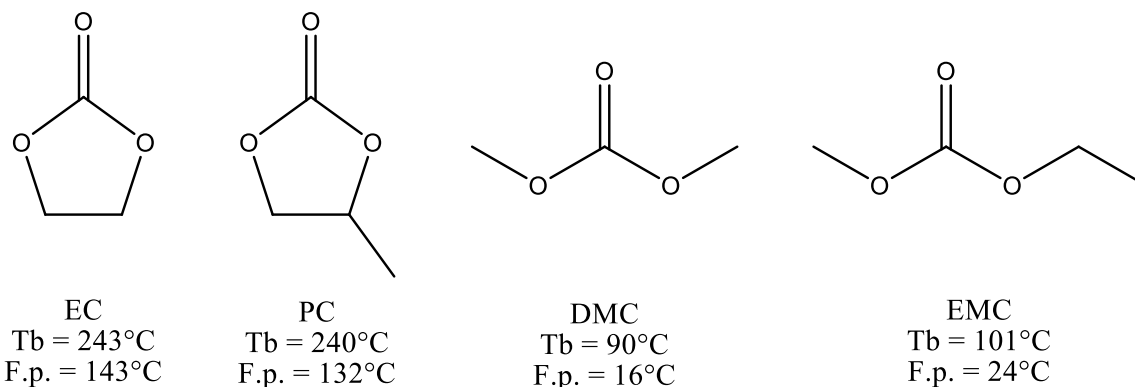


Figure 3. Structures moléculaires, températures d'ébullition (Tb) et « flash points » (F.p.) des carbonates organiques les plus couramment utilisés comme solvants dans les électrolytes liquides pour batteries Métal-ion.

Cette dégradation électrochimique est toutefois nécessaire initialement au bon fonctionnement de la pile pour la formation d'une couche protectrice sur l'anode, la SEI (« solid electrolyte interphase »). Cette couche est formée des produits de dégradation des carbonates et d'incorporation de lithium.<sup>21-24</sup> Le lithium consommé dans la SEI n'est alors plus disponible électrochimiquement, ce qui diminue le nombre de charges dans la batterie, abaissant ainsi la capacité accessible. C'est d'ailleurs une des causes de baisse en capacité des batteries au fil du temps. Plus l'utilisation de la batterie progresse, plus cette couche croît, expliquant en partie la chute continue de la capacité. Lorsque la pile a perdu



une trop grande portion de sa capacité, elle est jugée inutilisable. Cette réaction est bien connue et de plus en plus étudiée dans la littérature pour une pile avec une anode de carbone graphitique ou de lithium métallique, ainsi qu'une cathode comportant des métaux de transition, tels le lithium fer phosphate (LFP) ou les oxydes de nickel manganèse cobalt (NMC).<sup>25-27</sup>

La formation de cette couche est inévitable dans une batterie, puisqu'il est extrêmement difficile de retirer toutes les impuretés protiques et il y aura toujours la réaction possible avec la matrice de l'électrolyte ou encore l'anion du sel utilisé.<sup>28</sup> Ainsi, pour limiter cette baisse en capacité causée par le manque d'ions  $\text{Li}^+$  disponibles pouvant s'intercaler dans la cathode lors de la décharge, il suffit d'avoir une quantité de cations  $\text{Li}^+$  accessibles extrêmement élevée dans la batterie. C'est l'une des raisons expliquant pourquoi l'anode de lithium métallique est très intéressante, puisqu'elle constitue une source quasi-illimitée d'ions  $\text{Li}^+$  comparativement aux ions perdus lors de la formation de la SEI. Ceci se traduit par une capacité théorique très élevée (de sorte que la capacité de la cathode devient la capacité limitante de la pile) et une durabilité supérieure de la pile.<sup>29</sup>

Cependant, l'utilisation d'une anode de lithium métallique augmente la réactivité vis-à-vis des carbonates organiques et des anions des sels en augmentant le potentiel de la pile. Ceci provoque une dégradation accrue de l'électrolyte, ce qui mène à une augmentation de la résistance interne de la pile.<sup>30,31</sup> Ceci réduit donc la puissance de la batterie (la vitesse à laquelle l'énergie peut être utilisée) ou encore sa capacité (lorsque la vitesse de charge/décharge est maintenue). Une autre problématique majeure associée à l'utilisation d'une anode de lithium métallique est la formation de dendrites qui finissent par causer un court-circuit de la batterie.<sup>32</sup>

Plusieurs possibilités ont déjà été étudiées pour tenter de contrôler cette dégradation trop rapide de la SEI ou pour inhiber la formation de dendrites comme ajouter une couche protectrice en surface de l'anode<sup>33</sup> ou encore ajouter des additifs pour assister la formation d'une SEI.<sup>34,35</sup> Toutefois, bien que ces solutions soient fonctionnelles à court terme, c'est-à-dire pour les premiers cycles d'utilisation de la batterie, elles n'offrent pas

les performances souhaitées pour une utilisation à long terme (>1000 cycles).<sup>36</sup> Comme les électrolytes liquides possèdent en plus un nombre de transport cationique faible, la formation d'un gradient de concentration ionique y favorise également la croissance de dendrites. Il ne faut pas confondre ce gradient avec celui de la double couche ionique qui se trouve à l'interface électrode/électrolyte. Celle-ci existe également, mais elle n'est pas représentée pour simplifier le schéma à la Figure 4, qui montre le résultat de la formation ou non d'un gradient de concentration ionique dans un électrolyte en fonction du nombre de transport cationique<sup>i</sup>.

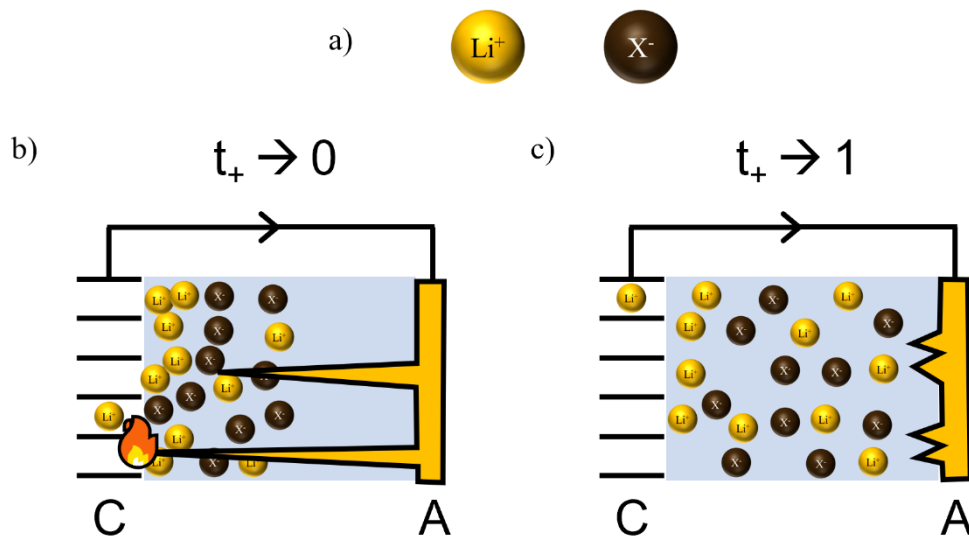


Figure 4. a) Identification des formes ( $\text{Li}^+$  en sphères jaunes et un anion  $\text{X}^-$  en sphères brunes). b) Schéma montrant le résultat d'une formation de dendrites et d'un gradient de concentration ionique. c) schéma montrant le résultat de l'absence de formation de dendrite et de gradient de concentration ionique.

Les électrolytes solides organiques (polymères) et inorganiques (céramiques) quant à eux possèdent des propriétés mécaniques supérieures et peuvent avoir un nombre de transport cationique élevé, ce qui permet de restreindre la croissance des dendrites, en plus d'avoir un haut potentiel d'oxydation (>4V) comparativement aux carbonates organiques. Ceci devrait donc permettre l'utilisation d'une anode de lithium métallique, menant ainsi à une capacité élevée et une haute différence d'énergie potentielle/haute densité d'énergie de la batterie.<sup>37</sup> Avec le développement accru des énergies vertes comme l'énergie solaire et l'énergie éolienne, il est devenu nécessaire de développer une technologie plus efficace de stockage d'énergie<sup>38</sup> et les piles à haute densité d'énergie sont l'une des principales

<sup>i</sup> Les concepts de nombre de transport cationique et de formation du gradient de concentration ionique sont davantage expliqués au chapitre 1.

solutions envisagées.<sup>39,40</sup> C'est l'une des raisons pourquoi les électrolytes solides ont suscité autant d'intérêts en recherche : il est avantageux de pouvoir stocker plus d'énergie, entre autres pour le réseau électrique. En comparaison avec les électrolytes solides inorganiques, les électrolytes polymères solides (SPEs) bénéficient de plusieurs avantages, dont leur souplesse, leur facilité de mise en forme, un meilleur contact avec les électrodes (partiellement dû à leur souplesse), ainsi qu'une masse volumique plus faible.<sup>41</sup> Ce dernier avantage des SPEs est pratique puisque cela permet de réduire la taille et le poids des batteries dans les appareils qui en utilisent (par exemples les téléphones intelligents, les ordinateurs portables, les tablettes électroniques, les visionneuses de livres électroniques et plus encore).<sup>42,43</sup>

Une des principales applications ciblées à l'heure actuelle au Québec est l'électrification des transports. Cette application requiert à la fois une haute densité d'énergie pour maximiser la distance parcourue par les véhicules électriques, une haute densité de puissance pour gérer les accélérations du véhicule, une taille aussi réduite que possible pour maximiser l'espace de l'habitacle (ou minimiser l'espace occupée par les batteries) et une masse aussi faible que possible pour limiter les pertes énergétiques associées au transport des batteries elles-mêmes. La société d'état Hydro-Québec a d'ailleurs récemment annoncé un partenariat avec la compagnie Mercedes-Benz pour tenter d'accomplir cette tâche.<sup>44</sup> Cet exemple d'actualité montre bien que la recherche est toujours en cours pour le développement de technologies plus performantes de stockage d'énergie.

### 1.1.2. Technologie Na-ions

Bien que les technologies basées sur le lithium soient les plus étudiées et les plus développées, les ressources disponibles en lithium ne sont pas éternelles et il est estimé que d'ici 2050, elles seront épuisées ou à tout de moins grandement appauvries, ce qui fera bondir la valeur et les coûts de production des piles au lithium.<sup>45,46</sup> De plus en plus, les scientifiques tentent de trouver des alternatives pour le stockage d'énergie. Les piles au sodium ont été envisagées comme une des solutions possibles aux vues des similarités entre les deux espèces et la disponibilité abondante du sodium.<sup>47,48</sup> Du côté de l'anode

métallique, le lithium possède une capacité spécifique beaucoup plus élevée que le sodium métallique, mais les deux représentent néanmoins une réserve quasi-illimitée de cations disponibles relativement à la quantité utilisée dans les autres composantes de leurs batteries respectives, donc la capacité des anodes métalliques ne représente pas un facteur limitant. Ainsi, c'est la capacité de la cathode qui dicte la capacité des piles dans les deux cas. Des matériaux pour ces cathodes, il en existe qui ont été développés tant pour les piles Li-ions que Na-ions et avec une large gamme de potentiel (différence de potentiel entre 2-5V pour les deux types de technologies).<sup>49-56</sup> Pour les électrolytes, comme les sels de lithium et les sels de sodium utilisés sont similaires (LiPF<sub>6</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiTFSI, ... vs NaPF<sub>6</sub>, NaClO<sub>4</sub>, NaTFSI, ...) et que les cations sont isoélectroniques (même valence et même charge  $z$ ), les mécanismes de complexation, de dissolution et de transport sont également similaires.

Cependant, les coefficients de diffusion des espèces cationiques sont différents, puisqu'ils n'ont pas les mêmes rayons ioniques ( $R_i$ ), ni les mêmes rayons hydrodynamiques ( $R_h$ , rayons impliquant la sphère de solvation), ni les mêmes rayons de Stokes ( $r_s$ , rayons hydrodynamiques effectifs, souvent équivalent à  $R_h$ ). En électrolytes liquides, le rayon hydrodynamique des espèces est inversement proportionnel à la grandeur de leur coefficient de diffusion. Ainsi, plus le rayon hydrodynamique est grand, plus la diffusion est faible. Comme le rayon de Stokes des cations Na<sup>+</sup> est plus petit que celui des cations Li<sup>+</sup>, le coefficient de diffusion est plus grand pour les Na<sup>+</sup> que les Li<sup>+</sup>.<sup>57,58</sup> Pour les électrolytes polymères solides, les mécanismes de transport ne sont pas les mêmes que dans les liquides et ils ne dépendent pas uniquement de la taille de l'espèce qui diffuse. Un des paramètres importants est l'énergie de coordination entre la matrice de polymères et le cation. Il a été montré que la complexation du Na<sup>+</sup> par le PEO est de plus faible énergie que pour le Li<sup>+</sup>, tant en milieu solvaté que sans solvant.<sup>59,60</sup> Ainsi, le coefficient de diffusion du Na<sup>+</sup> dans le PEO est plus élevé que celui du Li<sup>+</sup>, ce qui devrait faire du sodium une excellente alternative avec des propriétés ioniques tout aussi intéressantes, voire plus que le lithium. Pour cette raison, les électrolytes polymères solides développés dans cette thèse ont été réalisés avec soit un sel de lithium (LiTFSI, voir au chapitre 2), soit un sel de sodium (NaClO<sub>4</sub>, voir au chapitre 3).

## I.2. Plus de 40 ans de recherche sur les électrolytes à base de PEO

Un résumé succinct de l'évolution des SPEs à base de PEO est montré à la Figure 5. **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

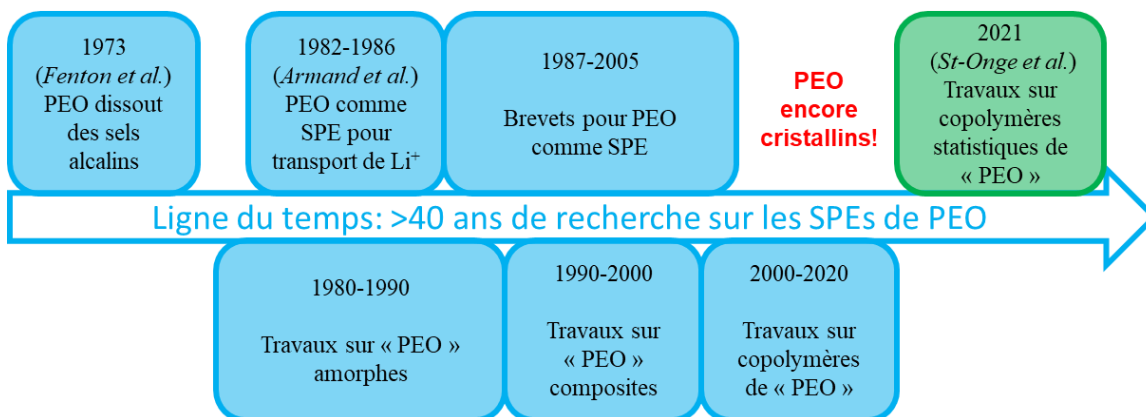


Figure 5. Ligne du temps – évolution des SPEs à base de PEO

L'origine de cette évolution remonte en 1973 avec la découverte de la capacité du PEO à dissoudre les sels de métaux alcalins.<sup>13</sup> Malgré cette découverte, ce n'est qu'une dizaine d'années plus tard que l'idée d'utiliser le PEO comme matrice pour des électrolytes solides a été développée par le père fondateur des électrolytes polymères solides Michel Armand (il s'agissait de formulations de PEO et de LiClO<sub>4</sub>).<sup>61</sup> Pendant la décennie qui a suivi, plusieurs brevets ont été déposés concernant le PEO avec différents sels et différentes configurations de batteries solides.<sup>62</sup> Toutefois, une problématique majeure intrinsèque au PEO a été révélée au fil des recherches : pour avoir une bonne conductivité ionique, il est nécessaire de le chauffer à plus de 70°C. Ceci est dû au mécanisme de transport des cations qui s'effectuent par saut entre sites actifs à proximité, ce qui est possible grâce à la mobilité des chaînes de polymères et qui n'a donc lieu que dans la phase amorphe du polymère. Or, le PEO possède une haute phase cristalline (ca. 70%), phase qui ne permet pas la diffusion ionique, en plus de restreindre la mobilité de la phase amorphe. C'est pour cela qu'il faut chauffer les SPEs de PEO à plus de 70°C, donc au-dessus de la température de fusion des domaines cristallins, pour obtenir un matériau amorphe ayant une bonne conductivité ionique ( $10^{-4} - 10^{-3}$  S/cm à >70°C).<sup>63</sup>

Il est intéressant de souligner qu'en fonction des sels utilisés, il est possible de former des canaux ioniques cristallins qui offrent une conductivité ionique de l'ordre de  $10^{-5}$  S/cm à

25°C malgré une cristallinité élevée.<sup>64-66</sup> C'est le cas pour les sels dont l'anion est  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  ou encore  $\text{AsF}_6^-$ . Toutefois, ce mécanisme, bien qu'intéressant puisqu'il permet de découpler la mobilité des ions de la mobilité de la matrice polymérique, n'est pas celui en jeu dans la majorité des SPEs, dont les sels fréquemment utilisés ont pour anions  $\text{ClO}_4^-$ , TFSI<sup>-</sup> ou encore FSI<sup>-</sup>. De plus, comme les canaux cristallins sont formés au sein d'une matrice de polymères, les frontières entre les grains (cristallites) sont amorphes et il est tout-à-fait raisonnable de penser qu'elles contribuent également à la conductivité ionique par le mécanisme de sauts en phase amorphe, apportant ainsi un apport indéterminé à la conductivité ionique mesurée.<sup>67</sup>

Il est donc primordial de trouver des moyens pour briser cette cristallinité dans le PEO afin d'obtenir une matrice polymérique pouvant servir dans les électrolytes solides fonctionnels à température ambiante (25°C). Plusieurs méthodes ont été exploitées dans la littérature pour tenter d'arriver à cette fin : l'ajout de sels en large quantité (la technique « polymer-in-salt »), l'ajout de particules inorganiques ou de plastifiants (formation d'un matériau composite) et la copolymérisation.<sup>68,69</sup>

### **I.3. État de l'art sur les solutions explorées pour briser la cristallinité du PEO**

#### I.3.1. Ajout de sels en grande quantité

L'ajout d'une grande quantité de sel dans une matrice de polymères (> 50 %m/m) constitue la technique de polymère dans le sel (« polymer in salt »). Cette méthode permet de réduire la cristallinité de la matrice, mais l'impact diffère en fonction de la nature du sel et de la matrice polymérique.<sup>70,71</sup> En général, la haute teneur en sel modifie également le mécanisme de transport ionique en découplant le transport de la mobilité du polymère, puis en favorisant les sauts de cations entre les agglomérations d'ions (« clusters ») sans avoir besoin que le polymère « bouge » pour permettre les sauts.

D'une pierre deux coups : avec de grandes quantités de sels, la cristallinité est brisée et le nombre de transport cationique est augmenté, ce qui est bénéfique pour le SPE<sup>ii</sup>.

Cependant, augmenter la concentration en sel mène aussi à certains contre-coups. Entre autres, il en résulte une perte de stabilité électrochimique, ainsi qu'une perte de stabilité interfaciale entre l'électrolyte et les électrodes.<sup>71</sup> Elle provoque également une augmentation significative des coûts de production, puisque cette méthode fonctionne bien avec les sels à anions organiques, qui ont une énergie de réseau plus faible et sont davantage solubles dans les polymères (exemples : TFSI<sup>-</sup>, FSI<sup>-</sup>), mais qui sont cependant beaucoup plus dispendieux que les sels d'anions PF<sub>6</sub><sup>-</sup> ou ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

### I.3.2. Matériaux composites

Cette catégorie englobe l'ensemble des modifications de la matrice obtenues par l'ajout de nouveaux constituants. Les principales techniques qui en font parties sont l'ajout de plastifiants, l'ajout de particules inorganiques, l'ajout d'un agent réticulant et les mélanges de polymères.

#### *I.3.2.1. Ajout de plastifiants*

L'utilisation de plastifiants dans le PEO permet d'efficacement réduire la cristallinité et même de le rendre complètement amorphe. Bien que très efficace pour le bris de cristallinité, les plastifiants ont également leurs inconvénients. D'une part, ils réduisent considérablement les propriétés mécaniques du PEO.<sup>72-75</sup> Ainsi, les propriétés d'espacement d'un SPE de PEO plastifié ne sont plus suffisantes pour assurer une séparation adéquate des électrodes. Il peut donc se produire quelques phénomènes indésirables dont la croissance de dendrites. Pour cette raison, les SPEs plastifiés sont parfois utilisés avec un support inerte plus rigide, semblable aux électrolytes gélifiés qui utilisent des matrices de PVDF ou de PMMA pour assurer l'intégrité dimensionnelle et mécanique de la membrane (à savoir : les électrolytes polymères gélifiés contiennent généralement une grande quantité de solvants organiques et le mécanisme de conductivité s'apparente davantage à celui d'un électrolyte liquide que celui d'un SPE).<sup>76</sup> La structure

---

<sup>ii</sup> Le concept du nombre de transport cationique est défini au chapitre suivant.

moléculaire de quelques plastifiants couramment utilisés dans les SPEs est montrée à la Figure 6.

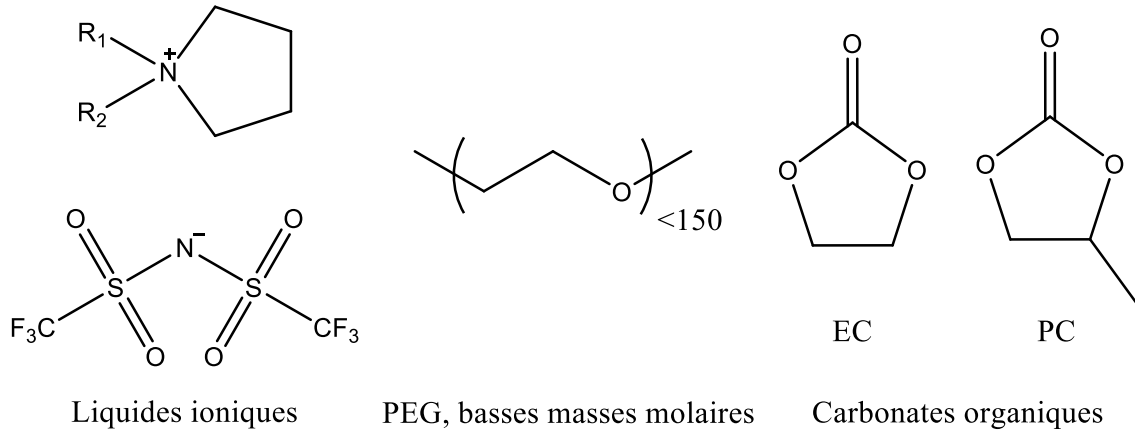


Figure 6. Structures de certains plastifiants couramment utilisés, dont les liquides ioniques d'ammonium quaternaire, les PEG de basses masses molaires et les carbonates organiques également utilisés dans les électrolytes liquides.

D'autre part, les plastifiants sont plus susceptibles à la dégradation électrochimique et thermique, étant de petites molécules (plus petites que les polymères) et possédant un potentiel d'oxydation inférieur au PEO. Ils sont donc facilement dégradés, ce qui diminue la durabilité de la batterie.<sup>77</sup>

### 1.3.2.2. Ajout de particules inorganiques

L'ajout de particules inorganiques dans le PEO est une stratégie qui gagne en popularité puisque cela permet non seulement de réduire la cristallinité du PEO, mais également d'en améliorer les propriétés mécaniques et électrochimiques.<sup>41,78-80</sup>

Concernant le bris de cristallinité, l'efficacité des différentes particules inorganiques dépend de quelques paramètres, dont la taille des particules et la nature chimique des particules. Ainsi, pour des nanoparticules de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, par exemple, 25% m/m dans le PEO réduit sa cristallinité d'environ 15-20%<sup>81</sup>, alors qu'il faut environ 35-40% m/m pour des nanoparticules de SiO<sub>2</sub> pour avoir le même effet. Il en faut même jusqu'à 70-80% massique pour parvenir à supprimer toute cristallinité du PEO.<sup>82</sup> Les particules plus grosses, de la taille du micromètre, ne parviennent pas à complètement briser la cristallinité du PEO. Il est donc nécessaire de former un matériau nanocomposite



(généralement appelés électrolytes solides composites, CPEs) pour voir un effet bénéfique des charges inorganiques sur la cristallinité de la matrice polymérique.

Concernant les propriétés mécaniques, seules les nanoparticules ont montré un effet bénéfique en formant également un matériau nanocomposite. La silice est de loin la particule inorganique la moins dispendieuse à ajouter au PEO pour en améliorer les propriétés mécaniques, mais elle n'aide que peu pour le bris de cristallinité.<sup>83</sup> Il y a donc une balance à trouver entre les charges utilisées et les effets recherchés.

Pour ce qui est des propriétés électrochimiques, il a été montré que l'ajout de particules inorganiques permet généralement d'augmenter la fenêtre de stabilité électrochimique vis-à-vis de l'oxydation, ce qui permet d'utiliser le SPE dans une pile à plus grande différence de potentiel. De plus, lorsque les particules utilisées ont une constante diélectrique élevée, comme le BaTiO<sub>3</sub>, les interactions avec les sels du SPE améliorent à la fois la conductivité ionique et le nombre de transport des cations.<sup>84,85</sup>

Il est également possible d'ajouter des particules dites « actives » (donc contribuant activement au mécanisme de conductivité ionique) comme les céramiques utilisées dans les électrolytes solides inorganiques pour former un électrolyte solide hybride. Les plus communes sont LLZO et LATP.<sup>86,87</sup>

Ainsi, l'ajout de charges inorganiques est bien une voie prometteuse pour accroître les performances d'un SPE, mais dans les concentrations nécessaires pour briser la cristallinité du PEO, elles ne constituent pas une voie intéressante.

### *1.3.2.3. Ajout d'agents de réticulation*

L'ajout d'agents réticulant au PEO permet d'accroître les propriétés mécaniques de la membrane de SPE et de réduire considérablement la cristallinité.<sup>88,89</sup> Lorsque le PEO n'est pas impliqué chimiquement dans le réseau 3D de réticulation, la structure de l'assemblage formé est très près d'un réseau interpénétré (2 réseaux 3D imbriqués un à travers l'autre sans pour autant être liés de façon covalente); on parle alors d'un réseau

semi-interpénétré (le PEO ne forme pas de réseau 3D sans être réticulé). Ceux-ci permettent de piéger le PEO à travers une matrice d'un autre polymère réticulé, brisant partiellement la cristallinité du PEO. Toutefois, cela diminue également la fraction de PEO, le polymère pouvant transporter les charges, ce qui limite le courant maximal pouvant circuler dans le SPE.

Lorsque le PEO est impliqué dans la réticulation, il y a formation d'un élastomère de PEO à la suite de la réticulation. Dans ce cas, la mobilité des chaînes de PEO est réduite, limitant la conductivité ionique malgré l'absence de cristallinité. Quelques exemples d'agents réticulant utilisés dans la littérature sont rapportés à la Figure 7.

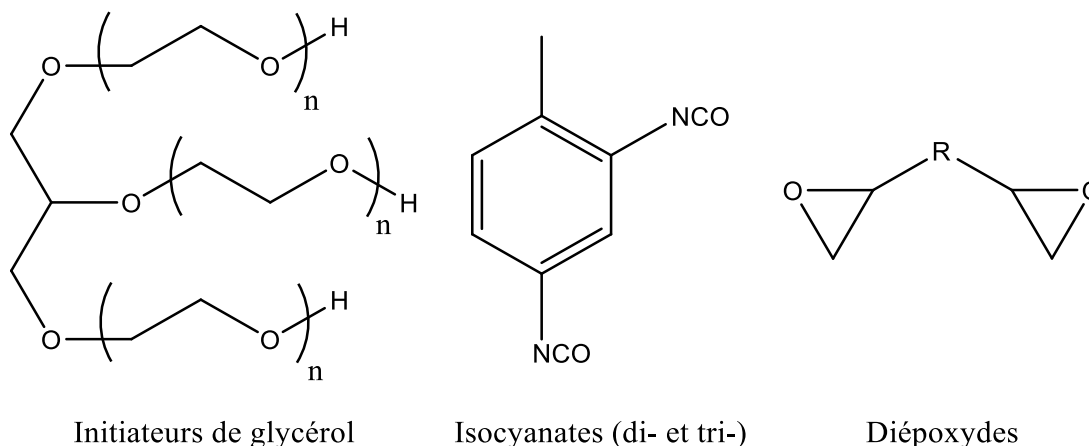


Figure 7. Structure moléculaire et/ou fonctionnalité de certains agents de réticulation utilisés dans la littérature.

Ainsi, la réticulation pourrait être une voie performante pour briser la cristallinité. Toutefois, il serait impératif de maintenir le niveau de réticulation le plus bas possible. Dans ce cas, la cristallinité est réduite, mais pas complètement absente. Il s'agit donc d'une voie mitigée dans l'objectif de briser la cristallinité du PEO.

#### 1.3.2.4. Mélanges de polymères

Les mélanges de polymères ont été utilisés principalement pour pallier les faiblesses du PEO une fois sa cristallinité brisée et pour assurer une tenue mécanique du SPE, typiquement à haute température ( $>70^{\circ}\text{C}$ ).<sup>90,91</sup> Comme la plupart des mélanges de polymères ne sont pas miscibles, il est possible d'exploiter la micro-séparation de phases qui se produit afin de contrôler les canaux de conduction formés et maximiser les propriétés du mélange.<sup>92-95</sup> Les mélanges classiques impliquent le PEO avec du PVDF ou

du PMMA, qui sont déjà largement utilisés dans les électrolytes gélifiés et dans les cathodes comme agents liants, dont les structures moléculaires sont montrées à la Figure 8.

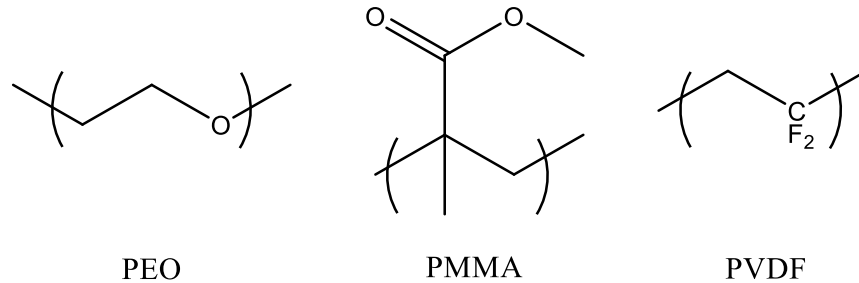


Figure 8. Structure moléculaire des polymères les plus fréquemment utilisés dans les mélanges de polymères.

Il ne s'agit donc pas d'une voie permettant le bris de cristallinité du PEO. Néanmoins, l'interface entre les cristallites de PEO et la phase du second polymère est constituée de PEO amorphe, donc avec le contrôle des micro-séparations de phase, il est possible d'abaisser légèrement le taux de cristallinité du PEO.

### 1.3.3. Copolymères

Cette catégorie quant à elle recoupe toutes les modifications faites à la structure moléculaire du polymère menant à la formation d'un copolymère : copolymères blocs (dont les deux unités s'assemblent préférentiellement en longues séquences de chacune des unités, exemple : AAAAABBBBB) et copolymères alternés (dont les deux unités s'assemblent préférentiellement en alternance plutôt qu'en séquence, exemple : ABABABABAB)<sup>iii</sup>. La copolymérisation permet de combiner dans un même matériau les propriétés de deux matériaux. Elle permet également de moduler les propriétés résultantes du matériau en fonction du choix des monomères combinés.

#### *1.3.3.1. Copolymérisation en bloc*

La copolymérisation en bloc a été grandement étudiée dans le développement de nouveaux SPEs à base de PEO. Tel que mentionné précédemment, le principal défaut du PEO amorphe (surtout à haute température) est sa stabilité dimensionnelle. En effet, le PEO amorphe est mou à haute température puisque sa  $T_g$  se situe à environ  $-60^\circ\text{C}$ . La

<sup>iii</sup> Les concepts théoriques derrière la formation des copolymères sont détaillés au chapitre suivant.

copolymérisation en bloc a permis d'adresser cette faiblesse. Plusieurs groupes de recherches ont réalisé des copolymères blocs de PEO avec du polystyrène ou des unités similaires.<sup>96-100</sup> Ce copolymère bloc de deux composantes immiscibles subit ensuite des microséparations de phase, similaire à ce qui se produisait pour les mélanges de polymères discutés à la section précédente. Les micro-phases de polystyrène donnent la rigidité/stabilité dimensionnelle au film de polymère, tandis que la portion contenant le PEO « amorphe » s'occupe de la conductivité ionique. Cette stratégie a donné de bons résultats quant à la conductivité ionique des SPEs; après tout, la portion conductrice est souvent due à de courtes chaînes de PEO, ce qui favorise la phase amorphe de ce dernier, mais deux problèmes surviennent alors : la stabilité de l'interface SPE|Anode métallique qui souffre du manque d'interaction entre le polystyrène (ou les unités similaires) et le métal, ainsi que la cristallisation inévitable de la portion PEO (la séparation de phases ralentit la cristallisation, mais ne l'inhibe pas).<sup>101</sup> Ceci a fait en sorte que la technologie ne soit pas applicable dans des piles due à une interface instable.

Une approche néanmoins intéressante dérivée du développement des SPEs par copolymères blocs a été développée en 2013 dans le groupe de Balsara.<sup>102</sup> L'idée a été d'accrocher chimiquement les anions sur les chaînes de copolymères. Ce faisant, le nombre de transport tend vers 1 (puisque les anions ne peuvent en théorie pas diffuser), prévenant ainsi la formation d'un gradient ionique, donc inhibant la croissance de dendrites. Cette technologie souffre toutefois des mêmes problèmes de cristallisation au fil du temps et d'un manque d'adhésion du SPE sur l'anode de lithium métallique. La Figure 9 résume certaines des structures de copolymères blocs discutés.

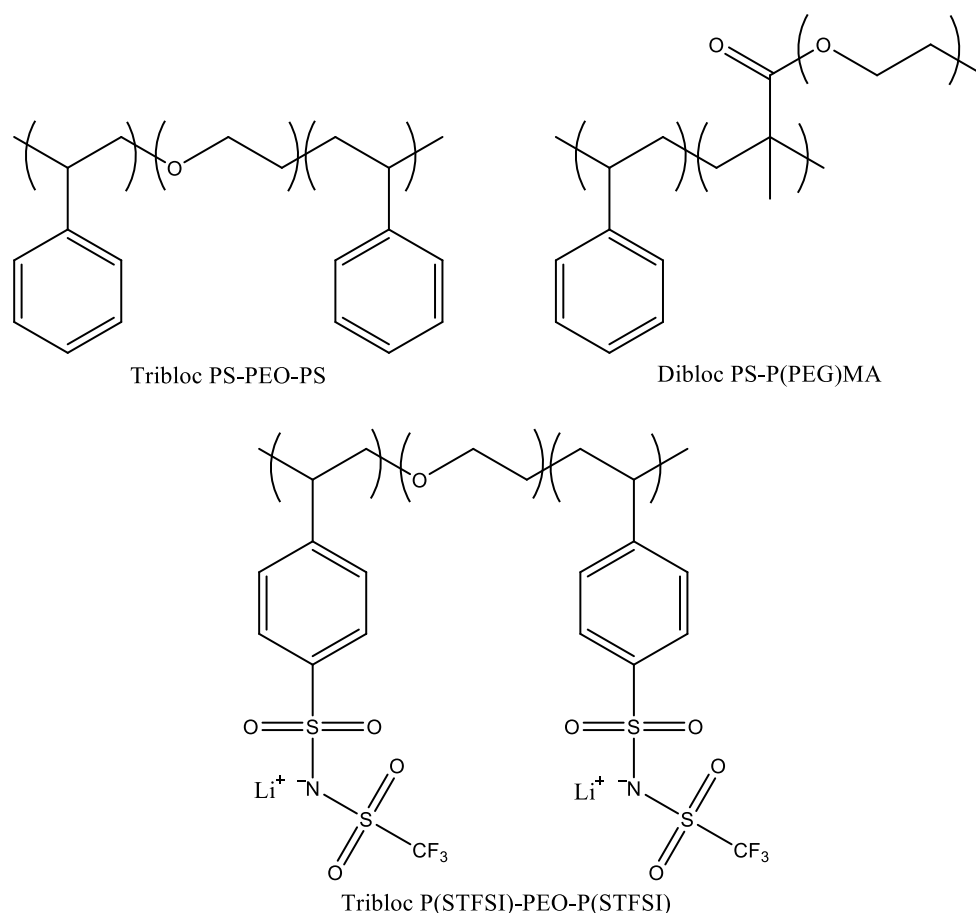


Figure 9. Structure moléculaire de quelques copolymères blocs étudiés dans la littérature et utilisés comme SPEs

### 1.3.3.2. Copolymérisation alternée

La copolymérisation alternée pour obtenir des SPEs dont une unité sur deux est une unité EO a aussi été étudiée dans la littérature. L'un des copolymères alternés les plus prometteurs est sans doute le poly(éther-carbonate) résultant soit de l'ouverture de cycle du carbonate d'éthylène (EC)<sup>103</sup>, soit de la polycondensation de l'éthylène glycol (EG/EO) ou ses oligomères de courtes séquences (di-/tri-éthylène glycol) avec du carbonate de diméthyle (DMC)<sup>104</sup> (voir Figure 10 pour les structures moléculaires desdits réactifs). Bien que ces copolymères soient exempts de cristallinité (ou démontrent une très faible cristallinité, <5%), il n'est pas possible de contrôler les propriétés résultantes puisque dans tous les cas, une unité sur deux est le carbonyle et l'autre unité est la courte séquence d'unités EO. La conductivité ionique à température pièce obtenue pour ce type de copolymère est de l'ordre de  $10^{-7}$ - $10^{-6}$  S/cm à une concentration en sel typique (ratio

molaires monomères : cations entre 10-20:1), ce qui n'est pas suffisant pour leur utilisation.<sup>105</sup>

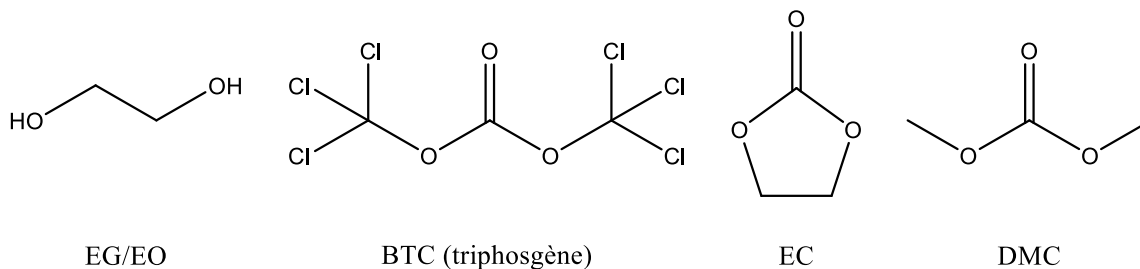


Figure 10. Structure moléculaire des monomères utilisées pour la copolymérisation alternée, formant des copolymères dont une des unités de répétition est  $-(CH_2CH_2O)-$ .

#### I.4. Description de la problématique et hypothèses de travail

Certains auteurs rapportent des copolymères sans faire mention ou encore sans caractériser la distribution des monomères dans les chaînes, alors que d'autres prétendent avoir des copolymères aléatoires sans pour autant le démontrer.<sup>106-109</sup> Puisque l'absence de contrôle sur la copolymérisation n'est pas synonyme de distribution aléatoire, il devient alors difficile de déterminer l'origine moléculaire des propriétés résultantes de ces SPEs, incluant l'origine de la diminution de la cristallinité lorsqu'il y en a. Avant d'entreprendre les travaux qui sont présentés aux chapitres 2 et 3, la littérature a été passée en revue afin de vérifier si de véritables copolymères statistiques avaient été développés et testés. Étonnamment, aucun précédent n'a été trouvé concernant soit la copolymérisation statistique, soit la copolymérisation aléatoire pour le développement de SPEs (à noter que la copolymérisation statistique d'époxydes a quant à elle été étudiée, mais pas dans le contexte des SPEs<sup>110,111</sup> – voir au chapitre 1 pour plus de détails). Intuitivement, la méthode idéale pour briser la répétition spatiale des unités est d'éliminer cette répétition au niveau moléculaire en utilisant une distribution aléatoire ou statistique avec un contrôle sur la distribution des monomères (et surtout des comonomères) au sein des chaînes de polymères. Il s'agit donc d'un manque flagrant à la littérature en ce qui a trait au développement de membranes SPEs pour le transport cationique dans les piles et c'est là que les travaux réalisés dans cette thèse entrent en jeu.

Il est important de remarquer que cette thèse s'inscrit à la fois dans le domaine de la chimie des polymères et dans le domaine des piles. À cet effet, plusieurs thématiques seront abordées dans les chapitres suivants, certaines relevant de la chimie des polymères, d'autres de concepts électrochimiques.

Concernant les polymères, tel que mentionné précédemment, il existe actuellement un manque dans la littérature concernant l'utilisation de la copolymérisation statistique comme outil pour la conception de SPEs. Or, dans les années 1950-1960, Flory a développé un modèle qui permet de représenter l'évolution de la cristallinité pour un copolymère statistique. Dans son modèle, appelé modèle d'exclusion de Flory<sup>112-114</sup>, les comonomères agissent à titre de défauts structurels pour le monomère majoritaire, et lorsque ce dernier cristallise, les comonomères sont exclus des cristallites. Ceci cause généralement une diminution de taille des cristallites jusqu'à leur disparition (donc jusqu'à ce que la cristallisation soit inhibée), tel qu'illustré à la Figure 11. C'est ce qui a été observé pour les copolymères statistiques d'éthylène<sup>115,116</sup>; il y a donc de bonnes raisons de croire qu'un phénomène similaire se produise avec des copolymères statistiques avec EO.

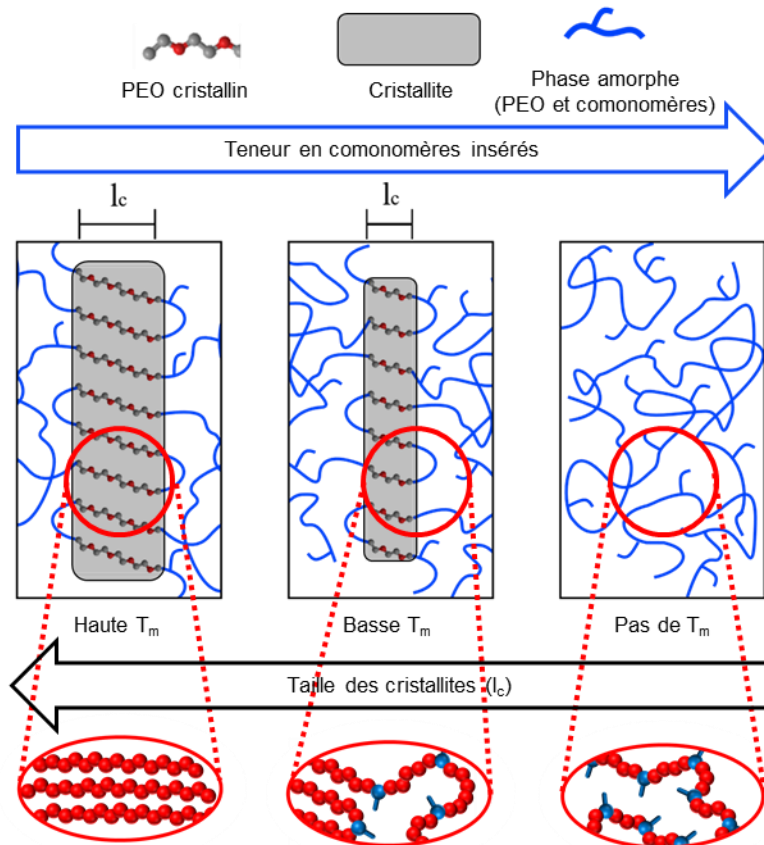


Figure 11. Évolution supposée de la cristallinité en fonction de la teneur en comonomères insérés dans un copolymère statistique à base de PEO, basé sur le modèle d'exclusion de Flory

#### I.4.1. Contrôle de la cristallinité

L'hypothèse de travail de base de cette thèse : en contrôlant le taux d'insertion en comonomères par la copolymérisation statistique d'oxyde d'éthylène avec des époxydes substitués permettra de briser la cristallinité et d'offrir un meilleur contrôle sur les propriétés des matériaux résultants.

#### I.4.2. Optimisation de la conductivité ionique

Tel que mentionné dans une section précédente, trop d'incorporation en comonomères, même si cela brise la cristallinité (comme dans le cas de la copolymérisation alternée), mène à une faible conductivité ionique. Ainsi, la seconde hypothèse de travail est que le contrôle de la cristallinité de la matrice polymérique par l'insertion de comonomères en



distribution statistique va permettre de contrôler et d'optimiser la conductivité ionique à température pièce.

#### I.4.3. Diminution des températures de transition de phases ( $T_g$ et $T_m$ )

Évidemment, l'insertion de comonomères en distribution statistique devrait aussi avoir un impact sur les propriétés thermiques. La troisième hypothèse de travail est que l'augmentation de la quantité de comonomères insérés diminue la  $T_g$  des matériaux en agissant en quelque sorte comme un plastifiant.

#### I.4.4. Influence de la concentration en sels

Enfin, la dernière hypothèse de travail concerne l'effet de la concentration en sel dans les SPEs. Pour les polymères riches en unités EO, il a été démontré que l'optimum en concentration se situe généralement entre 18-30 %m/m (correspondant un ratio molaire O : Li de 30 : 1 à 20 : 1) avec du LiTFSI. Des teneurs en sel en dehors de ces concentrations se traduisent généralement par une baisse de la conductivité ioniques (en excluant les « polymer in salts » SPEs). Toutefois, pour les SPEs utilisant des sels de sodium, aucune étude ne démontre la concentration optimale dans de tels matériaux. Il y a de bonnes chances pour qu'un phénomène similaire au LiTFSI dans le PEO soit observé avec le NaClO<sub>4</sub> dans le PEO, ou dans des copolymères riches en EO. Ainsi, l'optimisation de la teneur en sels devrait permettre d'optimiser la conductivité ionique.

#### I.4.5. Question de recherche

Bien sûr, toutes les hypothèses sont intimement reliées et il est impératif de comprendre les liens qui les unissent pour pouvoir développer des membranes de transport cationiques Li<sup>+</sup> et Na<sup>+</sup> efficaces à température ambiante (25°C). Leur ensemble mène donc à l'élaboration d'une question de recherche générale qui n'est jusqu'à présent pas abordé dans la littérature : est-ce que la copolymérisation statistique d'époxydes permet le développement de membranes solides efficaces pour le transport cationique à température ambiante? C'est exactement ce que les travaux présentés dans les prochains chapitres permettront de mettre en lumière.



# CHAPITRE 1. CONCEPTS FONDAMENTAUX ET MÉTHODOLOGIE

Dans les chapitres suivants relatant les résultats obtenus, plusieurs méthodes d'analyse auront été exploitées. Dans ce chapitre sur la méthodologie, les fondements théoriques et les détails expérimentaux des différentes méthodes d'analyse utilisées sont donnés, une méthode à la fois, afin de permettre de comprendre la signification et la portée des résultats.

Les concepts abordés dans ce chapitre vont comme suit : la synthèse des polymères riches en unités EO, la synthèse des copolymères de EO et d'époxydes substitués, la caractérisation structurale et micro-structurale des matériaux, leur caractérisation thermique et morphologique, la formulation des SPEs, leur caractérisation électrochimique (conductivité ionique, nombre de transport cationique et stabilité électrochimique), la formulation des cathodes, et l'analyse en batteries.

Avant de plonger dans ces concepts, voici deux détails techniques importants sur les paramètres optimaux à viser lorsqu'il est question de développer de nouveaux polymères électrolytes solides : la stabilité électrochimique et la masse molaire du polymère.

## 1.0.1. Stabilité électrochimique

Il est nécessaire qu'un polymère électrolyte solide ne subisse pas de réaction électrochimique dans la batterie. Ainsi, il ne doit pas pouvoir être réduit par le lithium métallique de l'anode et ne doit pas être oxydé au potentiel de la pile « chargée ». Pour des matériaux à base de PEO sec, la réduction n'est pas un problème. En effet, le Li métallique est stable en présence de PEO car ce dernier ne porte aucun hydrogène labile capable d'être réduit par le Li. Le potentiel d'oxydation du PEO est quant à lui variable dans la littérature, variant entre 3,6-4,2V (typiquement proche de 4V)<sup>10,117-124</sup>.

L'hypothèse principale pour expliquer cette variabilité repose sur la pureté du PEO. Comme tout éther, le PEO développe des peroxydes avec le temps lorsqu'il est exposé à l'air. Le peroxyde est une espèce très oxydante, ce qui favorise probablement l'oxydation plus hâtive du PEO. Également, le PEO est un matériau très hygroscopique. S'il est exposé à l'air ambiant, il se gorgera d'humidité qui sera ensuite très difficile à retirer complètement. Il y aura donc des traces d'eau qui réagiront avec le lithium métallique. Il est donc important de conserver les copolymères synthétisés sous atmosphère inerte, afin de maximiser le potentiel d'oxydation des SPEs. Dans ce travail, nos matériaux ont été utilisés fraîchement après la synthèse et ont été conservés sous azote.

### 1.0.2. Masse molaire ( $M_n$ ) visée

Il est déjà connu dans la littérature que plus la masse molaire du PEO solide est basse, plus la conductivité ionique résultante est élevée<sup>125</sup>. Cependant, plus sa masse molaire est élevée et plus les propriétés mécaniques sont intéressantes. Il faut une masse molaire minimale d'environ 15 000 g/mol pour voir un effet positif sur l'inhibition de la croissance dendritique<sup>126</sup>. De plus, à une telle masse molaire, il n'y a plus d'effet des bouts de chaîne sur la  $T_g$  et la  $T_m$ , ce qui est requis dans notre étude afin d'étudier l'influence du taux d'insertion des comonomères sur  $T_g$  et  $T_m$  sans subir l'influence des bouts de chaînes. Il est donc impératif de choisir une voie de synthèse qui permette d'obtenir au moins de telles masses molaires.

## **1.1. Synthèse des polymères**

La première étape afin de répondre à la question de recherche est de synthétiser les copolymères en contrôlant le taux d'insertion en comonomères. Pour synthétiser des copolymères dont la structure est basée sur celle du PEG/PEO, les deux principales méthodes de polymérisation sont la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) de l'unité « oxyde d'éthylène » avec d'autres époxydes (voir les structures moléculaires à la Figure 12), ainsi que la polycondensation d'éthylène glycol ou d'oligomères d'éthylène glycol avec une deuxième unité. Comme la ROP permet d'accéder à un plus large inventaire de structures et permet également de mieux contrôler la microstructure des matériaux résultants, c'est la méthode choisie pour la synthèse des matériaux de SPEs.

Voici en détails le fonctionnement de la ROP, les structures pouvant être obtenues ainsi que les particularités de chacune des techniques (cationiques, anioniques et coordinées).

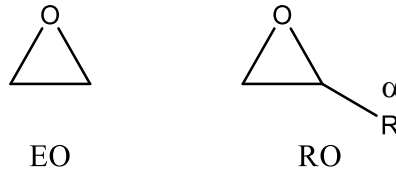


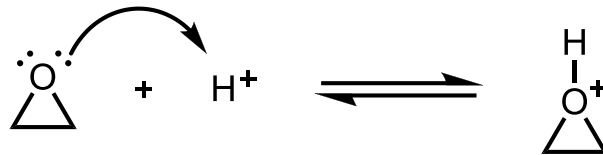
Figure 12. Structures moléculaires générales de l'oxyde d'éthylène (EO) et des époxydes substitués (RO), avec la position a montrée.

### 1.1.1. ROP de l'oxyde d'éthylène et particularités pour les époxydes substitués

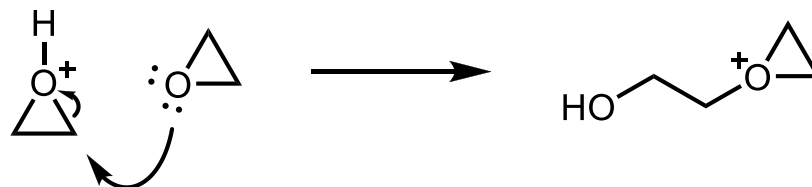
#### 1.1.1.1. Mécanisme de polymérisation cationique

La polymérisation cationique par ouverture de cycle (CROP, de l'anglais « cationic ring opening polymerization ») sur l'oxyde d'éthylène est une réaction quasi-explosive qui ne permet qu'un faible contrôle sur la structure du polymère. Ceci a des implications importantes au niveau sécurité lors de la réalisation des polymérisations.

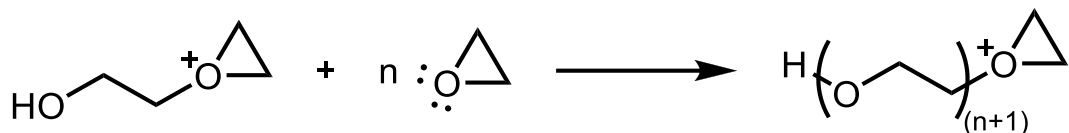
Tout d'abord, pour l'amorçage de la polymérisation, il faut activer le monomère pour former l'intermédiaire oxonium :



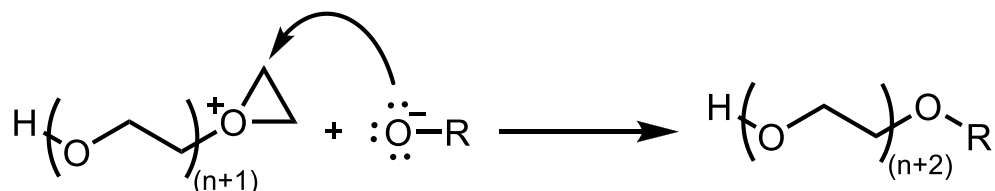
L'oxonium est l'espèce réactive de la polymérisation cationique. Lorsqu'il est formé, il devient un puissant électrophile, suffisamment pour que les doublets d'électrons non-liants sur l'oxygène des monomères non-activés soient assez nucléophile pour pouvoir attaquer l'oxonium, démarrant ainsi la réaction de polymérisation :



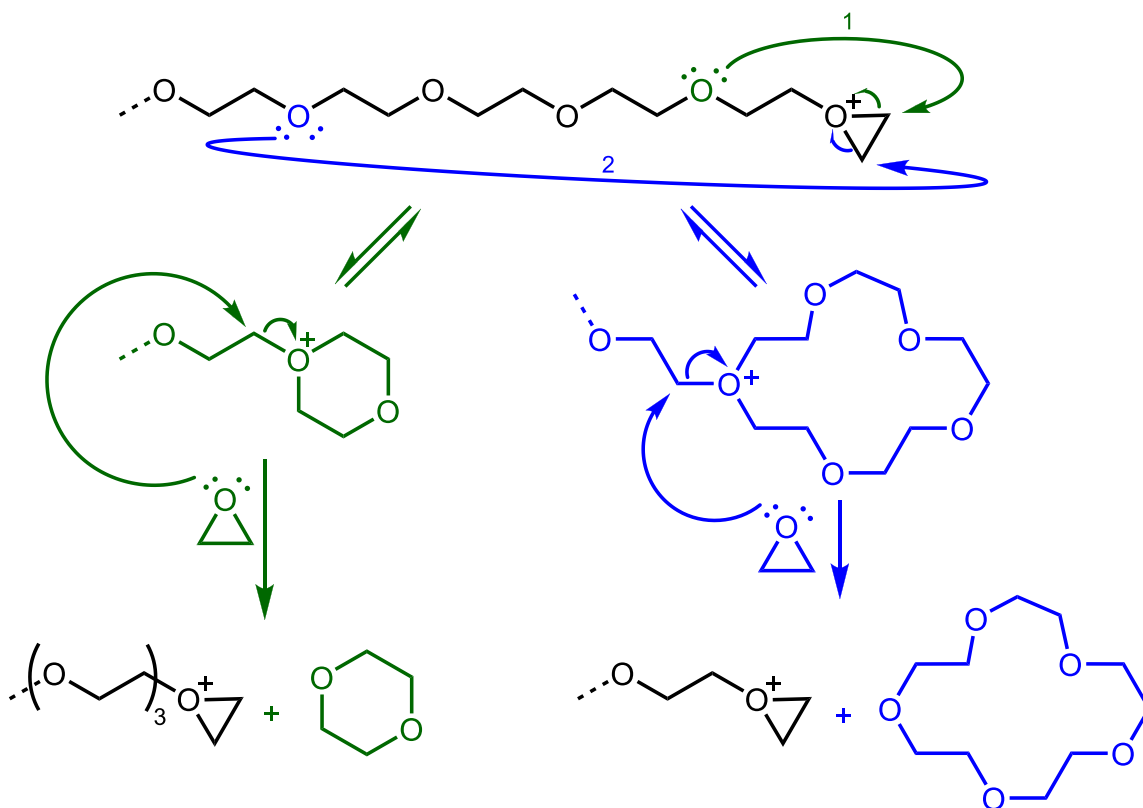
Une fois l'amorçage effectué, la propagation se poursuit par le même mécanisme, soit la propagation de l'ion oxonium sur la chaîne en croissance :



La croissance des chaînes peut ensuite être terminée par l'ajout d'un excès d'un nucléophile en milieu basique, par exemple par l'ajout d'un alcoolate  $\text{RO}^-$  :



Cependant, la polymérisation cationique de l'oxyde d'éthylène, comme celle de tout éther cyclique, est sujette aux réactions secondaires de rétro-scission (« backbiting »)<sup>127</sup>. Cette réaction se produit lorsque l'un des oxygènes du polyéther agit à titre de nucléophile, formant ainsi un intermédiaire cyclique, soit le 1,4-dioxane (voie 1 en vert), soit un macrocycle à 12 ou 15 membres (voie 2 en bleu) :



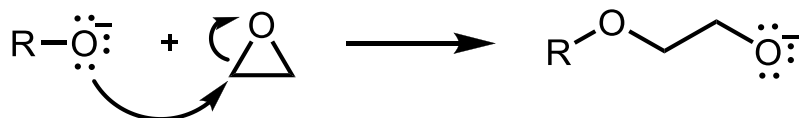
Puisque la formation des cycles à 6 membres est davantage favorisée que la formation de macrocycles, tant d'un point de vue thermodynamique que cinétique, la principale

impureté générée est le 1,4-dioxane. Cette réaction secondaire a un impact majeur sur les propriétés structurales du matériau résultant. Comme la dégradation peut se produire à n'importe quel moment de la croissance des chaînes du polymère, la rétro-scission entraîne donc un élargissement important de l'indice de polydispersité (PDI) de la polymérisation. Le PDI, qui correspond au ratio  $M_w/M_n$ , permet d'avoir une idée de la distribution de taille de chaînes de polymères. La rétro-scission limite aussi la taille des chaînes ( $M_n$ ) à des valeurs basses, bien en dessous de 10 000 g/mol. Ces raisons n'en font donc pas une méthode de choix pour l'obtention de polymères pour les SPEs riches en EO.

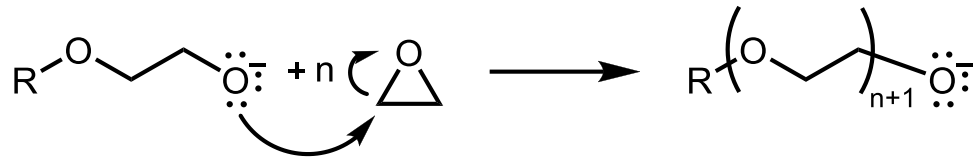
#### 1.1.1.2. Mécanisme de polymérisation anionique

La polymérisation anionique par ouverture de cycle (AROP, de l'anglais « anionic ring opening polymerization ») des époxydes a été grandement employée dans la littérature, surtout pour la formation de copolymères de bas poids moléculaire (< 10 000 g/mol) ayant une structure bien contrôlée. En effet, le grand avantage de la polymérisation anionique est que cette polymérisation, dans le cas de l'EO, est une polymérisation vivante, c'est-à-dire sans terminaison ou transfert. Ceci permet donc la synthèse facile de copolymères blocs, tout en conservant un excellent contrôle des masses obtenues et du PDI de la polymérisation.

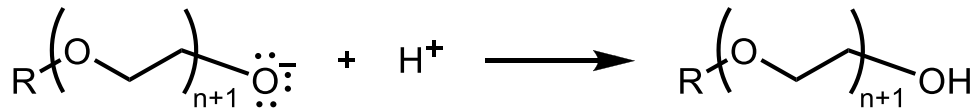
Le mécanisme de l'ouverture de cycle par polymérisation anionique de l'EO est similaire à celui de la polymérisation cationique, à savoir qu'il s'agit d'une succession de réaction passant par une « substitution nucléophile  $S_N2$  ». Toutefois, plutôt que d'utiliser le monomère comme nucléophile, ici c'est la chaîne en croissance et l'amorceur qui seront les nucléophiles. Plusieurs amorceurs peuvent être utilisés, mais les plus populaires sont les alcoolates ( $RO^-$ ). L'amorçage se déroule selon le mécanisme suivant :



La propagation se déroule de la même façon :

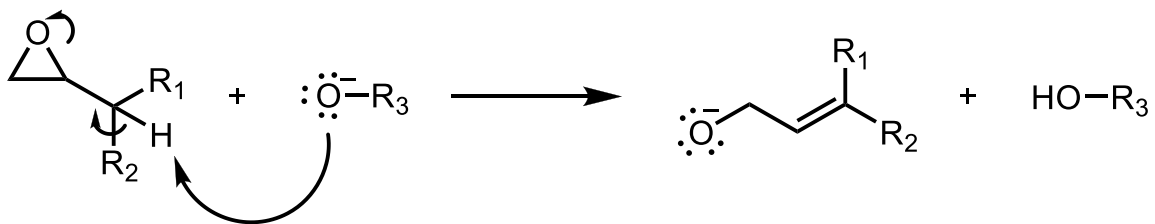


Comme il s'agit d'une polymérisation vivante, il n'y a pas de terminaison intrinsèque<sup>128,129</sup>. Les façons habituelles de terminer cette polymérisation sont soit d'ajouter un large excès de composés protiques, comme un alcool (ROH) légèrement acidifié, ou encore de précipiter le polymère. Dans le dernier cas, en exposant le polymère à l'air libre, il se terminera en captant les protons de l'humidité, tel qu'illustré ci-dessous :



Il faut noter néanmoins qu'il est possible de réaliser l'AROP en présence d'alcool : dans ce cas, à condition que l'on soit dans des conditions d'échange rapide entre espèce active (alcoolate) et espèce dormante (alcool), les alcools et les alcoolates servent tous deux d'amorceurs de la polymérisation.

Pour la polymérisation de l'EO, les masses molaires atteignables sont très élevées, de l'ordre de  $10^5$ - $10^6$  g/mol. Toutefois, en copolymérisation d'oxiranes substitués, il en est tout autrement. En effet, la polymérisation (et la copolymérisation) avec des époxydes substitués peut difficilement être contrôlée. Généralement, la présence habituelle d'un lien C-H en position  $\alpha$  du cycle (voir Figure 12) est responsable d'une réaction de transfert aux monomères (avec  $R_3-O^-$  étant soit la chaîne de polymère en croissance, soit l'amorceur)<sup>130</sup> :

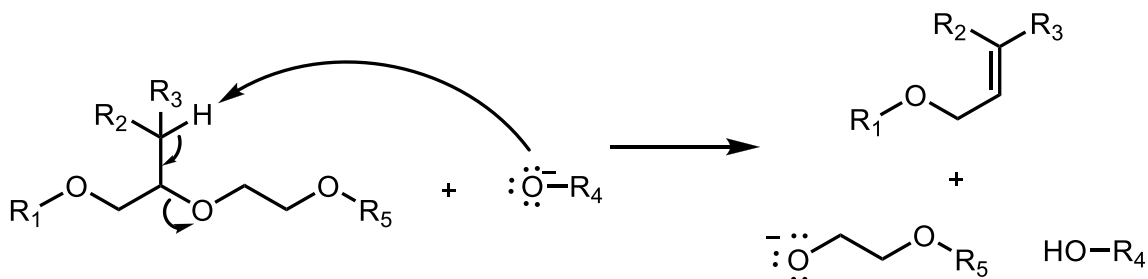


Cette réaction secondaire n'est pas souhaitable puisqu'elle peut terminer une chaîne en croissance et relarguer un nouvel amorceur. Ce faisant, le contrôle sur les masses



molaires n'est plus présent (qui se traduit par une augmentation du PDI), les masses obtenues sont plus petites ( $\ll 20\,000$  g/mol) et les bouts de chaînes ne sont plus les mêmes pour toutes les chaînes, rendant la structure hétérogène.

Une autre réaction secondaire possible est la réaction de transfert au polymère. Celle-ci se produit de façon similaire au transfert au monomère, mais en faisant l'abstraction du proton en position alpha de l'unité substituée déjà insérée au polymère :



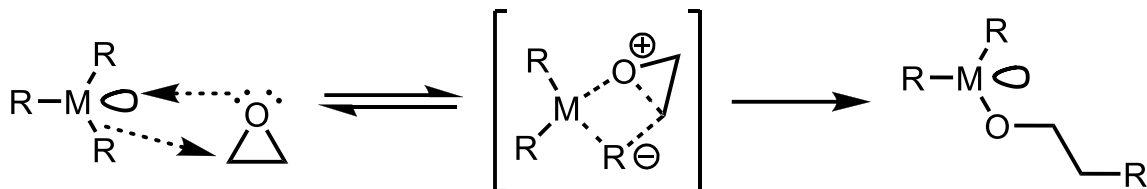
Le résultat de ce transfert pose les mêmes inconvénients que le transfert au monomère, soit une perte de contrôle sur la distribution de tailles des chaînes, ainsi que sur la nature chimique des bouts de chaînes.

En plus, comme le cycle est encombré pour les époxydes substitués, la polymérisation est grandement ralentie, ce qui augmente les chances pour que cette réaction secondaire se produise. Pour ces raisons, l'ouverture de cycle par voie anionique n'est pas la voie qui a été utilisée dans les différentes polymérisations réalisées dans le cadre de cette thèse.

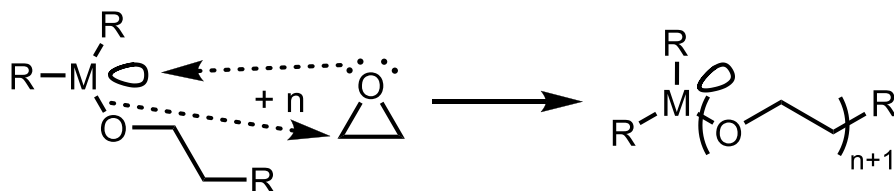
### 1.1.1.3. Mécanisme de polymérisation par coordination

Cette voie d'ouverture de cycle pour la polymérisation de l'EO est basée sur les interactions possibles des oxygènes des époxydes avec un métal, puis des interactions des ligands de ce complexe métallique avec les orbitales anti-liantes des liens C-O. La meilleure manière de visualiser les effets en jeu dans ce mécanisme est de voir le tout comme un mélange de mécanisme cationique (pour l'activation du monomère en formant une interaction O-M qui affaiblit la liaison C-O de l'époxyde) et de mécanisme anionique (pour l'ouverture du cycle par le déplacement des ligands du métal sur l'époxyde). Elle porte d'ailleurs parfois le nom de polymérisation anionique assistée par un acide de Lewis (« Lewis-Assisted Anionic Ring Opening Polymerization »)<sup>131</sup>. Visuellement,

l'amorçage, pour une polymérisation avec un catalyseur avec une seule espèce métallique, procède comme suit :



Dans cette représentation simplifiée, un seul ligand semble pouvoir amorcer la polymérisation. Or, en fonction de la nature du métal et des ligands, plusieurs d'entre eux peuvent amorcer la polymérisation (par exemple, lorsque le complexe métallique possède deux ou trois ligands alcoolates). La propagation, quant à elle, se poursuit comme l'amorçage, c'est-à-dire par le mécanisme d'ouverture-insertion de l'époxyde :



Bien qu'après chaque insertion, la chaîne de polymère soit terminée par la liaison avec le métal, elle n'est pas considérée ici comme une étape de terminaison puisque la présence du lien avec le métal est nécessaire pour permettre l'insertion d'un autre monomère. Comme l'espèce métallique est régénérée après chaque insertion, on parle alors de catalyse de polymérisation. Ainsi, sans impureté pour empoisonner le catalyseur, la polymérisation s'effectue sans terminaison; elle est donc vivante. Il est possible d'obtenir des masses assez élevées, de l'ordre de  $10^5$  g/mol pour l'EO avec les catalyseurs de calcium par exemple.<sup>132</sup> Toutefois, pour la majorité des catalyseurs, lorsque les chaînes atteignent une masse d'environ 50 000 g/mol, celles-ci enrobent le centre catalytique, l'encombrant trop et réduisant considérablement son activité. Cette limitation n'est toutefois pas importante pour les masses visées d'environ 15 000 – 20 000 g/mol pour les matériaux de SPEs.

Pour forcer la terminaison des chaînes, tout comme pour la polymérisation anionique, il suffit d'ajouter un large excès d'une espèce protique en milieu légèrement acidifié (exemple : méthanol avec 0,1M en HCl) ou simplement de précipiter le polymère dans un

anti-solvant. Parfois, les deux méthodes sont employées : la première permet de détacher le polymère du catalyseur; la seconde permet ensuite de récupérer le polymère sans le catalyseur. En réalité, le catalyseur peut être très difficile, voire impossible, à retirer complètement du matériau compte tenu des interactions entre les oxygènes et le centre métallique des complexes. Il faut noter que cette problématique, que l'on observe aussi dans l'AROP et la CROP, est rarement mentionnée. En fait, il est souvent très difficile de retirer des impuretés métalliques des PEO. C'est pour cela que le catalyseur n'a pas été retiré des matériaux synthétisés dans les travaux de recherche présentés dans cette thèse. Il faut toutefois faire attention à la nature du métal utilisé pour éviter qu'il n'intervienne dans les réactions d'oxydo-réduction lors du cyclage de la batterie, mais comme l'aluminium est le substrat utilisé pour la cathode de la batterie, il est sécuritaire de l'utiliser également comme centre catalytique.

Ici, le métal a été représenté comme étant  $M^{3+}$ , comme l'aluminium ou certaines espèces de cobalt, mais il existe aussi des espèces pouvant être  $M^{2+}$ , comme le zinc ou le calcium<sup>110,133-135</sup>. Il existe aussi des catalyseurs homo-(bi/tri)métalliques (catalyseurs dont le complexe moléculaire contient deux ou trois atomes d'un même métal) ou encore des complexes hétéro-bimétalliques (complexes contenant deux atomes de différents métaux impliqués dans la coordination), et même des complexes chiraux<sup>136</sup>. Pour ces complexes, le mécanisme exact est toujours sujet à discussion dans la littérature et n'a pas encore été élucidé avec exactitude, mais ces catalyseurs sont généralement utilisés dans la polymérisation d'époxydes substitués pour obtenir un contrôle sur la stéréosélectivité<sup>137</sup>. Les complexes de métaux  $M^{3+}$  sont ceux ayant rapporté la plus grande flexibilité pour la polymérisation des époxydes, c'est donc un cœur d'aluminium ( $Al^{3+}$ ) qui a été choisi pour catalyser les polymérisations. Afin d'accroître l'efficacité du catalyseur, il a été supporté sur de la silice, tel que réalisé dans la littérature<sup>138,139</sup>. Il est intéressant de noter qu'au fil du temps durant la polymérisation, le catalyseur sera détruit sous forme de silice/alumine nanométrique. Ce contaminant est inerte d'un point de vue électrochimique, et n'affecte pas les propriétés des SPE.

Le grand avantage de cette voie mécanistique de polymérisation se situe dans la copolymérisation de l'EO avec les époxydes substitués. Aucune réaction secondaire de rétro-scission ou encore d'abstraction d'un proton en position sur les époxydes substitués ne se produit (en choisissant judicieusement la structure du catalyseur)<sup>110</sup>. Le contrôle de la structure du copolymère (et sa microstructure) est donc régi par la nature du catalyseur.

## 1.2. Copolymérisation de l'EO avec les époxydes substitués

La copolymérisation de l'EO avec les époxydes substitués peut se faire selon les mécanismes anioniques et de coordination, tel que mentionné précédemment. C'est toutefois la polymérisation catalytique (par coordination) qui a été choisie pour les avantages mentionnés précédemment. Plusieurs structures de copolymères peuvent être obtenues en fonction de comment l'addition des monomères se déroule et de leur réactivité entre eux. Celles d'intérêts dans cette thèse sont les copolymères aléatoires ou statistiques.

### 1.2.1. Formation de copolymères aléatoires/statistiques

Pour qu'un copolymère parfaitement aléatoire soit formé, une chaîne en croissance ne doit pas avoir de préférence pour réagir avec un ou l'autre des monomères, peu importe l'unité terminant la chaîne. Autrement dit, une chaîne en croissance terminant par l'unité A peut réagir autant avec le monomère A (avec une constante cinétique  $k_{AA}$ ) que le monomère B (avec une constante cinétique  $k_{AB}$ ), et vice-versa. D'un point de vue cinétique, cela implique que les ratios de réactivité sont près de 1.

$$r_A = \frac{k_{AB}}{k_{AA}} \approx 1 \quad [1.1]$$

$$r_B = \frac{k_{BA}}{k_{BB}} \approx 1 \quad [1.2]$$

Il s'agit d'une occurrence très rare en polymérisation. En général, l'arrangement des monomères n'est pas aléatoire, puisque les ratios de réactivité sont différents de l'unité et souvent différents entre eux ( $r_A$  différent de  $r_B$ ). Il est alors question de copolymère statistique. Malheureusement, la littérature est souvent malhonnête vis-à-vis l'appellation

« aléatoire » (ou en anglais « random ») puisque très souvent, la microstructure des copolymères n'est pas caractérisée, mais le schéma réactionnel correspond en fait à une polymérisation statistique. Pour déterminer la statistique de distribution des monomères, ainsi que les longueurs moyennes des séquences d'un même monomère, il est nécessaire de procéder à l'analyse statistique de la microstructure, et/ou à l'analyse cinétique de la copolymérisation (voir ci-dessous).<sup>108,140,141</sup>

Expérimentalement, la copolymérisation de l'EO avec d'autres époxydes par voie catalytique (coordination) a été réalisée pour assurer le contrôle sur la structure (absence de transfert et de rétro-scission) et pour contrôler l'insertion des comonomères de sorte à éviter la formation de longue séquence de comonomères, qui sont potentiellement néfastes pour assurer une bonne conductivité ionique du SPE.<sup>61</sup> La réalisation de cette voie de copolymérisation présente néanmoins certains défis relatifs à la sécurité en laboratoire. Un design spécial de réservoir en verre a dû être réalisé pour pouvoir stocker et manipuler l'EO. Des ballons à parois de verre plus épaisses ont aussi dû être utilisés pour prévenir un potentiel bris du montage causé par une surpression (EO et certains des comonomères étant gazeux à 65°C qui est la température de polymérisation). Un détecteur d'EO a aussi été acheté, avec une sensibilité à l'échelle du 0,1 ppm, pour prévenir en cas de dégagement de EO pendant la polymérisation. La Figure 13 et la Figure 14 montrent respectivement le réservoir en verre contenant l'EO pendant son remplissage, trempant dans un mélange d'acétone et de glace sèche, et le montage expérimental complet pour la copolymérisation catalytique une fois le catalyseur, le solvant et le comonomère ajoutés.

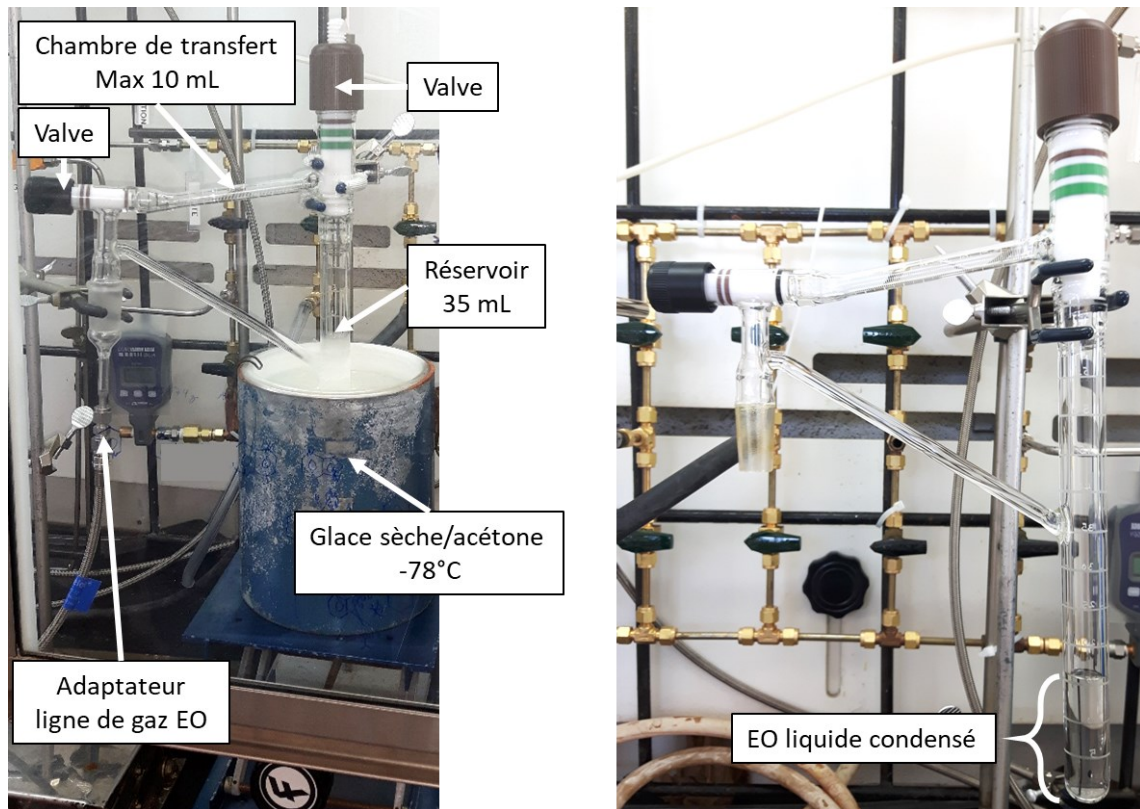


Figure 13. Réservoir d'EO en remplissage (à gauche) et une fois rempli et déconnecté de la ligne à gaz (à droite)

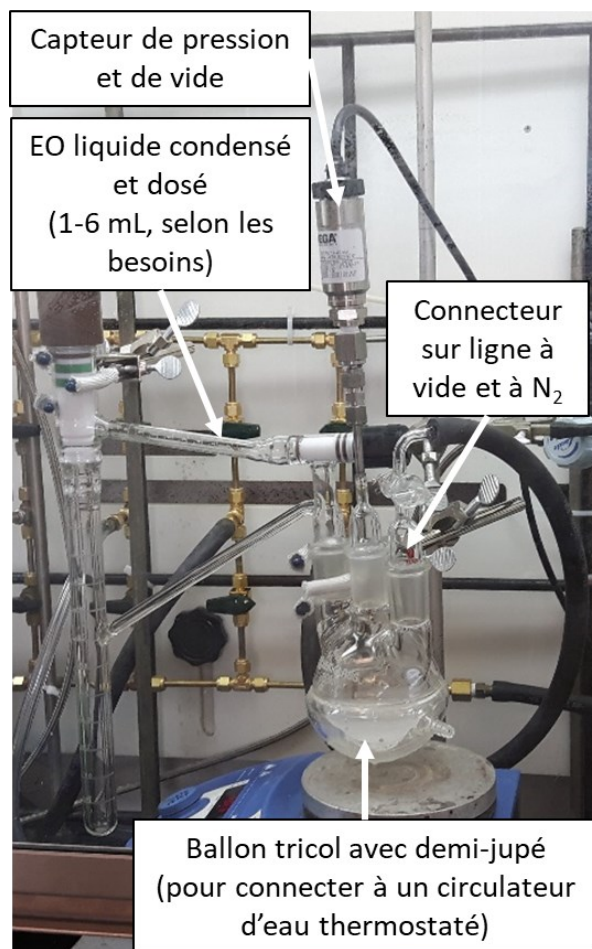
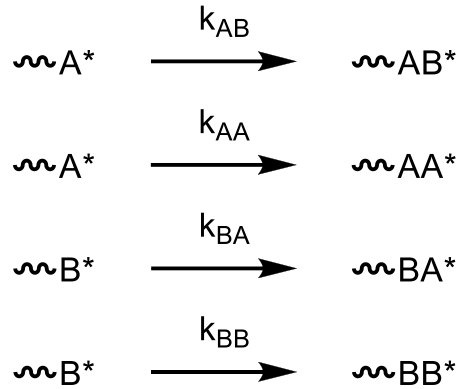


Figure 14. Montage expérimental pour la copolymérisation de l'EO avec un comonomère (et pour l'homopolymérisation de l'EO). Le ballon demi-jupé doit ensuite être connecté sur un circulateur d'eau à température réglable

### 1.2.2. Conditions cinétiques pour les différentes copolymérisations<sup>142</sup>

En prenant deux monomères différents, soit A et B, les différentes réactions de propagation possibles sont les suivantes :



À partir de ces constantes, il est possible de définir les rapports de réactivité,  $r$ , de chaque monomère. Pour le monomère A, cela représente le rapport de la constante cinétique d'addition du monomère A sur l'espèce active terminée par A à la constante cinétique d'addition du monomère B sur l'espèce active terminée par A :

$$r_A = \frac{k_{AA}}{k_{AB}} \quad [1.3]$$

$$r_B = \frac{k_{BB}}{k_{BA}} \quad [1.4]$$

Afin d'obtenir des copolymères formés de blocs de A et de B, les deux rapports de réactivité doivent être très largement plus grands que 1

$$r_A \approx r_B \gg 1 \quad [1.5]$$

Pour la copolymérisation alternée, c'est exactement l'inverse :

$$k_{AA} \ll k_{AB} ; k_{BB} \ll k_{BA} \quad [1.6]$$

$$r_A \approx r_B \rightarrow 0 \quad [1.7]$$

La copolymérisation statistique englobe tous les cas intermédiaires dans lesquels les rapports de réactivité ne sont ni tous les deux très grands, ni tous les deux nuls. Dans ce cas, en prenant en compte les fractions molaires des monomères A dans les réactifs ( $f_A$ ) et la composition en unité A dans le copolymère ( $F_A$ , obtenue par RMN  $^1\text{H}$ ), on peut démontrer l'équation de Mayo-Lewis :



$$F_A = \frac{f_A * (r_A f_A + f_B)}{r_A f_A^2 + 2f_A f_B + r_B f_B^2} = \frac{f_A * (r_A f_A + (1 - f_A))}{r_A f_A^2 + 2f_A(1 - f_A) + r_B(1 - f_A)^2} \quad [1.8]$$

Il est possible d'obtenir les ratios de réactivité en utilisant également la méthode développée par Fineman et Ross<sup>143</sup>. Cette méthode consiste en une réécriture de l'équation de Mayo-Lewis afin d'extraire les rapports de réactivité :

$$\frac{f_A \times (2F_A - 1)}{(1 - f_A) \times F_A} = \frac{f_A^2 \times (1 - F_A)}{(1 - f_A)^2 \times F_A} \times r_A - r_B \quad [1.9]$$

Les valeurs des variables dans les portions bleues et oranges de l'équation ci-dessus sont obtenues en prenant en compte les fractions molaires des monomères *A* dans les réactifs ( $f_A$ ) et les fractions molaires en monomères *A* dans les copolymères ( $F_A$ , obtenue par RMN <sup>1</sup>H). Comme elles sont connues pour chaque copolymérisation, porter en graphique la portion bleue en fonction de la portion orange permet d'obtenir une droite dont la pente est  $r_A$  et l'ordonnée à l'origine est  $r_B$ . Par exemple, pour le couple EO et PO, la méthode de Fineman-Ross donne le graphique à la Figure 15.

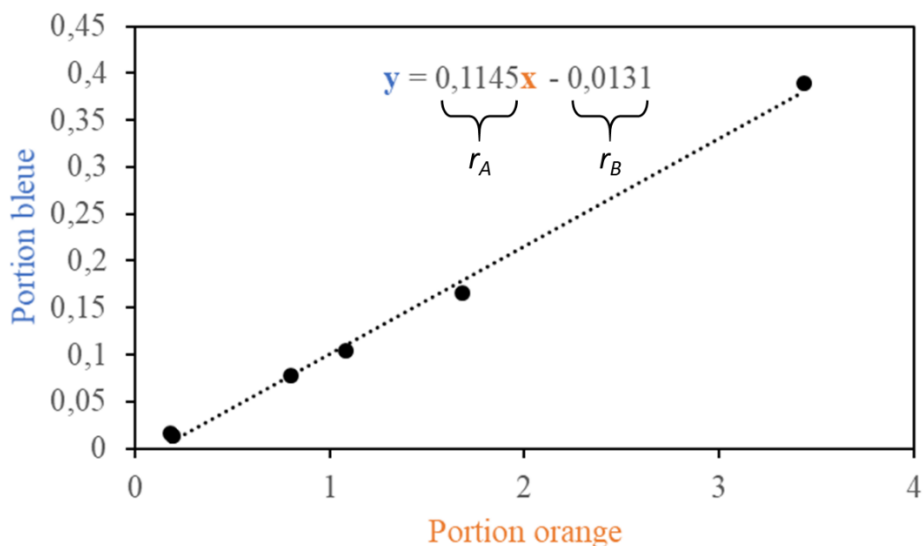


Figure 15. Graphe montrant la linéarisation par la méthode de Fineman-Ross pour l'obtention des ratios de réactivité

À partir de ces valeurs de rapports de réactivité, on peut en déduire que la copolymérisation devrait mener à une dérive de composition. On forme des séquences

longues en EO, puis au fur et à mesure que la concentration d'EO diminue, les séquences d'EO diminuent, et on insère de plus en plus de comonomère. Ainsi, les chaînes de copolymère que nous formons sont dissymétriques : elles sont constituées d'une extrémité qui est plus riche en EO que l'autre. Il faut noter qu'il existe d'autres outils d'analyse des copolymères, par exemple la méthode Kelen-Tudos, qui permettrait de mieux évaluer les rapports de réactivité pour éviter les biais à haut taux d'insertion (faiblesse de la méthode Fineman-Ross).<sup>144</sup> Étant donné que la connaissance précise des rapports de réactivité n'est pas essentielle pour notre travail et que les taux d'insertion en comonomères sont maintenus relativement faibles (<30%), nous nous sommes contentés de la méthode de Fineman-Ross.

### **1.3. Caractérisation RMN des copolymères**

#### 1.3.1. RMN <sup>1</sup>H

La RMN <sup>1</sup>H d'un copolymère d'oxyde d'éthylène et d'époxydes substitués sert principalement à déterminer la fraction molaire des différents comonomères le composant ( $F_A$  et  $F_B$ ). Lorsque les bouts de chaînes sont visibles, il est aussi possible de déterminer la longueur des chaînes, donc le degré de polymérisation et la masse molaire (respectivement  $X_n$  et  $M_n$ ), ainsi que le nombre de chaque comonomère par chaîne. Voici un exemple détaillé de l'analyse RMN <sup>1</sup>H (Figure 16) d'un copolymère de EO ( $x$ ) et de PO ( $y$ ).

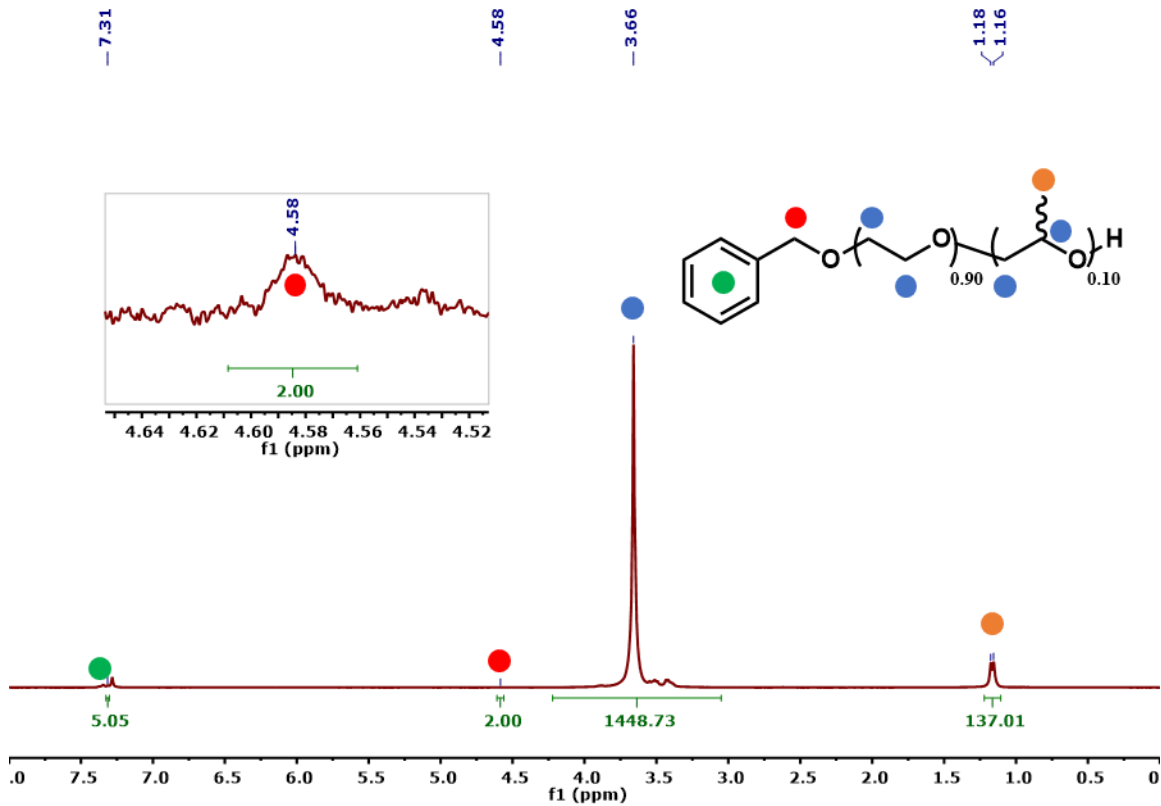


Figure 16. Exemple d'une analyse RMN  $^1H$  pour un copolymère de EO et de PO

$$y = \frac{137,01H_{CH_3}}{3H_{PO}} \approx 46 PO \quad [1.10]$$

$$x = \frac{1448,73H - (46 PO \times 3H_{H12,H13})}{4H_{EO}} \approx 328 EO \quad [1.11]$$

$$M_n = (y \times M_{PO}) + (x \times M_{EO}) = \left(46 \times \frac{58,08g}{mol}\right) + \left(328 \times \frac{44,05g}{mol}\right) \approx \frac{17000g}{mol} \quad [1.12]$$

En ayant fixé les intégrales relativement aux signaux équivalents d'une unité de bout de chaîne benzylique ( $\sim 5H$  pour les protons aromatiques et  $\sim 2H$  pour les protons du  $CH_2$  du benzyle), les intégrales des autres signaux peuvent être directement normalisées par leur nombre de protons respectifs sur le motif moléculaire pour obtenir le nombre moyen d'unité correspondante. Dans le cas particulier d'un copolymère de EO et de PO, les protons  $CH_2$  sur EO, ainsi que le  $CH_2$  et le  $CH$  sur PO ont un déplacement chimique très similaire et ne sont pas distinguables l'un de l'autre. C'est pour cela qu'il est plus simple

de d'abord déterminer la teneur en unité PO ( $y$ ), puis d'ensuite calculer le nombre d'unité EO ( $x$ ) et ensuite la masse molaire moyenne ( $M_n$ ) du copolymère.

Pour obtenir le degré de polymérisation d'un copolymère, il faut utiliser le concept de l'unité monomérique moyenne. Ce concept permet d'obtenir la masse molaire de la moyenne des unités ( $\bar{M}$ ), comme si le copolymère n'était en fait composé que d'une seule unité. Le degré de polymérisation ( $X_n$ ) devient alors le degré de polymérisation moyen ( $\bar{X}_n$ ) pour un copolymère. Pour le copolymère donné précédemment en exemple, les calculs sont les suivants :

$$\bar{M} = \frac{(x \times M_x) + (y \times M_y)}{x + y} = \frac{\left(328 \times \frac{44,05g}{mol}\right) + \left(46 \times \frac{58,08g}{mol}\right)}{328 + 46} = \frac{45,78g}{mol} \quad [1.13]$$

$$\bar{X}_n = \frac{M_n}{\bar{M}} = \frac{\frac{17000g}{mol}}{\frac{45,78g}{mol}} \approx 371 \quad [1.14]$$

La même procédure s'applique pour les copolymères avec l'oxyde de butylène (BO) et le triéthylène glycol méthyl éther glycidyl éther (TO). Il faut cependant prendre bien soin de soustraire la bonne quantité de protons des signaux. Les détails de la procédure pour chaque copolymère sont fournis dans les informations supplémentaires des chapitres de résultats.

### 1.3.2. RMN $^{13}\text{C}$ quantitative et analyse de la microstructure<sup>31</sup>

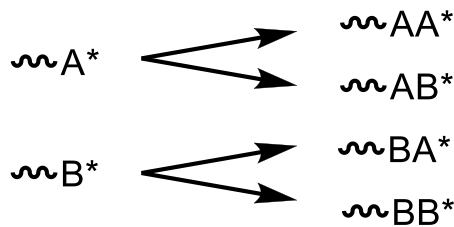
Toutes les informations obtenues par RMN  $^1\text{H}$  peuvent aussi être obtenues de la RMN  $^{13}\text{C}$  quantitative (séquence de pulses « inverse gated », sans couplage avec les  $^1\text{H}$ , avec un long délai de relaxation qui permet la quantification valide des aires des pics) une fois tous les pics attribués. Toutefois, l'avantage de la RMN  $^{13}\text{C}$  sur la RMN  $^1\text{H}$ , c'est que tous les signaux sont répartis sur une plage de déplacement chimique beaucoup plus large. Ainsi, certains des signaux qui sont superposés en RMN  $^1\text{H}$  pourront être discernés aisément en RMN  $^{13}\text{C}$ .

Pour obtenir la microstructure d'un copolymère, il est nécessaire de réaliser certains tests statistiques basés sur différents modèles. Deux modèles sont souvent présentés : le modèle de Bernoulli et le modèle de Markov. Dans le modèle de Bernoulli, la probabilité d'addition d'un monomère ne dépend pas de la nature du monomère qui le précède. Cela se produit lorsque le copolymère est véritablement aléatoire, c'est-à-dire lorsque le produit  $r_{AB} = 1$ . Dans le cas général (qui correspond à notre cas), la probabilité d'addition d'un monomère dépend de la nature du monomère précédemment enchaîné, et dans ce cas, il faut choisir le modèle de Markov d'ordre 1. Les descriptions des modèles qui vont suivre sont basées sur la publication de Bovey.<sup>145</sup>

### 1.3.2.1. Statistique de Markov d'ordre 1

Le modèle statistique développé par Markov, puis appliqué à la copolymérisation<sup>146</sup>, fait référence à la dépendance de l'insertion d'un nouveau monomère vis-à-vis la dernière unité (ordre 1) ou l'avant-dernière unité (ordre 2) présente sur la chaîne en croissance. Le modèle d'ordre 1 est celui qui a été employé pour l'analyse des RMNs <sup>13</sup>C quantitatives et ainsi déterminer la microstructure des copolymères.

Il faut considérer la dépendance à l'insertion d'une unité sur l'unité qui termine la chaîne en croissance, c'est-à-dire qu'il y a désormais une différence de probabilité de l'insertion du monomère A ou B en fonction de la dernière unité (A ou B) de la chaîne en croissance :



Dans un cas pareil, les probabilités d'obtenir l'une ou l'autre des additions précédentes sont définies comme suit :

$$p_{AA} + p_{AB} + p_{BA} + p_{BB} = 1 \quad [1.15]$$

En RMN, les successions de différentes unités donnent naissance à des résonances de fréquences légèrement différentes. Par exemple, une unité A entourée de part et d'autre

d'unités A n'aura pas les mêmes déplacements chimiques qu'une unité A entourée de part et d'autre d'unités B, qui n'aura pas non plus le même déplacement chimique qu'une unité A entourée d'une unité A et d'une unité B.

### 1.3.2.2. Un pont entre la RMN et les statistiques

La première étape à considérer pour simplifier l'analyse statistique est de négliger l'influence des bouts de chaînes, ce qui est raisonnable pour des copolymères de masses molaires supérieures à 10 000 g/mol, puisque les bouts de chaînes comptent pour moins de 1% des signaux. Pour se faire, il suffit d'imaginer une chaîne de copolymère comme s'il s'agissait d'une boucle sans bout. Dans le cas des copolymères de EO (ci-après référé par E) et de comonomères, dont l'oxyde de propylène (PO, ci-après référé par P), l'observable en RMN  $^{13}\text{C}$  quantitative (à 100 MHz) correspond aux signaux des unités centrales sur une succession de 3 unités (aussi appelé triades). Les 8 triades possibles sont les suivantes : EEE, EEP, EPE, PEE, EPP, PEP, PPE et PPP. Toutes les lois probabilistes peuvent être exprimées à partir des probabilités liées à E, les signaux d'intérêts sont les triades centrées sur E en RMN  $^{13}\text{C}$  et l'attribution des différents signaux aux différentes probabilités a été effectuée en se basant sur l'analyse d'oligomères similaires tirée du papier de Gronski *et al.*<sup>147</sup>. Question de compliquer un peu l'interprétation des spectres, il est possible de distinguer les différents carbones au sein des unités, à savoir E1 (carbone sur EO à distance d'une unité P), E2 (carbone sur EO adjacent à une unité P), P1 (carbone achiral de l'unité P) et P2 (carbone chiral de l'unité P, portant la chaîne pendante), tel qu'indiqué à la Figure 17. L'attribution des signaux aux probabilités des triades est schématisée à la Figure 7 et détaillée dans le Tableau 1.

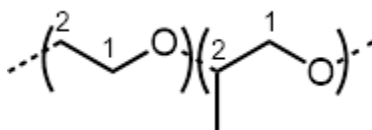


Figure 17. Structure moléculaire et identification des carbones d'intérêts pour l'analyse des microstructures

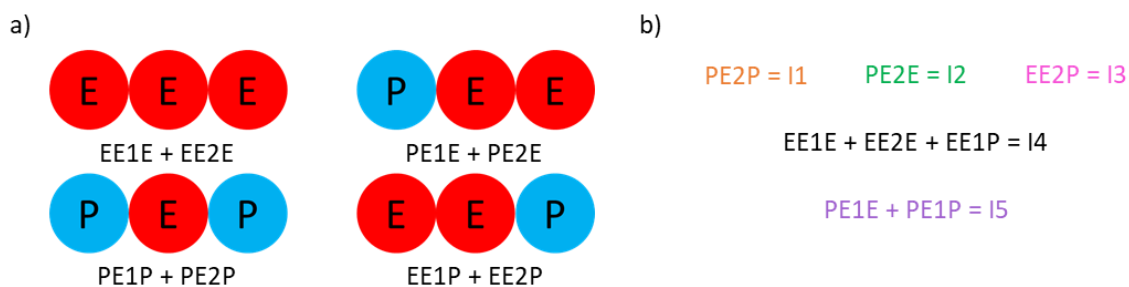


Figure 18. Analyse de microstructures. a) Triades possibles centrées sur E. b) Signaux RMNs  $^{13}\text{C}$  et triades associées

Tableau 1. Assignment des triades aux signaux en RMN  $^{13}\text{C}$  quantitative

Triades	Signaux	RMN $^{13}\text{C}$ $\delta$ (ppm)	Pics
EEE	EE1E	70,6	I4
	EE2E	70,6	I4
PEP	PE1P	68,6	I5
	PE2P	71,0	I1
PEE	PE1E	68,6	I5
	PE2E	70,8	I2
EEP	EE1P	70,6	I4
	EE2P	70,7	I3

Comme les signaux sont parfois dépendants d'une même espèce, 2 critères supplémentaires s'ajoutent pour respecter l'identité des unités:  $I2 = I3$  (puisque dans une boucle, il n'y a pas de direction préférentielle, donc il doit y avoir autant de triades EEP que de triades PEE) et  $I1 + I2 = I5$  (puisque'il doit y avoir autant de carbones 1 que de carbones 2 pour la somme des triades PEE et PEP;  $I1$  et  $I2$  représentent uniquement les carbones 2; tandis que  $I5$  représentent les carbones 1).

Une fois l'attribution réalisée et la composition du copolymère connue grâce à l'analyse RMN  $^1\text{H}$  (avec  $p(\text{E})$  étant la fraction molaire en EO et  $p(\text{P})$  la fraction molaire en PO), les intégrales de normalisation sont calculées :

$$I(E) = \frac{I1 + I2 + I3 + I4 + I5}{2} \text{ (donne l'intégrale équivalente aux unités E)} [1.16]$$

$$I = \frac{I(E)}{p(E)} \text{ (donne l'intégrale de normalisation pour tous les signaux)} [1.17]$$

Les probabilités des triades centrées sur E sont calculées à partir des intégrales normalisées selon les équations suivantes :

$$p(PEP) = \frac{I1}{I} \quad [1.18]$$

$$p(EEP) = p(PEE) = \frac{\left(\frac{I2 + I3}{2}\right)}{I} \quad [1.19]$$

$$p(EEE) = \frac{\left(\frac{I4 - \left(\frac{I2 + I3}{2}\right)}{2}\right)}{I} \quad [1.20]$$

Attention, les intégrales sont normalisées par rapport à tous les signaux (P et E), donc la somme des probabilités des triades centrées sur E n'égal pas 1 (puisque'il manque les triades centrées sur P). Néanmoins, à partir des 3 probabilités précédentes, il est possible de calculer les longueurs moyennes des séquences d'unités E, ainsi que l'indice de tendance bloc ou le ratio de persistance (qui indique si le copolymère a une tendance bloc, aléatoire ou alternée). L'équation pour la longueur moyenne des séquences d'unités E ( $L_E$ ) est :

$$L_E = \frac{p(PEP) + p(EEP) + p(EEE)}{\frac{p(EEP)}{2} + p(PEP)} = \frac{\text{probabilités d'avoir des unités E}}{\text{probabilités de fin de séquence de E}} \quad [1.21]$$

La longueur moyenne des séquences d'unités P pourrait être calculée de la même façon à partir des probabilités des triades centrées sur P. Toutefois, comme les signaux qui appartiendraient aux triades PPP et PPE (ou EPP) ne sont pas observés, cela indique que



les unités P, donc les comonomères, sont tous isolés (donc la longueur moyenne est de 1 unité).

La tendance de copolymérisation peut être calculée de plusieurs manières en fonction des probabilités choisies pour faire le calcul. Deux méthodes ont été utilisées dans les chapitres de résultats. Dans le chapitre 2 portant sur les membranes pour le lithium, c'est le ratio de persistance qui a été utilisé. Les détails mathématiques pour l'obtenir sont indiqués dans l'annexe 1, dans la section sur l'analyse des microstructures. À partir des probabilités de suite d'unités (E suivi de E,  $p(E/E)$ , ou E suivi de P,  $p(E/P)$ ), le ratio de persistance est défini comme suit :

$$\mu = \frac{p(E/E)}{p(E/P)} \quad [1.22]$$

avec  $\mu = 1$  (aléatoire),  $\mu < 1$  (tendance alternée), et  $\mu > 1$  (tendance bloc).

Dans le chapitre 3, c'est l'indice de tendance bloc ( $n$ ) qui a été utilisé. Pour le calculer, il faut d'abord obtenir les probabilités pour les diades alternées (séquences de 2 unités, EP) et comparer la probabilité de présence de cette diade par rapport à la probabilité de présence des unités qui la compose, soit  $p(E)$  et  $p(P)$ . Un petit raccourci mathématique peut être utilisé du fait de l'absence des triades EPP et PPP, donc de l'absence des diades PP. Comme la somme des diades EE + EP + PP est égale à 1 et que PP n'est pas visible, le calcul peut être exprimé comme suit :

$$n = \frac{p(EP)}{2 * p(P) * p(E)} = \frac{1 - p(EE)}{2 * p(E) * p(P)} = \frac{1 - \left( p(EEE) + \frac{p(EEP)}{2} \right)}{2 * p(E) * p(P)} \quad [1.23]$$

Avec  $n = 1$  (aléatoire),  $n < 1$  (tendance bloc) et  $n > 1$  (tendance alternée).

Peu importe le paramètre utilisé, la tendance de copolymérisation des systèmes, dans les conditions de synthèse utilisées, indiquera toujours une copolymérisation soit aléatoire, soit avec une tendance alternée. Ceci est dû à l'isolement de toutes les unités de comonomères.

## 1.4. Caractérisation thermique des polymères et des SPEs

### 1.4.1. Analyses DSC :

L'analyse calorimétrique à balayage (DSC, de l'anglais « differential scanning calorimetry ») est une technique utilisée régulièrement pour caractériser les transitions de phases thermiques dans les matériaux. Pour les polymères semi-cristallins, il est possible d'obtenir, entre autres, la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) des domaines amorphes ainsi que la température de fusion ( $T_m$ ) des domaines cristallins.<sup>148</sup> Pour les SPEs, la  $T_g$  correspond à la température limite basse à laquelle la mobilité ionique devient possible, puisque la mobilité ionique est couplée à la reptation (mouvement) des chaînes du polymère. Pour la mesurer, deux traits tangents à la courbe sont tracés pour suivre la pente de la courbe avant et après la transition (représentée par un changement continu de pente et non pas par un pic). La  $T_g$  est la valeur moyenne entre les deux températures où la courbe quitte les traits tangents. Pour les matériaux semi-cristallins, il est aussi important de connaître la  $T_m$ , puisqu'elle vient limiter la température minimale à laquelle les SPEs peuvent être utilisés. Cette dernière affirmation est valide uniquement à haute teneur en cristallinité, puisque comme il sera vu dans les chapitres de résultats, à 10% de cristallinité, la conductivité ionique à 25°C est possible et même optimale. L'intégrale du pic de fusion permet d'obtenir l'enthalpie spécifique de fusion du matériau, qui est directement relié à sa cristallinité. Ces paramètres sont obtenus à partir des thermogrammes, tel que montré à la Figure 19.

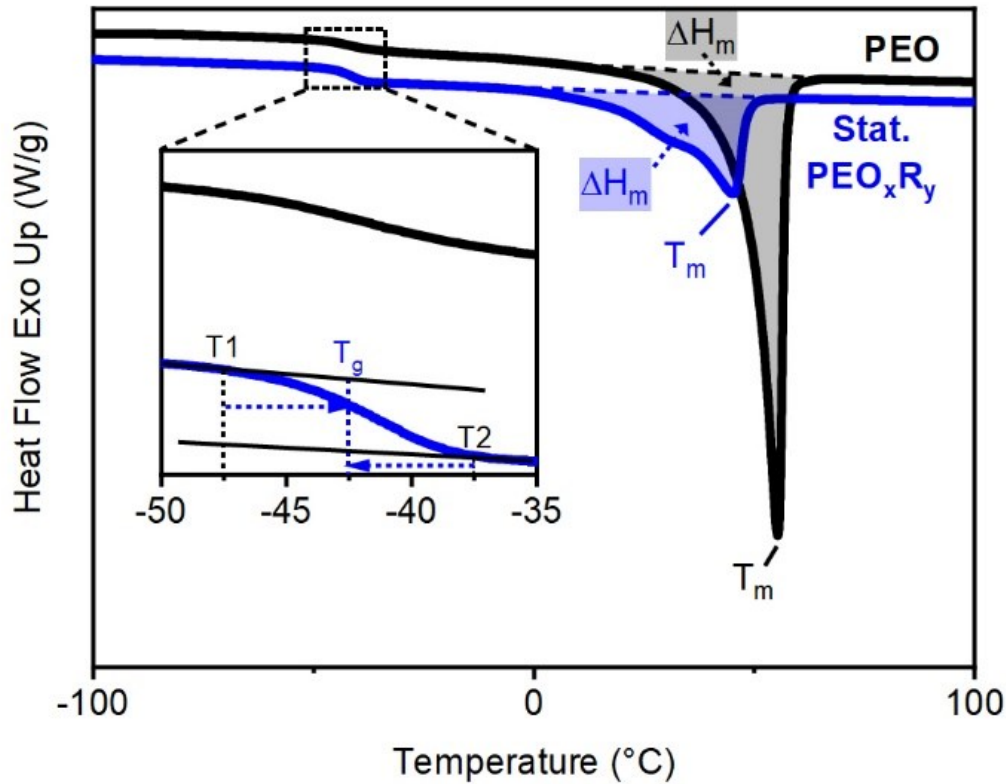


Figure 19. Thermogrammes types pour un PEO (noir) et pour un copolymère statistique (bleu)<sup>149</sup>.

Pour les copolymères, il est important de noter que l'apport de défauts aléatoirement distribués sur les chaînes de polymères résulte en un élargissement asymétrique vers les basses températures du pic de fusion. Ceci est dû à la présence de cristallites de plus petites tailles causés par la présence des comonomères qui empêchent la cristallisation de longues séquences. Les cristallites obéissent à la relation de Gibbs-Thomson qui indique une relation de proportionnalité entre la température de fusion des cristallites ( $T_m$ ) et leur taille ( $l$ )<sup>150</sup>.

$$T_m = T_{m,\infty} * \left( 1 - \frac{2\sigma}{l * \Delta h * T_{m,\infty}} \right) \quad [1.24]$$

Dans cette dernière équation,  $T_{m,\infty}$  correspond à la température de fusion d'un polymère en « bulk » (67°C pour le PEO de 10 000 – 20 000 g/mol),  $\sigma$  correspond à la tension interfaciale entre les cristallites et la phase amorphe dans laquelle ils baignent, et  $\Delta h$  correspond à l'enthalpie de fusion du PEO en « bulk ».

## 1.5. Analyse de la cristallinité des copolymères

L'analyse du taux de cristallinité des copolymères et des différentes formulations des SPEs est cruciale pour pouvoir répondre à la question de recherche : quelle quantité minimale de défauts (de comonomères) faut-il insérer pour rompre la cristallinité du PEO? Deux techniques ont été utilisées pour les polymères : la DSC, telle que précédemment décrite, et la diffraction des rayons X en poudre (DRXp, ou pXRD).

### 1.5.1. Cristallinité par DSC :

Dans le cas de la fusion du PEO, plusieurs valeurs ont été extrapolées dans la littérature pour une teneur de 100% en cristallinité. Elles varient généralement entre 200 et 216 J/g.<sup>151</sup> Pour les analyses exécutées dans le cadre des travaux présentés dans cette thèse, une valeur de référence de 213 J/g a été utilisée pour calculer le taux de cristallinité des différents échantillons. La formule pour le calcul de la cristallinité  $\chi$ , exprimé en %, est donnée par le ratio des enthalpies spécifiques ( $\Delta h$ ) de l'échantillon, mesurée par DSC, avec la référence :

$$\chi = \frac{\Delta h_{\text{échantillon}}}{\Delta h_{\text{référence}}} * 100\% \quad [1.25]$$

### 1.5.2. Analyse en pXRD :

#### *1.5.2.1. Loi de Bragg :*

La diffraction des rayons X en poudre permet d'obtenir le diffractogramme d'un matériau, tel que montré à la Figure 20 pour un PEO de 15 000 g/mol.

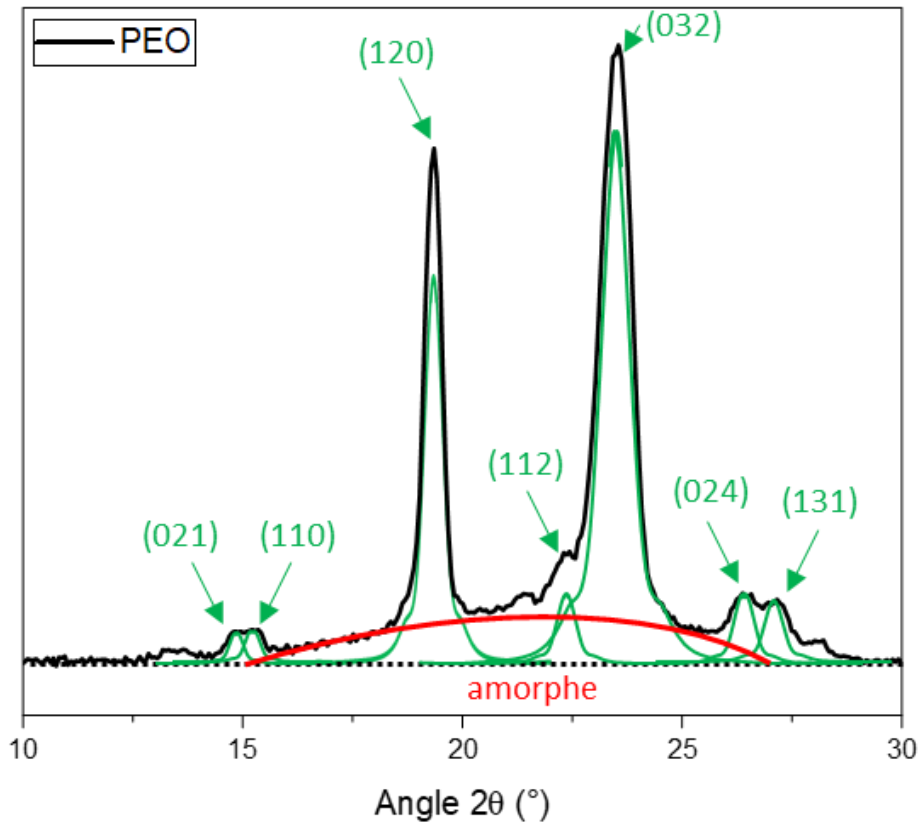


Figure 20. Diffractogramme pour le PEO, avec les différentes facettes cristallines rapportées (en vert) et la portion amorphe en rouge. La ligne de base est représentée par la ligne pointillée noire. L'attribution des indices  $hkl$  des facettes est tirée de la littérature<sup>152</sup>. Les courbes en vert et en rouge sont schématisées pour expliquer le phénomène observé et ne représente pas les « fits » réels.

En utilisant la loi de Bragg, il est possible de remonter à la périodicité, ou la distance ( $d$ ), entre les couches cristallines pour les pics de diffractions d'angle  $\theta$  (en connaissant la longueur d'onde  $\lambda$  de la source de rayons X et à un facteur entier positif  $n$  près ).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad [1.26]$$

Pour le PEO, la structure cristalline possède un arrangement qui donne naissance à 2 pics majeurs de diffraction, à  $19,4^\circ$  et  $23,5^\circ$   $2\theta$ , donc à 2 distances intercouches, respectivement 1,8 nm et 1,5 nm.<sup>152</sup> L'ajout de comonomères peut avoir deux effets. S'ils sont inclus dans les couches sans briser la cristallite, ils vont déformer localement la structure cristalline et provoquer une légère augmentation de la distance intercouche. S'ils sont exclus de la cristallite, ils auront pour effet de diminuer la taille des cristallites, ce qui provoquera une diminution de l'intensité des pics de diffraction, menant éventuellement à leur disparition. C'est ce dernier phénomène qui a été observé

principalement, validant par le fait même l'utilisation du modèle d'exclusion de Flory pour représenter le bris de cristallinité par l'insertion statistique de comonomères. Les phases amorphes de polymères ne sont jamais très différentes structurellement à leur phase cristalline, ce qui implique que les rayons X qui seront diffusés par la densité électronique du polymère donneront naissance à une bande large ayant son centre entre  $19,4$  et  $23,5^\circ 2\theta$ . Il est possible de réaliser le « fit » des diffractogrammes, puis en prenant le ratio des aires des différents pics cristallins sur l'aire totale des pics, on obtient le taux de cristallinité.

#### *1.5.2.2. Différence de cristallinité entre la pXRD et la DSC :*

Il est intéressant de noter que la cristallinité obtenue par pXRD est toujours supérieure à celle obtenue par voie thermique (par DSC). Ceci est un phénomène déjà bien connu dans la littérature<sup>153,154</sup>. La surface des cristallites interagissant aussi avec la phase amorphe, et pas uniquement avec le « bulk » des cristallites, l'énergie requise pour briser les interactions en surface est plus faible. La surface possède tout de même le même ordre, ou la même symétrie, que le « bulk » des cristallites. Ainsi, une proportion supérieure de domaines cristallins est observée puisque davantage de photons X sont diffractés aux angles correspondant par rapport à la portion de photons X diffusés par les domaines amorphes.

#### 1.5.3. Influence des sels

La présence de sels au sein de la matrice de polymères mène généralement à l'abaissement du point de fusion. Ceci est le cas de la majorité des sels utilisés dans la fabrication de batteries tout-solide<sup>155</sup> : LiTFSI, LiBOB, LiFSI, ... Les quelques exceptions à la règle sont LiPF<sub>6</sub>, LiSbF<sub>6</sub> et LiAsF<sub>6</sub>, dû à la formation de canaux par le complexe cristallin entre le PEO et l'anion assurant le transport des cations Li<sup>+</sup>.<sup>65</sup>

Pour la majorité des complexes polymères-sels, l'abaissement du point de fusion et de l'enthalpie de fusion est causé par la présence des ions entre les chaînes de polymères. Comme ces ions sont dissous, le potentiel chimique du polymère contenant le sel est plus faible que le potentiel chimique du polymère pur. Au point de fusion, le potentiel chimique du polymère est égal à celui du liquide. La présence du sel dans le polymère se

traduit donc par le fait que le potentiel chimique du liquide en équilibre avec le solide contenant le sel est plus faible au point de fusion que le potentiel chimique du liquide en équilibre avec le solide pur.

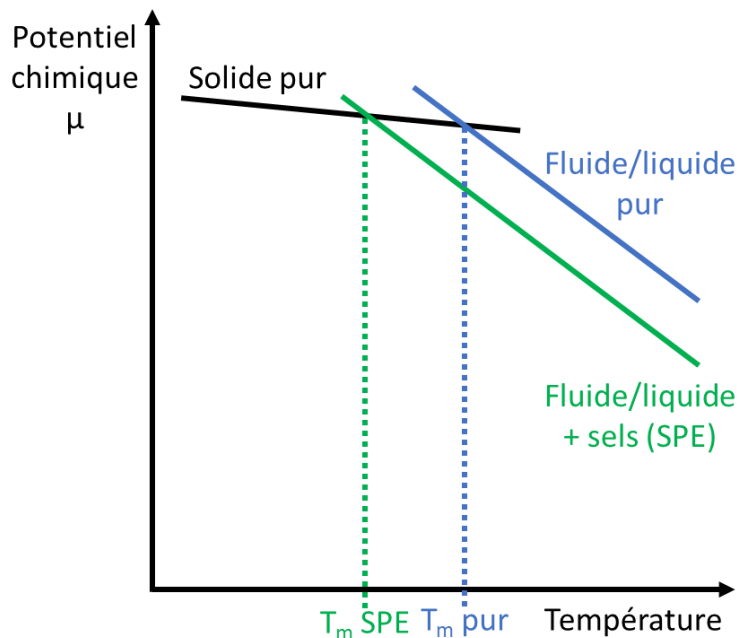


Figure 21. Représentation de l'évolution du potentiel chimique entre le copolymère pur et le SPE expliquant l'abaissement du point de fusion ( $T_m$ )

Cette diminution du potentiel chimique mène à un abaissement du point de fusion.

## 1.6. Caractérisation électrochimique des SPEs

Les performances électrochimiques d'un matériau en SPE permettent de déterminer sa qualité pour des applications en batteries. Généralement, les tests s'effectuent dans un ordre logique. D'abord la mesure de la conductivité ionique est réalisée pour savoir s'il permet adéquatement le transport des ions (conductivité cible de  $10^{-5} - 10^{-4}$  S/cm à  $25^\circ\text{C}$ ). Ensuite, le nombre de transport est déterminé pour valider que le matériau permet le mouvement libre des cations. Puis, la détermination de la fenêtre de stabilité électrochimique est effectuée pour déterminer la plage de potentiel d'utilisation du matériau.

Dans les sous-sections qui suivent, les détails fondamentaux et/ou mécanistiques permettant de comprendre les résultats électrochimiques présentés dans les prochains chapitres, ainsi que leurs impacts, sont détaillés.

### 1.6.1. Conductivité ionique

#### *1.6.1.1. Conductivité, mobilité, diffusion<sup>156-158</sup>*

La terminologie associée au mouvement d'ions au sein d'un matériau devient rapidement confondante. S'agit-il de diffusion ionique? Ou de mobilité ionique? Ou encore de migration ionique? Où s'insère la conductivité ionique dans tout ça?

La mobilité ionique est la somme des mouvements des ions dans l'électrolyte, peu importe l'origine physique des mouvements. Cela inclut donc les mouvements d'ions causés par le gradient de concentration ionique, ou de façon équivalente, le gradient de potentiel chimique des espèces dans la membrane électrolytique. Ce mouvement est une composante de la diffusion ionique résultant de la polarisation de l'électrolyte. Les coefficients de diffusion, ou plus exactement d'auto-diffusion, qui peuvent également être reliés au transport ionique, ont été estimés par RMN à l'état solide en gradient pulsé (PFG SSNMR). Cette méthode est décrite plus loin pour mesurer les coefficients d'auto-diffusions pour le lithium et le fluor (l'anion TFSI).

Une autre composante majeure de la mobilité ionique est la migration ionique. Celle-ci est définie comme le mouvement des ions causé par une force électromotrice (un champ électrique provenant d'une différence de potentiel entre les électrodes de la pile). Les mouvements résultants sont orientés en direction des électrodes (anions vers l'anode et cations vers la cathode, pendant la décharge). Elle diffère donc de la diffusion, ou l'auto-diffusion, qui est causée par la formation du gradient de concentration en sel, et où le mouvement des particules obéit davantage à une marche aléatoire cherchant à compenser le gradient de concentration. Les méthodes potentiostatiques (donc où l'échantillon est polarisé avec une faible différence de potentiel) permettent de caractériser cette migration ionique, mais négligent la contribution de la diffusion.



La conductivité ionique constitue en quelque sorte la somme de tous ces processus simultanément. Elle peut être caractérisée par spectroscopie d'impédance électrochimique et quantifie la propension d'un matériau à assurer le transport ou la mobilité des ions. Cette conductivité ionique est généralement rattachée à l'équation de Nernst-Einstein (équation #), qui indique la conductivité molaire limite ( $\Lambda_m^0$ ) qu'un électrolyte peut posséder en relation aux coefficients de diffusion des cations ( $D_+$ ) et des anions ( $D_-$ ), ainsi qu'à leur stœchiométrie ( $n_+$  et  $n_-$ ) et leur charge respectives ( $z_+$  et  $z_-$ ).

$$\Lambda_m^0 = \frac{F^2}{R \cdot T} (n_+ z_+^2 D_+ + n_- z_-^2 D_-) = \frac{F^2}{R \cdot T} (D_+ + D_-) \quad [1.27]$$

Dans l'équation précédente,  $F$  est la constante de Faraday,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température. Dans le cas particulier du LiTFSI et du NaClO<sub>4</sub>,  $n_+$ ,  $n_-$ ,  $z_+$  et  $z_-$  valent tous 1, permettant de retrouver la simplification de l'équation, présentée sur la droite. Dans un électrolyte liquide, les coefficients de diffusion des ions sont généralement peu affectés par la concentration en sel (tant qu'elle demeure largement sous le seuil de saturation). Ainsi, plus la concentration en sel est élevée, plus le nombre de charges ( $n$ ) est élevée et plus la conductivité ionique augmente. Cependant, dans un électrolyte polymère solide, la solubilité des sels est moins élevée, ce qui mène à la formation d'agrégats de sel ou encore à la formation de paires d'ions<sup>159</sup>. Ces espèces ne contribuent pas de la même manière à la conductivité ionique que des ions dissociés et peuvent avoir un impact sur les coefficients de diffusion des ions (dictés par la mobilité de la matrice polymérique) ainsi que sur la concentration de charges effectives. Il est donc courant d'observer une conductivité ionique plus faible que la conductivité molaire limite.

#### *1.6.1.2. Conductivité ionique par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)*

La principale méthode utilisée pour mesurer la conductivité ionique d'un électrolyte, ou encore pour obtenir de l'information sur les divers processus de relaxation présents dans le matériau ou dans la pile, est la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Cette méthode repose sur l'utilisation d'un champ électrique oscillant selon une certaine amplitude (typiquement 5-10 mV)<sup>160</sup>. En interchangeant la direction du champ électrique

à différentes fréquences, il est possible d'obtenir le comportement des particules chargés dans les matériaux en regardant la fréquence à laquelle les phénomènes se produisent. À titre d'exemples, la diffusion d'ions dans un liquide se produit très rapidement, tout comme sa relaxation, donc ces phénomènes sont visibles à hautes fréquences (kHz-MHz). En opposition, les phénomènes de diffusion dans un solide sont généralement beaucoup plus lents (comme dans les électrodes), ainsi que leur relaxation, et sont donc visibles à de très basses fréquences (mHz). Pour la diffusion dans les polymères électrolytes, les phénomènes se situent généralement entre les deux extrêmes (Hz-kHz)<sup>161</sup>.

La Figure 22 montre de manière schématisée la réponse des systèmes en graphique d'impédance complexe ( $-Z''$  et  $Z'$ ) pour le cas d'un système idéal/parfait (en b) et pour un cas réel (en c). Les circuits électriques équivalents utilisés dans la thèse sont montrés à la Figure 22a et les composantes sont détaillées un peu plus loin dans cette section. Contrairement aux impédances d'électrolytes liquides, la résistance obtenue à la plus haute fréquence ( $R_s$ ) ne représente pas la résistance de l'électrolyte, mais plutôt la résistance associée au montage et aux connexions (donc la résistance du système électrique). Le demi-cercle (ou demi-cercle écrasé) qui suit représente la résistance (en  $Z'$ ) et la capacitance (en  $-Z''$ ) au transfert de charges qui se développent dans le SPE. Pour évaluer la conductivité ionique globale d'un échantillon, il faut regarder la résistance globale au sein du SPE, qui correspond à la résistance de volume (« bulk »,  $R_b$ ), moins la résistance du système ( $R_s$ ).

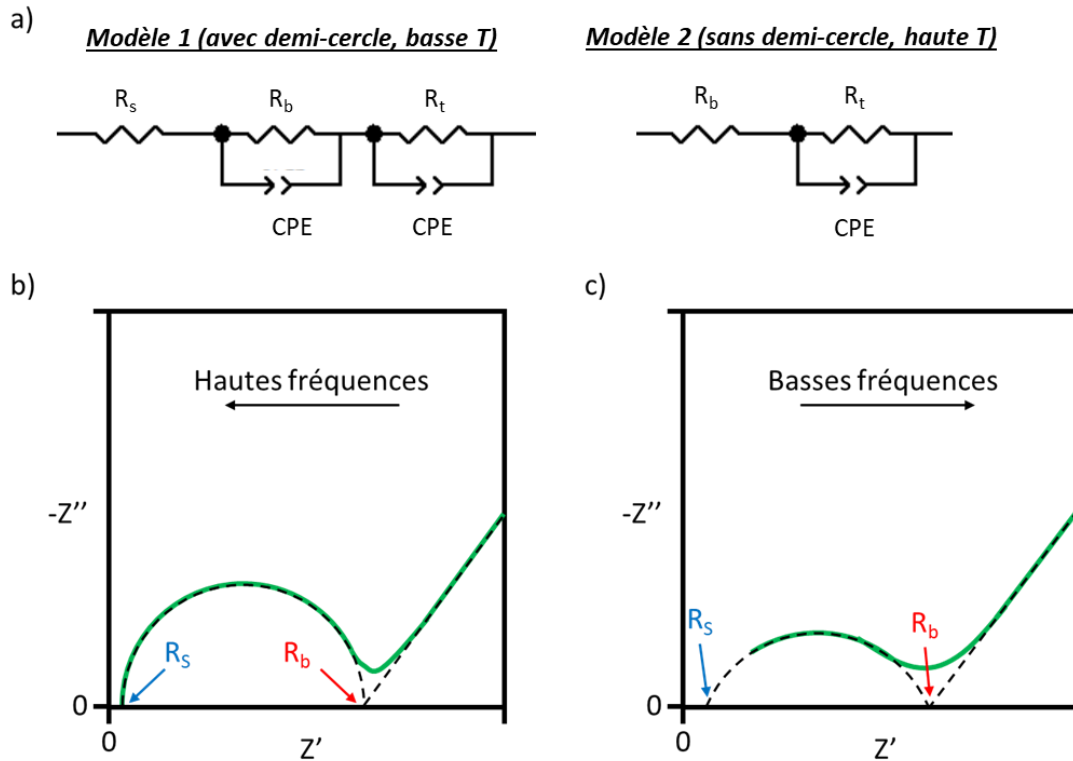


Figure 22. a) Modèles de circuits électriques équivalents utilisés pour simuler les spectres d'impédances complexes. b) Schéma d'un électrolyte ayant un comportement capacitif idéal (capacitance, plutôt qu'élément de phase constante). c) Schéma d'un électrolyte réel, ayant un comportement semi-capacitif, visuellement représenté par le demi-cercle écrasé de l'élément de phase constante. Les courbes en vert représentent les valeurs expérimentales, alors que les traits en pointillés sont les extrapolations des différents éléments des circuits équivalents pour simuler les données.

Pour extraire l'information sur l'impédance des systèmes observés, il faut simuler les courbes à l'aide de circuit électrique équivalent<sup>162</sup>. L'impédance  $Z$  est définie par l'équation 28.

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = Z' - iZ'' = R + iX \quad [1.28]$$

Dans cette équation,  $Z'$  représente la portion réelle de l'impédance ( $Z' = R$ ), qui est donc l'équivalent d'une résistance, tandis que la portion  $Z''$  représente la portion imaginaire, ou capacitive, de l'impédance ( $-Z'' = X$ , aussi appelé réactance). En utilisant un circuit électrique équivalent fait de résistances et de capacitances (ou de pseudo-capacitances, appelées éléments de phase constante, CPE), il est possible de représenter l'équivalent d'un système électrolytique. Chaque composante du circuit possède sa propre signature en impédance. Elles sont définies dans les équations 1.29 à 1.31, en considérant la

capacitance (C), la fréquence du courant (f), la résistance (R), la constante de phase (n, entre 0, résistance pure, et 1, capacitance pur), et l'admittance naturelle du système ( $Q_0$ , définie comme l'inverse de la norme de l'impédance du système à une fréquence de 1Hz).

Résistance : 
$$Z = R \quad [1.29]$$

Capacitance : 
$$Z = \frac{-i}{2\pi f C} \quad [1.30]$$

CPE : 
$$Z = \frac{1}{Q_0(i2\pi f)^n} \quad [1.31]$$

Il est possible de combiner ces éléments en série ou en parallèle, selon le système à représenter. En parallèle, il faut passer par l'admittance (Y), qui est l'inverse de l'impédance pour définir l'admittance équivalente ( $Y_e$ ) de plusieurs composantes, tel que présenté dans l'équation 1.32.

$$Y_e = \sum Y \quad [1.32]$$

Lorsque les éléments sont branchés en série, il faut utiliser le concept d'impédance équivalente ( $Z_e$ ), tel que défini à l'équation 1.33.

$$Z_e = \sum Z \quad [1.33]$$

Pour représenter une interface électrochimique où se développe une double couche, une résistance en parallèle d'une capacitance ou d'une CPE sont généralement utilisés. Ce système est lui-même généralement mis en série avec une autre résistance simple, pour représenter le début du demi-cercle (à hautes fréquences). Il est possible de combiner tout ceci en série avec un autre système parallèle de résistance et capacitance/CPE pour représenter soit la diffusion dans l'électrolyte solide (qui s'observe à basses fréquences), soit pour montrer un deuxième processus de transfert de charges (dans le cas d'une batterie par exemple, où les électrodes ne sont pas identiques).

Il est intéressant de constater qu'avec une augmentation de la température, le demi-cercle devient de plus en plus petit, jusqu'à même parfois disparaître, probablement due à une limitation expérimentale. Ce phénomène a toutefois un impact important : il implique de devoir changer de modèle de circuit équivalent. Comme la valeur de  $R_s$  tend vers 0 à haute température, changer de modèle de circuit équivalent lors de la perte du demi-cercle permet tout-de-même d'extrapoler la valeur de  $R_b$ . Il est certain que la valeur exacte devrait cependant être légèrement inférieure à celle obtenue de cette façon, ce qui signifie que les conductivités ioniques à haute température sont probablement légèrement sous-estimées. Toutefois, les valeurs obtenues avec le PEO sont similaires avec la littérature, tant à basses qu'à hautes températures, donc le changement de modèle demeure justifié et valide. Les deux modèles de circuits électriques équivalents qui ont été utilisés sont également présentés à la Figure 22.

La Figure 23 montre les dimensions (en mm) et la composition de la petite cellule avec laquelle les mesures de conductivité ionique ont été réalisées. WE est l'électrode de travail, CE/RE est la contre-électrode et l'électrode de référence. Les deux sont faites en acier inoxydable (SS) et sont maintenues en place par une manche inerte en polytétrafluoroéthylène (PTFE) et en polyétheréthercétone (PEEK) et un O-Ring.

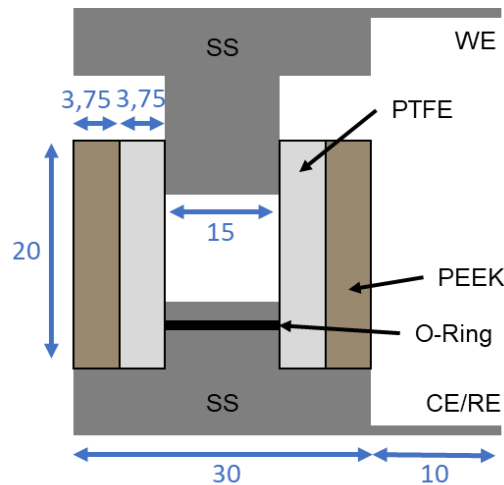


Figure 23. Schéma de montage de la cellule pour la mesure des conductivités ioniques

### 1.6.2. Activation de la conductivité ionique

Le phénomène de la conductivité ionique est un phénomène qui doit être activé, c'est-à-dire qu'il faut fournir un minimum d'énergie au système pour qu'elle se produise. Ainsi, les courbes de conductivité ionique sont généralement ajustées avec différents modèles pour extraire les informations relatives à l'activation du phénomène. Il existe deux modèles principaux, selon le degré de couplage entre la conductivité ionique et la mobilité segmentaire des chaînes de polymères de la matrice : le modèle d'Arrhenius et le modèle de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT).

#### *1.6.2.1. Modèle d'Arrhenius*

Le modèle d'Arrhenius est généralement associé à un système où la mobilité et la conductivité ionique sont découplées du mouvement de la matrice. Ainsi, sur un graphe d'Arrhenius (le  $\ln$  de la conductivité ionique en fonction de  $1000/T^\circ$ ), la courbe de conductivité est une droite pour ce type de système. En réalisant l'ajustement des courbes à l'aide de l'équation 1.34, l'énergie d'activation ( $E_a$ ) pour la conductivité ionique est obtenue, ainsi que le préfacteur ( $s_0$ ), souvent associé à la conductivité ionique idéale, qui est directement reliée à la concentration effective de porteurs de charges dans le milieu sondé.

$$\ln(\sigma) = \ln(\sigma_0) - \frac{E_a}{RT} \quad [1.34]$$

Lorsque la matrice a une transition thermique de phase, comme c'est le cas pour le PEO avec la fusion de ses domaines cristallins entre 60 et 70°C, il devrait y avoir 2 droites distinctes avec chacune leur pente. Pour les systèmes PEO-LiTFSI, l'énergie d'activation pour une température en-dessous de la fusion est de l'ordre de 100 kJ/mol, tandis qu'elle est de l'ordre de 35 kJ/mol à des températures au-dessus de la température de fusion.

En graphe d'Arrhenius, lorsque les conductivités ioniques sont caractérisées par une courbe non-linéaire, cela indique une dépendance avec la température de l'énergie d'activation. Généralement, cette déviation du modèle d'Arrhenius est attribuée à un fort

couplage entre la mobilité des ions et la mobilité de la matrice, ce qui est décrit par le modèle VFT (équation 1.35; parfois appelé modèle super Arrhénius<sup>163</sup>).

#### 1.6.2.2. Modèle VFT

$$\ln\left(\sigma * T^{\frac{1}{2}}\right) = \ln(\sigma_0) - \frac{E_{a,app}}{R(T - T_0)} = \ln(\sigma_0) - \frac{E_{a,app}}{R(T - (T_g - 50))} \quad [1.35]$$

La particularité du modèle VFT est qu'il tient compte de la mobilité segmentaire des chaînes du polymère, donc de la viscosité locale ressenties par les ions. Cette viscosité est prise en compte dans le paramètre  $T_0$ , parfois appelé la température de Tamman ou de Kauzmann, qui dépend de la  $T_g$  du SPE. Le terme  $s_0$  est également rattaché à la concentration de charges effectives dans le milieu, tout comme dans le modèle d'Arrhenius, bien que les unités ne soient pas équivalentes entre les deux. Là où les deux modèles diffèrent de manière parfois confondante, c'est au niveau de l'énergie d'activation obtenue. Pour le modèle VFT, il s'agit en réalité d'une énergie d'activation apparente, parfois appelée pseudo-énergie d'activation ( $E_{a,app}$ ). Ce paramètre est associé au coût énergétique d'activation de la mobilité des chaînes de la matrice et non pas l'activation de la conductivité ionique. D'ailleurs, cette valeur peut être vérifiée avec l'aide de la dynamique moléculaire sur le système polymérique.

#### 1.6.2.3. Dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire, ou simulation atomistique, permet d'observer le comportement de chaînes de polymères évoluant sous des conditions bien définies. La méthode employée a été développée par Metatla et Soldera en 2007,<sup>164</sup> puis peaufinée par l'équipe de recherche du professeur Soldera dans les années qui ont suivi.<sup>165-167</sup> La méthode consiste désormais à construire le système à étudier avec un logiciel de modélisation tel « Materials Studio ». Dans le cas des travaux présentés au chapitre 3, le système est composé de 3 chaînes amorphes de 150 unités de EO chacune, respectant les conditions de périodicité (c'est-à-dire que si l'une des unités sort de la boîte de simulation, elle rentre de nouveau dans la boîte du côté opposée) afin de maintenir constant le nombre d'unités  $N$  dans le système. Un premier recuit thermique est effectué

pour atteindre un premier minimum d'énergie configurationnelle. Par la suite, des étapes de compression et dilatation du système sont réalisées afin d'obtenir le minimum d'énergie mécanique du système et être aussi près que possible de la configuration de moindre énergie. Enfin, des recuits thermiques sont relancés sur le système pour de nouveau minimiser l'énergie configurationnelle à différentes températures et voir comment les positions des atomes évoluent en fonction de la température.

Chaque température est donc dictée par un système en mouvement. Le mouvement des atomes dans le temps peut être suivi par la fonction d'autocorrélation des vecteurs unitaires (appelée  $\langle P_2 \rangle$ , en référence au polynôme de Legendre d'ordre 2) formés entre les différentes liaisons d'intérêts : C-H, C-C et C-O pour le PEO. À haute température, ces vecteurs changent rapidement de direction, ce qui représente une phase amorphe très mobile, tandis qu'à basse température, les vecteurs changent moins rapidement de direction. Ainsi, à chaque température, il existe un temps caractéristique de décorrélation, ou temps de relaxation. Ces temps de corrélations sont obtenus à partir du « fit » des courbes des fonctions d'autocorrélation des orientations des vecteurs unitaires par une exponentielle étirée (équation de Kohlrausch).

$$\cos \theta(t) = \overline{\mu(t)} \cdot \overline{\mu(0)} \quad [1.36]$$

$$\langle P_2 \rangle = \frac{3\langle \cos^2 \theta(t) \rangle - 1}{2} \quad [1.37]$$

$$\langle P_2 \rangle = \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right) \quad [1.38]$$

$$\tau(T) = \tau_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R(T - T_0)}\right) \quad [1.39]$$

En traçant la courbe des différents temps de relaxation en fonction de la température, il est possible de « fitter » ces données par l'équation VFT adaptée à ce type de système pour obtenir une énergie d'activation apparente pour l'activation des mouvements locaux dans les chaînes de polymères.<sup>168</sup>C'est cette valeur qui peut être comparée aux valeurs obtenues expérimentalement. Il est important de noter que comme les simulations ont été



réalisées sans ions, les valeurs d'énergie d'activation apparente doivent être légèrement inférieure aux valeurs expérimentales, puisque la présence d'ions vient contraindre la mobilité segmentaire du polymère (ce qui augmente l'énergie d'activation pour le mouvement des chaînes).

### 1.6.3. Nombre de transport cationique $t_+$ :

Le nombre de transport cationique est une grandeur qui quantifie la quantité de courant qui est portée par les cations ( $I_+$ ) dans un milieu électrolytique. Il est généralement représenté par l'équation suivante :

$$t_+ = \frac{I_+}{I_+ + I_-} \quad [1.40]$$

Expérimentalement, il est plutôt difficile de mesurer précisément les valeurs de courant cationique et de courant anionique pour calculer le nombre de transport cationique. C'est pour cela que plusieurs méthodes existent pour pouvoir le déterminer. Toutefois, chaque méthode n'est pas égale et bien qu'elles permettent toutes d'obtenir une valeur, la signification physique n'est pas toujours la même. Deux méthodes ont été utilisées dans le cadre de cette thèse : la méthode de polarisation potentiostatique, développée par Bruce et Vincent, et la méthode par mesure du coefficient d'auto-diffusion en RMN du solide à gradient de champ pulsé (PFG SSNMR). Il existe aussi une méthode émergente pour quantifier cette composante par l'analyse RMN de l'électrolyte solide soumis à un champ électrique (en plus du gradient de champ magnétique pulsé) nommée RMN électrophorétique (eNMR)<sup>169</sup>. Cependant, la méthode requiert des installations particulières et n'a donc pas été employée. Néanmoins, lors du développement de la méthode eNMR, les auteurs ont validé les nombres de transport et indiqué que ceux obtenus par la méthode de Bruce-Vincent sont exacts. C'est donc avec cette méthode que les nombres de transport cationiques ont été déterminés. De manière similaire, la conductivité ionique peut également être déterminée par PFG SSNMR avec les coefficients d'auto-diffusion. Pour les mêmes raisons qu'énumérées pour la mesure du nombre de transport cationique, la méthode électrochimique (EIS) est plus exacte.

Dans une batterie, le nombre de transport cationique permet de qualifier le gradient de concentration ionique qui se développe au sein de l'électrolyte. Une valeur unitaire pour le nombre de transport cationique signifierait que tout le courant est causé par la migration des cations. Ainsi, aucun gradient de concentration ionique ne se développerait. À l'opposé, une valeur qui tendrait vers 0 indiquerait qu'une forte proportion du courant mesuré provient également du mouvement des anions. Ainsi, un gradient de concentration ionique serait créé<sup>170</sup>. Un fort gradient indique une possibilité d'avoir une concentration à toute fin pratique nulle en ions à proximité de l'anode pendant le processus de charge, ce qui augmente drastiquement la résistance de la cellule et rend inutilisable la pile en question. Cette formation d'un gradient de concentration ionique peut contribuer à la formation de dendrites, ce qui court-circuitera éventuellement la pile, tel que montré à la Figure 24. C'est pour ces raisons qu'un nombre de transport plus élevé est favorable à la durabilité d'une pile (comme à la Figure 25).

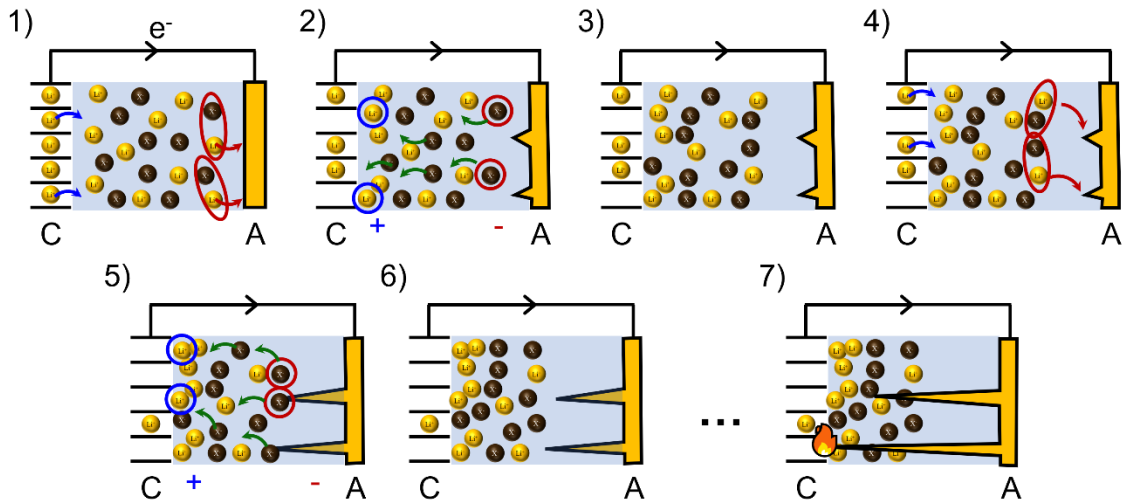


Figure 24. Schéma montrant la formation du gradient de concentration ionique menant à la croissance de dendrites, étape par étape (cation  $\text{Li}^+$  en sphères jaunes, anions  $\text{X}^-$  en sphères brunes).

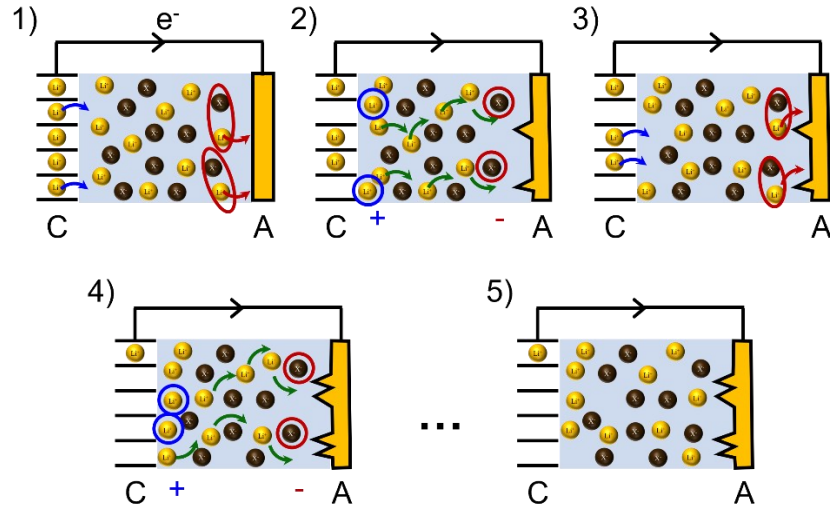


Figure 25. Schéma montrant pourquoi un haut nombre de transport cationique permet d'éviter la formation d'un gradient de concentration ionique, donc réduit la possibilité de formation de dendrites (cation  $\text{Li}^+$  en sphères jaunes, anions  $\text{X}^-$  en sphères brunes).

#### 1.6.3.1. Polarisation potentiostatique (méthode de Bruce-Vincent)

Cette méthode, développée par Bruce et Vincent<sup>171</sup>, permet de mesurer le transport cationique en appliquant une faible polarisation continue ( $\Delta V = 10 \text{ mV}$ ) sur un électrolyte pris en sandwich entre deux électrodes bloquantes (i.e. où la diffusion ionique ne peut avoir lieu), puis en mesurant le courant résultant. Le nombre de transport cationique déterminé par cette méthode est obtenu par l'équation suivante :

$$t_+ = \frac{I_{SS}(\Delta V - (I_0 R_0))}{I_0(\Delta V - (I_{SS} R_{SS}))} \quad [1.41]$$

$I_{SS}$  et  $I_0$  font respectivement référence au courant atteint une fois l'état stationnaire atteint (donc une fois le courant ne variant plus en chronoampérométrie) et au courant maximum initial atteint suivant le début de la polarisation (aussi obtenu par chronoampérométrie).  $R_{SS}$  et  $R_0$  correspondent respectivement aux résistances de l'électrolyte à l'état stationnaire après la polarisation et avant la polarisation (mesurées par EIS).

Cette méthode tient compte de l'évolution de la résistance aux interfaces avec les électrodes et permet une représentation adéquate de ce qui se déroule comme transport ionique lorsque le SPE est mis sous tension, comme dans les batteries. Toutefois, cette

méthode ne nous informe pas de tous les détails mécanistiques du transport ionique. C'est pour cela que de plus en plus de chercheurs se tournent aussi vers la mesure des coefficients de diffusion par RMN du solide, pour obtenir davantage d'informations sur les phénomènes de transport au sein des SPEs.

### 1.6.3.2. Coefficients de diffusion par RMN solide à gradient de champ

La RMN du solide à gradient de champ permet de mesurer les coefficients d'auto-diffusions des noyaux sondés. Ici, ce sont les noyaux  ${}^7\text{Li}$  et  ${}^{19}\text{F}$  qui ont été analysés. En variant le gradient de force du champ magnétique (G), le délai entre les pulses ( $\tau$ ) et leur durée ( $\delta$ ), il est possible d'utiliser l'équation de Stejskal-Tanner<sup>172</sup> pour obtenir le coefficient de diffusion (ou d'autodiffusion, D) :

$$S = S_0 e^{-\gamma^2 G^2 \delta^2 (\tau - \frac{1}{2} \delta) D} \quad [1.42]$$

Pour les noyaux étudiés, les ratios gyromagnétiques ( $\gamma$ ) sont de 16,546 MHz/T pour le  ${}^7\text{Li}$  et de 40,078 MHz/T pour le  ${}^{19}\text{F}$ . En ajustant les points expérimentaux avec cette équation, les coefficients de diffusion (D) sont obtenus, puis le nombre de transport cationique, pour le lithium, est déterminé par le rapport entre la diffusion du lithium sur la somme des coefficients de diffusion des noyaux correspondant à l'anion ( ${}^{19}\text{F}$  sur l'anion TFSI), tel que montré dans l'équation suivante :

$$t_{\text{Li}^+} = \frac{D_{7\text{Li}}}{D_{7\text{Li}} + D_{19\text{F}}} \quad [1.43]$$

Cette méthode a des limitations bien connues.<sup>173</sup> D'abord, comme la mesure ne repose pas sur la charge des espèces, contrairement aux méthodes électrochimiques, il n'y a aucune discrimination possible entre les ions libres, les paires d'ions et les sels non-dissociés, qui correspondent aux trois régimes les plus plausibles au sein d'un électrolyte solide. Le coefficient de diffusion obtenu est donc une moyenne sur les trois domaines de dissociation lorsqu'ils sont présents dans l'échantillon, ce qui indique qu'elle n'est valide qu'à très faible concentration en sels, où ceux-ci sont généralement dissociés.

De plus, comme l'échantillon n'est pas soumis à un champ électrique entre deux électrodes, le transport ionique ne peut être assuré que par l'autodiffusion, ce qui s'éloigne considérablement de la réalité d'un SPE œuvrant dans une batterie. En ce sens, cette méthode permet d'obtenir un nombre de transport cationique qui relève uniquement des interactions entre la matrice de polymère et les sels, dissouts ou non. Elle permet donc d'obtenir des informations sur ce qui se produit à l'échelle moléculaire dans le matériau.

### 1.6.3.3. Coefficient d'idéalité $\beta$

Pour rejoindre les deux méthodes, certains chercheurs ont développé un paramètre d'idéalité,  $\beta$ ,<sup>174</sup> qui représente le rapport entre le transport assuré par la mobilité ionique et par l'autodiffusion des espèces. Il est défini par l'équation suivante :

$$\beta = \frac{\sigma RT}{F^2 c (D_+^{NMR} + D_-^{NMR})} = \frac{\sigma RT}{F^2 c (D_{Li} + D_F)} \quad [1.44]$$

Ce paramètre tend vers l'unité en régime dilué en sels lorsqu'ils sont entièrement dissociés. Ce paramètre rejoint conceptuellement le coefficient de dissociation des sels,  $\alpha$ , bien connu dans la littérature des système électrolytiques en phase aqueuse.

### 1.6.4. Fenêtre de stabilité électrochimique

La détermination de la fenêtre de stabilité électrochimique d'un SPE permet de déterminer la plage de potentiel sur laquelle il peut être utilisé.<sup>175-177</sup> Il existe principalement deux méthodes pour la déterminer : la voltampérométrie à balayage linéaire (« linear sweep voltammetry », LSV) et la voltampérométrie cyclique (« cyclic voltammetry », CV).<sup>178</sup> La première consiste à appliquer un potentiel qui augmente graduellement jusqu'à obtenir une réaction d'oxydation du matériau, caractérisé par l'augmentation du courant. Elle permet donc de déterminer le potentiel maximum d'utilisation du SPE (son potentiel d'oxydation), mais ne donne pas d'information sur la réversibilité du processus puisque le balayage de potentiel est linéaire. Il est tout-à-fait imaginable d'avoir des impuretés dans le matériau qui peuvent aussi être oxydées, mais sans restreindre l'utilisation du SPE. C'est le cas avec la présence de plusieurs

additifs dans les électrolytes liquides qui ont été développés afin de contrôler la formation de la SEI dans les piles Li-ions. Ceci ne restreint pas nécessairement l'utilisation du SPE aux valeurs de potentiels où l'additif réagit.

La CV permet d'obtenir davantage d'information sur la réversibilité des phénomènes électrochimiques sur la plage de potentiel d'utilisation du SPE. La CV consiste à balayer une certaine plage de potentiel à une certaine vitesse, puis de revenir à contre-sens pour évaluer les processus inverses. La réversibilité des processus permet de conclure au bon fonctionnement du SPE sur la plage de potentiel où il pourra être utilisé en pile. Certains processus de dégradation du polymère, pour le PEO, sont déjà connus pour être irréversibles et avoir un impact drastiquement négatif sur le mouvement des ions. Les sels aussi peuvent être dégradés de façon irréversible, ce qui entraîne une chute de la conductivité ionique, une chute de capacité de la pile et une diminution de l'efficacité coulombique de cyclage. La CV permet de caractériser ces processus. Dans les chapitres de résultats, une cellule symétrique en châssis de pile bouton, avec deux électrodes bloquantes de lithium métallique ou de sodium métallique, a été utilisée pour les tests. Les potentiels rapportés sont donc versus  $\text{Li}^+/\text{Li}$  pour le chapitre sur les membranes pour le transport du  $\text{Li}^+$  et versus  $\text{Na}^+/\text{Na}$  pour le chapitre sur les membranes pour le transport du  $\text{Na}^+$ . Les mesures ont été réalisées sur un Zahner Zennium. Malheureusement, les limites de potentiel de cet appareil sont de  $\pm 4\text{V}$  versus la référence utilisée. Ainsi, autant pour les membranes pour le lithium que pour le sodium, le potentiel limite est de  $4\text{V}$ . Pour donner une idée de la différence entre  $4\text{V}$  vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  et  $4\text{V}$  vs  $\text{Na}^+/\text{Na}$ , en conditions standard (vs SHE), la réduction du  $\text{Li}^+$  en  $\text{Li}^0$  a un potentiel de  $-3,04\text{V}$ , tandis que la réduction du  $\text{Na}^+$  en  $\text{Na}^0$  a un potentiel de réduction de  $-2,71\text{V}$ <sup>179</sup>. Les matériaux n'étant pas dans des conditions standard, ces potentiels ne sont donc pas exacts, mais ils permettent de comprendre qu'un potentiel de  $4\text{V}$  vs  $\text{Na}^+/\text{Na}$  correspond à un potentiel supérieur à  $4\text{V}$  vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  pour mettre en perspectives les résultats de stabilité électrochimique des chapitres 2 et 3. Les échelles de potentiel sont représentées dans la figure suivante.

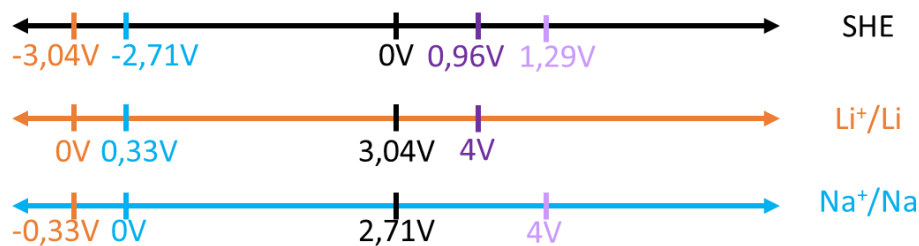


Figure 26. Schéma montrant la différence de potentiel entre les différents systèmes étudiés, par rapport à une électrode de référence standard (SHE)

## 1.7. Caractérisation en piles boutons

Une fois le matériau montré performant dans les tests électrochimiques précédents, celui-ci est assemblé en pile bouton pour effectuer des tests de cyclage. Les tests en piles boutons ont été réalisés pour les SPEs de lithium. Avant de pouvoir assembler une pile, il faut d'abord avoir toutes les composantes. La plupart peuvent être achetées commercialement (anodes de lithium, « casing » de la pile en format CR2032, espaceurs et ressort). Il manque cependant la cathode et les SPEs. Bien que certaines cathodes soient disponibles commercialement, afin de favoriser une bonne stabilité interfaciale entre les SPEs et la cathode, elles ont été formulées avec les SPEs comme agent liant, plutôt que du PVDF qui est utilisé dans les cathodes commercialement disponibles.

Pour réaliser l'assemblage en piles boutons et leur cyclage, 5 étapes distinctes peuvent être identifiées : la formulation de cathodes de LFP, mise en forme des SPEs, l'assemblage des piles boutons et les cyclages à différentes vitesses de charge/décharge.

### 1.7.1. Formulation de cathodes de LFP

Une cathode possède plusieurs composantes : la matière électrochimiquement active (le LFP), du noir de carbone pour assurer une conductivité électrique adéquate, et un agent liant (les SPEs) pour tenir le tout ensemble<sup>180-182</sup>. Afin d'assurer une dispersion homogène, le mélange est agité à 65°C dans du N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) pendant une nuit à 1200 RPM sous atmosphère inerte.

Une fois la dispersion homogène, elle est étendue sur un substrat d'aluminium déjà enduit d'une fine couche de carbone graphitique, puis appliquée à l'aide d'un rouleau à

enduction. Dans le chapitre 2, comme le mélange n'a pas été optimisé pour offrir les meilleures performances possibles, la quantité de dispersion enduite est faible afin d'éviter les problèmes de percolation insuffisante dans la cathode sèche. L'enduction est séchée d'abord à température pièce pendant une nuit sous une boîte pour ralentir l'évaporation, puis l'enduction est mise au four sous vide à 45°C pendant une nuit pour bien finir le séchage.

À l'aide d'un poinçon métallique de 1,5 cm de diamètre, les disques de cathodes ont été découpés. Ils ont ensuite été rangés en boîte à gants sous atmosphère inerte d'argon, prêts à être utilisés pour l'assemblage en pile.

Il est important de mentionner qu'afin d'avoir une dispersion homogène qui adhère bien au substrat et qui ne craque pas une fois séchée, la surface de la matière active a dû être fonctionnalisée avec le polymère du SPE afin de rendre le mélange compatible avec l'agent liant. Ceci a été accompli en utilisant la chimie des diazoniums pour générer des fonctions amines en surface des particules de LFP<sup>183</sup>. Ensuite, les copolymères ont été réagis avec de l'anhydride maléique pour ajouter une fonction acide carboxylique à un bout de chaîne. Puis, avec une réaction de couplage au DCC entre les fonctions amines de surface et les acides carboxyliques des copolymères, le greffage a été réalisé. Maintenir le taux de fonctionnalisation de surface bas est important afin d'éviter d'introduire trop d'impuretés protiques dans les composantes de la batterie, puisque celles-ci accélèrent la dégradation de la cellule.<sup>184</sup> La quantification a donc été faite par analyse thermogravimétrique en comparant la différence entre les pourcentages de masses restantes à chaque étape réactionnelle, tel qu'indiqué sur la Figure 27.

Il y a 3 types de zones distinctes sur les courbes de TGA. Les zones en jaune représentent la dégradation de la matière organique de l'échantillon. La zone en mauve représente l'oxydation des ions Fe<sup>2+</sup> du LFP en Fe<sup>3+</sup> par l'oxygène présent dans le milieu. La zone en bleue représente le plateau de masse obtenu lorsque toute la matière organique a été oxydée et que seul le LFP oxydé demeure. La différence de masse entre les différents plateaux correspond à la quantité massique de greffage de fonctions. Les détails



expérimentaux sont rapportés au chapitre 2 avec les travaux sur les membranes pour les piles au lithium.

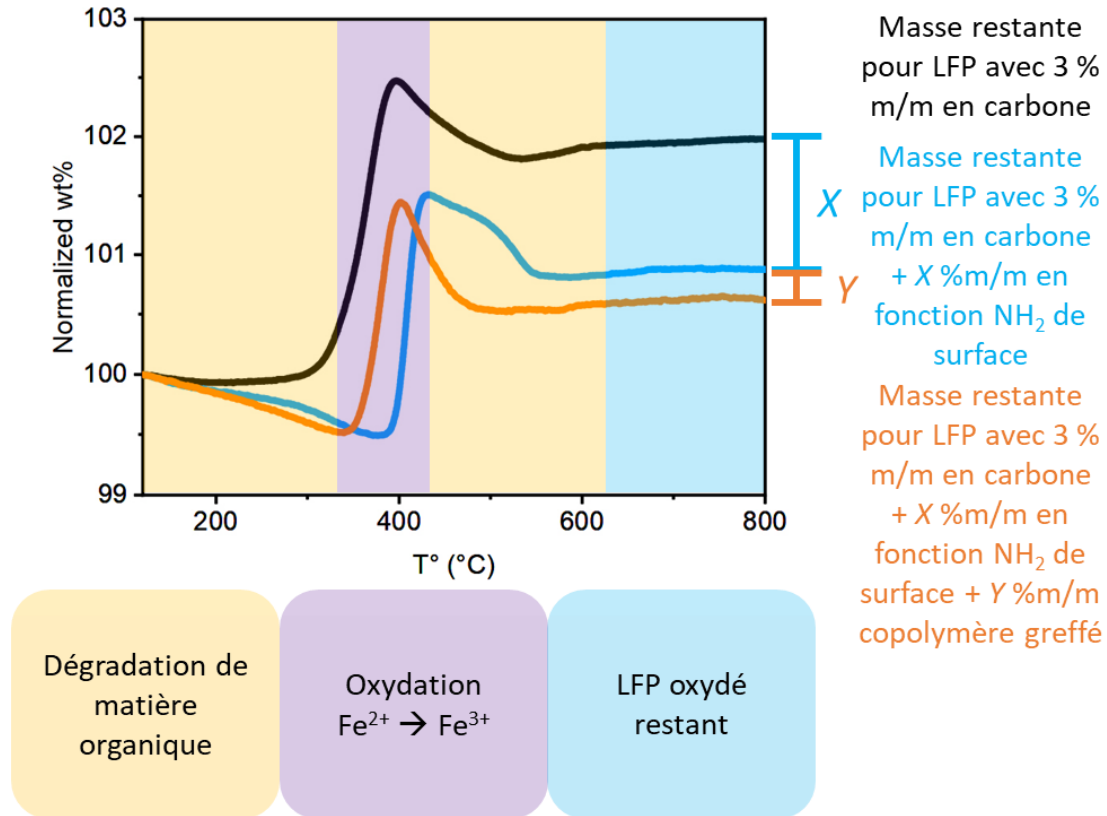


Figure 27. Quantification du greffage de copolymères par TGA, avec la comparaison des courbes pour le LFP avec carbone (en noir), le LFP avec carbone fonctionnalisé en surface avec des fonctions NH<sub>2</sub> (en bleu), et le LFP avec carbone fonctionnalisé en surface avec des fonctions NH<sub>2</sub> greffé au copolymère statistique (en orange).

### 1.7.2. Mise en forme des SPEs pour les piles

Afin d'éviter tout contact possible entre les électrodes, le film de SPE doit être légèrement plus large que celles-ci. Comme la presse utilisée pour la mesure de conductivité ionique possède un diamètre équivalent à celui des électrodes, soit 1,5 cm, une seconde cellule, en PVA cette fois-ci, a été développée pour permettre de former les films de SPEs par la méthode de la presse chaude (« hot press »), qui consiste simplement à presser à chaud le SPE pour former le film.

### 1.7.3. Assemblage des piles boutons

Le format de pile choisi est CR2032, pour adapter à la disponibilité des équipements d'assemblage de piles disponibles. C'est aussi une taille idéale pour manipuler les films de SPEs sans avoir besoin d'une trop grande quantité de matière. L'assemblage est réalisé tel que montré à la Figure 28 en boîte à gants, puis scellé. Une fois l'assemblage terminé, les piles sont sorties de la boîte à gants. Il est primordial d'éviter tout contact entre les piles, sans quoi il y a un risque de les court-circuiter. Pour cela, chaque pile est déposée dans sa propre nacelle en polystyrène pour être transportée et rangée.

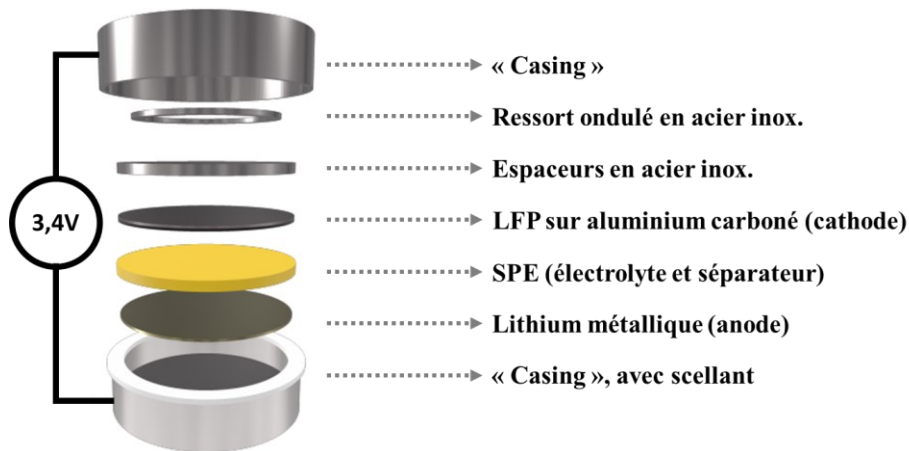


Figure 28. Schéma de pile bouton au LFP|Li avec les SPEs testés

### 1.7.4. Cyclages à vitesse de charge/décharge variable

Cette méthode consiste à réaliser quelques cycles (20-30 cycles) de charge et de décharge seulement, entre différentes bornes de potentiel, mais à différentes vitesses (en anglais « C-rate »). Ceci permet d'avoir une idée de l'efficacité des piles lorsque soumises à différents stress électriques, donc savoir jusqu'à quelle vitesse la pile peut être utilisée tout en conservant une bonne capacité et sans montrer de signe de dégradation<sup>185</sup>. Comme le LFP a un plateau de charge/décharge à environ 3,4-3,5V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , les cycles ont été réalisés de 2,80V jusqu'à 3,75V, afin d'assurer une charge et une décharge à toute fin pratique complète (bien qu'en réalité, une délithiation, en charge, et une lithiation, en décharge, de 100% soit impossible à atteindre sans endommager la pile).

Les premiers cycles sont généralement réalisés à une vitesse de C/24. Cette notation représente le temps qu'il faut pour atteindre 100% de la capacité de la pile et permet aussi de calculer le courant à appliquer pour y arriver, selon la formule :

$$I_c (mA) = \frac{C (mAh)}{24h} \quad [1.45]$$

De façon équivalente, C/24 indique donc une vitesse de charge en 24h, C/12 une charge en 12h, C/6 en 6h, et ainsi de suite. Pour les piles testées, une vitesse de charge jusqu'à C/3 a été utilisée. Plus la charge est lente et plus la diffusion des ions est permise, sans créer d'accumulation de charges aux interfaces électrolytes – électrodes. C'est pour cela que les premiers cycles de chaque vitesse de charge donnent une capacité plus faible que celle atteinte sur les cycles suivants, puisque le système est complètement hors-équilibre et n'est pas encore stabilisé. Ceci se traduit par une baisse de l'efficacité coulombique du système sur le premier cycle de chaque vitesse de charge, qui est définie par le ratio entre la capacité obtenue en décharge sur la capacité obtenue en charge, en pourcentage. Toutefois, comme le système est hors-équilibre, ces valeurs ne représentent pas réellement l'efficacité du système et il faut attendre les quatre cycles suivants pour bien former un plateau correspondant aux valeurs de capacités obtenues à une certaine vitesse de charge et caractériser l'efficacité du système. Il est important d'obtenir une efficacité coulombique de près de 100%, sans quoi la perte de capacité au fil des charges sera trop importante pour permettre l'utilisation des piles assemblées.

Pour simplifier les comparaisons entre les systèmes, plutôt que d'utiliser la capacité, c'est plutôt la capacité spécifique qui est rapportée afin de s'affranchir de la différence de masse entre les différentes cathodes. La masse de matière active est déterminée en soustrayant la masse moyenne du substrat d'aluminium à la masse de l'enduit sec sur l'aluminium, puis en multipliant cette valeur (qui représente la quantité de solide de la formulation de la cathode) par la fraction massique en LFP dans la formulation. La capacité est mesurée pendant le cyclage, puis normalisée par la masse de matière active pour donner la capacité spécifique recueillie. La capacité spécifique théorique pour le LFP est de 170 mAh/g.

## **1.8. Résumé de la méthodologie**

La méthodologie présentée à travers ces concepts théoriques permet de comprendre le développement logique qui se cache derrière les résultats et l'argumentaire présentés aux chapitres 2 et 3. Globalement, la méthodologie employée peut être résumée par le schéma montré à la Figure 29, qui montre les liens entre chacune des hypothèses de travail et les différentes caractérisations réalisées afin de les valider et répondre à la question de recherche.

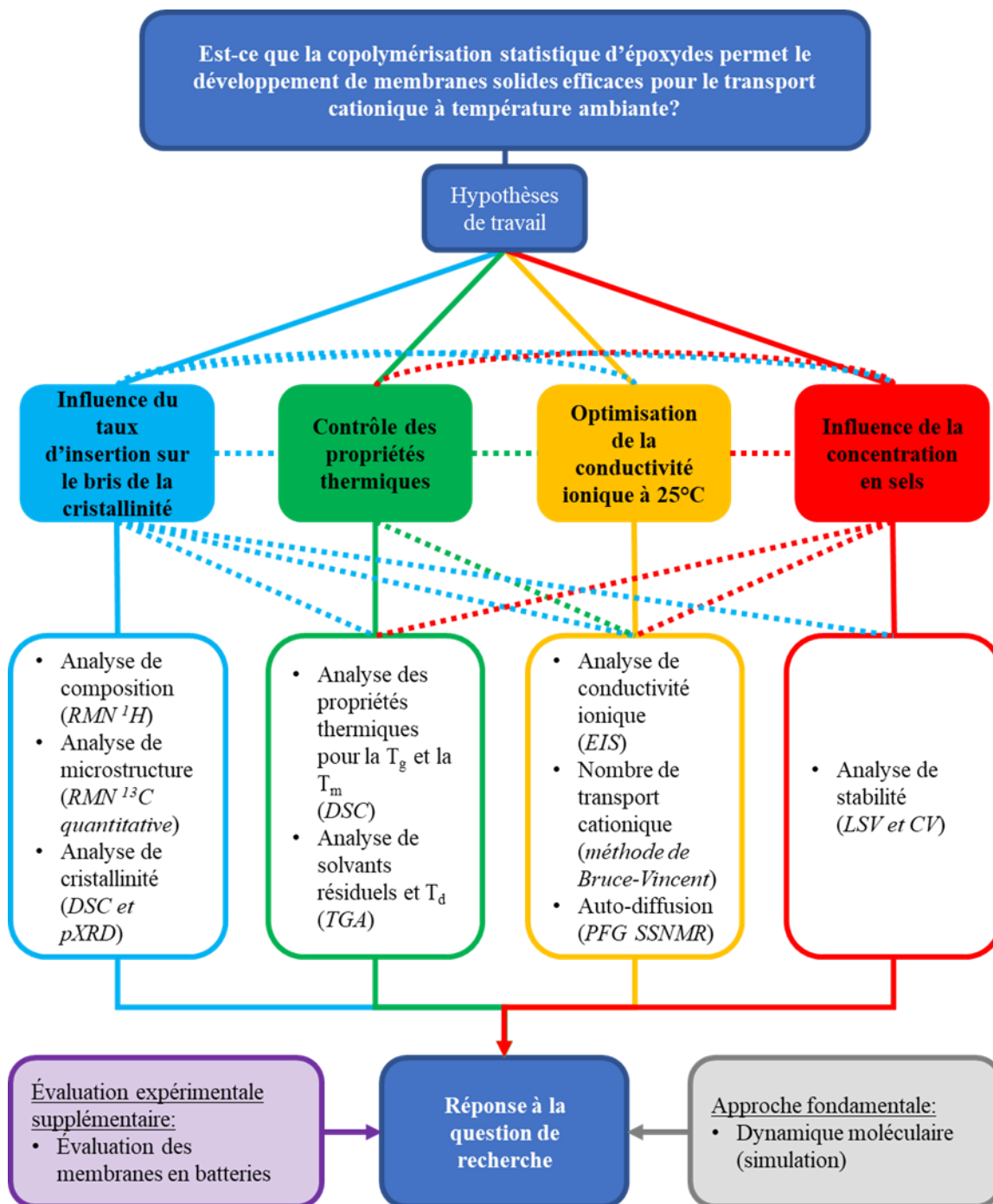


Figure 29. Schéma résumant le processus philosophique suivi durant l'exécution des travaux de cette thèse, qui mentionne également les différentes techniques de caractérisation employées pour valider les hypothèses de travail et répondre à la question de recherche



## CHAPITRE 2. MEMBRANES POLYMÉRIQUES POUR LE TRANSPORT DE CATIONS $\text{Li}^+$ POUR LES PILES LI-MÉTAL POLYMÈRES

Afin de tester les hypothèses de travail, des copolymères statistiques à base d'EO et de PO, BO et TO ont été synthétisés. Les propriétés thermiques et structurales des copolymères ont d'abord été mesurées. Ceci a permis de valider l'hypothèse selon laquelle le contrôle du taux d'insertion en comonomères permet de contrôler la cristallinité des matériaux résultants. Ils ont par la suite été mélangés avec du LiTFSI à raison de 18 %m/m (ratio d'environ 30 : 1 O : Li). Les propriétés thermiques et structurales (la cristallinité) ont de nouveau été mesurées pour quantifier l'influence du LiTFSI dans les matériaux. La conductivité ionique a été mesurée pour tous les SPEs. Deux des matériaux ont d'ailleurs été mélangés avec 30 %m/m en LiTFSI pour vérifier l'effet de la concentration en sels. Pour les SPEs ayant tous 10 mol% en comonomères ainsi que pour le SPE à base de PEO, les nombres de transport cationique ont été déterminés à 25°C. Le SPE ayant obtenu les meilleures performances globales, soit le copolymère ayant 10 mol% en PO et 18 %m/m en LiTFSI, a été utilisé pour la formulation des cathodes ainsi que comme SPE pour les tests de cyclage en pile bouton.

Les résultants sont présentés dans l'article scientifique « Reducing Crystallinity in Solid Polymer Electrolytes for Lithium-Metal Batteries via Statistical Copolymerization », soumis dans « Communications Materials », un journal de « Nature Portfolio » (St-Onge, V., Cui, M., Rochon, S. et al. Reducing crystallinity in solid polymer electrolytes for lithium-metal batteries via statistical copolymerization. *Commun Mater* **2**, 83 (2021) <https://doi.org/10.1038/s43246-021-00187-2>). Le manuscrit de l'article a été adapté pour répondre aux normes de présentation d'une thèse à la faculté des sciences de l'Université de Sherbrooke. Le matériel supplémentaire de l'article est joint à l'annexe 1.

Les travaux ont été réalisés en collaboration avec Sylviane Rochon et Jean-Christophe Daigle, Ph. D., du Centre d'excellence en électrification des transports et en stockage d'énergie, ainsi qu'avec Mengyang Cui, de McMaster University. Sylviane Rochon a effectué les mesures de DSC et Mengyang Cui a effectués les analyses par RMN du solide pour la détermination des coefficients de diffusion du lithium et du fluor. La totalité des autres mesures, ainsi que l'analyse des résultats a été réalisée par moi-même. L'article a été écrit d'abord par moi-même, puis retravaillé collaborativement avec Jérôme, en respectant les commentaires et les suggestions des autres auteurs. Jean-Christophe Daigle, Ph. D., a été co-superviseur du projet avec Pr Jérôme P. Claverie.



# Reducing Crystallinity in Solid Polymer Electrolytes for Lithium-Metal Batteries via Statistical Copolymerization

Vincent St-Onge<sup>1</sup>, Mengyang Cui<sup>2</sup>, Sylviane Rochon<sup>3</sup>, Jean-Christophe Daigle<sup>3</sup> and Jerome P. Claverie<sup>1\*</sup>

1: University of Sherbrooke, 2500 Boul. de l'Université, Sherbrooke, QC, Canada, J1K 2R1

2: McMaster University, 1280 Main Street West, Hamilton, ON, Canada, L8S 4M1

3: Center of Excellence in Transportation Electrification and Energy Storage, 1804 Lionel-Boulet, 2<sup>nd</sup> floor, Varennes, QC, Canada, J3X 1S1

E-mail: jerome.claverie@usherbrooke.ca

## 2.1. Abstract

The discovery that polyethylene oxide promotes ionic conductivity led to the development of solid polymer electrolytes. However, their conductivity is severely reduced by crystallinity. Here, statistical copolymerization is used to design macromolecular architectures where crystallinity is disrupted by a minimal amount of non-ethylene oxide comonomer units. Using the Flory exclusion model, we demonstrate that polymers containing 18 mol% comonomer and 18 wt% LiTFSI are devoid of crystallinity. A 10 mol% comonomer content is sufficient to reach a conductivity of  $0.3 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  at 25 °C. The  $\text{Li}^+$  transference number is 0.6, indicating that the comonomer units not only limit the crystallinity but also weaken the strength of the  $\text{Li}^+$  coordination to the polymer. The resulting solid polymer electrolyte is effective in an all-solid LFP|Li-metal battery operating at 25 °C, demonstrating that statistical copolymerization is an efficient tool for polymer electrolyte design.

## 2.2. Introduction

Crystallinity is a fundamental characteristics of polymeric systems which defines mechanical, thermal, optical, electronic and transport properties.<sup>1-5</sup> In the case of polyethylene oxide (PEO) - the archetypal solid polymer electrolyte (SPE) for  $\text{Li}^+$  conduction - the presence of polymer crystallites which appear below the melting point

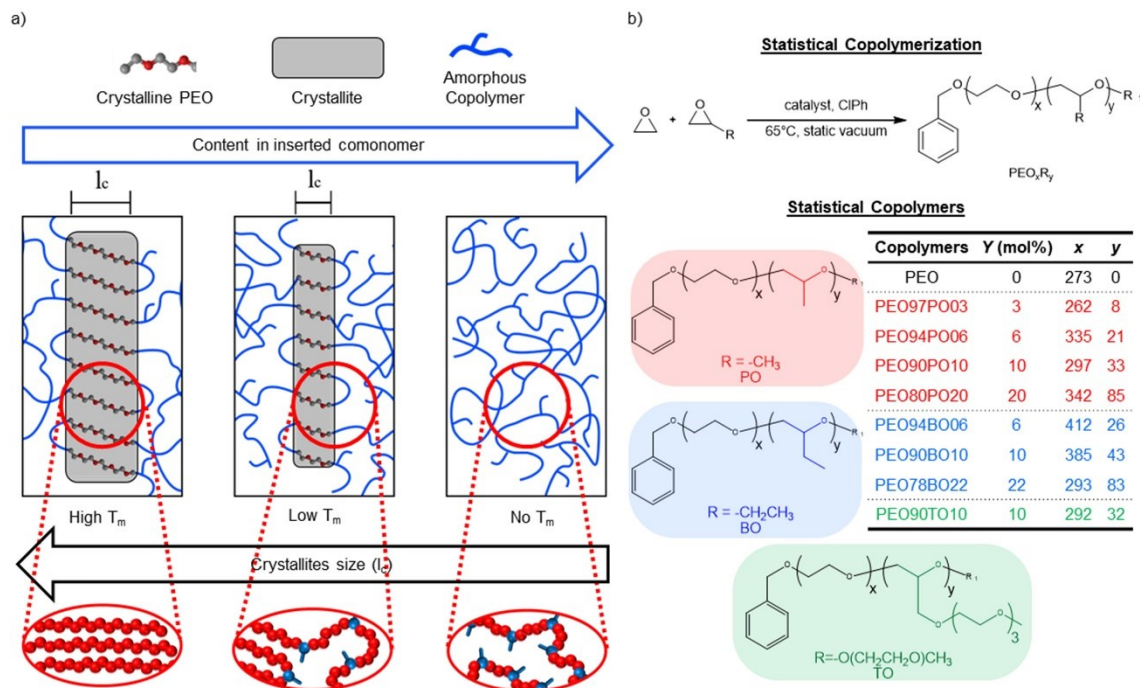
( $T_m = 62\text{ }^\circ\text{C}$  for  $M_n \sim 10\text{-}20\text{ kg mol}^{-1}$ )<sup>6-10</sup> leads to a catastrophic collapse of ionic conductivity.<sup>11-13</sup> Electrolyte salts in SPE are excluded from polymer crystallites which are constituted of tightly packed polymer chains. Thus, each polymer crystallite *de facto* acts as an obstacle to salt diffusion and to ionic conductivity. Control over the polymer crystallinity is therefore of paramount importance to achieve ionic conductivity below  $62\text{ }^\circ\text{C}$  in PEO.

Many attempts at reducing PEO crystallinity can be found in the literature. The use of additives such as organic solvents (carbonates) to form gel polymer electrolytes (GPEs)<sup>14-17</sup> or longer organic molecules (small PEG, DOP) acting as plasticizers have been demonstrated to successfully disrupt the crystallinity. However, such materials, which are no more solvent-free, no longer provide the desired mechanical properties offered by all-solid-state PEO SPEs. A few all-solid-state polymer electrolytes (ASSPEs) can be found in the literature, being the results of composite polymer electrolytes (CPEs)<sup>18</sup>, polymer blends (like PEO with PVDF)<sup>19</sup> or (semi-) interpenetrating networks.<sup>20</sup> They offer promising avenues where the PEO chains are kinetically trapped either in a crosslinked matrix of another polymer or in the surrounding of inorganic particles, thus delaying crystallization of the PEO chains. However, to our knowledge, this strategy did not lead to a battery functioning at room temperature. Thus, it is necessary to address PEO crystallinity at the molecular level to prohibit the formation of crystallites and to allow the fabrication of ASSPE functioning at room temperature.

A crystallite can be viewed as a nanometric lamella in which polymer chains are oriented orthogonally to the lamellae facets (Figure 1).<sup>6,21</sup> There is no space to accommodate any defect such as a comonomer unit or a chain-end inside the crystallite. Thus, defects are concentrated in the amorphous region. This representation of polymer crystals constitutes the central premise of the Flory exclusion model.<sup>22,23</sup> The lamellar thickness is limited by the distance between two defects placed along the polymer chain. Increasing the frequency of defects results in smaller crystallites, which in turn affects the  $T_m$  of the crystallized polymer, as stated by the Gibbs-Thomson equation.<sup>24,25</sup>

In statistical copolymerization, the distribution of comonomer units follow a statistical law without any recurring arrangement. In such a copolymer, it only takes a few comonomer units to significantly disrupt the crystallinity because the thickness of an entire crystallite is limited by the length of the shortest PEO sequence between two monomers located on either facet of the crystallite, even though many longer sequences exist (Figure 1).<sup>26,27</sup> Therefore, statistical copolymerization is a potent tool to prevent the crystallization of a polymer. This technique is remarkably suited to prepare PEO-based SPE, as PEO units must be kept in the largest possible amount to efficiently complex and dissolve lithium cations responsible for ionic conductivity, while crystallinity must be kept as low as possible. To our knowledge, no study exists on the tuning of the PEO crystallinity through statistical copolymerization. Therefore, a fundamental question which is addressed here lies in the determination of the smallest amount of comonomer needed to break crystallinity. From this knowledge, a PEO rich material, which favors ionic conductivity, can be prepared with a minimal amount of comonomer units (defects) to prevent crystallization.<sup>28</sup>

To answer this work hypothesis, three families of statistical copolymers (Figure 1) were prepared, and it was discovered that *ca* 26 mol% of comonomer was sufficient to entirely obliterate polymer crystallinity leading to a PEO-rich material which is thermodynamically unable to crystallize. The Li<sup>+</sup> conductivity of these novel materials was assessed, and unlike pure PEO, their conductivity remains elevated at 25 °C. Remarkably, the presence of the statistical defects not only prevent crystallization, but also decreases the strength of the PEO - Li<sup>+</sup> coordination, resulting in Li<sup>+</sup> transference numbers that can be as high as 0.58, as opposed to 0.21 for PEO homopolymer. Using such materials, an all-solid-state battery was fabricated, using metallic Li as anode, and lithium iron phosphate (LFP) as cathode. At ambient temperature (25 °C), the battery exhibits a capacity as high as 120 mAh g<sup>-1</sup>, and does not show any sign of degradation, even after an excursion at C/3 rate. Thus, by their high conductivity and high transference numbers at ambient temperature, these PEO statistical copolymers are highly promising materials for the fabrication of all solid-state Li batteries, thus solving the dilemma between temperature and conductivity.



**Figure 1. Schematic representation of copolymer crystallinity.** a) Breaking of crystallinity with increased comonomer content, resulting in reduced crystallites size and lower melting temperature, and eventually leading to loss of crystallites, hence no crystallinity and no observable melting temperature. Sketches (in red ovals) represent the molecular arrangements with comonomer content. Ethylene oxide units are represented by red spheres and substituted epoxides by the blue spheres with the substituents depicted as a blue bar. b) General synthetic pathway for the design of statistical copolymers of ethylene oxide and substituted epoxides, including molecular structures of the three families of copolymers synthesized, along with their compositions.

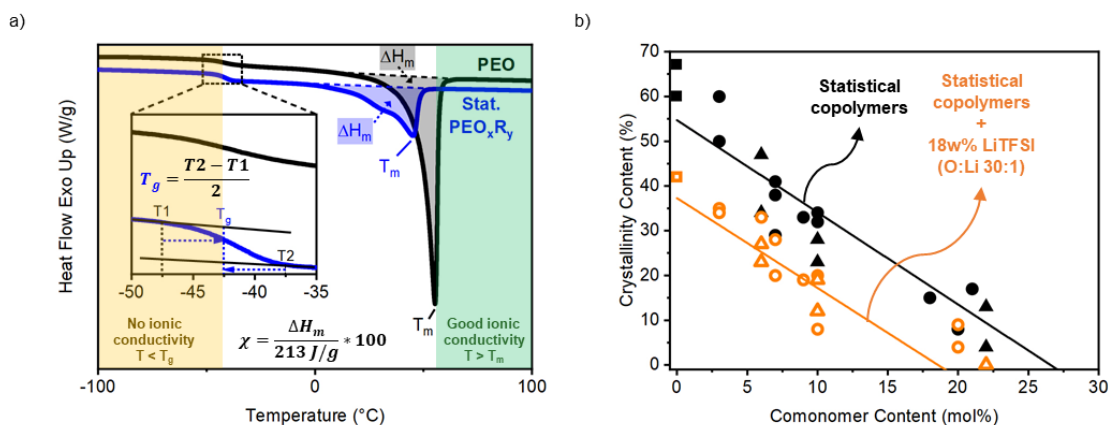
## 2.3. Results and Discussion

### 2.3.1. Structural and Thermal Properties

The statistical copolymers of ethylene oxide with substituted oxiranes were prepared according to the pathway described in Figure 1 (experimental details in Supplementary Table 1). Analysis of the copolymer composition by <sup>1</sup>H nuclear magnetic resonance (NMR) demonstrates that each copolymer contains around 300 EO units and a few comonomer units which increases with comonomer feed (see Figure 1 and Supplementary Figure 1 for copolymer composition control, and Supplementary Figures 2-13 for NMR analysis). Microstructural analysis of the comonomer distribution units

was assessed using quantitative  $^{13}\text{C}$  NMR (see Supplementary Figures 3-9, Supplementary Tables 2-5, and Supplementary Notes 2-4)).<sup>29-32</sup> From these data, it is possible to extract the reactivity ratios of EO ( $r_1=0.11$ ) and propylene oxide (PO,  $r_2=0.01$ ) for the copolymerization of EO and PO, and the reactivity ratios of EO ( $r_1=0.01$ ) and butylene oxide (BO,  $r_2=0.0001$ ) for the copolymerization of EO and BO (for Finemann-Ross fitting models, see Supplementary Figure 1 and Supplementary Note 1). These reactivity ratios indicate that PO or BO comonomer units are isolated between linear sequences of EO units. Such microstructure is ideal to favor high conductivity since only one comonomer unit is necessary to stop the crystallization of an EO sequence. Two or more PO comonomers in a row would reduce the ionic conductivity because a comonomer unit is not able to solvate the  $\text{Li}^+$  cation as well as EO units, as suggested by the much lower ionic conductivity of poly(propylene oxide) (PPO) under similar conditions as opposed to that of PEO with lithium bis-(trifluoromethane sulfonyl)imide (LiTFSI).<sup>33,34</sup>

As shown in Figure 2b, the statistical copolymer containing 26 mol% PO or BO units is devoid of crystallinity. In such copolymers, the average EO sequence is 3 units long indicating that 3 EO units in a row are too short to induce crystallization. Since  $\text{CH}_3$  and  $\text{C}_2\text{H}_5$  side chains do not contribute to ionic conductivity, it is advantageous to replace these hydrocarbon side chains by short EO sequences (length  $\leq 3$  units) that are unable to crystallize. Thus, statistical copolymers with TO, a monomer with a pendant group of 3 EO units, were also investigated.



**Figure 2. Thermal characterization of materials.** a) Thermogram for polyethylene oxide (PEO) (black curve) and for a typical statistical copolymer (blue curve) b). Crystallinity content versus comonomer content, for statistical copolymers with (orange) and without (black) 18 wt% LiTFSI, where squares are for PEO, circles are for copolymers of ethylene oxide with propylene oxide (PEOPO) and triangles are for copolymers of ethylene oxide with 1,2-butylene oxide (PEOBO).

The thermal properties of the copolymers were determined by modulated differential scanning calorimetry (mDSC, Figure 2a). Two thermal phase transitions can be observed, the glass transition,  $T_g$ , at low temperature, and the melting point,  $T_m$ , at higher temperature. Below  $T_g$ , chain reptation is not allowed and ionic conductivity is practically null. Thus,  $T_g$  (typically comprised between -80 and -50 °C) defines the lowest usage temperature for a SPE. If the copolymer exhibits some crystallinity, as shown by an endothermic melting peak in mDSC, its crystallinity content (volume fraction of crystallites) can be conveniently assessed by integration of the melting peak (see Supplementary Table 1 and Supplementary Figures 14-29), using  $\Delta H_m \sim 213 \text{ J g}^{-1}$ <sup>10</sup>). In pure PEO, crystallinity is around 60-80% depending on molecular weight and processing conditions. In such homopolymers, the amount of amorphous phase is not sufficient to ensure ionic conductivity, and the polymer can only be used as SPE in the liquid state ( $T > T_m$ ). Statistical copolymers exhibit a lower  $T_g$ , a lower  $T_m$  and a lower crystallinity content as opposed to pure PEO, all of which are expected to increase the temperature range at which they can be used as SPE. Longer side chains (PO < BO < TO) have a more pronounced effect on the decrease of  $T_g$ , which can be ascribed to a self-plasticization effect.

The melting transition of the copolymers is characterized by a broad peak which is shifted to lower temperature compared to PEO. Such phenomenon is captured by the Gibbs-Thomson equation (equation 1, with  $g$  being the interfacial tension between crystallites and amorphous phase, and  $V$  being the molar volume of the crystallizable unit) which states that the depression of the melting point ( $\Delta T_m = T_m - T_m^0$ ,  $T_m^0$  corresponding to the melting point of pure PEO in bulk) is inversely proportional to crystal size ( $l$ ), so that smaller crystals melt at lower temperature.<sup>6</sup> The introduction of comonomers limits the crystallite size, resulting in a notable decrease in melting point (as was depicted in Figure 1, left side). While PEO melts at 62 °C, copolymers containing 10 mol% of PO and BO melt at 47 and 55 °C, respectively. This decrease in melting point is accompanied by a drastic decrease in crystallinity content (60%, 33% and 28% for PEO, PEOPO and PEOBO copolymers respectively).

$$\Delta T_m = T_m - T_m^0 = \left(1 - \frac{2 \cdot \gamma \cdot V}{l \cdot \Delta h}\right) \quad (1)$$

The crystallinity content versus comonomer molar content is illustrated in Figure 2b. All copolymers follow the same linear regression no matter the nature of the side chains. Such behavior is explained by the fact that the crystal size is a colligative property in the Flory exclusion model, meaning that it is only affected by the frequency of defects (comonomers) and not by their nature. The crystallinity content of a polymer theoretically depends on its thermal history. Thus, we also measured these values by powder X-ray diffraction (pXRD) at room temperature (see Supplementary Figures 30-34 for diffractograms), by contrast to mDSC (second heating ramp) which requires to heat the sample. In our case, both types of analyses yield similar values. Extrapolating crystallinity values versus comonomer content (Figure 2b), it can be inferred that copolymers containing 26 mol% of any comonomer units is unable to crystallize.

The crystallinity of PEO SPEs is affected by the presence of salts, which can be explained by the well-known effect of melting point depression for an impure solid. Indeed, the formation of a PEO crystal would require to concentrate the salt within the amorphous phase, which is energetically unfavorable.<sup>35</sup> Such effect is for example

observed in SPEs with very high salt concentrations (> 50 wt%), namely polymer-in-salt SPEs.<sup>36</sup> In such regime, all oxygen atoms in the polymer chain are coordinated to Li<sup>+</sup>, preventing the packing of PEO chains in a crystallite. In this work, we deliberately chose lower salt concentrations (18 wt% LiTFSI, corresponding to 30:1 O:Li) not only to favor an economically viable SPE, as LiTFSI is expensive, but also because this low concentration in salt has been reported to give the highest ionic conductivities for salt-in-polymer PEO SPE.<sup>37</sup>

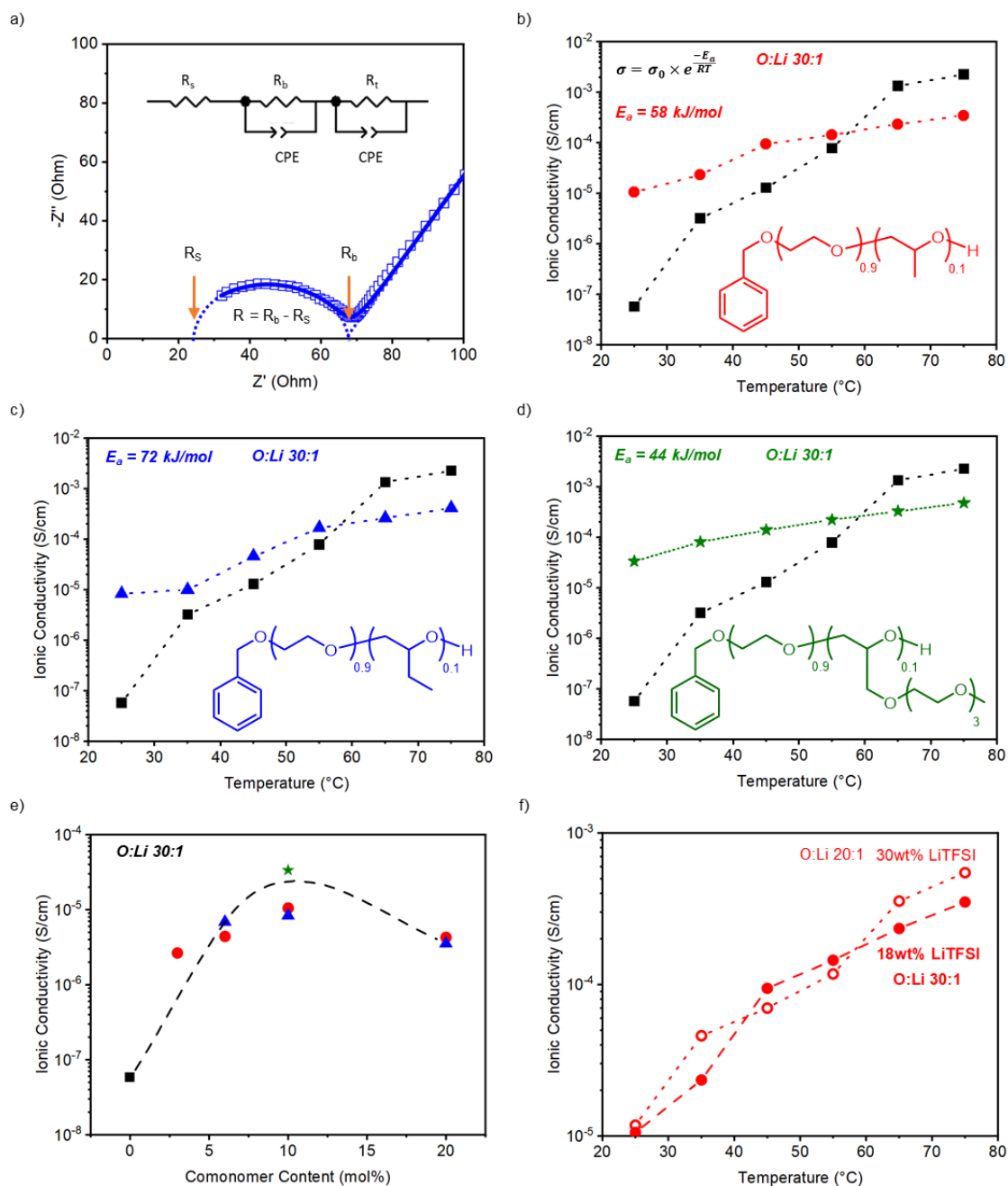
As expected, the crystallinity content of the copolymers containing 18 wt% LiTFSI (Figure 2b, orange data) is lower than the one of the pure copolymers (Figure 2b, black data). With this salt concentration, crystallinity is thermodynamically absent in copolymers containing at least 18 mol% of comonomer (versus 26 mol% in the absence of LiTFSI). The presence of LiTFSI also results in an increase in  $T_g$  (from -70 °C to -50 °C for 10 mol% of BO units). This phenomenon can be explained by the fact that lithium coordination restricts chain mobility in the amorphous phase.<sup>38</sup> This increase in  $T_g$  is nonetheless sufficiently low to allow the use of this statistical copolymer-based SPE under typical environmental conditions. To conclude this section, we have demonstrated that statistical copolymers containing 18mol% of comonomers with 18 wt% of LiTFSI are entirely devoid of crystallinity.

### 2.3.2. Ion Transport Behaviors

Ionic conductivity measurements of the SPEs with LiTFSI were performed by means of electrochemical impedance spectroscopy (EIS, reported in Supplementary Note 6 and Supplementary Figures 38-48) to select the best candidate for coin cell cycling (Figure 3). The equivalent electric circuit used to fit the EIS data is shown in Figure 3a, along with the quick calculation for the determination of the SPE resistance (R). Remarkably, the ionic conductivities of the copolymers are two to three orders of magnitude higher than that of pure PEO at 25 °C. There is only a small difference for the conductivity of the copolymers containing PO (Figure 3b) and BO units (Figure 3c), demonstrating that the ionic conductivity is mainly due to the EO units with little influence from the nature of the comonomer side group. Contrasting with the nature of the comonomer side chain, the



comonomer content strongly impacts ionic conductivity (Figure 3e), which is in good agreement with the colligative nature of copolymer crystallinity, as stated in the Flory exclusion model. A low amount of comonomer results in a decrease of crystallite size and increase in crystallinity content. Consequently, the ionic conductivity grows from  $5 \cdot 10^{-8}$  to  $0.3 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  by only adding 10 mol% of comonomer (Figure 3d-e). Introducing larger amounts of comonomer in the SPE results in a conductivity drop, because the comonomers are not as efficient as EO units to dissolve and complex the  $\text{Li}^+$  salt. Thus, 10 mol% of comonomer units in the copolymer offers is the best compromise between reducing the crystallinity and increasing the EO content necessary for ionic conductivity. These copolymers have crystallinity contents of 19%, 12% and 4%, and  $T_g$ s of  $-44 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $-50 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $-72 \text{ }^\circ\text{C}$  for PO, BO and TO units, respectively. Therefore, all further analyses were performed on copolymers containing 10 mol% in comonomer content. To rule out any influence coming from residual solvents on the measured ionic conductivity<sup>39</sup>, thermogravimetric analysis was performed on the SPEs (see Supplementary Note 5 and thermogravimetric analysis (TGA) curves in Supplementary Figures 35-37). All samples were devoid of residual solvent, thus proving that the change in ionic conductivity really comes from comonomer insertion and crystallinity tuning. At room temperature, the best ionic conductivity is obtained with the copolymer containing TO units (PEO90TO10-18Li). Indeed, this copolymer has 10 mol% of comonomer, but it is constituted of 97.5 mol% EO units (PEO90TO10, since 3 units out of 4 of the TO comonomer are also EO), thus allowing the highest ionic conductivity. As seen in Figure 3f, there is barely any difference in ionic conductivity for copolymers containing either 18 or 30 wt% LiTFSI, which is advantageous from an economical standpoint.



**Figure 3. Ionic conductivities of solid polymer electrolytes.** a) Graphical view of complex impedance graph obtained from electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurement, with experimental data (hollow square), fitted data (solid blue line) and extension of fitted curve (dashed blue line), calculated from the equivalent electronic circuit above the data. b) Ionic conductivities vs temperature for sample PEO90PO10-18Li (in red) c), sample PEO90BO10-18Li (in blue) d) and sample PEO90TO10-18Li (in green), compared to PEO-18Li (in black). e) Room temperature ionic conductivity vs comonomer content (polyethylene oxide (PEO) in black, copolymers of ethylene oxide with propylene oxide (PEOPO) in red, copolymers of ethylene oxide with 1,2-butylene oxide (PEOBO) in blue and copolymers of ethylene oxide with methyl ether triethylene glycol glycidyl ether (PEOTO) in green) f). A comparison between the

*ionic conductivities of 18 wt% (full symbols) and 30 wt% (hollow symbols) lithium bis-(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) in PEO90PO10 vs temperature.*

Remarkably, ionic conductivity with the statistical copolymers exhibit a single activation energy behavior for temperature range between 25 °C and 75 °C, while in contrast, PEO has a high activation energy ( $E_a = 116 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) below its  $T_m$  (62 °C) and a low activation energy ( $E_a = 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) above  $T_m$ , in good agreement with literature values reported for PEO-LiTFSI.<sup>40–42</sup> For copolymers with 10 mol% of either PO, BO and TO, the activation energy is respectively 58, 72 and 44  $\text{kJ mol}^{-1}$  (Figure 3a-c, see Supplementary Table 6 for activation energies of the other copolymers). These low values of activation energy confirm our work hypothesis that tuning the crystallinity with a low amount of comonomer units is an efficient tool to control ionic conductivity.

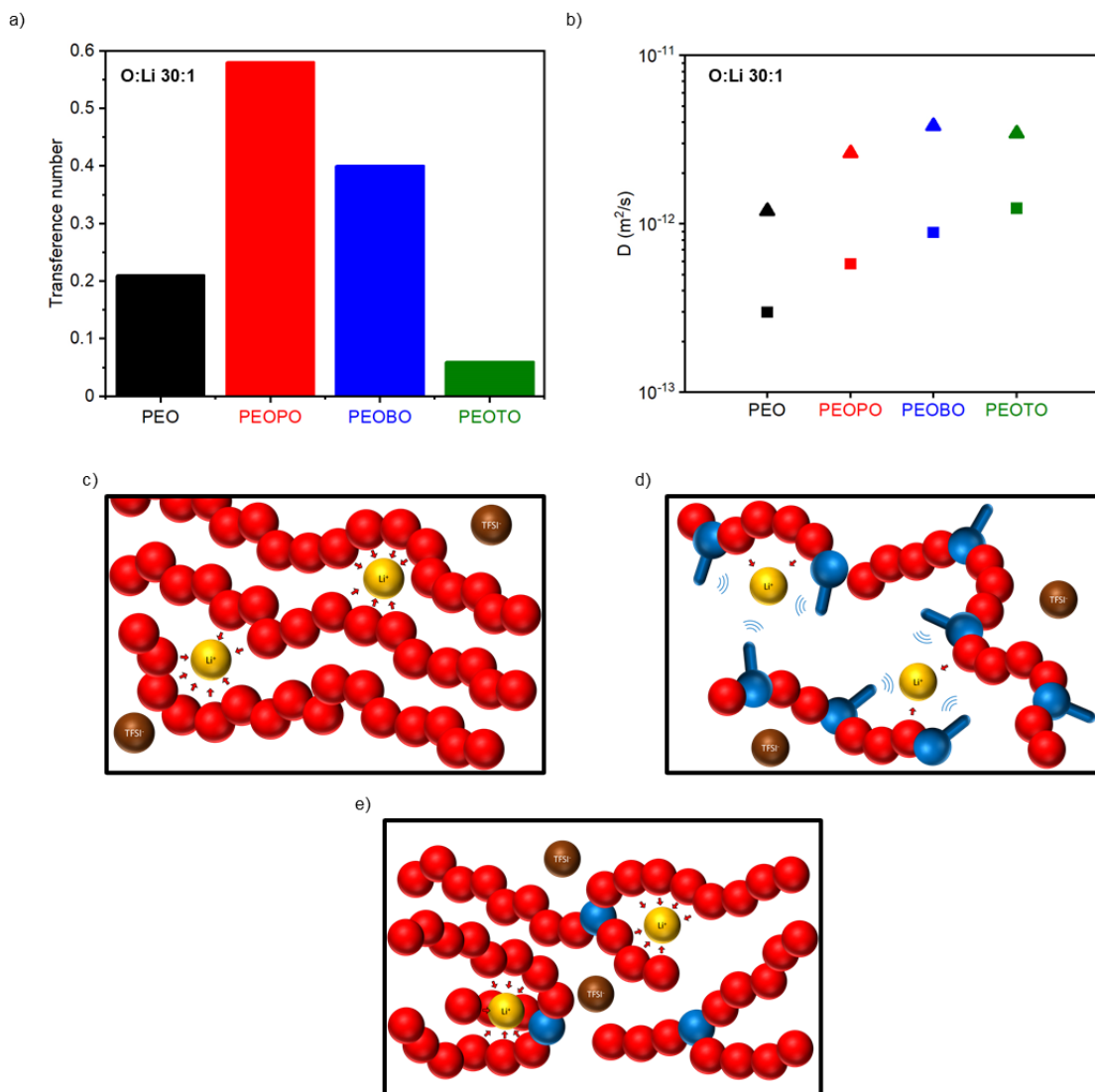
The transference number from potentiostatic polarization measurements (Figure 4a) further shine light on the ionic conductivity of the statistical copolymers. The low  $\text{Li}^+$  transference number in PEO-based SPEs ( $t_{\text{Li}^+}=0.21$ , Figure 4a) is attributed the strong coordination of the cations by the oxygen atoms from the polyether (Figure 4c). In an operating Li-battery, a low cationic transference number is associated with undesirable effects, such as polarization of the cell, resulting in an increase of its resistivity, and even dendrite formation, leading to catastrophic battery failure.<sup>43,44</sup> Remarkably, the  $\text{Li}^+$  transference numbers of copolymers containing PO and BO units are substantially greater. This phenomenon can be ascribed to the presence of non-EO side chains, which are unable to coordinate the lithium cations. Between four to seven oxygen atoms are involved in the  $\text{Li}^+$  coordination in EO-based materials (Figure 4c).<sup>45</sup> When such oxygen atoms are within a polymer chain, the energetically favorable coordination is partially counterbalanced by a conformational entropic penalty. Obviously, the presence of alkyl substituents which cannot approach the ionic species will reinforce this entropic cost, making the coordination weaker (Figure 4d). For copolymers containing TO units, the situation is reversed. Since the TO units have pre-organised EO substituents, efficient coordination of  $\text{Li}^+$  cations by the polymer does not require a large conformational entropic cost. In short, the copolymers containing 3 EO pendant branches behaves like a cryptand (Figure 4e), leading to a  $\text{Li}^+$  coordination which is reinforced by a chelating

effect.<sup>46</sup> Importantly, this behavior is confirmed by measuring self-diffusion coefficients obtained by <sup>7</sup>Li and <sup>19</sup>F Pulse-Field Gradient Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (PFG SSNMR).

The self-diffusion coefficients, presented in Figure 4b, extracted from <sup>7</sup>Li and <sup>19</sup>F PFG SSNMR experiments performed at 45 °C, showed a substantial increase for the copolymers compared to that in PEO (see Supplementary Figures 49-53 for the fitting of the attenuation curves). Self-diffusion coefficients and conductivities are related through the Nernst-Einstein equation, hence higher diffusion coefficients usually lead to higher ionic conductivities. This is in good agreement with the measured ionic conductivities at room temperature, with all 3 copolymers having higher conductivity values and PEOTO being the highest. The degree of salt dissociation can be estimated from self-diffusion coefficients obtained by NMR and ionic conductivity obtained by impedance spectroscopy, to give the ideality parameter  $\beta$  (equation 2), which are reported in Supplementary Figure 49.<sup>47</sup>

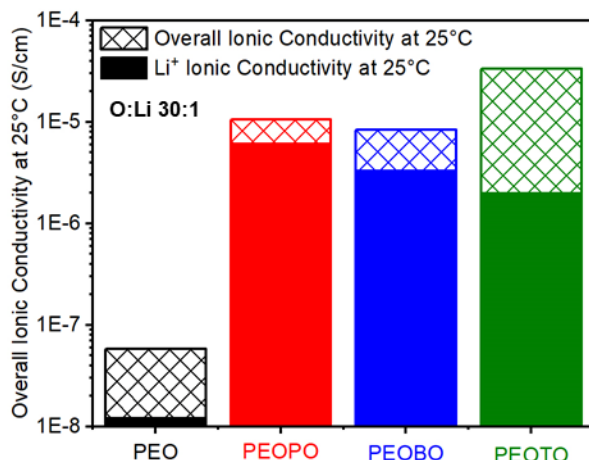
$$\beta = \frac{\sigma RT}{F^2 c (D_+^{NMR} + D_-^{NMR})} = \frac{\sigma RT}{F^2 c (D_{Li} + D_F)} \quad (2)$$

Values close to 0 for this parameter indicates that the salt has a low dissociation degree, whereas values close to unity are observed for an ideal electrolyte in which the anion and the cation are fully dissociated. Remarkably, this value reaches 1.3 for copolymers containing 10 mol% of PO while it is 0.5 for PEO (Supplementary Figure 54). This result is in good agreement with the high ionic conductivities and cationic transference numbers that are measured for such copolymers. In SPEs, it is necessary to find a compromise between dissolution of the salt, which is favored by a strong coordination of the cations, and mobility of the Li<sup>+</sup> within the polymer, which is on the contrary favored by the absence of coordination.



**Figure 4. Characterization of the ionic transport.** a) Cationic transference numbers of statistical copolymers (10 mol% comonomer) obtained by the Bruce -Vincent method at 25 °C. b) Self-diffusion coefficients obtained by PFG-SSNMR (square for lithium and triangle for fluorine). Schematized representation of the coordination of Li<sup>+</sup> (yellow sphere) c) in polyethylene oxide (PEO), d) in copolymers of ethylene oxide with propylene oxide (PEOPO, comonomer unit in blue) and e) in copolymers of ethylene oxide with methyl ether triethylene glycol glycidyl ether (PEOTO).

With the highest value of Li<sup>+</sup> ionic conductivity (as shown in Figure 5), high values of overall ionic conductivity, lithium transference number and ideality parameter, the statistical copolymer of EO with PO (10 mol%) offers the optimal balance between these conflicting parameters. Hence, this copolymer was chosen for battery testing.



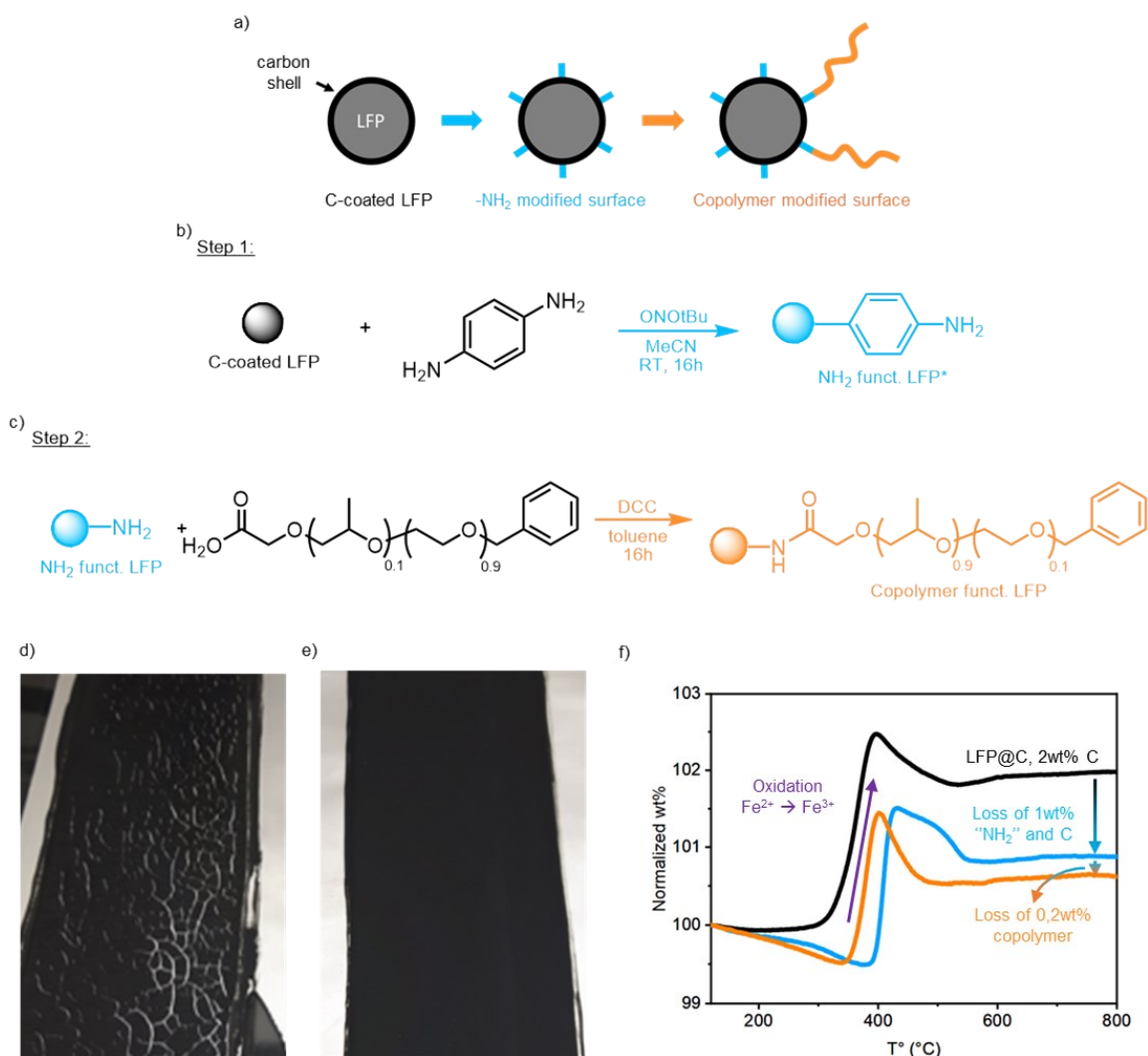
*Figure 5. Overall and Li<sup>+</sup> ionic conductivities at 25°C. Overall ionic conductivity (solid bars, measured by NMR) and Li<sup>+</sup> ionic conductivity (patterned bars, measured electrochemically) at 25 °C for polyethylene oxide (PEO, black) and for copolymers containing 10 mol% of propylene oxide (PO, red), 1,2-butylene oxide (BO, blue), and methyl ether triethylene glycol glycidyl ether (TO, green).*

### 2.3.3. Battery Testing

To test the efficiency of our SPE material, we decided to use lithium iron phosphate (LFP) as the active cathode material<sup>48,49</sup> and metallic lithium as the anode material. Such configuration is more challenging than with the graphitic anode because dendrites can grow on the lithium anode and the output voltage is higher by *ca.* 200-300 mV, therefore requiring larger electrochemical stability window. However, the use of metallic lithium offers several advantages, namely a very large theoretical specific capacity, and a higher energy density resulting from the higher output voltage.<sup>50</sup> To our knowledge, there is no report of an all-solid lithium metal polymer battery with LFP cathode functioning at room temperature.

To address this challenge, the LFP-based cathode was first prepared from a slurry containing carbon-coated LFP particles, LiTFSI, carbon black and a binder (polyvinylidene fluoride, PVdF, carboxymethylcellulose, CMC, PEO or our copolymer). In all cases, such formulations led to poor results due to an absence of adhesion, either with the SPE (PVdF, CMC) or with the current collector (PEO, copolymer, Figure 6d). Such undesirable results can be explained by the lack of compatibility between carbon-coated LFP particles and the SPE, which leads to macrophase separation. To solve this

issue, the surface of the LFP@C particles was grafted with the copolymer to ensure compatibility (Figure 6a). This grafting was performed via a two-step procedure whereby surface NH<sub>2</sub> groups were first introduced using diazo chemistry (Figure 6b)<sup>51</sup>, followed by an amidification with copolymer chains which were end-capped by CO<sub>2</sub>H groups (Figure 6c). Proof of grafting is obtained by thermal gravimetric analysis which shows that 0.2 wt% of copolymer is grafted at the surface of the particle (Figure 6f). The presence of grafted copolymer drastically affects the surface properties of the particles. As shown in Figure 6e, the LFP slurry with grafted copolymer yields a smooth defect-free film on the current collector, which was then used as cathode in coin cell batteries.

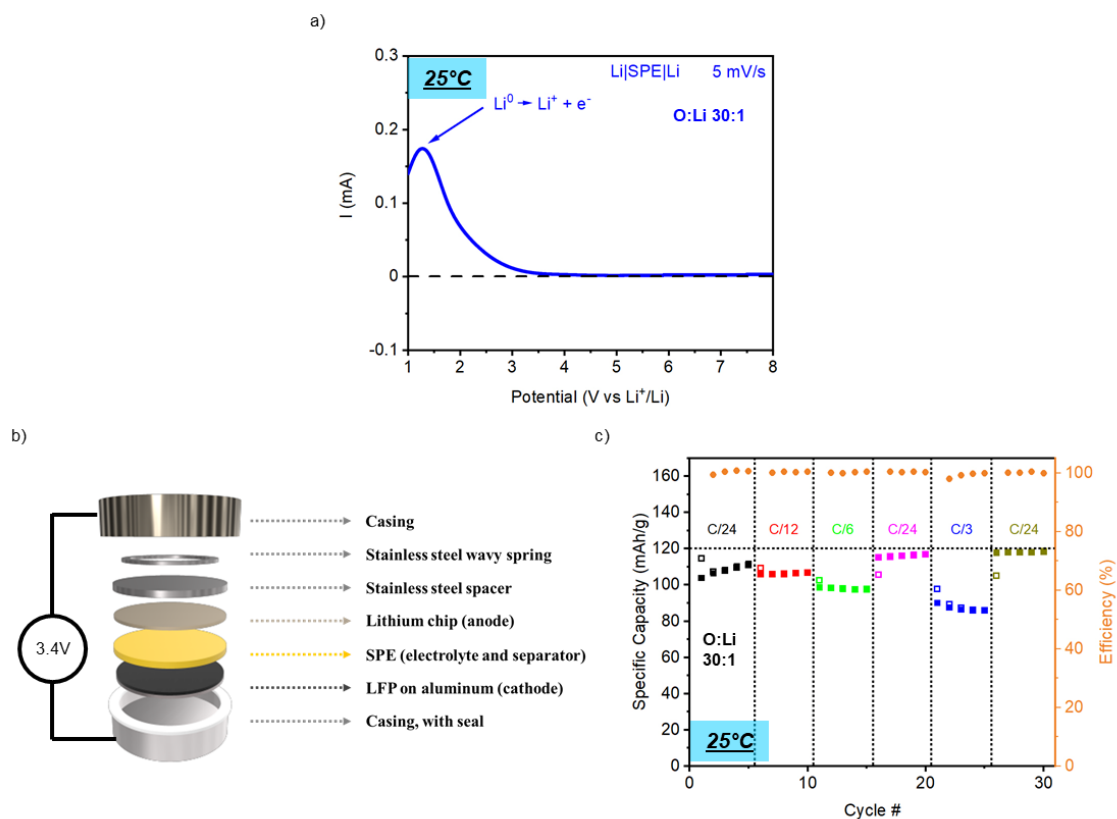


**Figure 6. Carbon coated lithium iron phosphate (LFP) particles surface functionalization.** a) Schematized general procedure. b) Step 1: NH<sub>2</sub> functionalization (step 1, following literature procedure<sup>51</sup>). c) Step 2: copolymer grafting onto NH<sub>2</sub> functionalized LFP particles (step 2). d) Picture of carbon coated LFP coatings on aluminum current

collectors before compatibilization steps. e) Picture of carbon coated LFP coatings on aluminum current collectors after compatibilization steps. f): Thermogravimetric analysis of carbon-coated LFP particles (black), after  $-NH_2$  modification (light blue) and after copolymer grafting (orange). Before testing in battery, the electrochemical stability of our statistical copolymer-based SPE was assessed by linear sweep voltammetry (Figure 7a) and cyclic voltammetry (Supplementary Figure 55) between two lithium blocking electrodes. No degradation is observed up to 8 V (vs  $Li^+/Li$ ) by LSV, nor upon cycling by CV between -0.5 and 4 V, ensuring that our SPE is stable for the cycling process. At room temperature, the LFP|SPE|Li batteries (Figure 7b) charged up to 3.75 V exhibited a discharge plateau at the value of 3.4 V corresponding to the expected potential difference for LFP vs Li cell (Supplementary Figure 56).

After the SEI formation, the specific capacity of the LFP|SPE|Li batteries remain high (up to 120 mAh  $g^{-1}$ ) with only a 20% capacity drop at the faster C/3 rate (Figure 7c). The specific capacity is recovered with slower charging rates, indicating that the drop of specific capacity is only due to a slightly diminished kinetic performance, but not to degradation. Furthermore, after 30 cycles, the coulombic efficiency remains at 100% (excepted at SEI forming steps, Figure 7c), once again indicating the high stability of the battery. At regular intervals, the LFP|SPE|Li batteries were further characterized by EIS, which allows to characterize the charge transfer resistance within the SPE. The first cycle leads to a 1.3% increase of the charge transfer resistance, corresponding to the SEI formation. Subsequently, the values of charge resistance remain constant, indicating that the ionic conductivity within the SPE is not affected by the cycling (Supplementary Figure 57). Further evidence of the stability has been obtained by means of galvanostatic experiments<sup>52</sup>, demonstrating the efficiency of our optimized SPE compared to PEO SPE (see Supplementary Figure 58). Thus, these all-solid LFP|SPE|Li batteries are efficient at ambient temperature, delivering a stable 3.4 V operating voltage, and with no decrease of performance after 30 charge-discharge cycles.





**Figure 7. Electrochemical testing of the PEO90PO10 Solid Polymer Electrolyte (SPE) at 25 °C.** a) Linear sweep voltammetry (LSV) curve obtained for the PEO90PO10 SPE with O:Li ratio of 30:1, between 2 lithium electrodes, from 1 to 8 V at a scan rate of  $5 \text{ mV s}^{-1}$ . b) Schematic description of the cell where the SPE contains O:Li ratio of 30:1. c) Specific capacities (black axis and square data) and coulombic efficiencies (orange axis and orange round data) of the batteries are presented for each cycle, for both charge (hollow symbols) and discharge (full symbols), with colors corresponding to various C-rates (C/24 in black, C/12 in red, C/6 in light green, C/24 (2<sup>nd</sup> time) in magenta, C/3 in blue, and C/24 (3<sup>rd</sup> time) in gold).

## 2.4. Conclusion

Crystallinity is a major barrier to ionic conductivity in solid polymer electrolytes. Using the Flory exclusion model, statistical copolymerization is found to be a remarkably efficient tool to lower crystallinity. Thanks to this tool, copolymers of EO that are ionically conductive at room temperature were unravelled. Due to the colligative nature of the crystallinity, ionic conductivity was found to be mostly dependent on copolymer composition, but it was little affected by the nature of the comonomer. Thus, for the three family of copolymers assessed, the highest ionic conductivity (up to  $0.3 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  at room temperature with 18 wt% LiTFSI) was reached when the copolymer contained 10

mol% of comonomer. Although conductivity was little affected by the nature of the comonomer,  $\text{Li}^+$  transference number was in turn critically dependent upon it. Thus, values of 0.1 and 0.6 were reached for the EO-TO and EO-PO statistical copolymers respectively, indicative that statistical copolymerization offers a unique potential to tune this important parameter. The EO-PO copolymer was used as SPE a first example of an all-solid Li-metal battery operating at 25 °C. With a specific capacity of 120 mAh g<sup>-1</sup>, the battery operates with high coulombic efficiency and no visible loss of capacity, even after excursions at C/3 rate. Thus, statistical copolymerization is a compelling technique to design SPEs.

## 2.5. Methods

**Data:** All relevant data can be found on Zenodo at <https://zenodo.org/badge/DOI/10.5281/zenodo.4924741>.<sup>53</sup>

**Materials:** Ethylene oxide was bought from Praxair Canada and condensed in a specially designed thick-glass container on CaH<sub>2</sub>, then cryo-distilled prior every use. Racemic propylene oxide and 1,2-butylene oxide were bought from Fisher Scientific Canada. They were dried and distilled over CaH<sub>2</sub>, then stored in a nitrogen-filled glovebox prior to use. Triethyl aluminum (93%) was bought from Sigma-Millipore and used as received, in a nitrogen-filled glovebox. Benzyl alcohol, toluene, anhydrous tetrahydrofuran (THF) was distilled over CaH<sub>2</sub> and stored in a nitrogen-filled glovebox. Silica (Davisil grade 636, 60 Å pores, 35-60 mesh particles size) was bought from Sigma-Millipore and dehydrated in a tubular oven at 200°C, then stored in a nitrogen-filled glovebox prior to use. Chlorobenzene was bought from Sigma-Millipore and dried over K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, distilled under reduced pressure, then stored in a nitrogen-filled glovebox over 4 Å molecular sieves prior to use. Carbon-coated LFP and LiTFSI were kindly provided by the Center of Excellence in Transportation Electrification and Energy Storage – Hydro-Québec (Varenes, QC, Canada) and used as received.

**Catalyst Synthesis Procedure:** Heterogeneous catalyst for ring-opening statistical copolymerization was prepared according to the work of Hamaide *et al.*<sup>54</sup> Under inert atmosphere, triethyl aluminum (0.6 mL) was added dropwise to a dispersion of dehydrated silica (0.5 g) in dried toluene (10 mL). The mixture was left to stir at room

temperature for 30 minutes, then benzyl alcohol (6 mL) was added dropwise. The reaction was then brought to 45 °C and stirred for 2 hours. The mixture was then left to decant at room temperature and the excess liquid was removed. The discarded solution was quenched with alcohol prior disposal. The catalyst slurry was suspended in another portion of dried toluene (10 mL), stirred, then left to decant and excess liquid was removed and quenched carefully. This procedure was repeated twice, then the catalyst was dried at 40 °C under vacuum (14 mbar) for 15 minutes, then kept stored under inert atmosphere.

**Co-Catalyst Synthesis Procedure:** In a glovebox, triethyl aluminum (6 mL) was added dropwise to a solution of BHT (2 g) in toluene (20 mL) and left to stir for 4 hours to give a solution of the co-catalyst at a concentration of around 0.1 M in toluene. This solution was used as is.

**Typical Procedure for Copolymerization:** The manipulation of EO can be hazardous and should only be performed by highly skilled experimenter. Due to the toxicity of the monomers, all residual solvents and unreacted monomers must be quenched with hydrochloric acid before discarding them to waste. In a glovebox, a half-jacketed 3-neck round bottom flask made of thick glass for pressure handling was equipped with a magnetic stirring bar, 2 septa and a vacuum connector. Then, catalyst (0.1-0.4 g), co-catalyst (1-4 mL required TO monomer) and chlorobenzene (80-150 mL) were added. The mixture was frozen in a liquid nitrogen bath, then the comonomer (1-40 mL) was added and left to freeze. The system was placed under static vacuum (150 um Hg), then the mixture was brought back to room temperature. While there was still some frozen solvent in the mixture, ethylene oxide (0.5-3.5 mL) was added. The mixture was then brought to 65°C (the pressure buildup in the flask was monitored with a pressure sensor to avoid over-pressure and breaking the glassware). The copolymerization was left to react for 24 hours, then the connectors were removed while the flask was under a flux of nitrogen. The unreacted monomers were left to evaporate, then the copolymer was precipitated with 600 mL of hexanes and filtered. The precipitated polymer was dried under vacuum at room temperature for 24 hours to give a white-yellowish powder.

**General Procedure for Polymer Electrolytes Preparation:** In a nitrogen-filled glovebox, 820 mg of polymer was dissolved in 5 to 10 mL of anhydrous THF. Then, 180

mg of LiTFSI was added to the solution and dissolved at 65 °C. The solvent was then evaporated under reduced pressure and dried under vacuum for 24 h. The electrolyte was kept in the nitrogen glovebox.

**General Procedure for TGA:** In a TGA crucible, ~15 mg of materials was weighted, then the crucible was placed on the TGA balance. TGA was performed on a Perkin Elmer TGA 4000. The atmosphere was then purged with argon (for residual solvent characterization; left under air for LFP grafting characterization), then the sample weight was tarred, and the sample was heated at 10 °C min<sup>-1</sup> from room temperature up to 500 °C. TGA curves were reported in wt% compared to the initial weight.

**General Procedure for Ionic Conductivity Measurements:** Conductivity measurements were performed in the glovebox to avoid the presence of water and oxygen. The SPE was first heated at 90 °C for 1 hour, then brought back at 25 °C prior to any measurement. The assembled cell containing the polymer electrolyte was placed in a measurement cell constituted of a thermostated press.<sup>55</sup> A high pressure (P = 1 ton) was first applied to ensure removal of any gas traces, then the pressure was released to leave only a small pressure (P = 0.1 ton) on the cell (to ensure electrodes/electrolyte contact). Measurements were carried on with an AC amplitude of 10 mV at a constant potential of 0 V versus OCP with a Zahner Elektrik Zennium system, between 25-80 °C, 5 °C stepwise.

**General Procedure for Lithium Transference Number Measurements:** In a symmetric coin cell (CR2032), the polymer electrolytes were sandwiched in between two lithium chips (15.4 mm d., 0.45 mm t.). The assembled coin cell was then heated at 70 °C for 1 hour to ensure good electrodes/electrolytes contact. Determination of initial and steady-state current was done using chronoamperometry with a DC bias of 0.01 V for 24 hours. Determination of initial and steady-state electrolytes resistance was done using electrochemical impedance spectroscopy, with a 0.01 V DC bias and an AC amplitude of 10 mV.

**DSC Measurements:** DSC pans were assembled in a nitrogen-filled glovebox. Measurements were carried on a TA Instruments DSC2500 with an auto-sampler, from 120 °C to 120 °C, with a temperature ramp of 10 °C min<sup>-1</sup> both during upon heating and cooling. The reported measurements correspond to the second heating.

**XRD Measurements:** Measurements were carried on a Panalytical X'Pert Pro diffractometer and a copper source. The diffractograms were acquired between 10 to 30 degrees  $2\theta$  for analysis of the region of interest.

**$^1\text{H}$  NMR Experiments:**  $^1\text{H}$  NMR spectra were acquired on a Bruker AVANCE III 300 MHz spectrometer at a concentration of 10 mg mL<sup>-1</sup> in CDCl<sub>3</sub>.

**Quantitative  $^{13}\text{C}$  NMR Experiments:**  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were recorded on a Varian 400 MHz spectrometer at a concentration of 200 mg mL<sup>-1</sup> in CDCl<sub>3</sub> to determine the microstructure of the polymer chains (statistical analysis of monomers distribution). The acquisition was made using an inverse gated proton decoupling pulse sequence and a relaxation delay of 10 s. A total of 4096 scans were acquired for each sample.

**Self-Diffusion by PFG SSNMR:** Diffusion measurements with the pulsed-field gradient (PFG) technique were performed on a Bruker AVANCE III 300 MHz spectrometer using a Diff50 gradient probe with an 8 mm  $^7\text{Li}/^{19}\text{F}$  double resonance coil insert. All NMR samples were prepared in an Ar-filled glovebox and experiments were conducted at 45 °C (calibrated temperature – 44.6°C) for all samples, and at 25°C (calibrated temperature – 26.7°C) for PEO90TO10-18Li. Polymer electrolyte samples were packed into a 4 mm NMR zirconia rotor which was then placed into a thoroughly dried 5 mm Shigemi microtube. The PFG measurements were achieved with the bipolar-gradient pulse stimulated-echo sequence (BPP-STE) with longitudinal eddy current delay (LED).<sup>56</sup> A linear 16-step gradient ramp was used in each experiment with the maximum gradient strength at 272500 and 100000 G m<sup>-1</sup> for  $^7\text{Li}$  and  $^{19}\text{F}$  measurements, respectively. The gradient pulse length ( $\delta$ ) was set from 1.3 to 2.5 ms depending on the  $T_2$  relaxation time of the samples. For all measurements, the diffusion time ( $\Delta$ ) was set to 200 ms. Diffusion coefficients were extracted by fitting the PFG signal attenuation curves using the Bruker NMR software “TopSpin 4.1.0”, with the Stejskal-Tanner equation with the required modifications for BPP-STE pulse sequences.<sup>57</sup>

**General Procedure for LFP@C surface modifications:** In a round bottom flask containing a magnetic stir bar, LPF@C powder (1 g) was dispersed in MeCN (30 mL) and 1,4-diaminobenzene (0.9 g) was added. To help with dissolution and dispersion, the reaction mixture was placed in an ultrasound bath for 10 minutes, then, under stirring, *tert*-butylnitrite (1.0 mL) was added. The reaction was stirred overnight at room temperature,

then centrifugated. The recovered slurry was washed 10 times with MeOH, then 3 times with acetone to ensure the removal of unreacted compounds. The powder (NH<sub>2</sub> surface modified LFP@C) was then dried under vacuum overnight. Meanwhile, the copolymer (1 g) was bathed in MeOH (20 mL) overnight to ensure the presence of -OH end-group on the chains, then dried under vacuum overnight. The resulting polymeric material was then added to a round bottom flask in a nitrogen-filled glovebox and NaH (30 mg) was added. Out of the glovebox, but still under inert atmosphere, dry THF (20 mL) was added to the reaction mixture, which was consequently stirred at room temperature for 1 h. Succinic anhydride (10 mg) dissolved in dry THF (5 mL) was then added to the mixture and stirred overnight. The reaction mixture was then quenched with MeOH (10 mL), then precipitated in hexanes and dried under vacuum overnight to give a polymeric material with COOH end group. This functionalized copolymer was then dissolved in dry DMSO (30 mL) in a round bottom flask, to which DCC (100 mg) was added and dissolved. This mixture was left to stir under inert atmosphere for 30min, then the NH<sub>2</sub> surface modified LFP@C particles (1 g) were quickly added. The reaction mixture was left to stir at room temperature over night, then centrifugated and washed (10x with 30 mL DMSO, 5x with 30 mL MeOH, and 3x with 30 mL acetone). The resulting slurry was then dried under vacuum overnight to give a dark grey powder. The grafting amount was characterized by TGA, under air, at a temperature ramp of 10°C min<sup>-1</sup>, from 20 to 800 °C.

**General Procedure for Battery Cycling:** All batteries were assembled in an Ar-filled glovebox, in CR2032 coin cell casings. First, the cathode was weighed to extract theoretical capacity, then the SPE was weighed and placed over the cathode coating. Then a lithium chips was weighed and placed on top of the SPE. This “sandwich” was then placed in the CR2032 casing, using 2x 0.5 mm stainless steel spacers and a wavy spring ton ensure good interfacial contact within the battery. This assembly was then sealed together using a coin cell press and the batteries were then taken out of the glovebox for cycling. The coin cell batteries were cycled on a Zahner Zennium potentiostat, at constant current corresponding to the desired C-rate, with a maximum voltage of 3.75V and a minimum voltage of 2.80 V. 5 cycles were done at each C-rate. Selected C-rates for the cycling were C/24, C/12, C/6, and C/3. EIS of the batteries were done prior to any cycle, after the 1<sup>st</sup> cycle (at C/24 rate), and after the 5<sup>th</sup> cycle of each C-

rate (before changing to a new C-rate) to follow the evolution of the batteries. EIS were performed between 1 Hz and 4 MHz, for up to 16 scans (until a steady state was reached). \*In this work, room or ambient temperature will always refer to 25 °C.

**Galvanostatic stability of SPEs:** galvanostatic measurements were recorded using a Zahner Zennium galvanostat at 0.01 mA cm<sup>-2</sup> of current density, with a ± 1 V cut-off.

## 2.6. Data availability

Main data supporting the findings of this study are contained within the paper and its associated [Supplementary Information](#). All other relevant data are available from the corresponding author upon request and in Zenodo repository at DOI: [10.5281/zenodo.4924741](https://doi.org/10.5281/zenodo.4924741).

## 2.7. Acknowledgements

VSO and JPC acknowledge support by the MITACS organization and the Canada Research Chair program. This work was supported by the MITACS organization and by Hydro-Québec, the Canada Foundation for Innovation and by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada. We also thank Pre Gillian Goward, from McMaster University, for her help regarding the PFG SSNMR measurements.

## 2.8. Author information

1: Dept of Chemistry, Quebec Center for Advanced Functional Materials, University of Sherbrooke, 2500 Boul. de l'Université, Sherbrooke, QC, Canada, J1K 2R1

2: McMaster University, 1280 Main Street West, Hamilton, ON, Canada, L8S 4M1

3: Center of Excellence in Transportation Electrification and Energy Storage, 1804 Lionel-Boulet, 2<sup>nd</sup> floor, Varennes, QC, Canada, J3X 1S1

## 2.9. Author Contributions

Vincent St-Onge performed all experiments excepted the solid-state NMR experiments (performed by Mengyang Cui) and the DSC measurements (performed by Sylviane Rochon). Jerome P. Claverie designed the initial idea of research. Vincent St-Onge,

Jerome P. Claverie, and Jean-Christophe Daigle were responsible for project evolution. Vincent St-Onge and Jerome P. Claverie wrote the paper, with input and revisions from all authors.

## 2.10. Materials & Correspondence

Correspondence to Jerome P Claverie (jerome.claverie@usherbrooke.ca)

## 2.11. Competing Interest

The authors declare no competing interest.

## 2.12. References

1. Rutledge, G. C. Computer Modeling of Polymer Crystallization. in *Handbook of Polymer Crystallization* 197–214 (John Wiley & Sons, Ltd, 2013). doi:10.1002/9781118541838.ch6.
2. Robbins, A. B. & Minnich, A. J. Crystalline polymers with exceptionally low thermal conductivity studied using molecular dynamics. *Appl. Phys. Lett.* **107**, 201908 (2015).
3. Mileva, D., Tranchida, D. & Gahleitner, M. Designing polymer crystallinity: An industrial perspective. *Polym. Cryst.* **1**, e10009 (2018).
4. Tashiro, K. Growth of Polymer Crystals. in *Handbook of Polymer Crystallization* 165–196 (John Wiley & Sons, Ltd, 2013). doi:10.1002/9781118541838.ch5.
5. Haudin, J.-M. Crystallization in Processing Conditions. in *Handbook of Polymer Crystallization* 433–462 (John Wiley & Sons, Ltd, 2013). doi:10.1002/9781118541838.ch15.
6. Yin, J., Raegen, A., Idziak, S. H. J. & Forrest, J. A. Crystallization and melting of highly monodisperse poly(ethylene-oxide). *Soft Matter* **16**, 7958–7969 (2020).
7. Kriptomou, S. *et al.* Structure and Crystallization Behavior of Poly(ethylene oxide) (PEO) Chains in Core–Shell Brush Copolymers with Poly(propylene oxide)-block-poly(ethylene oxide) Side Chains. *Macromolecules* **49**, 5963–5977 (2016).



8. Araneda, E. *et al.* Crystallization behavior of PEO in blends of poly(ethylene oxide)/poly(2-vinyl pyridine)-b-(ethylene oxide) block copolymer. *Polym. Eng. Sci.* **52**, 1128–1136 (2012).
9. Sasaki, T., Miyazaki, A., Sugiura, S. & Okada, K. Crystallization of Poly(ethylene oxide) from Solutions of Different Solvents. *Polym. J.* **34**, 794–800 (2002).
10. Money, B. K. & Swenson, J. Dynamics of Poly(ethylene oxide) around Its Melting Temperature. *Macromolecules* **46**, 6949–6954 (2013).
11. Fenton, D. E., Parker, J. M. & Wright, P. V. Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide). *Polymer* **14**, 589 (1973).
12. Berthier, C. *et al.* Microscopic investigation of ionic conductivity in alkali metal salts-poly(ethylene oxide) adducts. *Solid State Ion.* **11**, 91–95 (1983).
13. Armand, M. Polymer solid electrolytes - an overview. *Solid State Ion.* **9–10**, 745–754 (1983).
14. Seki, S. *et al.* Distinct Difference in Ionic Transport Behavior in Polymer Electrolytes Depending on the Matrix Polymers and Incorporated Salts. *J. Phys. Chem. B* **109**, 3886–3892 (2005).
15. Wang, S.-H., Hou, S.-S., Kuo, P.-L. & Teng, H. Poly(ethylene oxide)-co-Poly(propylene oxide)-Based Gel Electrolyte with High Ionic Conductivity and Mechanical Integrity for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 8477–8485 (2013).
16. Li, M. *et al.* Polymeric ionic liquid membranes as electrolytes for lithium battery applications. *J. Appl. Electrochem.* **42**, 851–856 (2012).
17. Jin, X. *et al.* Stretchable supercapacitor at  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . *Energy Environ. Sci.* **14**, 3075–3085 (2021).
18. Li, Y. *et al.* Hexagonal boron nitride induces anion trapping in a polyethylene oxide based solid polymer electrolyte for lithium dendrite inhibition. *J. Mater. Chem. A* **8**, 9579–9589 (2020).
19. Wang, H. *et al.* Mechanical property-reinforced PEO/PVDF/LiClO<sub>4</sub>/SN blend all solid polymer electrolyte for lithium ion batteries. *J. Electroanal. Chem.* 114156 (2020) doi:10.1016/j.jelechem.2020.114156.

20. Li, Y. *et al.* Poly(ionic liquid)-polyethylene oxide semi-interpenetrating polymer network solid electrolyte for safe lithium metal batteries. *Chem. Eng. J.* **375**, 121925 (2019).
21. Rosa, C. D. & Auriemma, F. Crystal Structures of Polymers. in *Handbook of Polymer Crystallization* 31–72 (John Wiley & Sons, Ltd, 2013). doi:10.1002/9781118541838.ch2.
22. Flory, P. J. Theory of crystallization in copolymers. *Trans. Faraday Soc.* **51**, 848–857 (1955).
23. Flory, P. J. On the Morphology of the Crystalline State in Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2857–2867 (1962).
24. Weeks, J. J. Melting temperature and change of lamellar thickness with time for bulk polyethylene. *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. Phys. Chem.* **67A**, 441 (1963).
25. Hoffman, J. D. & Lauritzen, J. I. Crystallization of bulk polymers with chain folding: theory of growth of lamellar spherulites. *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. Phys. Chem.* **65A**, 297 (1961).
26. Skupov, K. M., Piche, L. & Claverie, J. P. Linear Polyethylene with Tunable Surface Properties by Catalytic Copolymerization of Ethylene with *N*-Vinyl-2-pyrrolidinone and *N*-Isopropylacrylamide. *Macromolecules* **41**, 2309–2310 (2008).
27. Lehman, S. E. *et al.* Linear Copolymers of Ethylene and Polar Vinyl Monomers via Olefin Metathesis–Hydrogenation: Synthesis, Characterization, and Comparison to Branched Analogues. *Macromolecules* **40**, 2643–2656 (2007).
28. Butzelaar, A. J. *et al.* A Systematic Study of Vinyl Ether-Based Poly(Ethylene Oxide) Side-Chain Polymer Electrolytes. *ACS Appl. Polym. Mater.* (2021) doi:10.1021/acsapm.0c01398.
29. Shapiro, Y. E. Analysis of Chain Microstructure by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR Spectroscopy. *Bull. Magn. Reson.* **7**, 27–58 (1985).
30. Bovey, F. A. Configurational sequence studies by n.m.r. and the mechanism of vinyl polymerization. *Pure Appl. Chem.* **15**, 349–368 (1967).
31. Blankenburg, J. *et al.* The poly(propylene oxide-co-ethylene oxide) gradient is controlled by the polymerization method: determination of reactivity ratios by

- direct comparison of different copolymerization models. *Polym. Chem.* **10**, 2863–2871 (2019).
32. Gronski, W., Hellmann, G. & Wilsch-Irrgang, A. <sup>13</sup>C NMR characterization of ethylene oxide/propylene oxide adducts. *Makromol. Chem.* **192**, 591–601 (1991).
  33. Roux, C. & Sanchez, J.-Y. Ionic conductivities of PPO-LiTFSI complexes. *Solid State Ion.* **72**, 160–164 (1994).
  34. Devaux, D., Bouchet, R., Glé, D. & Denoyel, R. Mechanism of ion transport in PEO/LiTFSI complexes: Effect of temperature, molecular weight and end groups. *Solid State Ion.* **227**, 119–127 (2012).
  35. Zhang, H. *et al.* Lithium bis(fluorosulfonyl)imide/poly(ethylene oxide) polymer electrolyte. *Electrochimica Acta* **133**, 529–538 (2014).
  36. Stolwijk, N. A. *et al.* Salt-Concentration Dependence of the Glass Transition Temperature in PEO–NaI and PEO–LiTFSI Polymer Electrolytes. *Macromolecules* **46**, 8580–8588 (2013).
  37. Daigle, J.-C. *et al.* Lithium battery with solid polymer electrolyte based on comb-like copolymers. *J. Power Sources* **279**, 372–383 (2015).
  38. Olmedo-Martínez, J., Meabe, L., Basterretxea, A., Mecerreyes, D. & Müller, A. Effect of Chemical Structure and Salt Concentration on the Crystallization and Ionic Conductivity of Aliphatic Polyethers. *Polymers* **11**, 452 (2019).
  39. Foran, G. *et al.* The Impact of Absorbed Solvent on the Performance of Solid Polymer Electrolytes for Use in Solid-State Lithium Batteries. *iScience* **23**, 101597 (2020).
  40. Ren, X. *et al.* Flexible Nanofiber-Reinforced Solid Polymer Lithium-Ion Battery. *Energy Technol.* **7**, 1900064 (2019).
  41. Carvalho, L. M., Guégan, P., Cheradame, H. & Gomes, A. S. Variation of the mesh size of PEO-based networks filled with TFSILi: from an Arrhenius to WLF type conductivity behavior. *Eur. Polym. J.* **36**, 401–409 (2000).
  42. Messinger, R. J., Huynh, T. V., Bouchet, R., Sarou-Kanian, V. & Deschamps, M. Magic-angle-spinning-induced local ordering in polymer electrolytes and its effects on solid-state diffusion and relaxation NMR measurements. *Magn. Reson. Chem.* **58**, 1118–1129 (2020).

43. Lu, Y. *et al.* Stable Cycling of Lithium Metal Batteries Using High Transference Number Electrolytes. *Adv. Energy Mater.* **5**, 1402073 (2015).
44. Cao, D. *et al.* Lithium Dendrite in All-Solid-State Batteries: Growth Mechanisms, Suppression Strategies, and Characterizations. *Matter* **3**, 57–94 (2020).
45. Molinari, N., Mailoa, J. P. & Kozinsky, B. Effect of Salt Concentration on Ion Clustering and Transport in Polymer Solid Electrolytes: A Molecular Dynamics Study of PEO–LiTFSI. *Chem. Mater.* **30**, 6298–6306 (2018).
46. Shamsipur, M. & Popov, A. I. Lithium-7 NMR study of the kinetics of Li<sup>+</sup> ion complexation by C222 and C221 cryptates in acetonitrile, propylene carbonate, and acetone solutions. *J. Phys. Chem.* **90**, 5997–5999 (1986).
47. Chintapalli, M. *et al.* Relationship between Conductivity, Ion Diffusion, and Transference Number in Perfluoropolyether Electrolytes. *Macromolecules* **49**, 3508–3515 (2016).
48. Hsieh, C.-T., Pai, C.-T., Chen, Y.-F., Chen, I.-L. & Chen, W.-Y. Preparation of lithium iron phosphate cathode materials with different carbon contents using glucose additive for Li-ion batteries. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **45**, 1501–1508 (2014).
49. Choi, D. & Kumta, P. N. Surfactant based sol–gel approach to nanostructured LiFePO<sub>4</sub> for high rate Li-ion batteries. *J. Power Sources* **163**, 1064–1069 (2007).
50. Placke, T., Kloepsch, R., Dühnen, S. & Winter, M. Lithium ion, lithium metal, and alternative rechargeable battery technologies: the odyssey for high energy density. *J. Solid State Electrochem.* **21**, 1939–1964 (2017).
51. Delaporte, N., Perea, A., Amin, R., Zaghbi, K. & Bélanger, D. Chemically grafted carbon-coated LiFePO<sub>4</sub> using diazonium chemistry. *J. Power Sources* **280**, 246–255 (2015).
52. Sahore, R. *et al.* Practical Considerations for Testing Polymer Electrolytes for High-Energy Solid-State Batteries. *ACS Energy Lett.* 2240–2247 (2021) doi:10.1021/acseenergylett.1c00810.
53. St-Onge, V., Cui, M., Rochon, S., Daigle, J.-C. & Claverie, J. Reducing Crystallinity in Solid Polymer Electrolytes for Lithium-Metal Batteries via Statistical Copolymerization. (2021) doi:10.5281/zenodo.4924741.

54. Hamaide, T., Spitz, R., Letourneux, J. P., Clavene, J. & Guyot, A. Heterogeneous catalysis for ring opening anionic oligomerisation. *Macromol. Symp.* **88**, 191–200 (1994).
55. Pożyczka, K., Marzantowicz, M., Dygas, J. R. & Krok, F. Ionic Conductivity and Lithium Transference Number of Poly(Ethylene Oxide):LiTFSI System. *Electrochimica Acta* **227**, 127–135 (2017).
56. Wu, D. H., Chen, A. D. & Johnson, C. S. An Improved Diffusion-Ordered Spectroscopy Experiment Incorporating Bipolar-Gradient Pulses. *J. Magn. Reson. A* **115**, 260–264 (1995).
57. Stejskal, E. O. & Tanner, J. E. Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient. *J. Chem. Phys.* **42**, 288–292 (1965).

## 2.13. Conclusions du chapitre 2

Les résultats rapportés permettent de soulever plusieurs points importants pour pallier le manque d'information dans la littérature actuelle concernant l'utilisation de copolymères statistiques ayant une structure bien définie en tant que SPEs.

D'abord, comme le modèle d'exclusion de Flory le prédisait, en contrôlant le taux d'insertion en comonomères, le taux de cristallinité est aussi contrôlé. De plus, la nature du comonomère a peu d'influence sur le taux de cristallinité mesuré, montrant ainsi que la cristallinité est une propriété qui dépend principalement de la quantité de matière. Ainsi, pour briser la cristallinité d'un polymère riche en EO, il faut insérer, en distribution statistique avec tendance alternée sur le comonomère, environ 25-30 mol% de comonomères. Suite au mélange avec le LiTFSI (18 %m/m, 30 : 1 O : Li), tous les SPEs ont vu leur cristallinité diminuée d'environ 10%, portant ainsi la concentration en comonomères insérés à *ca.* 18 mol% pour obtenir un SPE amorphe riche en EO.

Ensuite, le contrôle de la cristallinité par le taux d'insertion a aussi permis d'optimiser la conductivité ionique. L'optimum se trouve à un taux d'insertion de 10 mol% pour tous les comonomères, résultant ainsi une conductivité ionique de l'ordre de  $1-3 \cdot 10^{-5}$  S/cm à 25°C. Un taux d'insertion plus élevé mène à une diminution de la conductivité ionique. Par exemple, à 20 mol% en comonomère, la conductivité est plutôt autour de  $10^{-6}$  S/cm à 25°C.

Cette découverte entraîne des répercussions importantes sur la conception de SPEs. Premièrement, il n'est pas nécessaire de briser complètement la cristallinité du PEO pour optimiser ses propriétés de transport ionique. Deuxièmement, conserver un faible taux de cristallinité résulte en un matériau mou, mais néanmoins solide, qui peut être facilement mis en forme par la méthode de presse chauffante. Troisièmement, 90 mol% du matériau demeure du PEO, ce qui permet d'exploiter ses capacités d'excellent conducteur ionique, mais cette fois-ci, à température ambiante (25°C). Quatrièmement, comme seulement 10 mol% en comonomère est nécessaire, le matériau conserve donc une majorité des propriétés du PEO (amorphe), indépendamment de la nature du comonomère utilisé.

Il est intéressant de relever que les deux matériaux testés également avec 30 %m/m en LiTFSI (20 : 1 O : Li) ont montré des courbes de conductivité ionique similaires entre

elles, ce qui est en accord avec la littérature comme quoi 20-30 : 1 O : Li est le ratio optimal en LiTFSI pour des SPEs à base de PEO et permet d'obtenir des conductivités ioniques similaires.

Pour ce qui est des tests en piles boutons Li|LFP, les résultats sont probants : le SPE optimisé performe bien, avec une efficacité coulombique de *ca* 100%, même à une vitesse de charge de C/3 (donc une pleine charge en 3h) et au moins jusqu'à 30 cycles, tout ça à 25°C, ce qui est une première en frais de piles Li-métal avec un électrolyte polymère tout solide. Comme quoi la copolymérisation statistique, ça marche! Davantage de cycles seraient nécessaires pour déterminer la durabilité des piles, ce qui n'a malheureusement pas pu être réalisé dans le cadre des travaux présentés.

La seule nécessité est la compatibilisation de la surface des particules de LFP par greffage d'une faible quantité (1 %m/m) de copolymère afin d'obtenir un mélange homogène et une cathode sèche uniforme et flexible. La capacité spécifique obtenue avec les cathodes formulées ainsi est de 120 mAh/g. Cette capacité spécifique pourrait être optimisée (capacité spécifique théorique de 170 mAh/g) en travaillant sur la formulation de la cathode, probablement en augmentant légèrement la fraction massique en noir de carbone. Ainsi, une cathode ayant une charge plus élevée pourrait être obtenue, améliorant les piles résultantes, mais ce n'était pas l'objectif de cet article, ni de cette thèse.

Les copolymères statistiques ont donc montré leur efficacité pour le transport d'ions lithium à température ambiante. Ceci pourrait permettre d'améliorer la technologie de stockage électrochimique d'énergie que sont les piles au lithium. Toutefois, il serait intéressant de voir si le même phénomène peut être observé avec d'autres cations. Le sodium par exemple est fort intéressant, puisqu'il est très similaire au lithium, mais beaucoup plus abondant. Cependant, les piles au sodium développées jusqu'à présent (avec des SPEs) n'offrent toujours pas de performances similaires aux piles au lithium. Serait-il possible d'utiliser des matériaux similaires à ceux présentés dans ce chapitre pour optimiser également la conductivité ionique des SPEs pour le transport du sodium? C'est le sujet abordé dans le prochain chapitre, portant sur les membranes pour le transport de cations Na<sup>+</sup>.





## CHAPITRE 3. MEMBRANES POLYMÉRIQUES POUR LE TRANSPORT DE CATIONS $\text{Na}^+$

Bien que les technologies de piles au lithium dominant le marché actuel en frais de stockage électrochimique d'énergie, il ne s'agit pas d'une ressource abondamment disponible. C'est pour cela que plusieurs efforts ont été dirigés vers le développement de technologies alternatives. Les piles au sodium font parties de ces solutions, mais toutes les tentatives rapportées dans la littérature concernant des piles au sodium tout solide n'offrent pas de performances suffisantes en frais de conductivité ionique. Comme il a été montré dans le chapitre précédent, en utilisant des copolymères statistiques, il a été possible d'accroître significativement la conductivité ionique à température ambiante, donnant ainsi des piles au lithium métal tout solide fonctionnelles à 25°C.

Dans ce chapitre, des copolymères statistiques de EO et de PO ont été synthétisés pour confirmer de nouveau les hypothèses de travail concernant le contrôle de la cristallinité, l'influence sur la conductivité ionique et les propriétés thermiques. Toutefois, comme il s'agit d'une première synthétique dans le domaine des SPEs pour le transport des cations  $\text{Na}^+$ , les copolymères statistiques ont été formulés avec 5 concentrations en sel ( $\text{NaClO}_4$ ) différentes afin de bien évaluer l'influence de la concentration en sel sur les propriétés de ces matériaux.

Les résultats présentés dans ce chapitre sont montrés sous forme du manuscrit de l'article scientifique « The Unusual Conductivity of  $\text{Na}^+$  in PEO-Based Statistical Copolymers Solid Electrolytes: When Less Means More », publié dans le journal « Angewandte Chemie International Edition » le 2 novembre 2021 ([doi.org/10.1002/anie.202109709](https://doi.org/10.1002/anie.202109709))<sup>186</sup>. Le matériel supplémentaire est joint en annexe 2 de la thèse. Les travaux présentés ont été réalisés en collaboration avec Sylviane Rochon (pour les mesures de DSC) et Armand Soldera (pour la portion simulation). La synthèse, la formulation, la caractérisation structurelle, les mesures de conductivité ionique, ainsi que l'analyse des résultats ont été effectuées par moi-même. Le projet a été développé par moi-même, Jérôme Claverie et

Jean-Christophe Daigle, et supervisé par ces deux derniers. L'article a été écrit d'abord par moi-même et Armand Soldera (portion simulation), puis retravaillé en collaboration avec Jérôme Claverie, en respectant les commentaires et les suggestions de tous les auteurs.

# The Unusual Conductivity of Na<sup>+</sup> in PEO-Based Statistical Copolymers Solid Electrolytes: When Less Means More

Vincent St-Onge<sup>[a]</sup>, Sylviane Rochon<sup>[b]</sup>, Jean-Christophe Daigle<sup>[b]</sup>, Armand Soldera<sup>[a]</sup>, and Jerome P. Claverie\*<sup>[a]</sup>

---

[a] Department of Chemistry, Faculty of Sciences

Université de Sherbrooke

2500 Boul. de l'Université, Sherbrooke, QC, Canada, J1K 2R1

E-mail: jerome.claverie@usherbrooke.ca

[b] Center of Excellence in Transportation Electrification and Energy Storage

1804 Lionel-Boulet, 2nd floor, Varennes, QC, Canada, J3X 1S1

Supporting information for this article, including an experimental section, is given in the SI file, and data are on available at DOI:

10.5281/zenodo.5115237.

## 3.1. Abstract

The low conductivity of Na<sup>+</sup> electrolytes in solid polymer electrolytes (SPEs) curtails the development of Na polymer batteries. In this study, NaClO<sub>4</sub> (3-24 wt%, 90-9:1 O:Na) is dissolved in statistical copolymers of ethylene oxide (EO) and propylene oxide (PO) (0-20 mol%). Remarkably, the conductivity of these SPEs increases as the concentration of Na<sup>+</sup> decreases, thus departing from the usual Nernstian behaviour. Using a combination of calorimetric measurements and molecular dynamic simulations, this unusual phenomenon is attributed to the presence of physical cross-links generated by Na<sup>+</sup>. As a result, polymers containing a low salt concentration (3 wt%) display a drastically enhanced ionic conductivity (up to 0.2 10<sup>-4</sup> S/cm at 25°C), thus paving the way for the design of all-solid-state PEO-based sodium batteries operational at room temperature.

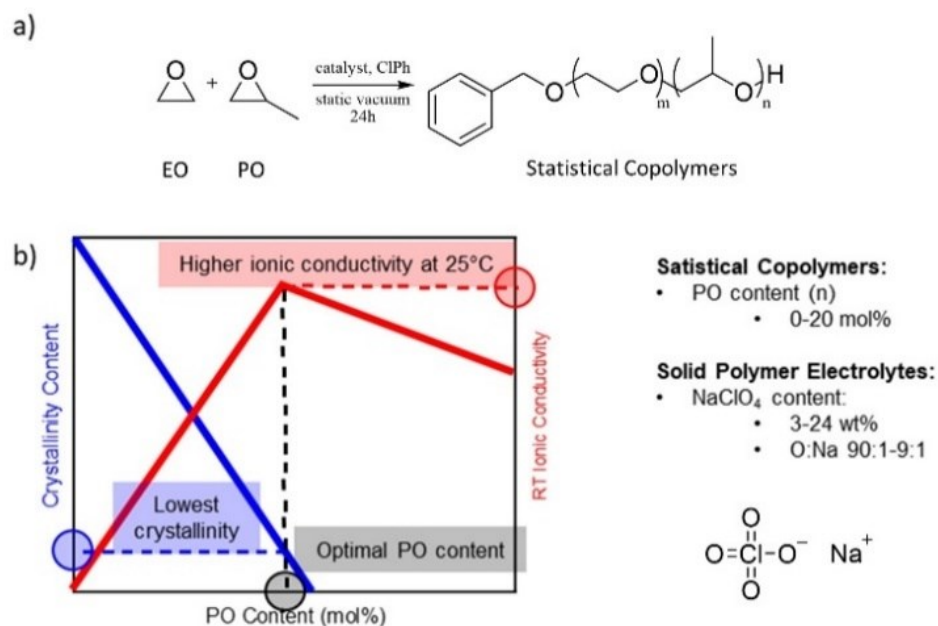
## 3.2. Introduction

The development of solid-state sodium batteries (SSNaB) is driven by the need to address the ineluctable depletion of lithium resources that will follow the massive deployment of Li batteries for renewable energy storage.[1–3] Both Li<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup> are isoelectronic, and have similar properties,[4,5] but Na<sup>+</sup> is remarkably more abundant, making sodium much cheaper than lithium.[6,7]

Solid Polymer Electrolytes (SPE) are polymers that can dissolve ionic species and allow ionic conductivity. Poly(ethylene oxide) (PEO) is the archetypal SPE for Li<sup>+</sup>. The coordination of the Li<sup>+</sup> cation by the oxygen atoms of the polymer imparts solubility and separation from the counter anion. However, too strong a coordination leads to a decrease in cation mobility and transference number, both of which are detrimental to the stable operation of a battery.[8] In PEO, the coordination energy of oxygen atoms with Na<sup>+</sup> is lower than with Li<sup>+</sup>,[9,10] which should allow faster diffusion, hence higher ionic conductivity. However, to our knowledge, it is not what has been observed so far, and a low ionic conductivity (<10<sup>-6</sup> S/cm) at room temperature has halted further development of Na<sup>+</sup>-based SPEs.[11–14] Therefore, it is of paramount importance to unlock PEO's potential for Na<sup>+</sup> ionic conductivity at room temperature. As crystallinity is a central obstacle to ionic conduction, PEO-based SPEs must be used above their melting temperature (62°C). To increase conductivity, high amounts of Na<sup>+</sup> salt (~20 wt% or more)[15,16] must be used. Such high salt concentrations in polymer electrolytes often lead to heterogeneous materials,[17] and to a decrease in ionic conductivity.[18]

Here, we demonstrate that statistical copolymers of EO and propylene oxide (PO) containing low salt content (as low as 3 wt%, 90:1 O:Na) display greatly reduced crystallinity content (~5% as opposed to ~60% for PEO homopolymers). Remarkably, these statistical copolymers reach ionic conductivities as high as 0.2 10<sup>-4</sup> S/cm at 25°C at such low salt concentration. Contrarily to the expected Nernstian behaviour, the conductivity of these Na<sup>+</sup> SPEs increases when the Na<sup>+</sup> concentration decreases from 20 wt% to 3 wt%. We attribute this phenomenon to the local change of segmental motion in the polymer chain resulting from cation coordination. We envision that these novel materials may pave the way for the development of all-solid-state Na-polymer batteries.

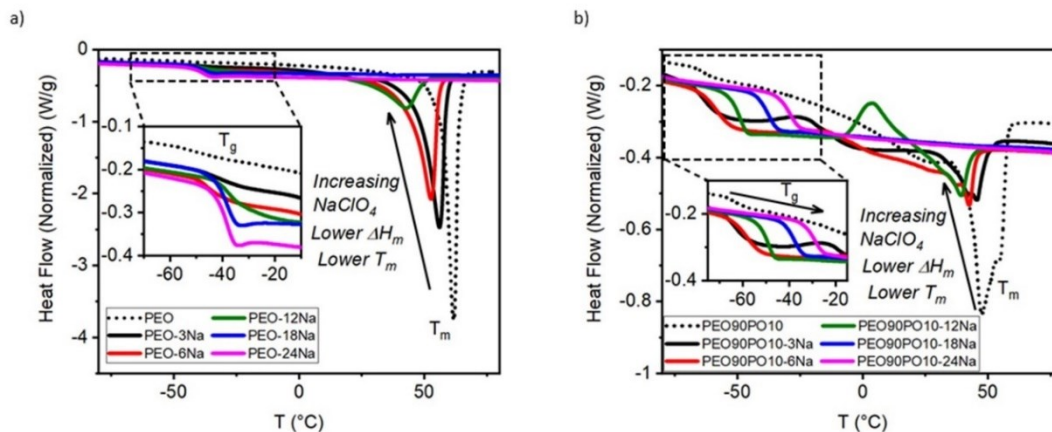
### 3.3. Results and Discussion



**Scheme 1.** a) Preparation of the statistical copolymers of ethylene oxide (EO) and propylene oxide (PO). b) Evolution of the crystallinity and conductivity with PO content in the copolymer, using sodium perchlorate (NaClO<sub>4</sub>) as salt.

The synthesis of copolymers was performed by a catalytic route using a heterogeneous catalyst constituted of Al-OR surface groups that are supported on silica, following a procedure adapted from our previous works, as represented in scheme 1.[19] Those catalysts have been reported to promote the homopolymerization of EO[20,21] as well as the copolymerization of various oxiranes.[22] The EO / PO composition of the statistical polymers was determined by <sup>1</sup>H NMR (see Figures S1 to S5). Microstructure characterization was assessed by <sup>13</sup>C quantitative NMR (see Figures S6 to S13). Structural, morphological, and thermal properties of copolymers are reported in table 1 and table S1. Samples names, except for PEO homopolymers, are defined as follow: PEO<sub>x</sub>PO<sub>y</sub>-zNa, with x mol% in EO units, y mol% in PO units, and z wt% in NaClO<sub>4</sub>. The highest incorporation of PO was 20 mol% as copolymers richer in PO do not dissolve NaClO<sub>4</sub>. In all the copolymers, the PO units are always isolated (PO reactivity

ratio  $\ll 1$ ), thus the average PEO sequence length varies between 4 for PEO80PO20 and 24 for PEO97PO03.



**Figure 1.** Thermograms of a) PEO materials, and b) PEO90PO10 materials. Color code on both graphs indicates salt content as follow: 0 wt% (dashed black line), 3 wt% (black solid line), 6 wt% (red line), 12 wt% (green line), 18 wt% (blue line), and 24 wt% (magenta line). The exothermic peak at 50°C for PEO90PO10-12Na corresponds to cold crystallization.

**Table 1.** Properties of PEOPC copolymers.

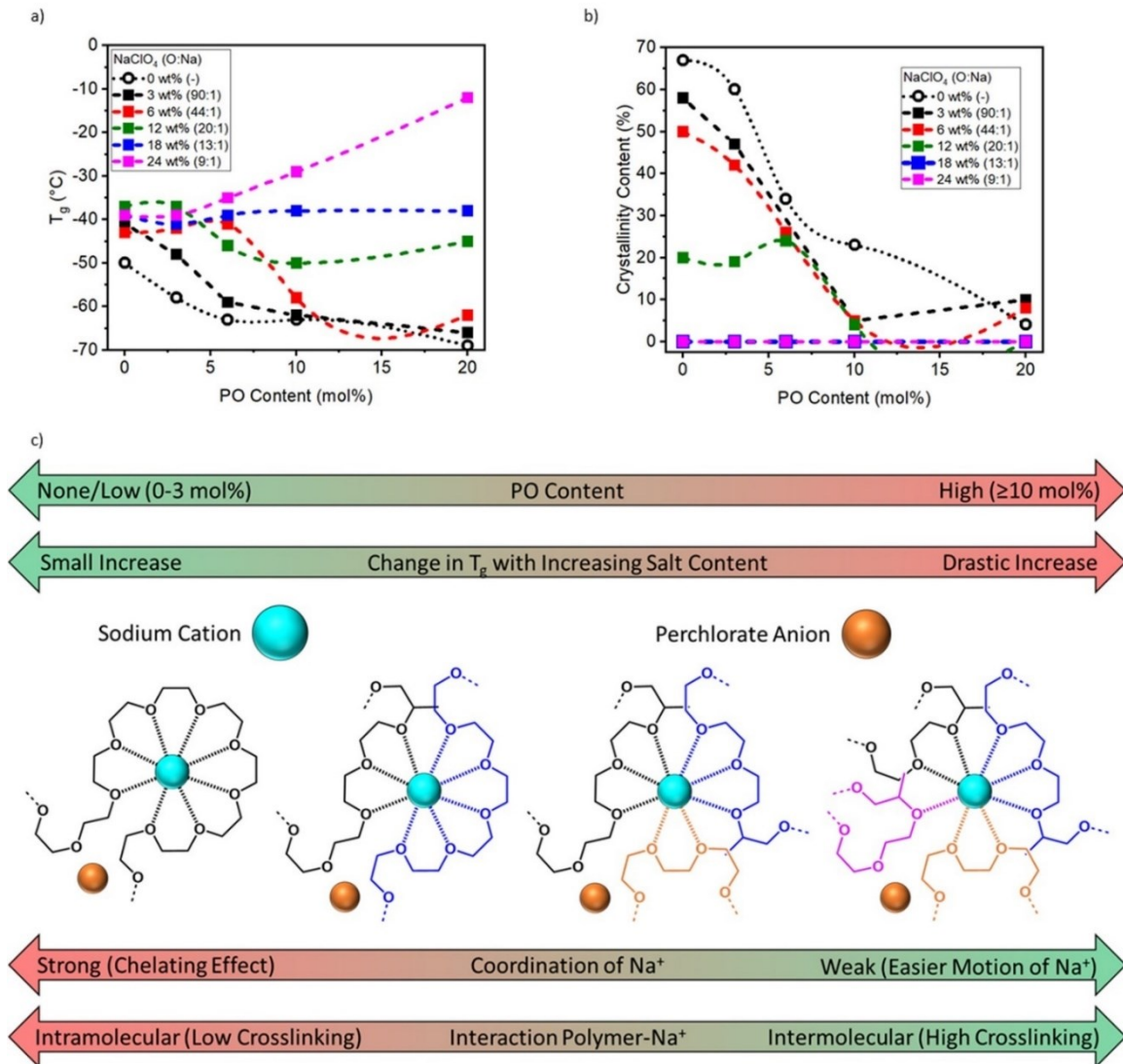
Samples	F <sub>PO</sub> <sup>[a]</sup> (mol%)	M <sub>n</sub> <sup>[b]</sup> (kg/mol)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	□ <sup>[c]</sup> (%)
PEO	0	18	-50	60	67
PEO97PO03	3	17	-58	54	60
PEO94PO06	6	16	-63	50	34
PEO90PO10	10	15	-63	48	23
PEO80PO20	20	17	-69	54	4

[a] Molar fraction of PO in the statistical copolymer. [b] Number average molecular weight obtained from <sup>1</sup>H NMR chain-end analysis. [c] crystallinity content compared to 100% crystalline PEO, which has a specific melting enthalpy of 213 J/g<sup>[23]</sup>.

Thermal properties, namely the glass transition (T<sub>g</sub>) and the melting transition (T<sub>m</sub>), were determined using modulated differential scanning calorimetry (mDSC). In a typical

SPE, the cation hops from site to site provided the free-volume is sufficiently large to allow the cation migration.[24,25] Thus, the lower the  $T_g$ , the higher the free volume at room temperature, resulting in a higher ionic conductivity. Importantly, PEO is a highly crystalline polymer. Dissolved salts cannot penetrate within PEO crystallites and ionic motion only happens in the amorphous phase.[26] Thus, below  $T_m$ , each crystallite acts as an obstacle to  $\text{Na}^+$  diffusion. In pure PEO, crystallinity is as high as 80% (depending on its thermal history), and the residual amount of amorphous phase is too low to ensure  $\text{Na}^+$  conductivity.

The thermograms of PEO containing various amounts of  $\text{NaClO}_4$  are shown in Figure 1a (thermograms of copolymers are shown in Figures S14 to S16). It is observed that the  $T_m$  of PEO decreases with increased salt content (see Figure S17). Such phenomenon can be explained by the depression of the melting point of a crystalline substance in the presence of an impurity (the impurity here being the electrolyte salt). Furthermore, the  $T_g$  of any  $\text{NaClO}_4$  containing PEO is 10°C higher than PEO devoid of  $\text{NaClO}_4$ . This slight increase is ascribed to the physical cross-linking of the polymer chains through the coordination of  $\text{Na}^+$  cations.[27] Copolymers (Figure 1b) are less crystalline than PEO. For example, the crystallinity content of PEO was 67%, whereas it is only of 23% for PEO90PO10. This phenomenon is due to the presence of isolated PO units which cannot be incorporated within the PEO crystal. In stark contrast to PEO homopolymer, adding even as little as 3 wt%  $\text{NaClO}_4$  to the copolymer PEO90PO10 drastically affects its thermal properties. Not only does the  $T_m$  decrease, but the  $T_g$  strongly increases with increasing  $\text{NaClO}_4$  content. For example, the  $T_g$  of PEO90PO10 is -63°C when devoid of salt, but -29°C when containing 24 wt% of  $\text{NaClO}_4$ . This phenomenon is in fact observed with all copolymers but the increase in  $T_g$  with  $\text{NaClO}_4$  is more pronounced for copolymers containing higher PO contents (Figures 2a and S18). Through coordination,  $\text{Na}^+$  can physically crosslink polymer chains, leading to a local decrease of chain mobility.



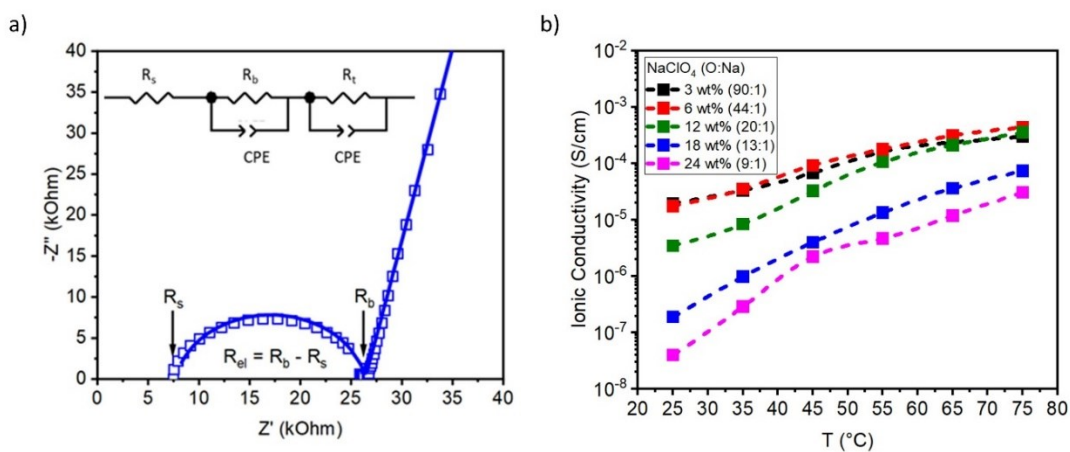
**Figure 2.** a) T<sub>g</sub> of materials with respect to PO content and NaClO<sub>4</sub> content. b) Crystallinity content of materials with respect to PO content and NaClO<sub>4</sub> content. c) Molecular representation of the crosslinking phenomenon at play with increasing PO content, explaining the T<sub>g</sub> behavior with respect to PO and NaClO<sub>4</sub> contents.

In a PEO homopolymer, the Na<sup>+</sup> can be easily coordinated intramolecularly by 5 to 8 consecutive EO units.[27] Such conformation, which resembles the one of a crown-ether, is known to be the most stable when alkali ions are dissolved in PEO.[28,29] However, as the PO content increases, intramolecular coordination is impeded by the presence of PO units. As a result, Na<sup>+</sup> coordination involves the participation of several copolymer chains. In other words, the copolymers are less efficiently at chelating the Na<sup>+</sup> cation



(Figure 2c) and intermolecular coordination is more present, resulting in a larger  $T_g$  increase.

Although  $T_g$  plays an important role in ion conductivity in SPEs, it is the crystallinity of PEO which has hampered its applicability at room temperature. Remarkably, copolymers containing 10% PO units or above are devoid of crystallinity when formulated with  $\text{NaClO}_4$  (Figures 2b and S19). Thus, copolymers containing less than 10% PO units exhibit residual crystallinity, but their  $T_g$  remains below  $-35^\circ\text{C}$ , even with high  $\text{NaClO}_4$  amounts. By contrast, copolymers containing 10% PO or more are amorphous, but their  $T_g$  increases up to  $-12^\circ\text{C}$  with increasing  $\text{NaClO}_4$  amounts. High crystallinity and high  $T_g$  are both expected to be detrimental to ionic conductivity, making it impossible to predict which copolymer will exhibit the highest ionic conductivity.



**Figure 3.** a) Typical EIS curve (complex impedance plot) obtained for the ionic conductivity measurement, showing the experimental data (hollow square) and the fit (solid line). The calculation of the electrolyte's resistance ( $R_{el}$ ) is also displayed on the graph along with the equivalent electrical circuit used for the fit. b) Ionic conductivity curves for PEO90PO10 SPEs at various  $\text{NaClO}_4$  contents (black: 3 wt%, red: 6 wt%, green).

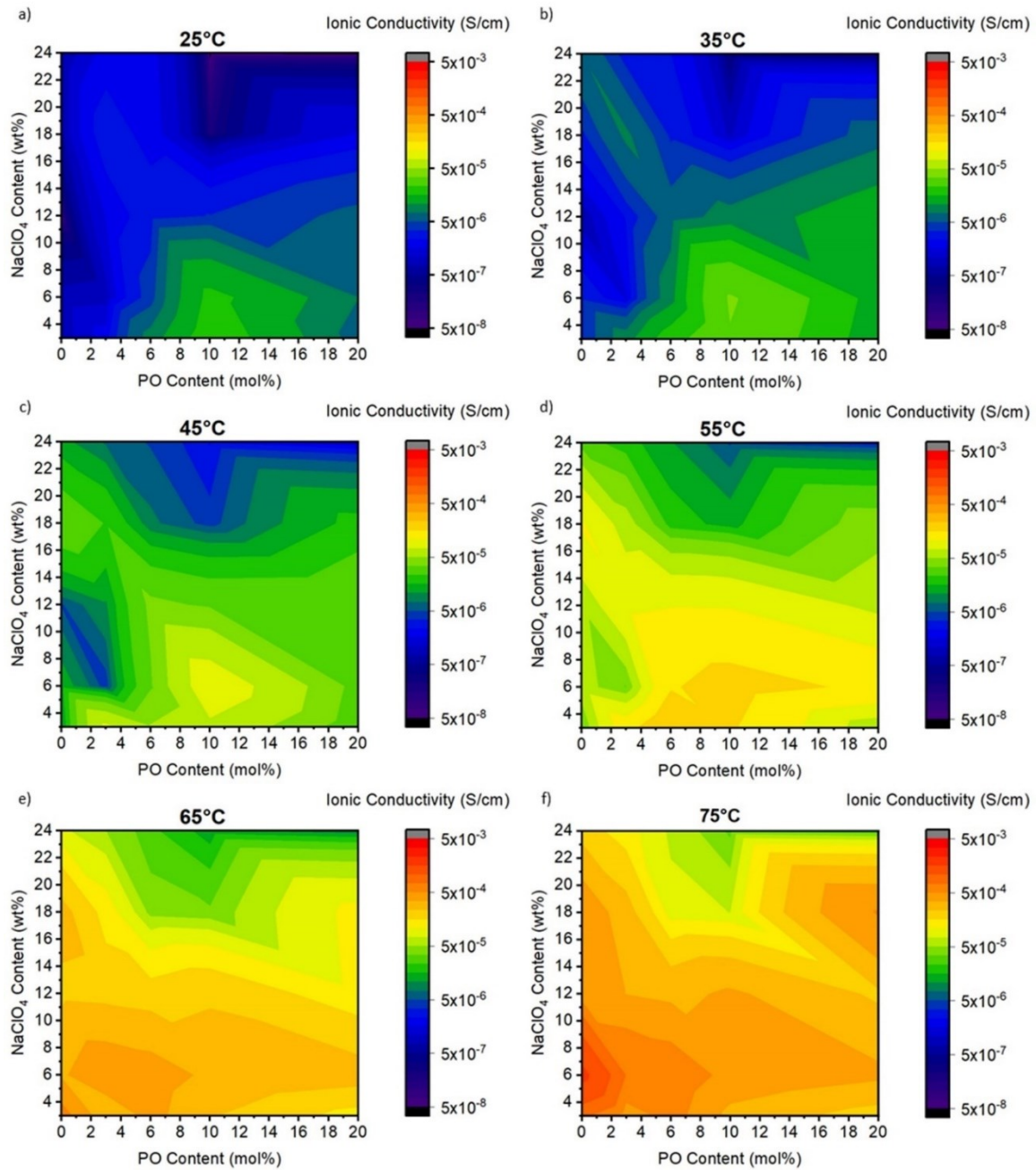
The ionic conductivity of materials was investigated from  $25^\circ\text{C}$  to  $75^\circ\text{C}$ . The conductivity was measured by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) performed at open circuit potential between two blocking electrodes in a specifically designed

conductivity cell (Figure S22).[30] As shown in a typical Nyquist diagram (Figure 3a), the circuit can be modelled by three resistances in series, two of which are in parallel with constant phase elements (CPE). The resistance  $R_s$  corresponds to the internal electrical system resistance whereas the second resistance,  $R_b$ , corresponds to the impedance of the SPE at low frequency. Contrary to liquid electrolytes, the resistance for SPEs is taken at lower frequency ( $R_b$ ) since diffusion in solids is slower than in liquids.  $R_s$  must be subtracted to this value to obtain the true resistance  $R$  from which ionic conductivity can be calculated. For the very low frequency region, a second CPE has been used instead of a Warburg element to obtain a more accurate fit of the curves. However, the phase of CPE2 is very close to 0.5, which is the expected value for a Warburg element.

Before describing conductivity results, it was important to assess the electrochemical stability of the SPE, to rule out the presence of degradation reactions. Thus, cyclic and linear sweep voltammetry were performed on the SPE. As can be seen in Figures S20 and S21, no degradation of the polymer occurs up to 4.2V. Since most active cathode materials for sodium batteries result in a difference of potential of under 4V (typically 2.5V-3.5V)[31], our SPEs are suitable for battery applications. Conductivity was obtained at various temperatures as shown in Figures 3b (best materials, PEO90PO10 SPEs), 4 and S37 (see Figures S23 to S32 for EIS plots). Each 3D-map represents 25 independent measurements, corresponding to five copolymers (Table 1) and five NaClO<sub>4</sub> concentrations (3, 6, 12, 18, 24 wt% respectively corresponding to O:Na = 90:1, 44:1, 20:1, 13:1 and 9:1, see also Figure S33 to S36 for 2D graphs). Several conclusions can be derived from such graphs. At 75°C, the most conducting polymer is PEO. At this temperature, the polymer (as well as any copolymer) is in the melted state. The fact that PEO exhibits the highest conductivity is in good agreement with the known propensity of -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O- units to efficiently complex Na<sup>+</sup>. Copolymers contain -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O- units which are not as effective, as demonstrated by the fact that polypropylene oxide is not a good ionic conductor with NaClO<sub>4</sub>. [32,33] However, as soon as the temperature is lowered below 75 °C, the situation is reversed, and PEO homopolymer becomes a poor electrolyte. The copolymer PEO90PO10 then exhibits the highest conductivity ( $0.2 \times 10^{-$

4 S/cm with 3 wt% NaClO<sub>4</sub> vs  $6.7 \times 10^{-7}$  S/cm at 25°C for PEO with 24wt% NaClO<sub>4</sub>). In fact, below 65°C, the copolymer containing 10 mol% PO always exhibits higher conductivities in comparison to other copolymers. Such behaviour can be explained by the fact that this copolymer, when containing NaClO<sub>4</sub>, is devoid of crystallinity, while the presence of NaClO<sub>4</sub> does not generate the large increase in T<sub>g</sub> which was observed with copolymers that are richer in PO units (Figure 4).

Surprisingly, for all SPEs, the conductivity decreases with increasing NaClO<sub>4</sub> concentrations. The highest ionic conductivity at 25°C is  $0.2 \times 10^{-4}$  S/cm which can be achieved with PEO<sub>90</sub>PO<sub>10</sub> mixed with as low as 3 w% NaClO<sub>4</sub> (90:1 O:Na). Such ionic conductivity at room temperature is at least an order of magnitude above previously reported values for Na<sup>+</sup> SPE[12,34–42] (see table S2), which are typically of the order of  $10^{-7}$  –  $10^{-6}$  S/cm at 25°C. To explain this apparent departure from the Nernst-Einstein behavior, Arrhenius fits of the conductivity data were performed for the 25 SPEs (5 polymers and 5 salt concentrations), leading to activation energies that are comprised between 60 and 155 kJ/mol. Such a large range of E<sub>a</sub> values for similar polymers measured under similar conditions seemingly indicates that an Arrhenius model does not correctly describe the phenomenon at stake, therefore suggesting there exists a dependence of the conductivity on the local viscosity and therefore on the SPE's T<sub>g</sub>. Under such conditions, it seems appropriate to select the Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) model which describes the influence of temperature for viscosity-dependent activated phenomena.[43]



**Figure 4.** 3D maps of the ionic conductivities of materials with respect to PO and NaClO<sub>4</sub> contents at temperature of a) 25°C, b) 35°C, c) 45°C, d) 55°C, e) 65°C, and f) 75°C.

This model correlates the conductivity,  $\sigma$ , to the Tamman temperature,  $T_0$  (with  $T_0 = T_g - 50K$ )[43], as displayed in equation 1.

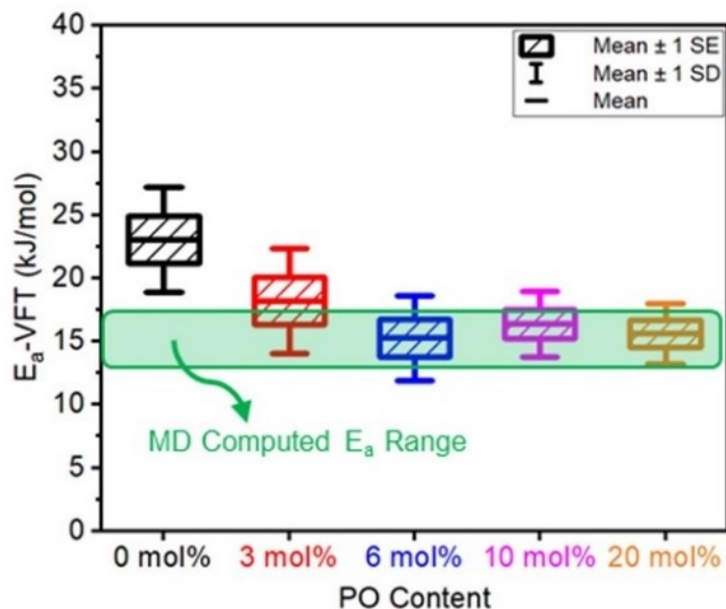
$$\sigma(T) = \frac{\sigma_0}{T^2} \exp\left(-\frac{E_a}{R(T - T_0)}\right) \quad [Eq. 1]$$

where  $\sigma_0$  and  $E_a$  are respectively an ideal ionic conductivity and an apparent activation energy. It should be mentioned that a William-Landel-Ferry (WLF) equation could also have been used to model the conductivity, as both WLF and VFT are mathematically equivalent.[44] In the VLF theory, the apparent activation energy is associated to the segmental motion of the polymer chain. Remarkably, for all amorphous SPEs,  $E_a = 18 \pm 4$  kJ/mol (see Figure 5,  $\sigma_0$  values are reported in Figure S38).

The fact that a single value of  $E_a$  is measured for all 20 amorphous SPEs (4 copolymers, 5 ionic concentrations) lends credence to the fact that the limiting phenomenon at stake is the segmental motion of the sequences of EO units within the copolymer.

If PO units were involved, we would expect to see different  $E_a$  between copolymers, which we do not. The higher value for PEO SPEs (Figure 5b, black box) should be taken with a grain of salt because the conductivity only occurs in the amorphous phase, whereas the measured value of conductivity encompasses both the amorphous and crystalline regions.

To demonstrate the validity of the VFT model to fit experimental conductivity data, experimental 3D maps (Figure 4) were compared to extrapolated 3D maps generated from the VFT equation (Figure S39). The remarkable similarity further demonstrates the validity of the VFT model.



**Figure 5.** Apparent activation energies ( $E_a$ -VFT) of SPEs of PEO (black), PEO97PO03 (red), PEO94PO06 (blue), PEO90PO10 (magenta), and PEO80PO20 (orange). Computed apparent activation energy range for polymer segmental motion is shown by the translucent green box.

To better grasp the molecular origin of the apparent activation energy stemming from the VFT modelling of ionic conductivities, the segmental motion of amorphous PEO-based materials was investigated using molecular dynamics (MD). To unveil the relaxation of the polymer chain by MD, a specific procedure has been employed, and is represented in Figure 6.[45] The protocol first consists in relaxing four cells, each containing three polymer chains of PEO constituted of 150 monomers, to reach an optimized state for the system which is then at mechanical equilibrium.[46] From such system,  $T_g$  can be obtained at high cooling rates (see Figure S40) by a classical simulated dilatometric experiment[47] and then converted to a cooling rate of 10K.min<sup>-1</sup> (which corresponds to the one used for the DSC measurements) using the WLF equation.[48] In our case, the calculated  $T_g$  was 223K which is in good agreement with the experimental  $T_g$  (221K).

In parallel, the procedure requires to calculate the second polynomial Legendre term (equation 2) at different temperatures.

$$P_2(t) = \frac{3\langle \cos^2 \theta(t) \rangle - 1}{2} \quad [Eq. 2]$$

Where  $\theta$  is the angle between unitary vectors at two different times. The cosine of this angle corresponds to the scalar product of a unit vector representing a backbone bond at two different times:  $\vec{u}(t_1) \cdot \vec{u}(t_2)$ . This vector is either C-C, C-O, or C-H. The correlation curve at a given temperature,  $P_2$  vs  $t$ , is shown in Figure 6 (step 3, for  $T = 360$  K and Figure S41 for other temperatures) and was fitted by a stretching exponential (the Kohlraush-William-Watts equation, showed in equation 3).

$$P_2 = \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right) \quad [Eq. 3]$$

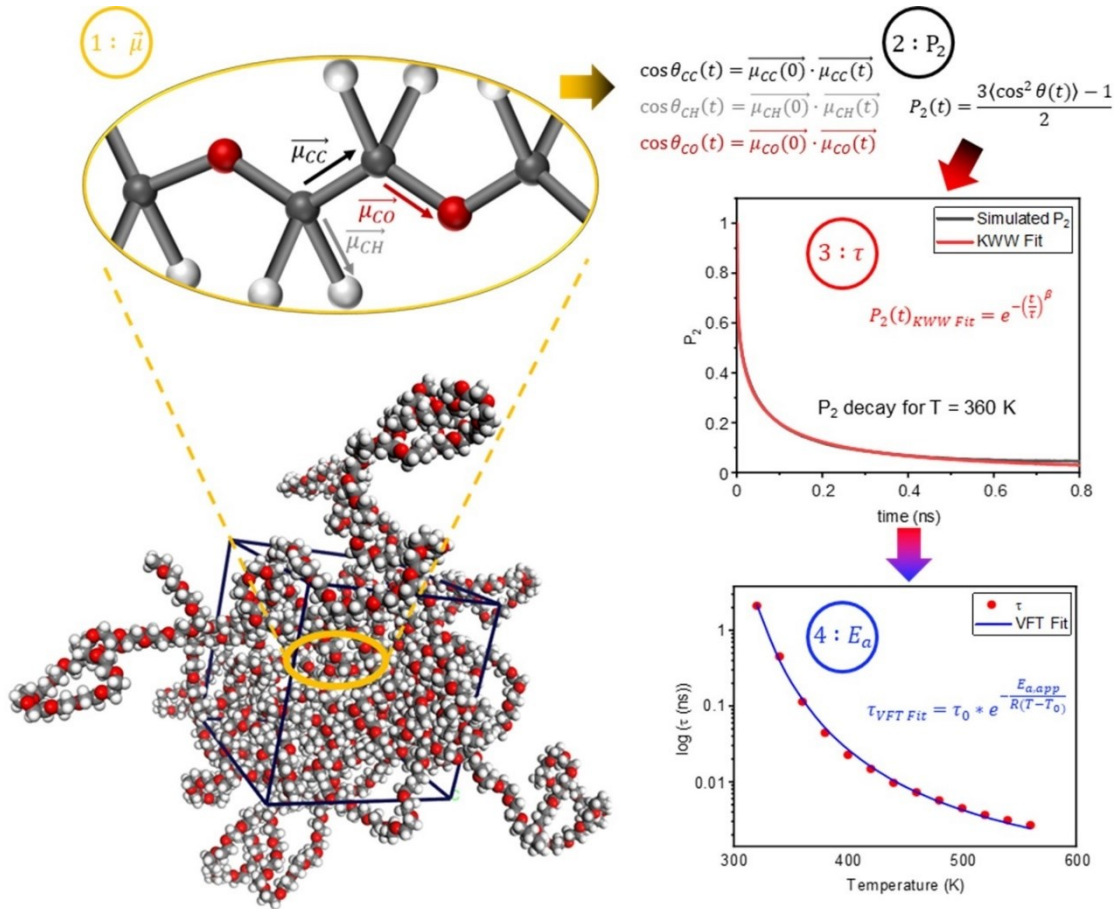
From this procedure, the stretching exponential parameters  $\beta$  and  $\tau$  are obtained. The relaxation time  $\tau$  at any temperature is given by equation 4.

$$\tau = \tau_0 * \exp\left(-\frac{E_{a,app}}{R(T - T_0)}\right) \quad [Eq. 4]$$

This relaxation time corresponds to the characteristic time for the chain to lose the orientation of the initial position of the considered chain segment. The plot of the relaxation time vs temperature (Figure 6, step 4) cannot be fitted by a simple Arrhenius model, but a VFT model must be used, because the chain relaxation is heterogeneous near  $T_g$ . [49]

This procedure led to a calculated apparent activation energy of  $15 \pm 2$  kJ/mol for the segmental motion of PEO-based polymer chains at a  $T_g - T_0$  value of 50K (as was used for ionic conductivity fits). The excellent agreement between the calculated value of activation energy (15 kJ/mol) and the measured values obtained via the VFT modelling of conductivity data (18 kJ/mol) consolidates our explanation: the ionic conductivity is directly related to the segmental mobility of PEO sequences. The PO units remain as

spectators in the complexation (meaning they do not participate in the coordination of cations), but they force the involvement of many polymer chains to fully coordinate a Na<sup>+</sup> cation. Thus, the T<sub>g</sub>s of the materials increase with salt content and PO content, a phenomenon which originates from this physical crosslinking effect. The apparent activation energy remains unchanged as conductivity is only due to the segmental mobility of PEO sequences in an environment which is more and more viscous (higher T<sub>g</sub>) as the Na<sup>+</sup> concentration increases.



**Figure 6.** Schematized procedure for the molecular dynamics (MD), with the first step after creating the box[50] being the calculation of the unit vectors, followed by obtaining the P<sub>2</sub> decay, then fitting this decay with the Kohlraush-William-Watts (KWW) equation to get the decaying time ( $\tau$ ) for each temperature, which can finally be fitted using VFT model to get the apparent activation energy of the simulated system.



### 3.4. Conclusion

In this work, we unravelled an unexpected phenomenon leading to a radical departure from the traditional Nernst-Einstein equation describing the limiting molar ionic conductivity. We demonstrated that for statistical copolymers, the presence of comonomer units lead to a drastic increase in the  $T_g$  of the polymer matrix when mixed with increasing salt ( $\text{NaClO}_4$ ) content, resulting in increased local viscosity, henceforth lower ionic conductivity. By means of atomistic simulations, we successfully demonstrated that PO units do not participate in the complexation of  $\text{Na}^+$  in an EO rich materials, as stated by the same apparent activation energies obtain from both experiments (VFT fit of the ionic conductivities) and simulations (VFT fit of the relaxation times). Thus, the system must use additional polymer chains to coordinate the cations when the PO content increases, resulting in a physical crosslinking phenomenon. Understanding this underlying molecular phenomenon allowed us to design highly conductive SPEs using only 3 wt% in  $\text{NaClO}_4$  and a PO content of 10 mol%, reaching  $0.2 \cdot 10^{-4}$  S/cm at  $25^\circ\text{C}$ . This value is orders of magnitude larger than previously reported conductivities for  $\text{Na}^+$  SPE, bringing SPEs back in the race for the development of all-solid-state sodium polymer batteries as a suitable replacement for lithium batteries.

### 3.5. Acknowledgements

The authors acknowledge the support from the MITACS organization, Prima Quebec, the Canada Research Chair program, Hydro-Québec, the Canada Foundation for Innovation, and the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada. A special thanks to Dr. S. Ebrahimi for running the molecular dynamics.

**Keywords:** solid polymer electrolytes • amorphous PEO • sodium membranes • solid-state electrolytes •  $\text{NaClO}_4$

### 3.6. References

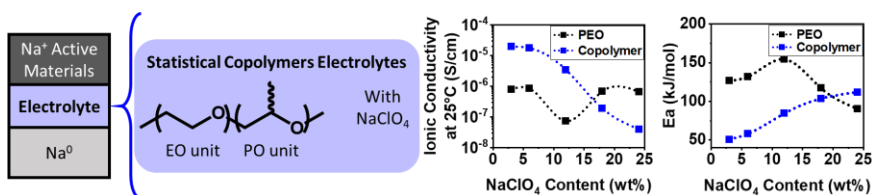
- [1] B. R. Alamri, A. R. Alamri, in Int. Conf. Sustain. Power Gener. Supply 2009, pp. 1–5.

- [2] H. A. Behabtu, M. Messagie, T. Coosemans, M. Berecibar, K. Anlay Fante, A. A. Kebede, J. V. Mierlo, *Sustainability* 2020, 12, 10511.
- [3] H. Vikström, S. Davidsson, M. Höök, *Appl. Energy* 2013, 110, 252–266.
- [4] J. Cui, A. Wang, G. Li, D. Wang, D. Shu, A. Dong, G. Zhu, J. Luo, B. Sun, J. *Mater. Chem. A* 2020, 8, 15399–15416.
- [5] W. Xu, J. Wang, F. Ding, X. Chen, E. Nasybulin, Y. Zhang, J.-G. Zhang, *Energy Environ. Sci.* 2014, 7, 513–537.
- [6] N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba, *Chem. Rev.* 2014, 114, 11636–11682.
- [7] D. Karabelli, S. Singh, S. Kiemel, J. Koller, A. Konarov, F. Stubhan, R. Mieke, M. Weeber, Z. Bakenov, K. P. Birke, *Front. Energy Res.* 2020, 8, DOI: 10.3389/fenrg.2020.605129.
- [8] D. G. Mackanic, W. Michaels, M. Lee, D. Feng, J. Lopez, J. Qin, Y. Cui, Z. Bao, *Adv. Energy Mater.* 2018, 8, 1800703.
- [9] A. Memboeuf, K. Vékey, G. Lendvay, *Eur. J. Mass Spectrom. (Chichester)* 2011, 17, 33–46.
- [10] L. Poudel, R. Podgornik, W.-Y. Ching, *J. Phys. Chem. A* 2017, 121, 4721–4731.
- [11] D. E. Fenton, J. M. Parker, P. V. Wright, *Polymer* 1973, 14, 589.
- [12] A. Boschini, P. Johansson, *Electrochim. Acta* 2015, 175, 124–133.
- [13] A. Chandra, A. Chandra, R. S. Dhundhel, A. Bhatt, *Mater. Today: Proc.* 2020, DOI: 10.1016/j.matpr.2020.02.848.
- [14] L. Qiao, X. Judez, T. Rojo, M. Armand, H. Zhang, *J. Electrochem. Soc.* 2020, 167, 070534.
- [15] H. Che, S. Chen, Y. Xie, H. Wang, K. Amine, X.-Z. Liao, Z.-F. Ma, *Energy Environ. Sci.* 2017, 10, 1075–1101.
- [16] A. Chandra, A. Chandra, K. Thakur, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2015, 69, 20901.
- [17] D. Y. Voropaeva, S. A. Novikova, A. B. Yaroslavtsev, *Russ. Chem. Rev.* 2020, 89, 1132.
- [18] L. Han, M. L. Lehmann, J. Zhu, T. Liu, Z. Zhou, X. Tang, C.-T. Heish, A. P. Sokolov, P. Cao, X. C. Chen, T. Saito, *Front. Energy Res.* 2020, 8, DOI: 10.3389/fenrg.2020.00202.

- [19] V. St-Onge, M. Cui, S. Rochon, J.-C. Daigle, J. P. Claverie, *Commun. Mater.* 2021, 2, 1–11.
- [20] T. Hamaide, R. Spitz, J. P. Letourneux, J. Clavene, A. Guyot, *Macromol. Symp.* 1994, 88, 191–200.
- [21] J.-P. Letourneux, T. Hamaide, R. Spitz, A. Guyot, *Macromol. Chem. Phys.* 1996, 197, 2577–2594.
- [22] X. Andrieu, J. F. Fauvarque, A. Goux, T. Hamaide, R. M'hamdi, T. Vicedo, *Electrochim. Acta* 1995, 40, 2295–2299.
- [23] B. K. Money, J. Swenson, *Macromolecules* 2013, 46, 6949–6954.
- [24] D. Devaux, R. Bouchet, D. Glé, R. Denoyel, *Solid State Ion.* 2012, 227, 119–127.
- [25] Y. Choo, D. M. Halat, I. Villaluenga, K. Timachova, N. P. Balsara, *Prog. Polym. Sci.* 2020, 103, 101220.
- [26] M. A. Ratner, D. F. Shriver, *Chem. Rev.* 1988, 88, 109–124.
- [27] S. Seki, Md. A. B. H. Susan, T. Kaneko, H. Tokuda, A. Noda, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 3886–3892.
- [28] N. S. Poonia, A. V. Bajaj, *Chem. Rev.* 1979, 79, 389–445.
- [29] N. Molinari, J. P. Mailoa, B. Kozinsky, *Chem. Mater.* 2018, 30, 6298–6306.
- [30] K. Pożyczka, M. Marzantowicz, J. R. Dygas, F. Krok, *Electrochim. Acta* 2017, 227, 127–135.
- [31] K. M. Abraham, *ACS Energy Lett.* 2020, 5, 3544–3547.
- [32] S. G. Greenbaum, Y. S. Pak, M. C. Wintersgill, J. J. Fontanella, J. W. Schultz, C. G. Andeen, *J. Electrochem. Soc.* 1988, 135, 235–238.
- [33] M. S. Khan, A. Shakoor, J. Nisar, *Ionics* 2010, 16, 539–542.
- [34] M. Patel, K. G. Chandrappa, A. J. Bhattacharyya, *Solid State Ion.* 2010, 181, 844–848.
- [35] F. Colò, F. Bella, J. R. Nair, M. Destro, C. Gerbaldi, *Electrochim. Acta* 2015, 174, 185–190.
- [36] A. Bhide, K. Hariharan, *Polym. Int.* 2008, 57, 523–529.
- [37] J. Serra Moreno, M. Armand, M. B. Berman, S. G. Greenbaum, B. Scrosati, S. Panero, *J. Power Sources* 2014, 248, 695–702.

- [38] K. West, B. Zachau-Christiansen, T. Jacobsen, E. Hiort-Lorenzen, S. Skaarup, Br. Polym. J. 1988, 20, 243–246.
- [39] S. A. Hashmi, S. Chandra, Mater. Sci. Eng., B 1995, 34, 18–26.
- [40] R. Gao, R. Tan, L. Han, Y. Zhao, Z. Wang, L. Yang, F. Pan, J. Mater. Chem. A 2017, 5, 5273–5277.
- [41] L. Liu, X. Qi, S. Yin, Q. Zhang, X. Liu, L. Suo, H. Li, L. Chen, Y.-S. Hu, ACS Energy Lett. 2019, 4, 1650–1657.
- [42] R. Chandrasekaran, I. Ruth Mangani, R. Vasanthi, S. Selladurai, Ionics 2001, 7, 88–93.
- [43] A. B. Puthirath, T. Tsafack, S. Patra, P. Thakur, N. Chakingal, S. K. Saju, A. Baburaj, K. Kato, G. Babu, T. N. Narayanan, P. M. Ajayan, Phys. Chem. Chem. Phys. 2020, 22, 19108–19119.
- [44] C.-Y. Liu, J. He, R. Keunings, C. Bailly, Macromolecules 2006, 39, 8867–8869.
- [45] N. Metatla, A. Soldera, Macromolecules 2007, 40, 9680–9685.
- [46] F. Godey, M. O. Bensaid, A. Soldera, Polymer 2019, 164, 33–38.
- [47] F. Godey, A. Fleury, A. Ghoufi, A. Soldera, J. Comput. Chem. 2018, 39, 255–261.
- [48] A. Soldera, N. Metatla, Phys. Rev. E 2006, 74, 061803.
- [49] B. Rijal, L. Delbreilh, A. Saiter, Macromolecules 2015, 48, 8219–8231.
- [50] S. Plimpton, J. Comput. Phys. 1995, 117, 1–19.

## Entry for the Table of Contents



Solid polymer electrolytes from synthesized statistical copolymers of ethylene oxide and propylene oxide were mixed with various amount of  $\text{NaClO}_4$ . Physical crosslinking with cations is more prone to happen at high contents in both salt and comonomers, reducing the ionic conductivity. Low salt content (3 wt%) is thus preferred, contrasting with classical Nernstian behavior, leading to ionic conductivity of  $0.2 \cdot 10^{-4}$  S/cm at 25°C.

Institute and/or researcher Twitter usernames: @jerome.claverie

### 3.7. Conclusion du chapitre 3

Sans grande surprise, l'hypothèse voulant que le contrôle du taux d'insertion en comonomères permette de contrôler la cristallinité du matériau résultant a de nouveau été validé. Heureusement, puisqu'il s'agit encore de copolymères statistiques à base de EO et de PO. Là où ça devient vraiment intéressant, c'est en regardant l'effet de la concentration en sels sur les propriétés résultantes des SPEs.

Une découverte étonnante concernant les propriétés thermiques des SPEs a été obtenue. En fonction du taux d'insertion en unités PO, le comportement de la  $T_g$  diffère drastiquement entre les matériaux avec les différentes concentrations en sel. En effet, les matériaux avec un faible de taux en unités PO (3 mol% et moins) ont montré une faible augmentation de leur  $T_g$  initialement avec une faible teneur en sel, l'atteinte d'une valeur plateau. Pour les matériaux ayant 10 mol% en PO et plus, leur  $T_g$  augmente fortement avec l'augmentation en sel, et plus le taux en PO est élevé, plus l'augmentation en  $T_g$  est forte. Les matériaux ayant un taux d'insertion en PO intermédiaire aux cas précédents montrent une augmentation linéaire de leur  $T_g$  avec la concentration en sel. Cette différence inattendue de comportements montre l'existence d'une dualité entre l'influence des chaînes pendantes et l'influence de la concentration en sel dans les matériaux. Pour comprendre ce phénomène, une étude approfondie des propriétés thermiques et conductrices ioniques des systèmes a été réalisée, puis comparée à des résultats de simulation atomistique.

Cette étude a permis de révéler dans un premier temps que les unités de comonomères PO demeurent passives dans le mécanisme de complexation des cations  $Na^+$ . De ce fait, plusieurs chaînes de copolymères sont nécessaires pour stabiliser les cations, ce qui crée des points de réticulation physique dans le matériau, augmentant ainsi sa  $T_g$ . Cet effet est d'autant plus important plus le taux d'insertion en unité PO est élevé et plus la concentration de sel augmente.

Dans un deuxième temps, cette étude a permis de prouver que la conductivité ionique dans les SPEs à base de copolymères statistiques est fortement reliée à la viscosité locale, donc à la  $T_g$ , des matrices polymères. À la lumière de ces révélations, les courbes 2D « contour plot » ont été tracées pour optimiser le système. Ces courbes ont révélé le

comportement global de la conductivité ionique des SPEs développés en fonction de la température. À température pièce, le maximum en conductivité ionique est à 10 mol% en PO et 3 %m/m en NaClO<sub>4</sub>. Cependant, en augmentant la température, le maximum se déplace d'abord vers les taux plus faibles d'insertion en PO jusqu'à être maximal pour le PEO, puis change de 3 %m/m pour 6 %m/m en NaClO<sub>4</sub>. De façon général, pour toutes les concentrations en PO, 6 %m/m en sel correspond au maximum en conductivité ionique à haute température (75°C). À température ambiante (25°C), c'est différent. Le matériau ayant 10 mol% en comonomères insérés et 3 %m/m en sels (NaClO<sub>4</sub>) mène à une conductivité ionique optimale de  $2 \cdot 10^{-5}$  S/cm.

Ces faibles concentrations en sel contrastent avec les teneurs généralement utilisées dans les SPEs pour le sodium (20-25 %m/m ou plus). Toutefois, comme l'ont montré les courbes 2D « contour plot », augmenter la concentration en sel mène à une diminution de la conductivité ionique. Pour les SPEs à base de PEO et de NaClO<sub>4</sub>, ceci est définitivement une des raisons expliquant les faibles conductivités ioniques de la littérature jusqu'à présent.



# CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'objectif de cette thèse était de valider les hypothèses de travail présentées à la fin de l'introduction. Voici donc en revue les différentes hypothèses de travail et la conclusion quant à leur validation, ainsi que les perspectives et les impacts que ces découvertes apportent.

## C.1. Conclusions

### C.1.1. Contrôle de la cristallinité/taux d'insertion en comonomères

À travers les chapitres de résultats, il a été montré clairement que le taux de cristallinité d'un copolymère statistique peut être contrôlé en modulant le taux d'insertion en comonomères, validant ainsi cette hypothèse. Il a été montré que la quantité minimale de comonomère nécessaire pour oblitérer la cristallinité est de 25-30 mol%. À noter que dans un tel cas, les comonomères doivent être isolés, et non sous forme de blocs, ou dans un copolymère à tendance bloc. Aussi il est nécessaire d'élucider la microstructure du copolymère statistique, ce qui a été fait par analyse statistique des spectres RMN  $^{13}\text{C}$  des copolymères.

De plus, le contrôle est indépendant de la nature chimique du comonomère utilisé, dans la limite où l'unité polymérisable demeure un époxyde. Ainsi, tel que prédit par le modèle d'exclusion de Flory pour la cristallisation des copolymères statistiques, les comonomères agissent bel-et-bien comme des défauts devant être exclus des cristallites de EO. La preuve la plus flagrante de cette exclusion provient de l'absence de changement de position des pics de diffraction des rayons X pour tous les copolymères, démontrant que la maille cristalline reste inchangée.



Une autre découverte concerne l'effet des chaînes latérales pendantes des comonomères sur le nombre de transport. En effet, nous avons démontré que la présence d'une chaîne pendante hydrocarbonée permet d'augmenter considérablement le nombre de transport cationique (0,6 pour PO et 0,4 pour BO), ce qui est deux à trois fois plus élevé que la valeur pour PEO. Au contraire, avoir une chaîne pendante constituée d'unités EO diminue drastiquement le nombre de transport cationique (0,06 pour TO). Autrement dit, le rôle du comonomère n'est pas seulement d'empêcher la cristallisation, mais aussi de diminuer la coordination entre les oxygènes et le  $\text{Li}^+$ , et donc de rendre le  $\text{Li}^+$  plus mobile. Il faut toutefois être prudent, car une teneur trop élevée en comonomère résulte en une baisse de la conductivité ionique (résultat qui concorde bien avec les faibles conductivités ioniques observées dans les homopolymères de PPO par exemple).<sup>61</sup> Cette découverte apporte d'importantes répercussions sur le choix des unités et sur l'architecture souhaitable du copolymère pour des applications en SPE. Les architectures de PEO ou de PEG branchés ou hyperbranchés dont les branches sont également composées d'unités EO ne sont donc pas des architectures souhaitables pour maximiser le nombre de transport cationique. Dans un travail futur, cette voie devrait être explorée de façon plus systématique. Quelle serait la nature de la branche pendante du comonomère qui maximise le nombre de transport cationique? Selon les observations réalisées dans cette thèse, l'idéal serait une courte chaîne pendante carbonée (méthyle), mais d'autres fonctions pourraient être utilisées : groupes halogénés, fonctions carbonates, éthers de faibles longueurs (méthyl éther), ...

### C.1.2. Optimisation de la conductivité ionique

Des conductivités ioniques de l'ordre de  $1\text{-}3 \times 10^{-5}$  S/cm à 25°C ont été obtenues avec 10 mol% de comonomères, tant avec un sel de lithium ( $\text{LiTFSI}$ ) à un ratio molaire de 30 : 1 O : Li, qu'avec un sel de sodium ( $\text{NaClO}_4$ ) à un ratio molaire de 90 : 1 O : Na. Il est intéressant de souligner que peu importe la nature du sel, les SPEs ayant un taux de comonomères différents de 10 mol%, que ce soit plus élevé ou plus faible, ont une conductivité ionique plus faible à température ambiante. Cette découverte est particulièrement importante, puisqu'elle indique clairement la teneur optimale en comonomères à insérer en copolymérisation statistique. Il est possible toutefois que le

taux d'insertion optimal soit différent pour des unités qui amèneraient des interactions spécifiques non présentes à la base dans le squelette polymérique, par exemple l'ajout de fonctionnalité formant des ponts hydrogènes ou encore des points de réticulation, ce qui n'a pas été vérifié avec les travaux réalisés et constitue une limite de validité de ceux-ci.

Un deuxième point important à souligner est qu'indépendamment de l'unité, le maximum en conductivité ionique à 25°C obtenue avec cette méthode est de l'ordre de  $\sim 10^{-5}$  S/cm. C'est d'ailleurs ce maximum qui a été observé dans la littérature sur les SPEs et il semble que ce plafond en conductivité ionique soit associé à la limite de coefficient de diffusion du polymère, puisque la mobilité des ions est permise par la reptation des chaînes du polymère. En d'autres mots, les SPEs ont un plafond de conductivité ionique entre  $10^{-5}$  et  $10^{-4}$  S/cm à 25°C<sup>187</sup>, à moins de découpler le mécanisme du transport ionique du mouvement des polymères, ce qui peut être fait en ajoutant par exemple des particules inorganiques à haute permittivité diélectrique tel que brièvement discuté dans l'introduction. Ainsi, le développement de futurs SPEs devra impliquer des matériaux nanocomposites avec ces particules pour augmenter davantage la conductivité ionique.

### C.1.3. Diminution des températures de transition de phases ( $T_g$ et $T_m$ )

Comme prévu, l'ajout d'unités ayant une chaîne pendante a bien eu l'effet d'un auto-plastifiant, c'est-à-dire que la  $T_g$  des matériaux a diminué avec l'augmentation du nombre de comonomères insérés. Plus la chaîne latérale était longue (PO à BO à TO), plus la diminution de la  $T_g$  était importante, ce qui correspond à une plastification plus importante. Ainsi, il peut être conclu que les chaînes latérales apportent davantage de mobilité au polymère plus elles sont longues, ce pourquoi la  $T_g$  est observée à plus basse température.

La diminution de la  $T_m$  a également été observée, ce qui suit la relation de Gibbs-Thomson, qui indique bien qu'une  $T_m$  observée plus basse correspond à de plus petites cristallites, ce qui était aussi prévu par le modèle d'exclusion de Flory. Ainsi, les matériaux développés obéissent bien aux lois thermodynamiques développées dans les années 1950-1960. Toutefois, ce n'est pas que le taux de comonomères insérés qui a des

effets sur les propriétés thermiques et électrochimiques, mais aussi la concentration en sel dans ces matériaux.

#### C.1.4. Influence de la concentration en sel

Pour les matériaux avec du LiTFSI, seulement la conductivité ionique a été évaluée à différentes teneurs en sels (18 et 30 %m/m) et ce pour deux taux d'insertion en comonomères uniquement (6 et 10 mol% en PO). La seule conclusion à cet effet a déjà été soulevé dans le chapitre 2 : les conductivités ioniques sont similaires aux deux concentrations en LiTFSI.

La solubilité du LiTFSI dans les copolymères pourrait être influencée par la nature de la chaîne pendante des comonomères. Toutefois, les analyses en PFG-SSNMR ont révélées la présence d'une seule espèce ionique de lithium, indiquant la solubilité complète du LiTFSI dans les copolymères comme dans le PEO.

En ce qui concerne les matériaux avec du NaClO<sub>4</sub>, les propriétés thermiques et ioniques ont été déterminées à toutes les concentrations en sel pour avoir une meilleure idée du comportement global. Contrairement aux SPEs à base de PEO avec le LiTFSI, qui sont très étudiés dans la littérature, ce n'est pas le cas avec le NaClO<sub>4</sub>. Évidemment, à la lumière de ce que nous avons découvert pour le NaClO<sub>4</sub>, il serait intéressant, a posteriori, de vérifier à nouveau que l'optimum de concentration en LiTFSI est de 18 %m/m. En effet, la littérature indique que la concentration de LiTFSI est optimale à 18 %m/m pour le PEO à l'état fondu. Qu'en est-il pour un copolymère à température ambiante?

Avec une augmentation de la concentration en sel, la  $T_g$  augmente aussi, parfois jusqu'à un plateau comme pour les copolymères à faible teneur en PO (3 mol% et moins), parfois de façon exponentielle comme avec les copolymères légèrement plus riches en PO (10 mol% et plus), et parfois linéairement comme avec 6 mol% en PO. Ainsi, pour pouvoir travailler à des concentrations élevées en sel, il est mieux d'éviter d'avoir des unités différentes de EO afin de favoriser la dissolution des sels. Les copolymères statistiques ne seraient donc probablement pas idéaux avec les méthodes des électrolytes « polymer-in-

salt » (milieu très riche en sels), puisque la présence des sels rigidifierait grandement les chaînes de copolymères.

Une deuxième remarque est que la  $T_m$  diminue également avec l'augmentation de la concentration en sel. Ce phénomène a été attribué à la dépression du point de fusion d'un composé lorsqu'il contient des impuretés, un phénomène thermodynamique bien connu. À noter que la littérature donne toute sorte d'autres explications pour ce même phénomène (plastification, etc...), mais qui, à mon avis, sont erronées. Les ions du sel agissent également comme des défauts à l'exclusion des cristallites lors de la cristallisation. Cependant, l'exclusion des ions des cristallites force l'augmentation de la concentration en sel en périphérie des cristallites (donc dans la phase amorphe). Cela mène à la formation d'un fort gradient localisé de concentration en sels à proximité des sites de nucléation pour la cristallisation. La formation d'un tel gradient est en réalité grandement défavorable thermodynamiquement, ainsi les ions diminuent la croissance des cristallites en demeurant dispersés dans les chaînes de polymères. Le résultat est donc d'abaisser le point de fusion et l'enthalpie spécifique de fusion simultanément puisque les cristallites formées sont également plus petites. Cette diminution d'enthalpie implique une diminution de la cristallinité. Donc, simplement dit, plus il y a de sels, moins il y a de cristallinité dans la matrice de polymère. D'ailleurs, à 18 %m/m en  $\text{NaClO}_4$  et plus, il n'y a plus de pic de fusion observable pour aucun des matériaux.

Une troisième remarque concerne l'évolution de la conductivité ionique. Comme il a été remarqué, trop de sel mène à une conductivité ionique beaucoup plus faible. Cela dit, le plus intéressant est de constater comment change le maximum de la conductivité ionique avec la température en fonction de la teneur en sel et en comonomères. Observer un changement de coordonnées avec la température, passant de 10 mol% en PO avec 3 %m/m en  $\text{NaClO}_4$  comme maximum de conductivité à température ambiante à 0 mol% en PO (homopolymère de PEO) avec 6 %m/m en  $\text{NaClO}_4$  à 75°C, cela montre que plusieurs interactions qui s'opposent sont en jeu et qu'en changeant la température, certaines de ces interactions sont favorisées au détriment des autres. Ces interactions ne

sont pas connues précisément, mais découlent certainement de la répulsion entre les  $-CH_3$  pendant des unités PO et de la coordination des cations par les unités EO.

#### C.1.5. Réponse à la question de recherche

Est-ce que la copolymérisation statistique d'époxydes permet le développement de membranes solides efficaces pour le transport cationique à température ambiante?

À la vue des résultats probants obtenus tant pour les membranes pour le transport du lithium avec les piles tout solides performantes à 25°C même jusqu'à C/3 de vitesse de charge/décharge qu'avec les membranes pour le transport du sodium avec des conductivités ioniques élevées à 25°C rivalisant avec les membranes au lithium, la réponse est évidente. Oui, la copolymérisation statistique est un outil puissant permettant le design de SPEs efficaces à température ambiante.

## **C.2. Perspectives**

Plusieurs essais préliminaires ont également été réalisés, mais n'ont pas été discutés dans les chapitres de résultats de cette thèse, soit parce qu'il restait encore beaucoup de travail à réaliser pour obtenir une histoire complète avec les résultats actuels, soit parce que trop de paramètres (synthétiques ou de formulation) ont été changés simultanément, ce qui rendaient difficile leur intégration dans les articles scientifiques qui ont été écrits et joints à cette thèse. Il serait toutefois intéressant de reprendre certains de ces essais préliminaires pour les mener à complétion.

#### C.2.1. Suite des copolymères, terpolymères et plus!

La copolymérisation statistique a montré son efficacité pour contrôler les propriétés résultantes des matériaux. La copolymérisation des unités précédemment suggérées avec l'EO permettrait l'obtention de matériaux possiblement plus efficaces encore. Il serait également possible de réaliser des matériaux avec plus de deux unités. Les terpolymères (trois unités) pourraient combiner une troisième propriété intéressante, par exemple des fonctions vinyliques, allyliques ou acryliques, permettant de réticuler le SPE, augmentant ainsi ses propriétés mécaniques.

Quelques essais préliminaires ont été effectués en laboratoire pour valider la faisabilité de la terpolymérisation, qui ont finalement été concluants (voir annexe 3). Des copolymères de EO, de TO et d'AGE (« allyl glycidyl ether ») ont été synthétisés avec différents taux d'insertion des différentes unités. Quelques essais ont aussi été réalisés pour tenter de réticuler ces matériaux, soit par voie photochimique, soit par voie thermique. La voie la plus concluante et également la plus simple à mettre en œuvre dans une boîte à gants (pour éviter de trapper de l'humidité dans le film de SPE) est la réticulation par voie thermique avec du BPO pour initiateur. Il suffit de mélanger une petite quantité d'amorceur (BPO) aux SPEs, puis de former le film par la méthode de la presse chauffante. Le film se forme bien à 65°C, après quoi il suffit d'augmenter la température à plus de 80°C pour décomposer le BPO et amorcer la réticulation. Des travaux supplémentaires sur l'optimisation de la teneur en BPO et en unités pouvant réticuler permettraient d'obtenir des SPEs réticulés offrant à la fois une bonne conductivité ionique et de meilleures propriétés mécaniques (module d'Young et module d'élasticité plus élevés).

En sortant davantage des essais préliminaires, il serait possible de changer les comonomères utilisés. Comme le bris de cristallinité est indépendant de la nature chimique de l'unité incorporée, cela mène à une large gamme de produit imaginable. Ainsi, la voie de synthèse du monomère TO pourrait également servir à synthétiser des monomères ayant un groupe pendant différent. L'une de ces nombreuses possibilités serait de synthétiser un monomère ayant une unité sulfonamide ( $-R-SO_2NH$ ) ou sulfonamide déprotonée ayant un cation lithium (ou sodium) ( $-R-SO_2N^- Li^+$ ) pour utiliser comme comonomère. Le copolymère ainsi formé ferait partie de la catégorie des électrolytes à ion unique (« single ions electrolytes »), qui ont un des ions fixé au polymère, limitant grandement sa diffusion, ce qui mène à un nombre de transport cationique près de 1. De ce fait, cela permettrait d'éliminer davantage la polarisation de l'électrolyte et permettrait possiblement d'accroître la durée de vie des piles tout solides à anode métallique, tout en maintenant une conductivité ionique élevée à température ambiante. Différentes procédures de synthèse pour la formation de cette fonction sont disponibles dans la littérature.<sup>188,189</sup> Pour les monomères vinyliques ou allyliques, une

réaction d'époxydation sera requise pour former l'époxyde, par exemple avec du *m*CPBA (réaction de Prilezhaev).<sup>190,191</sup> D'autres fonctions chimiques tels des carbonates ou des esters, qui ont déjà montré une capacité à accroître le nombre de transport cationique et parfois même la conductivité ionique en SPE, pourraient également être envisagées. Certains exemples sont montrés à la Figure 30.

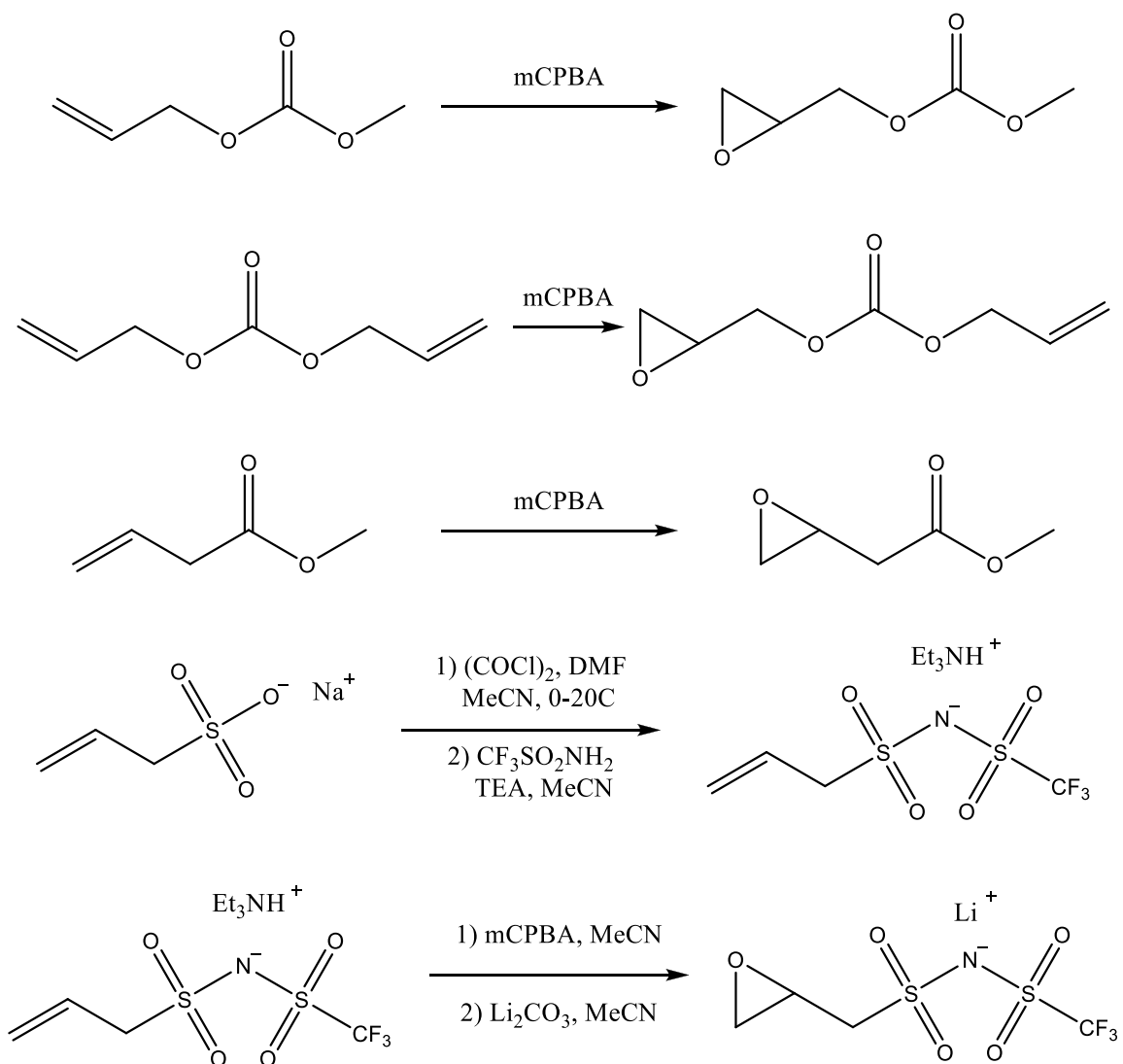


Figure 30. Synthèses et structures de comonomères plausibles pour accroître les performances des copolymères statistiques

### C.2.2. Suite des piles au sodium métallique

Suivant les conductivités ioniques élevées obtenues à température pièce pour les membranes à transport de cations sodium présentées au chapitre 3, l'étape logique suivante est le test en piles boutons, de façon similaire à ce qui a été réalisé pour les piles au lithium (chapitre 2). Cette étape comporte toutefois quelques difficultés supplémentaires. Le  $\text{NaClO}_4$  utilisé, bien que peu dispendieux, est aussi un oxydant plus puissant. Il est donc possible que le substrat en aluminium sur lequel repose la cathode s'oxyde. Ceci est le cas à haute concentration en  $\text{NaClO}_4$ , mais des essais préliminaires ont montré qu'à une concentration en sel de 3% m/m, aucune dégradation du support n'est observée. Il est néanmoins possible de le remplacer par un substrat d'acier inoxydable pour éviter l'oxydation. À noter que depuis très récemment, le NaTFSI est disponible commercialement à un prix abordable, et des essais avec ce sel seraient intéressants à effectuer.

Quelques essais ont été réalisés dans le laboratoire, avec du sodium fer phosphate (NaFP) comme matière active de cathode sur un substrat d'aluminium carboné. Toutefois, la capacité spécifique obtenue pour les piles NaFP|Na était beaucoup trop faible (0,01 mAh/g vs 155 mAh/g théorique). Après quelques étapes d'optimisation de la formulation (formation d'une fine couche de carbone autour des particules de NaFP, puis leur fonctionnalisation de surface comme pour le LFP, et l'ajustement des ratios NaFP/noir de carbone/agent liant), une capacité spécifique d'environ 30 mAh/g a pu être obtenue. Il est possible d'augmenter la quantité de sucre carbonisé pour avoir une couche de carbone légèrement plus épaisse sur les particules de NaFP (1,5 %m/m en carbone obtenu vs 3 %m/m désiré), ou encore augmenter davantage le ratio en noir de carbone (voir les ratios en annexe 4) pour aider à former un réseau de percolation adéquat pour que les ions et les électrons puissent intervenir sans difficulté dans les processus rédox d'intercalation de la charge et de la décharge. La nature des noirs de carbones utilisés pourrait également être changée pour voir l'influence de particules sphériques (comme le Super P) ou encore de fibres de carbone (comme le VGCF).



Il va sans dire qu'il reste du travail à faire pour finir cette optimisation. Toutefois, l'atteinte d'une pile tout solide au sodium métallique avec une capacité spécifique d'environ 110 mAh/g, si elle peut également être fonctionnelle à une vitesse de charge de C/3 comme pour les piles au lithium (chapitre 2), permettrait d'obtenir la première pile tout solide efficace à température pièce. Il s'agirait donc d'une technologie similaire et équivalente aux piles au lithium en termes d'efficacité, mais beaucoup moins dispendieuse vu la grande disponibilité du sodium.

### C.2.3. Cyclages de longue durée sur les batteries

Les cyclages présentés dans les résultats vont jusqu'à 30 cycles. En réalité, une batterie rechargeable servira plusieurs dizaines de milliers de fois, idéalement, avant de rendre l'âme. Réaliser autant de cycles dans le cadre de recherches ou de développement est inconcevable. Toutefois, il a été démontré récemment qu'il est possible de prédire le comportement à long terme (10 000 cycles) d'une batterie en se basant sur les centaines de premiers cycles (200-300), grâce à des algorithmes d'intelligence artificielle et d'apprentissage machine.<sup>192</sup> Ces cyclages sont généralement réalisés à une vitesse de charge à laquelle la pile a démontré de bonnes performances sur les cyclages précédents. Dans le cas des piles au lithium, C/6 ou C/3 serait un choix judicieux.

Il est important que la pile puisse réaliser un grand nombre de cycles avant d'avoir perdu trop de sa capacité. Une pile qui perd jusqu'à 20% de sa capacité sur 300 cycles est généralement jugé acceptable. La pile perd toute utilité lorsqu'elle a perdu 50% de sa capacité. Ces tests devraient donc être réalisés afin de valider l'efficacité à long terme des SPEs développés.

Une problématique envisageable lors du cyclage longue durée dans un dispositif réel (une batterie comportant environ 10 cellules) est l'augmentation de la température interne de la batterie, inévitablement causée par des pertes énergétiques (par effet Joule par exemple). Nos matériaux correspondent à des élastomères thermoplastiques dûs à leur cristallinité résiduelle à température ambiante, ce qui leur permet d'être une membrane solide. À 45°C (température moyenne atteinte lors du cyclage d'une batterie multi-

cellules), nos matériaux seraient très près de leur point de fusion (45-50°C) et seraient donc possiblement visqueux sans être solides. La stratégie de réticulation discutée précédemment deviendrait alors nécessaire pour éviter cette phase visqueuse et demeurer dans un régime viscoélastique/caoutchouteux.

#### C.2.4. Polyrotaxanes

Contrairement aux perspectives précédentes qui ont été abordées dans les résultats et qui portaient sur la copolymérisation statistique, les polyrotaxanes n'ont pas du tout été abordés. Toutefois, ils pourraient être tout à fait utiles pour étudier le bris de cristallinité du PEO et pour développer des SPEs fonctionnels à température pièce. Les polyrotaxanes d'intérêts sont composés ici de PEO et de cyclodextrines, auto-assemblés ensemble avec une chaîne de PEO qui s'enfile dans plusieurs cyclodextrines, pour former ainsi une structure appelée *pseudo-polyrotaxane* (Figure 31). Une étape de synthèse de plus pour bloquer les extrémités de la chaîne de PEO et forcer les cyclodextrines à demeurer enfilées et la structure obtenue est alors un polyrotaxane.

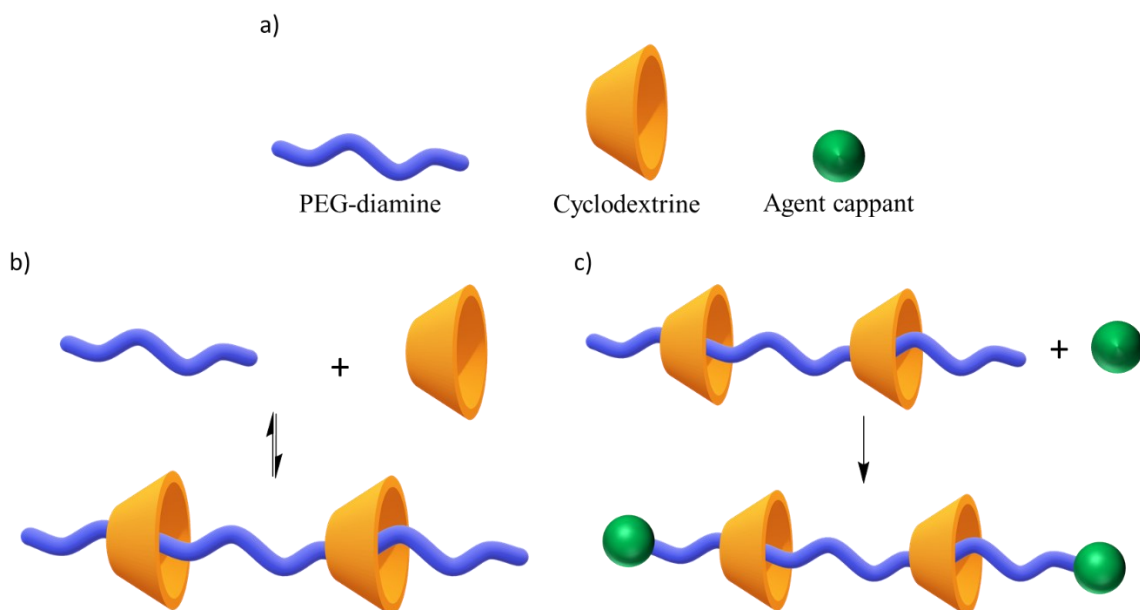


Figure 31. Schéma de synthèse d'un polyrotaxane. a) Représentation schématisée des 3 composantes principales de tout polyrotaxane. b) Réaction d'auto-assemblage (représenté comme un équilibre, mais ceci est très dépendant de la nature du solvant utilisé). c) Réaction de « cappage » des bouts de chaînes pour trapper les cyclodextrines.

Plusieurs travaux existent dans la littérature sur des SPEs à base de polyrotaxanes de PEO et de cyclodextrines fonctionnalisées, sans pourtant qu'il y ait d'étude concrète rapportant le bris de cristallinité du PEO.<sup>193-200</sup> La raison principale est qu'il est extrêmement

difficile de contrôler l'auto-assemblage. En variant le solvant et les concentrations, la formation de l'auto-assemblage est soit absente de sorte qu'il soit impossible de piéger des cyclodextrines sur les chaînes de PEO, soit présente à un point tel que la chaîne de PEO est entièrement couverte de cyclodextrines, rendant ainsi le pseudo-polyrotaxane insoluble dans son milieu, ce qui le fait précipiter. Cette voie de préparation n'est donc pas idéale pour contrôler le taux d'insertion en cyclodextrine sur les chaînes de PEO.

Les essais préliminaires réalisés sur ce type de macromolécules ont plutôt exploité une approche différente. L'idée est de d'abord former, en milieu aqueux, le pseudo-polyrotaxane entièrement couvert de cyclodextrines et de le recueillir sous forme de précipité blanc cristallin. Ce précipité peut ensuite être dissout dans du DMSO, puis une réaction de « cappage » peut être facilement réalisée. Il est connu que la vitesse de désassemblage des cyclodextrines sur le PEO est plus lente dans le DMSO que dans l'eau, ce qui permet de contrôler le taux de désassemblage, donc le taux de couverture du PEO par les cyclodextrines, en contrôlant le temps d'attente avant la réalisation de la réaction de « cappage ».<sup>201-203</sup>

Évidemment, il est important de pouvoir fonctionnaliser les cyclodextrines du polyrotaxane afin d'éviter la présence de protons dans le SPE. Une simple réaction de déprotonation à l'aide d'un hydrure métallique (LiH ou NaH, selon les ions à transporter) pourrait suffire. Pour davantage d'aisance à la manipulation (des matériaux hautement chargés sont généralement très réactifs), une réaction subséquente de type  $S_N2$  avec, par exemple, un alcane halogéné comme le MeI permettrait d'obtenir un matériau beaucoup plus stable. Il est également possible de fonctionnaliser les cyclodextrines avec d'autres types de groupements fonctionnels, dont des oligomères d'éthylène glycol halogénés pour obtenir des structures semblables à une cyclodextrine greffée de PEG, ce qui pourrait être favorable pour accroître la conductivité ionique du matériau.

Les conditions de synthèse et les résultats préliminaires qui ont été obtenus jusqu'à présent sont rapportés à l'annexe 5. Cette voie représente à l'heure actuelle l'une des dernières méthodes envisageables de « copolymérisation » à étudier pour comprendre

comment elle peut parvenir à influencer et réduire la cristallinité du PEO, d'où l'intérêt de pousser dans cette direction, bien que des SPEs à base de polyrotaxanes existent déjà.<sup>200,204</sup> Encore une fois, repartir de la base pour bien contrôler le taux d'insertion (taux de recouvrement) des cyclodextrines permettrait de mieux comprendre la relation structure – propriétés dans ce type de matériaux, ce qui favoriserait le développement de SPEs optimaux à partir de polyrotaxanes.

### **C.3. Finalité**

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont permis de valider l'efficacité de la copolymérisation statistique d'époxydes pour le contrôle des propriétés des matériaux polymériques qui peuvent ainsi être utilisés à titre de membranes pour le transport cationique ( $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$ ). Il reste encore beaucoup à découvrir sur les limites de cette méthode qui permettra certainement de développer des SPEs plus performants que ceux actuellement disponibles sur le marché. Bien que la copolymérisation statistique ne soit pas le seul outil qu'il faudra utiliser dans le futur pour développer des piles plus performantes, il s'agit définitivement de l'une des pièces qui était jusqu'à présent manquante pour réussir ce *puzzle*!



# BIBLIOGRAPHIE

- (1) Butler, L. N.; Fellows, C. M.; Gilbert, R. G. Effect of Surfactants Used for Binder Synthesis on the Properties of Latex Paints. *Prog. Org. Coat.* **2005**, *53* (2), 112–118. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2005.02.001>.
- (2) Stern, B. R.; Lagos, G. Are There Health Risks from the Migration of Chemical Substances from Plastic Pipes into Drinking Water? A Review. *Hum. Ecol. Risk Assess. Int. J.* **2008**, *14* (4), 753–779. <https://doi.org/10.1080/10807030802235219>.
- (3) Patil, A.; Patel, A.; Purohit, R. An Overview of Polymeric Materials for Automotive Applications. *Mater. Today Proc.* **2017**, *4* (2, Part A), 3807–3815. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.02.278>.
- (4) *Materials for Construction and Civil Engineering*; Gonçalves, M. C., Margarido, F., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2015. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-08236-3>.
- (5) Characteristics, Applications and Properties of Polymers. In *Polymer Engineering Science and Viscoelasticity: An Introduction*; Brinson, H. F., Brinson, L. C., Eds.; Springer US: Boston, MA, 2008; pp 55–97. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-73861-1\\_3](https://doi.org/10.1007/978-0-387-73861-1_3).
- (6) Linford, R. G. Electrical and Electrochemical Properties of Ion Conducting Polymers. In *Applications of Electroactive Polymers*; Scrosati, B., Ed.; Springer Netherlands: Dordrecht, 1993; pp 1–28. [https://doi.org/10.1007/978-94-011-1568-1\\_1](https://doi.org/10.1007/978-94-011-1568-1_1).
- (7) Mirmohseni, A.; Oladegaragoze, A. Anti-Corrosive Properties of Polyaniline Coating on Iron. *Synth. Met.* **2000**, *114* (2), 105–108. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(99\)00298-2](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00298-2).
- (8) Kausar, A. Polymer Coating Technology for High Performance Applications: Fundamentals and Advances. *J. Macromol. Sci. Part A* **2018**, *55* (5), 440–448. <https://doi.org/10.1080/10601325.2018.1453266>.
- (9) Hao, L.; Lv, G.; Zhou, Y.; Zhu, K.; Dong, M.; Liu, Y.; Yu, D. High Performance Anti-Corrosion Coatings of Poly (Vinyl Butyral) Composites with Poly N-(Vinyl)Pyrrole and Carbon Black Nanoparticles. *Materials* **2018**, *11* (11). <https://doi.org/10.3390/ma11112307>.
- (10) Homann, G.; Stolz, L.; Nair, J.; Laskovic, I. C.; Winter, M.; Kasnatscheew, J. Poly(Ethylene Oxide)-Based Electrolyte for Solid-State-Lithium-Batteries with High Voltage Positive Electrodes: Evaluating the Role of Electrolyte Oxidation in Rapid Cell Failure. *Sci. Rep.* **2020**, *10* (1), 4390. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-61373-9>.
- (11) Boudellioua, H.; Hamlaoui, Y.; Tifouti, L.; Pedraza, F. Effects of Polyethylene Glycol (PEG) on the Corrosion Inhibition of Mild Steel by Cerium Nitrate in Chloride Solution. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *473*, 449–460. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.164>.
- (12) Assegie, A. A.; Cheng, J.-H.; Kuo, L.-M.; Su, W.-N.; Hwang, B.-J. Polyethylene Oxide Film Coating Enhances Lithium Cycling Efficiency of an Anode-Free Lithium-Metal Battery. *Nanoscale* **2018**, *10* (13), 6125–6138. <https://doi.org/10.1039/C7NR09058G>.

- (13) Fenton, D. E.; Parker, J. M.; Wright, P. V. Complexes of Alkali Metal Ions with Poly(Ethylene Oxide). *Polymer* **1973**, *14* (11), 589. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(73\)90146-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(73)90146-8).
- (14) McCloskey, B. D. Expanding the Ragone Plot: Pushing the Limits of Energy Storage. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (18), 3592–3593. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b01813>.
- (15) Zablocki, A. FactSheet\_Energy\_Storage\_2019.pdf [https://www.eesi.org/files/FactSheet\\_Energy\\_Storage\\_0219.pdf](https://www.eesi.org/files/FactSheet_Energy_Storage_0219.pdf) (accessed 2020 -08 -20).
- (16) ICI.Radio-Canada.ca, Z. S.-. Le Nobel de chimie récompense les travaux sur les batteries au lithium <https://ici.radio-canada.ca/nouvelle/1337838/nobel-chimie-pile-lithum-goodenough-whittingham-yoshino> (accessed 2021 -06 -16).
- (17) The Nobel Prize in Chemistry 2019 <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/summary/> (accessed 2021 -08 -03).
- (18) Xin, N.; Sun, Y.; He, M.; Radke, C. J.; Prausnitz, J. M. Solubilities of Six Lithium Salts in Five Non-Aqueous Solvents and in a Few of Their Binary Mixtures. *Fluid Phase Equilibria* **2018**, *461*, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.12.034>.
- (19) Younesi, R.; Veith, G. M.; Johansson, P.; Edström, K.; Vegge, T. Lithium Salts for Advanced Lithium Batteries: Li–Metal, Li–O<sub>2</sub>, and Li–S. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8* (7), 1905–1922. <https://doi.org/10.1039/C5EE01215E>.
- (20) Liu, K.; Liu, Y.; Lin, D.; Pei, A.; Cui, Y. Materials for Lithium-Ion Battery Safety. *Sci. Adv.* **2018**, *4* (6). <https://doi.org/10.1126/sciadv.aas9820>.
- (21) Peled, E.; Menkin, S. Review—SEI: Past, Present and Future. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (7), A1703–A1719. <https://doi.org/10.1149/2.1441707jes>.
- (22) Wang, A.; Kadam, S.; Li, H.; Shi, S.; Qi, Y. Review on Modeling of the Anode Solid Electrolyte Interphase (SEI) for Lithium-Ion Batteries. *Npj Comput. Mater.* **2018**, *4* (1), 1–26. <https://doi.org/10.1038/s41524-018-0064-0>.
- (23) An, S. J.; Li, J.; Daniel, C.; Mohanty, D.; Nagpure, S.; Wood, D. L. The State of Understanding of the Lithium-Ion-Battery Graphite Solid Electrolyte Interphase (SEI) and Its Relationship to Formation Cycling. *Carbon* **2016**, *105*, 52–76. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.04.008>.
- (24) Verma, P.; Maire, P.; Novák, P. A Review of the Features and Analyses of the Solid Electrolyte Interphase in Li-Ion Batteries. *Electrochimica Acta* **2010**, *55* (22), 6332–6341. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.05.072>.
- (25) Kim, T.; Ono, L. K.; Fleck, N.; Raga, S. R.; Qi, Y. Transition Metal Speciation as a Degradation Mechanism with the Formation of a Solid-Electrolyte Interphase (SEI) in Ni-Rich Transition Metal Oxide Cathodes. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (29), 14449–14463. <https://doi.org/10.1039/C8TA02622J>.
- (26) Golozar, M.; Paoletta, A.; Demers, H.; Bessette, S.; Lagacé, M.; Bouchard, P.; Guerfi, A.; Gauvin, R.; Zaghbi, K. In Situ Observation of Solid Electrolyte Interphase Evolution in a Lithium Metal Battery. *Commun. Chem.* **2019**, *2* (1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s42004-019-0234-0>.
- (27) Xu, C.; Sun, B.; Gustafsson, T.; Edström, K.; Brandell, D.; Hahlin, M. Interface Layer Formation in Solid Polymer Electrolyte Lithium Batteries: An XPS Study. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (20), 7256–7264. <https://doi.org/10.1039/C4TA00214H>.
- (28) Eshetu, G. G.; Diemant, T.; Hekmatfar, M.; Grugeon, S.; Behm, R. J.; Laruelle, S.; Armand, M.; Passerini, S. Impact of the Electrolyte Salt Anion on the Solid Electrolyte Interphase Formation in Sodium Ion Batteries. *Nano Energy* **2019**, *55*, 327–340. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.10.040>.

- (29) Zhang, X.; Yang, Y.; Zhou, Z. Towards Practical Lithium-Metal Anodes. *Chem. Soc. Rev.* **2020**. <https://doi.org/10.1039/C9CS00838A>.
- (30) Camacho-Forero, L. E.; Smith, T. W.; Bertolini, S.; Balbuena, P. B. Reactivity at the Lithium–Metal Anode Surface of Lithium–Sulfur Batteries. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (48), 26828–26839. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08254>.
- (31) Weber, F. M.; Kohlhaas, I.; Figgemeier, E. Tuning the Reactivity of Electrolyte Solvents on Lithium Metal by Vinylene Carbonate. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167* (14), 140523. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abc436>.
- (32) Wood, K. N.; Kazyak, E.; Chadwick, A. F.; Chen, K.-H.; Zhang, J.-G.; Thornton, K.; Dasgupta, N. P. Dendrites and Pits: Untangling the Complex Behavior of Lithium Metal Anodes through Operando Video Microscopy. *ACS Cent. Sci.* **2016**, *2* (11), 790–801. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.6b00260>.
- (33) Zhou, H.; Yu, S.; Liu, H.; Liu, P. Protective Coatings for Lithium Metal Anodes: Recent Progress and Future Perspectives. *J. Power Sources* **2020**, *450*, 227632. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227632>.
- (34) Jankowski, P.; Wieczorek, W.; Johansson, P. SEI-Forming Electrolyte Additives for Lithium-Ion Batteries: Development and Benchmarking of Computational Approaches. *J. Mol. Model.* **2017**, *23* (1). <https://doi.org/10.1007/s00894-016-3180-0>.
- (35) Zhao, H.; Yu, X.; Li, J.; Li, B.; Shao, H.; Li, L.; Deng, Y. Film-Forming Electrolyte Additives for Rechargeable Lithium-Ion Batteries: Progress and Outlook. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (15), 8700–8722. <https://doi.org/10.1039/C9TA00126C>.
- (36) Yu, J.; Zhao, L.; Huang, Y.; Hu, Y.; Chen, L.; He, Y.-B. Progress and Perspective of Constructing Solid Electrolyte Interphase on Stable Lithium Metal Anode. *Front. Mater.* **2020**, *7*. <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00071>.
- (37) Li, S.; Yang, J.; Lu, Y. Lithium Metal Anode. In *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*; Scott, R. A., Ed.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2019; pp 1–21. <https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc2677>.
- (38) Mohler, D.; Sowder, D. Energy Storage and the Need for Flexibility on the Grid. In *Renewable Energy Integration*; Elsevier, 2017; pp 309–316. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809592-8.00023-8>.
- (39) Shen, X.; Liu, H.; Cheng, X.-B.; Yan, C.; Huang, J.-Q. Beyond Lithium Ion Batteries: Higher Energy Density Battery Systems Based on Lithium Metal Anodes. *Energy Storage Mater.* **2018**, *12*, 161–175. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.12.002>.
- (40) *Energy Harvesting Technologies*; Priya, S., Inman, D. J., Eds.; Springer US: Boston, MA, 2009. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-76464-1>.
- (41) Yao, P.; Yu, H.; Ding, Z.; Liu, Y.; Lu, J.; Lavorgna, M.; Wu, J.; Liu, X. Review on Polymer-Based Composite Electrolytes for Lithium Batteries. *Front. Chem.* **2019**, *7*. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00522>.
- (42) Chalamala, B. R. Portable Electronics and the Widening Energy Gap. *Proc. IEEE* **2007**, *95* (11), 2106–2107. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2007.908052>.
- (43) Liang, Y.; Zhao, C.-Z.; Yuan, H.; Chen, Y.; Zhang, W.; Huang, J.-Q.; Yu, D.; Liu, Y.; Titirici, M.-M.; Chueh, Y.-L.; Yu, H.; Zhang, Q. A Review of Rechargeable Batteries for Portable Electronic Devices. *InfoMat* **2019**, *1* (1), 6–32. <https://doi.org/10.1002/inf2.12000>.
- (44) Hydro-Québec. Hydro-Québec partners with Mercedes-Benz on Development of Solid-State Battery Technologies <http://news.hydroquebec.com/en/press-releases/1580/hydro-quebec-partners-with-mercedes-benz-on-development-of-solid-state-battery-technologies/> (accessed 2020 -08 -20).



- (45) Vikström, H.; Davidsson, S.; Höök, M. Lithium Availability and Future Production Outlooks. *Appl. Energy* **2013**, *110*, 252–266. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.04.005>.
- (46) Speirs, J.; Contestabile, M.; Houari, Y.; Gross, R. The Future of Lithium Availability for Electric Vehicle Batteries. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *35*, 183–193. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.04.018>.
- (47) Yabuuchi, N.; Kubota, K.; Dahbi, M.; Komaba, S. Research Development on Sodium-Ion Batteries. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (23), 11636–11682. <https://doi.org/10.1021/cr500192f>.
- (48) Eshetu, G. G.; Elia, G. A.; Armand, M.; Forsyth, M.; Komaba, S.; Rojo, T.; Passerini, S. Electrolytes and Interphases in Sodium-Based Rechargeable Batteries: Recent Advances and Perspectives. *Adv. Energy Mater.* **2020**, *10* (20), 2000093. <https://doi.org/10.1002/aenm.202000093>.
- (49) Zhong, S.; Chen, W.; Wu, L.; Liu, J. A PEG-Assisted Rheological Phase Reaction Synthesis of 5LiFePO<sub>4</sub>·Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C as Cathode Material for Lithium Ion Cells. *Ionics* **2012**, *18* (5), 523–527. <https://doi.org/10.1007/s11581-012-0701-4>.
- (50) Zaghbi, K.; Shim, J.; Guerfi, A.; Charest, P.; Striebel, K. A. Effect of Carbon Source as Additives in LiFePO<sub>4</sub> as Positive Electrode for Lithium-Ion Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, *8* (4), A207–A210. <https://doi.org/10.1149/1.1865652>.
- (51) Zaghbi, K.; Striebel, K.; Guerfi, A.; Shim, J.; Armand, M.; Gauthier, M. LiFePO<sub>4</sub>/Polymer/Natural Graphite: Low Cost Li-Ion Batteries. *Electrochimica Acta* **2004**, *50* (2), 263–270. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.02.073>.
- (52) Duncan, H.; Abu-Lebdeh, Y.; Davidson, I. J. Study of the Cathode–Electrolyte Interface of LiMn<sub>1.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub> Synthesized by a Sol–Gel Method for Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157* (4), A528–A535. <https://doi.org/10.1149/1.3321710>.
- (53) Hwang, J.-Y.; Myung, S.-T.; Sun, Y.-K. Sodium-Ion Batteries: Present and Future. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (12), 3529–3614. <https://doi.org/10.1039/C6CS00776G>.
- (54) Zhu, X.; Mochiku, T.; Fujii, H.; Tang, K.; Hu, Y.; Huang, Z.; Luo, B.; Ozawa, K.; Wang, L. A New Sodium Iron Phosphate as a Stable High-Rate Cathode Material for Sodium Ion Batteries. *Nano Res.* **2018**, *11* (12), 6197–6205. <https://doi.org/10.1007/s12274-018-2139-0>.
- (55) Liu, Y.; Zhang, N.; Wang, F.; Liu, X.; Jiao, L.; Fan, L.-Z. Approaching the Downsizing Limit of Maricite NaFePO<sub>4</sub> toward High-Performance Cathode for Sodium-Ion Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28* (30), 1801917. <https://doi.org/10.1002/adfm.201801917>.
- (56) Kim, J.; Seo, D.-H.; Kim, H.; Park, I.; Yoo, J.-K.; Jung, S.-K.; Park, Y.-U.; Iij, W. A. G.; Kang, K. Unexpected Discovery of Low-Cost Maricite NaFePO<sub>4</sub> as a High-Performance Electrode for Na-Ion Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8* (2), 540–545. <https://doi.org/10.1039/C4EE03215B>.
- (57) Campbell, A. N.; Oliver, B. G. Diffusion Coefficients of Sodium and Lithium Chlorates in Water, at 25°. *Can. J. Chem.* **1969**, *47* (14), 2681–2685. <https://doi.org/10.1139/v69-440>.
- (58) Hayamizu, K.; Chiba, Y.; Haishi, T. Dynamic Ionic Radius of Alkali Metal Ions in Aqueous Solution: A Pulsed-Field Gradient NMR Study. *RSC Adv.* **2021**, *11* (33), 20252–20257. <https://doi.org/10.1039/D1RA02301B>.
- (59) Memboeuf, A.; Vékey, K.; Lendvay, G. Structure and Energetics of Poly(Ethylene Glycol) Cationized by Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> and Cs<sup>+</sup>: A First-Principles Study. *Eur. J. Mass Spectrom.* **2011**, *17* (1), 33–46. <https://doi.org/10.1255/ejms.1107>.

- (60) Poudel, L.; Podgornik, R.; Ching, W.-Y. The Hydration Effect and Selectivity of Alkali Metal Ions on Poly(Ethylene Glycol) Models in Cyclic and Linear Topology. *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121* (24), 4721–4731. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b04061>.
- (61) Armand, M. Polymer Solid Electrolytes - an Overview. *Solid State Ion.* **1983**, *9–10*, 745–754. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90083-8](https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90083-8).
- (62) Mauger, A.; Julien, C. M.; Goodenough, J. B.; Zaghbi, K. Tribute to Michel Armand: From Rocking Chair – Li-Ion to Solid-State Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *167* (7), 070507. <https://doi.org/10.1149/2.0072007JES>.
- (63) Choi, B.-K.; Kim, Y.-W. Conductivity Relaxation in the PEO–Salt Polymer Electrolytes. *Electrochimica Acta* **2004**, *49* (14), 2307–2313. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.01.011>.
- (64) Bruce, P. G. Structure and Electrochemistry of Polymer Electrolytes. *Electrochimica Acta* **1995**, *40* (13), 2077–2085. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00144-4](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00144-4).
- (65) Stoeva, Z.; Martin-Litas, I.; Staunton, E.; Andreev, Y. G.; Bruce, P. G. Ionic Conductivity in the Crystalline Polymer Electrolytes PEO6:LiXF<sub>6</sub>, X = P, As, Sb. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (15), 4619–4626. <https://doi.org/10.1021/ja029326t>.
- (66) Zhang, C.; Gamble, S.; Ainsworth, D.; Slawin, A. M. Z.; Andreev, Y. G.; Bruce, P. G. Alkali Metal Crystalline Polymer Electrolytes. *Nat. Mater.* **2009**, *8* (7), 580–584. <https://doi.org/10.1038/nmat2474>.
- (67) Edman, L. Ion Association and Ion Solvation Effects at the Crystalline–Amorphous Phase Transition in PEO–LiTFSI. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (31), 7254–7258. <https://doi.org/10.1021/jp000082d>.
- (68) Zhang, H.; Armand, M. History of Solid Polymer Electrolyte-Based Solid-State Lithium Metal Batteries: A Personal Account. *Isr. J. Chem.* **2021**, *61* (1–2), 94–100. <https://doi.org/10.1002/ijch.202000066>.
- (69) Zhao, Y.; Bai, Y.; Li, W.; An, M.; Bai, Y.; Chen, G. Design Strategies for Polymer Electrolytes with Ether and Carbonate Groups for Solid-State Lithium Metal Batteries. *Chem. Mater.* **2020**, *32* (16), 6811–6830. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04521>.
- (70) Long, L.; Wang, S.; Xiao, M.; Meng, Y. Polymer Electrolytes for Lithium Polymer Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (26), 10038–10069. <https://doi.org/10.1039/C6TA02621D>.
- (71) Yi, C.; Liu, W.; Li, L.; Dong, H.; Liu, J. Polymer-in-Salt Solid Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *Funct. Mater. Lett.* **2019**, *12* (06), 1930006. <https://doi.org/10.1142/S1793604719300068>.
- (72) Wetjen, M.; Navarra, M. A.; Panero, S.; Passerini, S.; Scrosati, B.; Hassoun, J. Composite Poly(Ethylene Oxide) Electrolytes Plasticized by N-Alkyl-N-Butylpyrrolidinium Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Imide for Lithium Batteries. *ChemSusChem* **2013**, *6* (6), 1037–1043. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300105>.
- (73) Klongkan, S.; Pumchusak, J. Effects of Nano Alumina and Plasticizers on Morphology, Ionic Conductivity, Thermal and Mechanical Properties of PEO-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> Solid Polymer Electrolyte. *Electrochimica Acta* **2015**, *161*, 171–176. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.074>.
- (74) Widstrom, M. D.; Ludwig, K. B.; Matthews, J. E.; Jarry, A.; Erdi, M.; Cresce, A. V.; Rubloff, G.; Kofinas, P. Enabling High Performance All-Solid-State Lithium Metal Batteries Using Solid Polymer Electrolytes Plasticized with Ionic Liquid. *Electrochimica Acta* **2020**, *345*, 136156. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136156>.

- (75) Deka, M.; Kumar, A. Electrical and Electrochemical Studies of Poly(Vinylidene Fluoride)–Clay Nanocomposite Gel Polymer Electrolytes for Li-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2011**, *196* (3), 1358–1364. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.09.035>.
- (76) Zhu, M.; Wu, J.; Wang, Y.; Song, M.; Long, L.; Siyal, S. H.; Yang, X.; Sui, G. Recent Advances in Gel Polymer Electrolyte for High-Performance Lithium Batteries. *J. Energy Chem.* **2019**, *37*, 126–142. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.12.013>.
- (77) Foran, G.; Mankovsky, D.; Verdier, N.; Lepage, D.; Prébé, A.; Aymé-Perrot, D.; Dollé, M. The Impact of Absorbed Solvent on the Performance of Solid Polymer Electrolytes for Use in Solid-State Lithium Batteries. *iScience* **2020**, *23* (10), 101597. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101597>.
- (78) Weston, J. E.; Steele, B. C. H. Effects of Inert Fillers on the Mechanical and Electrochemical Properties of Lithium Salt-Poly(Ethylene Oxide) Polymer Electrolytes. *Solid State Ion.* **1982**, *7* (1), 75–79. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(82\)90072-8](https://doi.org/10.1016/0167-2738(82)90072-8).
- (79) Jung, S.; Kim, D.-W.; Lee, S.-D.; Cheong, M. C.; Nguyen, D. Q.; Cho, B.-W.; Kim, H.-S. Fillers for Solid-State Polymer Electrolytes: Highlight. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2009**, *30* (10), 2355–2361. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2009.30.10.2355>.
- (80) Zhang, D.; Xu, X.; Qin, Y.; Ji, S.; Huo, Y.; Wang, Z.; Liu, Z.; Shen, J.; Liu, J. Recent Progress in Organic–Inorganic Composite Solid Electrolytes for All-Solid-State Lithium Batteries. *Chem. – Eur. J.* **2020**, *26* (8), 1720–1736. <https://doi.org/10.1002/chem.201904461>.
- (81) Tambelli, C. C.; Bloise, A. C.; Rosário, A. V.; Pereira, E. C.; Magon, C. J.; Donoso, J. P. Characterisation of PEO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Polymer Electrolytes. *Electrochimica Acta* **2002**, *47* (11), 1677–1682. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00900-8](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00900-8).
- (82) Papananou, H.; Perivolari, E.; Chrissopoulou, K.; Anastasiadis, S. H. Tuning Polymer Crystallinity via the Appropriate Selection of Inorganic Nanoadditives. *Polymer* **2018**, *157*, 111–121. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.10.018>.
- (83) Fan, L.; Nan, C.-W.; Zhao, S. Effect of Modified SiO<sub>2</sub> on the Properties of PEO-Based Polymer Electrolytes. *Solid State Ion.* **2003**, *164* (1), 81–86. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2003.08.004>.
- (84) Prabakaran, P.; Manimuthu, R. P.; Gurusamy, S. Influence of Barium Titanate Nanofiller on PEO/PVdF-HFP Blend-Based Polymer Electrolyte Membrane for Li-Battery Applications. *J. Solid State Electrochem.* **2017**, *21* (5), 1273–1285. <https://doi.org/10.1007/s10008-016-3477-z>.
- (85) Zhang, Y.; Wang, X.; Feng, W.; Zhen, Y.; Zhao, P.; Li, L.; Cai, Z. The Effects of the Size and Content of BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles on Solid Polymer Electrolytes for All-Solid-State Lithium-Ion Batteries. *J. Solid State Electrochem.* **2019**, *23* (3), 749–758. <https://doi.org/10.1007/s10008-018-04175-4>.
- (86) Nguyen, Q. H.; Luu, V. T.; Nguyen, H. L.; Lee, Y.-W.; Cho, Y.; Kim, S. Y.; Jun, Y.-S.; Ahn, W. Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> Garnet Solid Polymer Electrolyte for Highly Stable All-Solid-State Batteries. *Front. Chem.* **2021**, *8*, 1232. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.619832>.
- (87) Liu, L.; Chu, L.; Jiang, B.; Li, M. Li<sub>1.4</sub>Al<sub>0.4</sub>Ti<sub>1.6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Nanoparticle-Reinforced Solid Polymer Electrolytes for All-Solid-State Lithium Batteries. *Solid State Ion.* **2019**, *331*, 89–95. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.01.007>.
- (88) Watanabe, M.; Nagano, S.; Sanui, K.; Ogata, N. Ionic Conductivity of Network Polymers from Poly(Ethylene Oxide) Containing Lithium Perchlorate. *Polym. J.* **1986**, *18* (11), 809–817. <https://doi.org/10.1295/polymj.18.809>.
- (89) Carvalho, L. M.; Guégan, P.; Cheradame, H.; Gomes, A. S. Variation of the Mesh Size of PEO-Based Networks Filled with TFSLi: From an Arrhenius to WLF Type Conductivity

- Behavior. *Eur. Polym. J.* **2000**, *36* (2), 401–409. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(99\)00057-9](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(99)00057-9).
- (90) Pracella, M. Crystallization of Polymer Blends. In *Handbook of Polymer Crystallization*; John Wiley & Sons, Ltd, 2013; pp 287–326. <https://doi.org/10.1002/9781118541838.ch10>.
- (91) Wang, H.; Lin, C.; Yan, X.; Wu, A.; Shen, S.; Wei, G.; Zhang, J. Mechanical Property-Reinforced PEO/PVDF/LiClO<sub>4</sub>/SN Blend All Solid Polymer Electrolyte for Lithium Ion Batteries. *J. Electroanal. Chem.* **2020**, 114156. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114156>.
- (92) Araneda, E.; Leiva, A.; Gargallo, L.; Hadjichristidis, N.; Mondragon, I.; Radic, D. Crystallization Behavior of PEO in Blends of Poly(Ethylene Oxide)/Poly(2-Vinyl Pyridine)-b-(Ethylene Oxide) Block Copolymer. *Polym. Eng. Sci.* **2012**, *52* (5), 1128–1136. <https://doi.org/10.1002/pen.22183>.
- (93) Dhatarwal, P.; Choudhary, S.; Sengwa, R. J. Electrochemical Performance of Li<sup>+</sup>-Ion Conducting Solid Polymer Electrolytes Based on PEO–PMMA Blend Matrix Incorporated with Various Inorganic Nanoparticles for the Lithium Ion Batteries. *Compos. Commun.* **2018**, *10*, 11–17. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2018.05.004>.
- (94) Sengwa, R. J.; Dhatarwal, P. Predominantly Chain Segmental Relaxation Dependent Ionic Conductivity of Multiphase Semicrystalline PVDF/PEO/LiClO<sub>4</sub> Solid Polymer Electrolytes. *Electrochimica Acta* **2020**, *338*, 135890. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135890>.
- (95) Reddy, M. R.; Reddy, M. J.; Subrahmanyam, A. R.; Ramana, K. V.; Reddy, T. R. Comparative Study On Properties Of PMMA/PEO/LiClO<sub>4</sub> And PMMA/PEO/NaClO<sub>4</sub> Polymer Electrolyte Blend Thin Films. **2020**, *9* (01), 4.
- (96) Singh, M.; Odusanya, O.; Wilmes, G. M.; Eitouni, H. B.; Gomez, E. D.; Patel, A. J.; Chen, V. L.; Park, M. J.; Fragouli, P.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N.; Cookson, D.; Balsara, N. P. Effect of Molecular Weight on the Mechanical and Electrical Properties of Block Copolymer Electrolytes. *Macromolecules* **2007**, *40* (13), 4578–4585. <https://doi.org/10.1021/ma0629541>.
- (97) Jo, G.; Ahn, H.; Park, M. J. Simple Route for Tuning the Morphology and Conductivity of Polymer Electrolytes: One End Functional Group Is Enough. *ACS Macro Lett.* **2013**, *2* (11), 990–995. <https://doi.org/10.1021/mz400468m>.
- (98) Young, W.-S.; Kuan, W.-F.; Epps, T. H. Block Copolymer Electrolytes for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2014**, *52* (1), 1–16. <https://doi.org/10.1002/polb.23404>.
- (99) Daigle, J.-C.; Vijn, A.; Hovington, P.; Gagnon, C.; Hamel-Pâquet, J.; Verreault, S.; Turcotte, N.; Clément, D.; Guerfi, A.; Zaghbi, K. Lithium Battery with Solid Polymer Electrolyte Based on Comb-like Copolymers. *J. Power Sources* **2015**, *279*, 372–383. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.061>.
- (100) Devaux, D.; Glé, D.; Phan, T. N. T.; Gignes, D.; Giroud, E.; Deschamps, M.; Denoyel, R.; Bouchet, R. Optimization of Block Copolymer Electrolytes for Lithium Metal Batteries. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (13), 4682–4692. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01273>.
- (101) Hallinan, D. T.; Mullin, S. A.; Stone, G. M.; Balsara, N. P. Lithium Metal Stability in Batteries with Block Copolymer Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160* (3), A464–A470. <https://doi.org/10.1149/2.030303jes>.
- (102) Bouchet, R.; Maria, S.; Meziane, R.; Aboulaich, A.; Lienafa, L.; Bonnet, J.-P.; Phan, T. N. T.; Bertin, D.; Gignes, D.; Devaux, D.; Denoyel, R.; Armand, M. Single-Ion BAB Triblock

- Copolymers as Highly Efficient Electrolytes for Lithium-Metal Batteries. *Nat. Mater.* **2013**, *12* (5), 452–457. <https://doi.org/10.1038/nmat3602>.
- (103) Elmér, A. M.; Jannasch, P. Synthesis and Characterization of Poly(Ethylene Oxide-Co-Ethylene Carbonate) Macromonomers and Their Use in the Preparation of Crosslinked Polymer Electrolytes. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2006**, *44* (7), 2195–2205. <https://doi.org/10.1002/pola.21324>.
- (104) Forsyth, M.; Tipton, A. L.; Shriver, D. F.; Ratner, M. A.; MacFarlane, D. R. Ionic Conductivity in Poly(Diethylene Glycol-Carbonate)/Sodium Triflate Complexes. *Solid State Ion.* **1997**, *99* (3), 257–261. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00115-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00115-X).
- (105) Jung, Y.-C.; Park, M.-S.; Kim, D.-H.; Ue, M.; Eftekhari, A.; Kim, D.-W. Room-Temperature Performance of Poly(Ethylene Ether Carbonate)-Based Solid Polymer Electrolytes for All-Solid-State Lithium Batteries. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 17482. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-17697-0>.
- (106) Linden, E. Conductivity Measurements on Amorphous PEO Copolymers. *Solid State Ion.* **1988**, *28–30*, 994–1000. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(88\)90318-9](https://doi.org/10.1016/0167-2738(88)90318-9).
- (107) Andrieu, X.; Fauvarque, J. F.; Goux, A.; Hamaide, T.; M'hamdi, R.; Vicedo, T. Solid Polymer Electrolytes Based on Statistical Poly (Ethylene Oxide-Propylene Oxide) Copolymers. *Electrochimica Acta* **1995**, *40* (13–14), 2295–2299. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00181-D](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00181-D).
- (108) Wilms, D.; Schömer, M.; Wurm, F.; Hermanns, M. I.; Kirkpatrick, C. J.; Frey, H. Hyperbranched PEG by Random Copolymerization of Ethylene Oxide and Glycidol. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31* (20), 1811–1815. <https://doi.org/10.1002/marc.201000329>.
- (109) Barteau, K. P.; Wolffs, M.; Lynd, N. A.; Fredrickson, G. H.; Kramer, E. J.; Hawker, C. J. Allyl Glycidyl Ether-Based Polymer Electrolytes for Room Temperature Lithium Batteries. *Macromolecules* **2013**, *46* (22), 8988–8994. <https://doi.org/10.1021/ma401267w>.
- (110) Herzberger, J.; Niederer, K.; Pohlit, H.; Seiwert, J.; Worm, M.; Wurm, F. R.; Frey, H. Polymerization of Ethylene Oxide, Propylene Oxide, and Other Alkylene Oxides: Synthesis, Novel Polymer Architectures, and Bioconjugation. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (4), 2170–2243. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00441>.
- (111) Blankenburg, J.; Kersten, E.; Maciol, K.; Wagner, M.; Zorbakhsh, S.; Frey, H. The Poly(Propylene Oxide-Co-Ethylene Oxide) Gradient Is Controlled by the Polymerization Method: Determination of Reactivity Ratios by Direct Comparison of Different Copolymerization Models. *Polym. Chem.* **2019**, *10* (22), 2863–2871. <https://doi.org/10.1039/C9PY00500E>.
- (112) Flory, P. J. Theory of Crystallization in Copolymers. *Trans. Faraday Soc.* **1955**, *51* (0), 848–857. <https://doi.org/10.1039/TF9555100848>.
- (113) Flory, P. J. On the Morphology of the Crystalline State in Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84* (15), 2857–2867. <https://doi.org/10.1021/ja00874a004>.
- (114) Sanchez, I. C.; Eby, R. K. Crystallization of Random Copolymers. *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. Phys. Chem.* **1973**, *77A* (3), 353. <https://doi.org/10.6028/jres.077A.023>.
- (115) Skupov, K. M.; Piche, L.; Clavierie, J. P. Linear Polyethylene with Tunable Surface Properties by Catalytic Copolymerization of Ethylene with *N*-Vinyl-2-Pyrrolidinone and *N*-Isopropylacrylamide. *Macromolecules* **2008**, *41* (7), 2309–2310. <https://doi.org/10.1021/ma800240p>.
- (116) Lehman, S. E.; Wagener, K. B.; Baugh, L. S.; Rucker, S. P.; Schulz, D. N.; Varma-Nair, M.; Berluce, E. Linear Copolymers of Ethylene and Polar Vinyl Monomers via Olefin Metathesis–Hydrogenation: Synthesis, Characterization, and Comparison to Branched

- Analogues. *Macromolecules* **2007**, *40* (8), 2643–2656.  
<https://doi.org/10.1021/ma070085p>.
- (117) Harding, J. R.; Amanchukwu, C. V.; Hammond, P. T.; Shao-Horn, Y. Instability of Poly(Ethylene Oxide) upon Oxidation in Lithium–Air Batteries. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (13), 6947–6955. <https://doi.org/10.1021/jp511794g>.
- (118) Homann, G.; Stolz, L.; Winter, M.; Kasnatscheew, J. Elimination of “Voltage Noise” of Poly (Ethylene Oxide)-Based Solid Electrolytes in High-Voltage Lithium Batteries: Linear versus Network Polymers. *iScience* **2020**, *23* (6), 101225.  
<https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101225>.
- (119) Homann, G.; Stolz, L.; Neuhaus, K.; Winter, M.; Kasnatscheew, J. Effective Optimization of High Voltage Solid-State Lithium Batteries by Using Poly(Ethylene Oxide)-Based Polymer Electrolyte with Semi-Interpenetrating Network. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30* (46), 2006289. <https://doi.org/10.1002/adfm.202006289>.
- (120) Liang, J.; Sun, Y.; Zhao, Y.; Sun, Q.; Luo, J.; Zhao, F.; Lin, X.; Li, X.; Li, R.; Zhang, L.; Lu, S.; Huang, H.; Sun, X. Engineering the Conductive Carbon/PEO Interface to Stabilize Solid Polymer Electrolytes for All-Solid-State High Voltage LiCoO<sub>2</sub> Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (5), 2769–2776. <https://doi.org/10.1039/C9TA08607B>.
- (121) Nie, K.; Wang, X.; Qiu, J.; Wang, Y.; Yang, Q.; Xu, J.; Yu, X.; Li, H.; Huang, X.; Chen, L. Increasing Poly(Ethylene Oxide) Stability to 4.5 V by Surface Coating of the Cathode. *ACS Energy Lett.* **2020**, *5* (3), 826–832. <https://doi.org/10.1021/acscenergylett.9b02739>.
- (122) Qiu, J.; Liu, X.; Chen, R.; Li, Q.; Wang, Y.; Chen, P.; Gan, L.; Lee, S.-J.; Nordlund, D.; Liu, Y.; Yu, X.; Bai, X.; Li, H.; Chen, L. Enabling Stable Cycling of 4.2 V High-Voltage All-Solid-State Batteries with PEO-Based Solid Electrolyte. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30* (22), 1909392. <https://doi.org/10.1002/adfm.201909392>.
- (123) Zhao, S.; Wu, Q.; Ma, W.; Yang, L. Polyethylene Oxide-Based Composites as Solid-State Polymer Electrolytes for Lithium Metal Batteries: A Mini Review. *Front. Chem.* **2020**, *8*. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00640>.
- (124) Liu, Y.; Zhao, Y.; Lu, W.; Sun, L.; Lin, L.; Zheng, M.; Sun, X.; Xie, H. PEO Based Polymer in Plastic Crystal Electrolytes for Room Temperature High-Voltage Lithium Metal Batteries. *Nano Energy* **2021**, *88*, 106205. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106205>.
- (125) Teran, A. A.; Tang, M. H.; Mullin, S. A.; Balsara, N. P. Effect of Molecular Weight on Conductivity of Polymer Electrolytes. *Solid State Ion.* **2011**, *203* (1), 18–21. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.09.021>.
- (126) Jee, A.-Y.; Lee, H.; Lee, Y.; Lee, M. Determination of the Elastic Modulus of Poly(Ethylene Oxide) Using a Photoisomerizing Dye. *Chem. Phys.* **2013**, *422*, 246–250. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2012.12.028>.
- (127) Nuyken, O.; Pask, S. D. Ring-Opening Polymerization—An Introductory Review. *Polymers* **2013**, *5* (2), 361–403. <https://doi.org/10.3390/polym5020361>.
- (128) Webster, O. W. Living Polymerization Methods. *Science* **1991**, *251* (4996), 887–893. <https://doi.org/10.1126/science.251.4996.887>.
- (129) Grubbs, R. B.; Grubbs, R. H. 50th Anniversary Perspective: Living Polymerization—Emphasizing the Molecule in Macromolecules. *Macromolecules* **2017**, *50* (18), 6979–6997. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b01440>.
- (130) Isono, T. Synthesis of Functional and Architectural Polyethers via the Anionic Ring-Opening Polymerization of Epoxide Monomers Using a Phosphazene Base Catalyst. *Polym. J.* **2021**, 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41428-021-00481-3>.
- (131) Sugimoto, H.; Kawamura, C.; Kuroki, M.; Aida, T.; Inoue, S. Lewis Acid-Assisted Anionic Ring-Opening Polymerization of Epoxide by the Aluminum Complexes of Porphyrin,

- Phthalocyanine, Tetraazaannulene, and Schiff Base as Initiators. *Macromolecules* **1994**, *27* (8), 2013–2018. <https://doi.org/10.1021/ma00086a006>.
- (132) Dimitrov, I.; Tsvetanov, C. B. 4.21 - High-Molecular-Weight Poly(Ethylene Oxide). In *Polymer Science: A Comprehensive Reference*; Matyjaszewski, K., Möller, M., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2012; pp 551–569. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00100-X>.
- (133) Rodriguez, C. G.; Ferrier, R. C.; Helenic, A.; Lynd, N. A. Ring-Opening Polymerization of Epoxides: Facile Pathway to Functional Polyethers via a Versatile Organoaluminum Initiator. *Macromolecules* **2017**, *50* (8), 3121–3130. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00196>.
- (134) Chakraborty, D.; Rodriguez, A.; Chen, E. Y.-X. Catalytic Ring-Opening Polymerization of Propylene Oxide by Organoborane and Aluminum Lewis Acids. *Macromolecules* **2003**, *36* (15), 5470–5481. <https://doi.org/10.1021/ma034050a>.
- (135) Kayan, A. Recent Studies on Single Site Metal Alkoxide Complexes as Catalysts for Ring Opening Polymerization of Cyclic Compounds. *Catal. Surv. Asia* **2020**, *24* (2), 87–103. <https://doi.org/10.1007/s10563-019-09291-3>.
- (136) Childers, M. I.; Longo, J. M.; Van Zee, N. J.; LaPointe, A. M.; Coates, G. W. Stereoselective Epoxide Polymerization and Copolymerization. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (16), 8129–8152. <https://doi.org/10.1021/cr400725x>.
- (137) Lidskog, A.; Li, Y.; Wärnmark, K. Asymmetric Ring-Opening of Epoxides Catalyzed by Metal–Salen Complexes. *Catalysts* **2020**, *10* (6), 705. <https://doi.org/10.3390/catal10060705>.
- (138) Hamaide, T.; Spitz, R.; Letourneux, J. P.; Clavene, J.; Guyot, A. Heterogeneous Catalysis for Ring Opening Anionic Oligomerisation. *Macromol. Symp.* **1994**, *88* (1), 191–200. <https://doi.org/10.1002/masy.19940880115>.
- (139) Letourneux, J.-P.; Hamaide, T.; Spitz, R.; Guyot, A. Kinetic Study of the Heterogeneous Anionic Coordinated Polymerization of Ethylene Oxide. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197* (8), 2577–2594. <https://doi.org/10.1002/macp.1996.021970820>.
- (140) Mattson, K. M.; Latimer, A. A.; McGrath, A. J.; Lynd, N. A.; Lundberg, P.; Hudson, Z. M.; Hawker, C. J. A Facile Synthesis of Catechol-Functionalized Poly(Ethylene Oxide) Block and Random Copolymers. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2015**, *53* (23), 2685–2692. <https://doi.org/10.1002/pola.27749>.
- (141) Tominaga, Y.; Nakano, K.; Morioka, T. Random Copolymers of Ethylene Carbonate and Ethylene Oxide for Li-Ion Conductive Solid Electrolytes. *Electrochimica Acta* **2019**, *312*, 342–348. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.05.004>.
- (142) Odian, G. G. *Principles of Polymerization*, 4th ed.; Wiley-Interscience: Hoboken, N.J, 2004.
- (143) Fineman, M.; Ross, S. D. Linear Method for Determining Monomer Reactivity Ratios in Copolymerization. *J. Polym. Sci.* **1950**, *5* (2), 259–262. <https://doi.org/10.1002/pol.1950.120050210>.
- (144) Thirumoolan, D.; Anver Basha, K.; Kanai, T.; Mohammed Safiullah, S.; Vetrivel, K.; Abdul Wasi, K.; Ranjithkumar, B. Synthesis, Characterization and Reactivity Ratios of Poly N-(p-Bromophenyl)-2-Methacrylamide-Co-N-Vinyl-2-Pyrrolidone. *J. Saudi Chem. Soc.* **2016**, *20* (2), 195–200. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2013.09.003>.
- (145) Bovey, F. A. Configurational Sequence Studies by n.m.r. and the Mechanism of Vinyl Polymerization. *Pure Appl. Chem.* **1967**, *15* (3–4), 349–368. <https://doi.org/10.1351/pac196715030349>.

- (146) Frensdorff, H. K.; Pariser, R. Copolymerization as a Markov Chain. *J. Chem. Phys.* **1963**, *39* (9), 2303–2309. <https://doi.org/10.1063/1.1701434>.
- (147) Gronski, W.; Hellmann, G.; Wilsch-Irrgang, A. <sup>13</sup>C NMR Characterization of Ethylene Oxide/Propylene Oxide Adducts. *Makromol. Chem.* **1991**, *192* (3), 591–601. <https://doi.org/10.1002/macp.1991.021920311>.
- (148) Richardson, M. J. Thermal Analysis of Polymers Using Quantitative Differential Scanning Calorimetry. *Polym. Test.* **1984**, *4* (2), 101–115. [https://doi.org/10.1016/0142-9418\(84\)90004-7](https://doi.org/10.1016/0142-9418(84)90004-7).
- (149) St-Onge, V.; Cui, M.; Rochon, S.; Daigle, J.-C.; Claverie, J. P. Reducing Crystallinity in Solid Polymer Electrolytes for Lithium-Metal Batteries via Statistical Copolymerization. *Commun. Mater.* **2021**, *2* (1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s43246-021-00187-2>.
- (150) Yin, J.; Raegen, A.; Idziak, S. H. J.; Forrest, J. A. Crystallization and Melting of Highly Monodisperse Poly(Ethylene-Oxide). *Soft Matter* **2020**, *16* (34), 7958–7969. <https://doi.org/10.1039/D0SM00559B>.
- (151) Sánchez-Soto, P. J.; Ginés, J. M.; Arias, M. J.; Novák, Cs.; Ruiz-Conde, A. Effect of Molecular Mass on the Melting Temperature, Enthalpy and Entropy of Hydroxy-Terminated PEO. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2002**, *67* (1), 189–197. <https://doi.org/10.1023/A:1013758518721>.
- (152) Zardalidis, G.; Mars, J.; Allgaier, J.; Mezger, M.; Richter, D.; Floudas, G. Influence of Chain Topology on Polymer Crystallization: Poly(Ethylene Oxide) (PEO) Rings vs. Linear Chains. *Soft Matter* **2016**, *12* (39), 8124–8134. <https://doi.org/10.1039/C6SM01622G>.
- (153) Lanyi, F. J.; Wenzke, N.; Kaschta, J.; Schubert, D. W. On the Determination of the Enthalpy of Fusion of  $\alpha$ -Crystalline Isotactic Polypropylene Using Differential Scanning Calorimetry, X-Ray Diffraction, and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy: An Old Story Revisited. *Adv. Eng. Mater.* **2020**, *22* (9), 1900796. <https://doi.org/10.1002/adem.201900796>.
- (154) Doumeng, M.; Makhlof, L.; Berthet, F.; Marsan, O.; Delbé, K.; Denape, J.; Chabert, F. A Comparative Study of the Crystallinity of Polyetheretherketone by Using Density, DSC, XRD, and Raman Spectroscopy Techniques. *Polym. Test.* **2021**, *93*, 106878. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106878>.
- (155) Olmedo-Martínez, J.; Meabe, L.; Basterretxea, A.; Mecerreyes, D.; Müller, A. Effect of Chemical Structure and Salt Concentration on the Crystallization and Ionic Conductivity of Aliphatic Polyethers. *Polymers* **2019**, *11* (3), 452. <https://doi.org/10.3390/polym11030452>.
- (156) Watanabe, M.; Sanui, K.; Ogata, N.; Kobayashi, T.; Ohtaki, Z. Ionic Conductivity and Mobility in Network Polymers from Poly(Propylene Oxide) Containing Lithium Perchlorate. *J. Appl. Phys.* **1985**, *57* (1), 123–128. <https://doi.org/10.1063/1.335386>.
- (157) Aihara, Y.; Arai, S.; Hayamizu, K. Ionic Conductivity, DSC and Self Diffusion Coefficients of Lithium, Anion, Polymer, and Solvent of Polymer Gel Electrolytes: The Structure of the Gels and the Diffusion Mechanism of the Ions. *Electrochimica Acta* **2000**, *45* (8), 1321–1326. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00339-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00339-4).
- (158) Munar, A.; Andrio, A.; Iserte, R.; Compañ, V. Ionic Conductivity and Diffusion Coefficients of Lithium Salt Polymer Electrolytes Measured with Dielectric Spectroscopy. *J. Non-Cryst. Solids* **2011**, *357* (16), 3064–3069. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.04.012>.
- (159) Shao, Y.; Shigenobu, K.; Watanabe, M.; Zhang, C. Role of Viscosity in Deviations from the Nernst–Einstein Relation. *J. Phys. Chem. B* **2020**, *124* (23), 4774–4780. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c02544>.



- (160) Chang, B.-Y.; Park, S.-M. Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2010**, *3* (1), 207–229. <https://doi.org/10.1146/annurev.anchem.012809.102211>.
- (161) Aziz, S. B.; Woo, T. J.; Kadir, M. F. Z.; Ahmed, H. M. A Conceptual Review on Polymer Electrolytes and Ion Transport Models. *J. Sci. Adv. Mater. Devices* **2018**, *3* (1), 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2018.01.002>.
- (162) Basics of EIS: Electrochemical Research-Impedance <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/> (accessed 2021 -11 -04).
- (163) Carvalho-Silva, V. H.; Coutinho, N. D.; Aquilanti, V. Temperature Dependence of Rate Processes Beyond Arrhenius and Eyring: Activation and Transitivity. *Front. Chem.* **2019**, *7*. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00380>.
- (164) Metatla, N.; Soldera, A. The Vogel–Fulcher–Tammann Equation Investigated by Atomistic Simulation with Regard to the Adam–Gibbs Model. *Macromolecules* **2007**, *40* (26), 9680–9685. <https://doi.org/10.1021/ma071788+>.
- (165) Godey, F.; Fleury, A.; Ghoufi, A.; Soldera, A. The Extent of the Glass Transition from Molecular Simulation Revealing an Overcrank Effect. *J. Comput. Chem.* **2018**, *39* (5), 255–261. <https://doi.org/10.1002/jcc.25069>.
- (166) Godey, F.; Bensaid, M. O.; Soldera, A. Extent of the Glass Transition in Polymers Envisioned by Computation of Mechanical Properties. *Polymer* **2019**, *164*, 33–38. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.01.001>.
- (167) Godey, F.; Fleury, A.; Soldera, A. Local Dynamics within the Glass Transition Domain. *Sci. Rep.* **2019**, *9* (1), 9638. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-45933-2>.
- (168) Saiter, J. M.; Grenet, J.; Dargent, E.; Saiter, A.; Delbreilh, L. Glass Transition Temperature and Value of the Relaxation Time at T<sub>g</sub> in Vitreous Polymers. *Macromol. Symp.* **2007**, *258* (1), 152–161. <https://doi.org/10.1002/masy.200751217>.
- (169) Rosenwinkel, M. P.; Schönhoff, M. Lithium Transference Numbers in PEO/LiTFSa Electrolytes Determined by Electrophoretic NMR. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166* (10), A1977. <https://doi.org/10.1149/2.0831910jes>.
- (170) Doyle, M.; Fuller, T. F.; Newman, J. The Importance of the Lithium Ion Transference Number in Lithium/Polymer Cells. *Electrochimica Acta* **1994**, *39* (13), 2073–2081. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)85091-7](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85091-7).
- (171) Bruce, P. G.; Evans, J.; Vincent, C. A. Conductivity and Transference Number Measurements on Polymer Electrolytes. *Solid State Ion.* **1988**, *28–30* (PART 2), 918–922.
- (172) Stejskal, E. O.; Tanner, J. E. Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42* (1), 288–292. <https://doi.org/10.1063/1.1695690>.
- (173) Hrabe, J.; Kaur, G.; Guilfoyle, D. N. Principles and Limitations of NMR Diffusion Measurements. *J. Med. Phys. Assoc. Med. Phys. India* **2007**, *32* (1), 34–42. <https://doi.org/10.4103/0971-6203.31148>.
- (174) Chintapalli, M.; Timachova, K.; Olson, K. R.; Mecham, S. J.; Devaux, D.; DeSimone, J. M.; Balsara, N. P. Relationship between Conductivity, Ion Diffusion, and Transference Number in Perfluoropolyether Electrolytes. *Macromolecules* **2016**, *49* (9), 3508–3515. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00412>.
- (175) Chen, L.; Venkatram, S.; Kim, C.; Batra, R.; Chandrasekaran, A.; Ramprasad, R. Electrochemical Stability Window of Polymeric Electrolytes. *Chem. Mater.* **2019**, *31* (12), 4598–4604. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b01553>.
- (176) Marchiori, C. F. N.; Carvalho, R. P.; Ebadi, M.; Brandell, D.; Araujo, C. M. Understanding the Electrochemical Stability Window of Polymer Electrolytes in Solid-State Batteries

- from Atomic-Scale Modeling: The Role of Li-Ion Salts. *Chem. Mater.* **2020**, *32* (17), 7237–7246. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c01489>.
- (177) Yang, X.; Jiang, M.; Gao, X.; Bao, D.; Sun, Q.; Holmes, N.; Duan, H.; Mukherjee, S.; Adair, K.; Zhao, C.; Liang, J.; Li, W.; Li, J.; Liu, Y.; Huang, H.; Zhang, L.; Lu, S.; Lu, Q.; Li, R.; Singh, C. V.; Sun, X. Determining the Limiting Factor of the Electrochemical Stability Window for PEO-Based Solid Polymer Electrolytes: Main Chain or Terminal –OH Group? *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13* (5), 1318–1325. <https://doi.org/10.1039/D0EE00342E>.
- (178) Deivanayagam, R.; Shahbazian-Yassar, R. Electrochemical Methods and Protocols for Characterization of Ceramic and Polymer Electrolytes for Rechargeable Batteries. *Batter. Supercaps* **2021**, *4* (4), 596–606. <https://doi.org/10.1002/batt.202000221>.
- (179) Haynes, W. M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press, 2011.
- (180) Lee, J.; Yi, J.; Shin, C. B.; Yu, S. H.; Cho, W. I. Modeling the Effects of the Cathode Composition of a Lithium Iron Phosphate Battery on the Discharge Behavior. *Energies* **2013**, *6* (11), 5597–5608. <https://doi.org/10.3390/en6115597>.
- (181) Hsieh, C.-T.; Pai, C.-T.; Chen, Y.-F.; Chen, I.-L.; Chen, W.-Y. Preparation of Lithium Iron Phosphate Cathode Materials with Different Carbon Contents Using Glucose Additive for Li-Ion Batteries. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2014**, *45* (4), 1501–1508. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.12.017>.
- (182) Delaporte, N.; Darwiche, A.; Léonard, M.; Lajoie, G.; Demers, H.; Clément, D.; Veillette, R.; Rodrigue, L.; Trudeau, M. L.; Kim, C.; Zaghbi, K. Facile Formulation and Fabrication of the Cathode Using a Self-Lithiated Carbon for All-Solid-State Batteries. *Sci. Rep.* **2020**, *10* (1), 11813. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-68865-8>.
- (183) Delaporte, N.; Perea, A.; Amin, R.; Zaghbi, K.; Bélanger, D. Chemically Grafted Carbon-Coated LiFePO<sub>4</sub> Using Diazonium Chemistry. *J. Power Sources* **2015**, *280*, 246–255. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.014>.
- (184) Handel, P.; Fauler, G.; Kapper, K.; Schmuck, M.; Stangl, C.; Fischer, R.; Uhlig, F.; Koller, S. Thermal Aging of Electrolytes Used in Lithium-Ion Batteries – An Investigation of the Impact of Protic Impurities and Different Housing Materials. *J. Power Sources* **2014**, *267*, 255–259. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.080>.
- (185) Rahn, C. D. *Battery Systems Engineering*; John Wiley & Sons Ltd., Publication: Chichester, West Sussex, United Kingdom, 2013.
- (186) St-Onge, V.; Rochon, S.; Daigle, J.; Soldera, A.; Claverie, J. P. The Unusual Conductivity of Na<sup>+</sup> in PEO-Based Statistical Copolymer Solid Electrolytes: When Less Means More. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, anie.202109709. <https://doi.org/10.1002/anie.202109709>.
- (187) Zhao, Y.; Wang, L.; Zhou, Y.; Liang, Z.; Tavajohi, N.; Li, B.; Li, T. Solid Polymer Electrolytes with High Conductivity and Transference Number of Li Ions for Li-Based Rechargeable Batteries. *Adv. Sci.* **2021**, *8* (7), 2003675. <https://doi.org/10.1002/adv.202003675>.
- (188) Foropoulos, J.; DesMarteau, D. D. Synthesis, Properties, and Reactions of Bis((Trifluoromethyl)Sulfonyl) Imide, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH. *Inorg. Chem.* **1984**, *23* (23), 3720–3723. <https://doi.org/10.1021/ic00191a011>.
- (189) Phan, T. N. T.; Ferrand, A.; Ho, H. T.; Liénafa, L.; Rollet, M.; Maria, S.; Bouchet, R.; Gignes, D. Vinyl Monomers Bearing a Sulfonyl(Trifluoromethane Sulfonyl) Imide Group: Synthesis and Polymerization Using Nitroxide-Mediated Polymerization. *Polym. Chem.* **2016**, *7* (45), 6901–6910. <https://doi.org/10.1039/C6PY01004K>.
- (190) Prileschajew, N. Oxydation Ungesättigter Verbindungen Mittels Organischer Superoxyde. *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **1909**, *42* (4), 4811–4815. <https://doi.org/10.1002/cber.190904204100>.

- (191) García Ruano, J. L.; Fajardo, C.; Fraile, A.; Martín, M. R. M-CPBA/KOH: An Efficient Reagent for Nucleophilic Epoxidation of Gem-Deactivated Olefins. *J. Org. Chem.* **2005**, *70* (11), 4300–4306. <https://doi.org/10.1021/jo050131o>.
- (192) Severson, K. A.; Attia, P. M.; Jin, N.; Perkins, N.; Jiang, B.; Yang, Z.; Chen, M. H.; Aykol, M.; Herring, P. K.; Fraggedakis, D.; Bazant, M. Z.; Harris, S. J.; Chueh, W. C.; Braatz, R. D. Data-Driven Prediction of Battery Cycle Life before Capacity Degradation. *Nat. Energy* **2019**, *4* (5), 383–391. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0356-8>.
- (193) Harada, A.; Li, J.; Kamachi, M. The Molecular Necklace: A Rotaxane Containing Many Threaded  $\alpha$ -Cyclodextrins. **1992**, *356*, 3.
- (194) Harada, A.; Li, J.; Kamachi, M.; Kitagawa, Y.; Katsube, Y. Structures of Polyrotaxane Models. *Carbohydr. Res.* **1997**, *305* (2), 127–129. [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(97\)00276-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(97)00276-0).
- (195) Harada, A.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H. Cyclodextrin-Based Supramolecular Polymers. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (4), 875–882. <https://doi.org/10.1039/B705458K>.
- (196) Yang, L.-Y.; Wei, D.-X.; Xu, M.; Yao, Y.-F.; Chen, Q. Transferring Lithium Ions in Nanochannels: A PEO/Li<sup>+</sup> Solid Polymer Electrolyte Design. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (14), 3631–3635. <https://doi.org/10.1002/anie.201307423>.
- (197) Yamada, S.; Sanada, Y.; Tamura, A.; Yui, N.; Sakurai, K. Chain Architecture and Flexibility of  $\alpha$ -Cyclodextrin/PEG Polyrotaxanes in Dilute Solutions. *Polym. J.* **2015**, *47* (6), 464–467. <https://doi.org/10.1038/pj.2015.18>.
- (198) Imholt, L.; Dong, D.; Bedrov, D.; Cekic-Laskovic, I.; Winter, M.; Brunklau, G. Supramolecular Self-Assembly of Methylated Rotaxanes for Solid Polymer Electrolyte Application. *ACS Macro Lett.* **2018**, *7* (7), 881–885. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.8b00406>.
- (199) Lin, Y.-C.; Ito, K.; Yokoyama, H. Solid Polymer Electrolyte Based on Crosslinked Polyrotaxane. *Polymer* **2018**, *136*, 121–127. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.12.046>.
- (200) Imholt, L.; Dörr, T. S.; Zhang, P.; Ibing, L.; Cekic-Laskovic, I.; Winter, M.; Brunklau, G. Grafted Polyrotaxanes as Highly Conductive Electrolytes for Lithium Metal Batteries. *J. Power Sources* **2019**, *409*, 148–158. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.08.077>.
- (201) Ceccato, M.; Lo Nostro, P.; Baglioni, P.  $\alpha$ -Cyclodextrin/Polyethylene Glycol Polyrotaxane: A Study of the Threading Process. *Langmuir* **1997**, *13* (9), 2436–2439. <https://doi.org/10.1021/la9609231>.
- (202) Ooya, T.; Yui, N. Synthesis and Characterization of Biodegradable Polyrotaxane as a Novel Supramolecular-Structured Drug Carrier. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **1997**, *8* (6), 437–455. <https://doi.org/10.1163/156856297X00371>.
- (203) Araki, J. Effect of Preparation Conditions for Poly(Ethylene Glycol)/Cyclodextrin Polyrotaxane on Modes of End-Capping Reactions and Decomposition of the Yielded Polyrotaxane. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2010**, *48* (22), 5258–5264. <https://doi.org/10.1002/pola.24336>.
- (204) Choi, S.; Kwon, T.; Coskun, A.; Choi, J. W. Highly Elastic Binders Integrating Polyrotaxanes for Silicon Microparticle Anodes in Lithium Ion Batteries. *Science* **2017**, *357* (6348), 279–283. <https://doi.org/10.1126/science.aal4373>.



# ANNEXE 1: INFORMATIONS SUPPLÉMENTAIRES DE L'ARTICLE PRÉSENTÉ AU CHAPITRE 2

Tout ce qui suit dans cette annexe est écrit en anglais, puisqu'il s'agit du document d'informations supplémentaires soumis de concert avec l'article « Tuning of Crystallinity via Statistical Copolymerization Leads to All-Solid Li-Metal Batteries Effective at Ambient Temperature », présenté au chapitre 2.

# **Tuning Crystallinity in Solid Polymer Electrolytes for Lithium-Metal Batteries via Statistical Copolymerization**

Vincent St-Onge, Mengyang Cui, Sylviane Rochon, Jean-Christophe Daigle and Jerome  
P. Claverie\*

## **Supplementary Information**

# TABLE OF CONTENT

MATERIALS SYNTHESIS AND PROPERTIES.....	165
Synthesis parameters and materials structural and thermal properties .....	165
Reactivity Ratios by Finemann-Ross Fitting .....	166
Solution NMRs of materials .....	167
PEOPO materials .....	167
PEOBO materials.....	175
PEOTO material.....	178
Thermograms of materials/DSC analysis .....	179
Powder XRD patterns for copolymers.....	195
Powder XRD patterns for SPEs .....	198
IONIC CONDUCTIVITY .....	200
Thermogravimetric Analysis (TGA) for Residual Solvent Analysis.....	200
Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS).....	202
PFG-SSNMR OF $^7\text{Li}$ AND $^{19}\text{F}$ FOR DETERMINATION OF SELF-DIFFUSION COEFFICIENTS OF $\text{Li}^+$ AND TFSI $^-$ .....	209
Signal attenuation curves under PFG-SSNMR.....	209
Transference numbers by PFG-SSNMR and ideality parameters .....	211
ELECTROCHEMICAL TESTS.....	212
Cyclic Voltammetry of a $\text{Li} \text{PEO90PO10-18Li} \text{Li}$ Cell.....	212
Potential Curves Over Time During Cycling.....	212
EIS on Coin Cell Batteries .....	213
Relative Stability of PEO90PO10-18Li Membranes.....	214
Simulated $\text{P}_2$ vs Temperature.....	280

All data files are available in Zenodo, at the following address:

<https://zenodo.org/badge/DOI/10.5281/zenodo.4924741>



# MATERIALS SYNTHESIS AND PROPERTIES

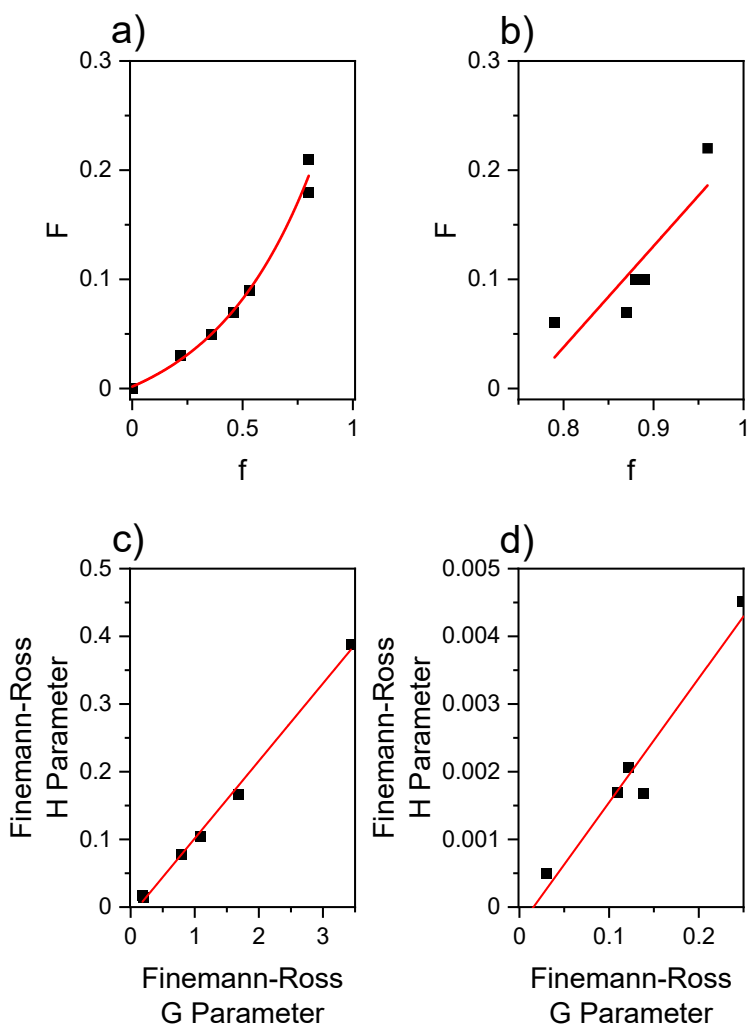
## Synthesis parameters and materials structural and thermal properties

Supplementary Table 1. Materials synthesis and properties

Samples	Synthesis				Structural Properties					Thermal Properties				
	EO	RO	Cata.	t (h)	y (mol%)	Mn. RMN (kg/mol)	$\mu$	$n_{RO}$	$n_{EO}$	LiTFSI (w%)	Tg (°C)	Tm (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$\chi$ (%)
PEO	71	0	0.4	4	0	12	n/a	n/a	273	n/a	-53	62	127	60
PEO-18Li										18	-43	55	89	42
PEO97PO03	71	20	0.5		3	11	0.9	1	29	n/a	-60	53	107	50
PEO97PO03-18Li										18	-51	50	74	35
PEO94PO06										n/a	-63	50	81	38
PEO94PO06-18Li	71	60	0.5		6	16	0.5	1	8	18	-49	48	57	28
PEO94PO06-30Li				24						30	n/m	n/m	n/m	n/m
PEOPO90PO10										n/a	-64	47	71	33
PEOPO90PO10-18Li	71	80	0.5		10	15	0.6	1	8	18	-44	48	41	19
PEOPO90PO10-30Li										30	n/m	n/m	n/m	n/m
PEO80PO20	71	285	0.5		20	>20	0.9	1	5	n/a	-68	56	36	17
PEO80PO20-18Li										18	n/m	n/m	n/m	n/m
PEO94BO06	61	230	0.4		6	>20	n/m	1	16	n/a	-63	55	72	34
PEO94BO06-18Li										18	-48	49	48	23
PEO90BO10	61	460	0.4	48	10	>20	n/m	1	8	n/a	-70	55	60	28
PEO90BO10-18Li										18	-50	46	26	12
PEO78BO22	20	460	2.1		22	19	n/m	1	4	n/a	-76	51	9	4
PEO78BO22-18Li										18	-38	n/o	n/o	0
PEO90TO10	2x20	150	0.4	168	10	>20	n/m	1	9	n/a	-69	49.7	4	2
PEO90TO10-18Li										18	-72	27	9	4

n/a: not applicable. n/m : not measured. n/o : not observed. Column “y”: molar fraction of substituted epoxide in the copolymer. Column “ $\mu$ ”: randomness index for comonomer units (1 for random. < 1 for alternating sequence of comonomer. > 1 for block sequence of comonomers). Column “ $n_{RO}$ ” and “ $n_{EO}$ ”: average number of successive units of comonomers (RO) or ethylene oxide units (EO) in the materials. Column “ $\Delta H_m$ ”: specific melting enthalpy. obtained from peak integration in DSC. Column “ $\chi$ ”: crystallinity content compared to 100% crystalline PEO (213J g<sup>-1</sup>).

## Reactivity Ratios by Finemann-Ross Fitting



Supplementary Figure 1. Feed ratio ( $f$ ) and copolymer composition ( $F$ ) curves for PEOP (a) and PEOB (b). Finemann-Ross plot of the various copolymers of EO and PO (c), and for EO and BO (d), built from end polymer compositions (not instant compositions).

Supplementary Note 1 :

The Finemann-Ross method is a graphic method to determine reactivity ratios. In this method, H and G are determined by:

$$H = \frac{f_1^2 (1 - F_1)}{(1 - f_1)^2 F_1} \quad \text{and} \quad G = \frac{(2F_1 - 1)f_1}{(1 - f_1)F_1}$$

where  $f_1$  and  $F_1$  are respectively the mol% of comonomer 1 in the monomer feed and inserted in the polymer (as seen in Supplementary Figure 1 a and b). A plot of G vs H yields a straight line of slope  $r_1$ , and intercept  $r_2$  (Supplementary Figure 1c and d).

The reactivity ratio for EO and PO are:  $r_1 = 0.1145$  and  $r_2 = 0.0131$ . and for EO and BO:  $r_1 = 0.0183$  and  $r_2 = 0.0003$ . Longer EO sequences are expected. since  $r_1$  is an order of magnitude greater than  $r_2$ . The presence of PO (or BO) and its low reactivity toward either itself or EO explains the change in polymerization kinetics arising from adding it to the reaction. which is why EO-BO copolymerizations lasted longer (48 h) than EO-PO (24 h).

## Solution NMRs of materials

*Supplementary Note 2:*

All NMRs of materials were performed in  $\text{CDCl}_3$ . at 300 MHz for  $^1\text{H}$  and 100 MHz for quantitative  $^{13}\text{C}$ . at 25 °C.

### PEOPO materials

$^1\text{H}$  NMR (ppm):  $\sim 7.34$  (multiplet; aromatic 5 H from Bn chain end).  $\sim 4.58$  (singlet;  $-\text{CH}_2$  from Bn chain end).  $\sim 3.66$  (broad multiplet; 4 H ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) per EO and 3 H ( $\text{CH}_2\text{CH}$ ) per PO backbone).  $\sim 1.15$  (twin coalescing singlet;  $-\text{CH}_3$  racemic pending group from PO).

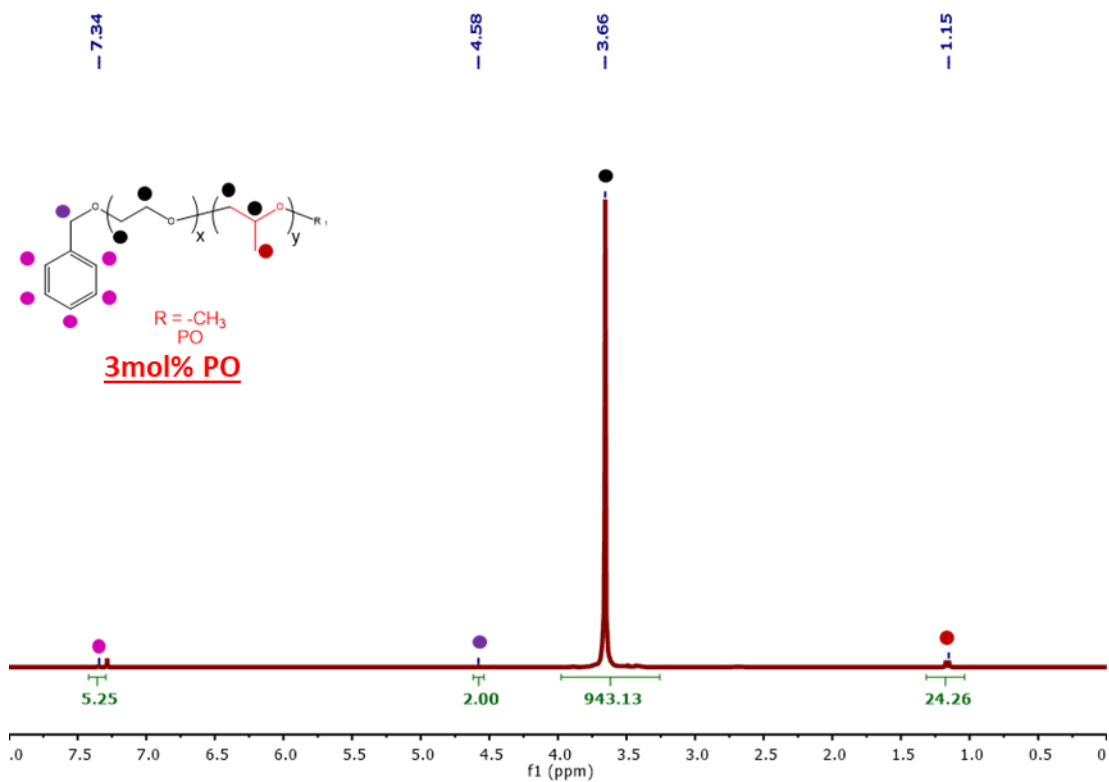
The PO insertion content ( $y$ , in mol%) was calculated from integrals of peaks ( $I_{\text{ppm}}$ ) according to the following equation:

$$y = \frac{I_{\text{CH}_3}/3\text{H}}{(I_{\text{CH}_2\text{CH}_2+\text{CH}_2\text{CH}} - I_{\text{CH}_3})/4\text{H} + I_{\text{CH}_3}/3\text{H}} \times 100 \quad (\text{S1})$$

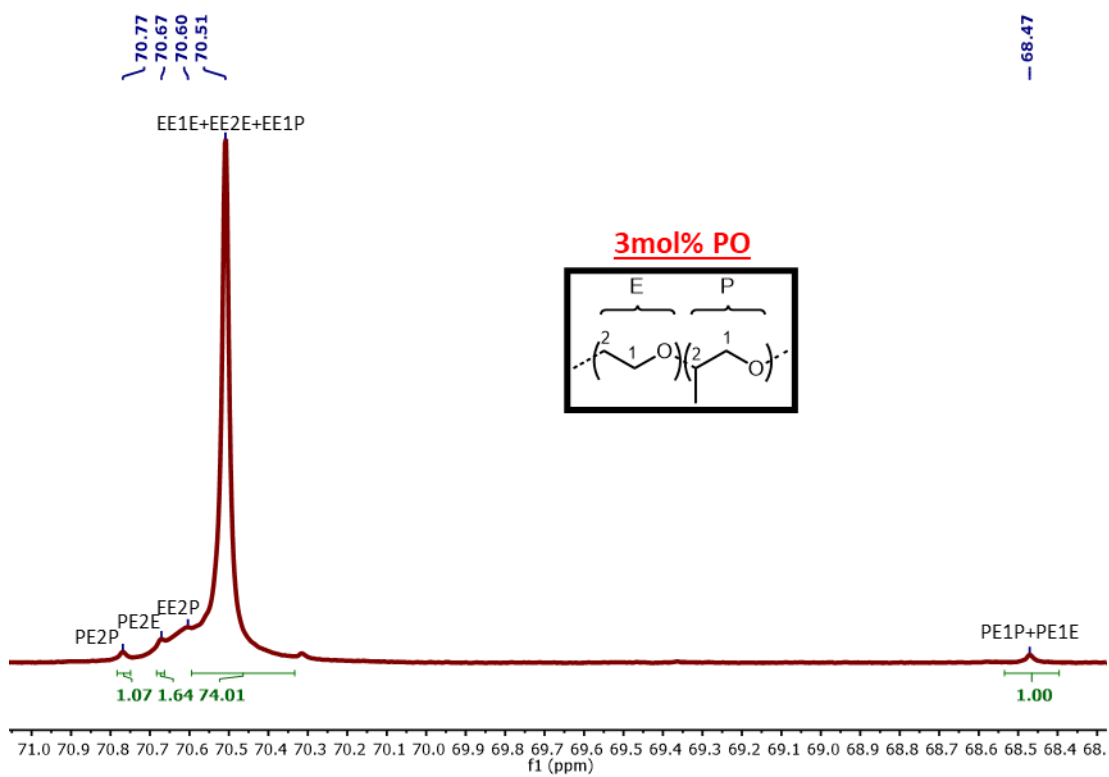
The molecular weight was calculated from  $^1\text{H}$  NMRs when chain ends were seen according to the following equation by fixing  $I_{4.58\text{ppm}}$  at 2 H so that the remaining signal will account for 1 polymer chain:

$$M_{n,\text{NMR}} = \left(\frac{I_{\text{CH}_3}}{3\text{H}}\right) \times M_{\text{PO}} + \left(\frac{I_{\text{CH}_2\text{CH}_2+\text{CH}_2\text{CH}} - I_{\text{CH}_3}}{4\text{H}}\right) \times M_{\text{EO}} \quad (\text{S2})$$

Adding the weight of the chain end (BnO) can be neglected as it counts for less than 1% of the total weight of the polymer/copolymer.



Supplementary Figure 2.  $^1H$  NMR spectrum of PEO97PO03



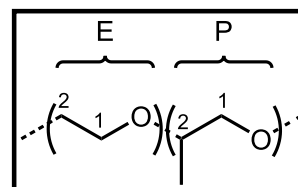
Supplementary Figure 3.  $^{13}C$  NMR spectrum of PEO97PO03

Supplementary Table 2. Microstructure analysis from  $^{13}\text{C}$  NMR for PEO97PO3

**E-centered triadsmicrostructure analysis (with  $^{13}\text{C}$  NMR)**

**Polymer** PEO97PO3

peak I#	triads	$^{13}\text{C}$ $\delta$ (ppm)	integr.
1	PE2P	70.91	0.00
2	PE2E	70.77	1.07
3	EE2P	70.67	1.64
4	EE1E + EE2E + EE1P	70.51	74.01
5	PE1P + PE1E	68.47	1.00



Polymer molar composition probabilities	
p(E)	0.968
p(P)	0.032

Normalization integrals		
I(E)	$I(E)=(1+2+3+4+5)/2$	38.86
I	$I=I(E)/p(E)$	40.14

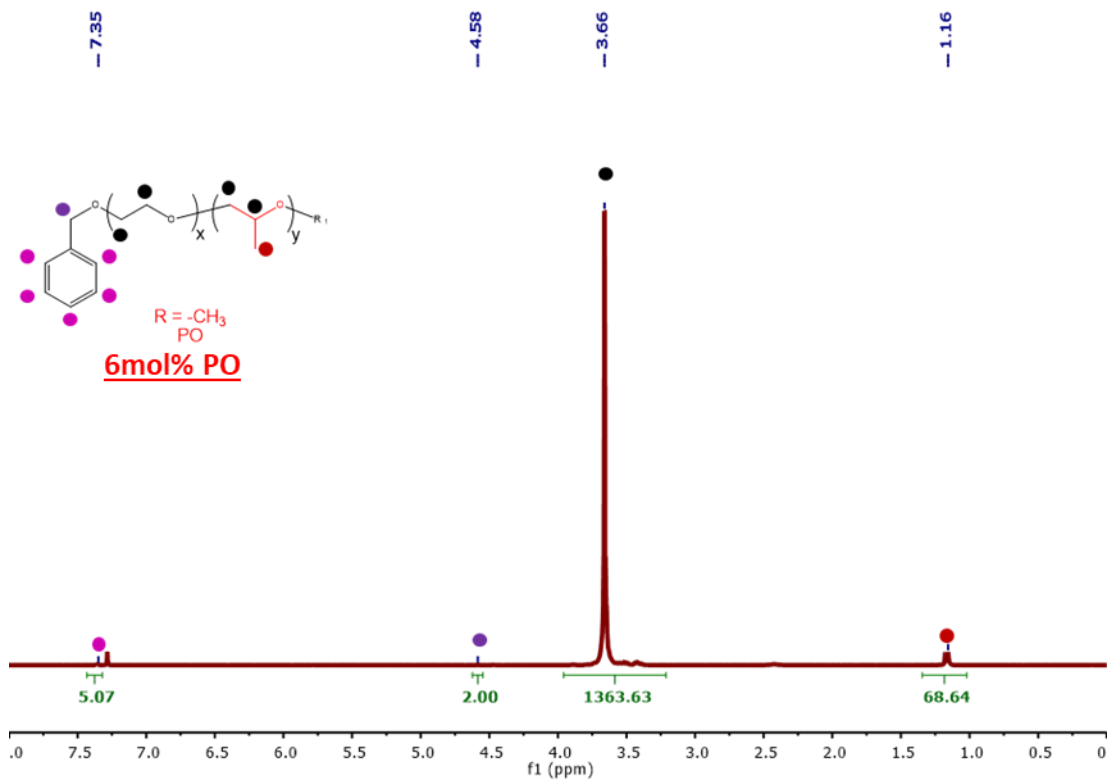
triads		probabilities
PEP	$I1/I$	0.00
EEP=PEE	$(1/2I)*(I2+I3)$	0.03
EEE	$(1/2I)*(I4-0.5*(I2+I3))$	0.90
EPE	$p(E)*p(P/E)*p(E/P)$	0.04
EPP=PPE	$p(EP)*(1-(p(EE)+2*p(EP)))/p(P)$	-0.01
PPP	$1-(PEP+EEP+PEE+EPP+PPE)$	0.01

diads		probabilities
EE	$p(EEE)+p(EEP)$	0.94
PP	$1-(EE+2*EP)$	-0.01
EP=PE	$p(PEP)+p(EEP)$	0.03
E/P	$p(EP)/p(P)$	1.05
P/E	$p(EP)/p(E)$	0.03
E/E	$1-p(P/E)$	0.97
P/P	$1-p(E/P)$	-0.05

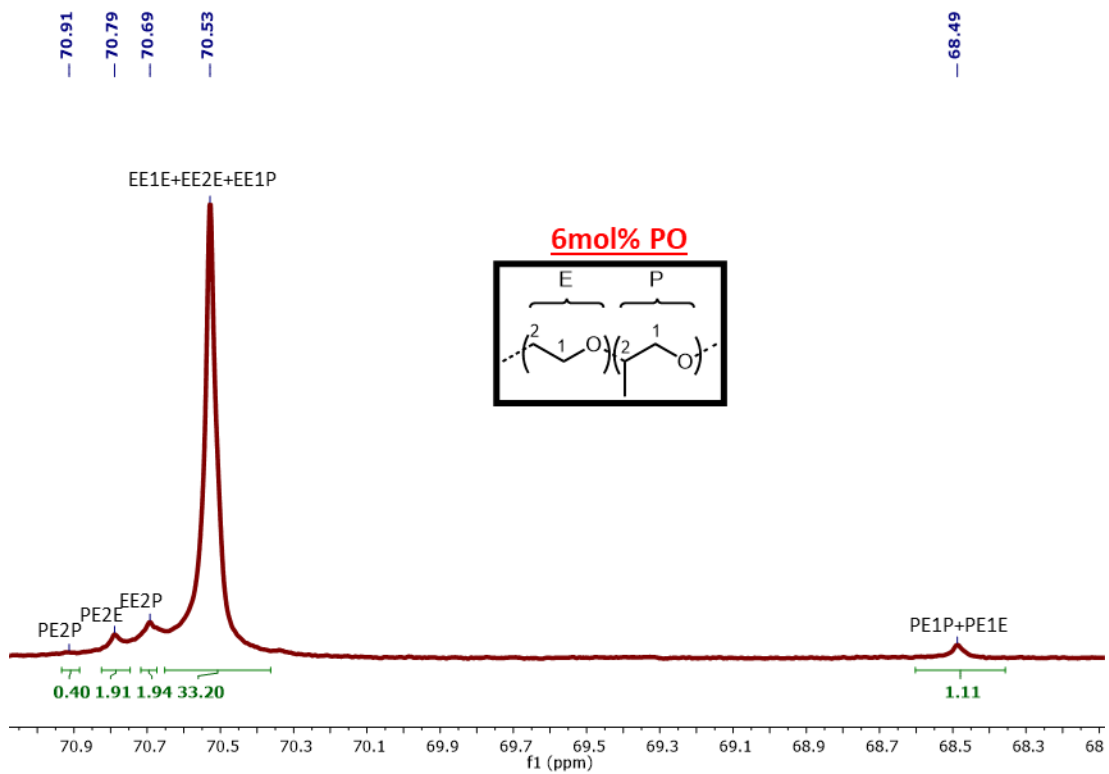
persistence ratio ( $\mu=p(E/E)/p(E/P)$ )	
$\mu$	0.92

# blocks/100 monomers ( $R=200*p(EP)$ )	
R	7

Mean block sequence length	
$n_E$	29
$n_P$	1



Supplementary Figure 4.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of PEO94PO06



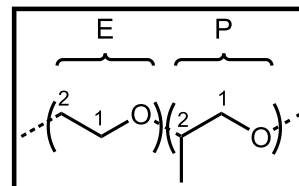
Supplementary Figure 5.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of PEO94PO06

Supplementary Table 3. Microstructure analysis from  $^{13}\text{C}$  NMR for PEO94PO06

**E-centered triads microstructure analysis (with  $^{13}\text{C}$  NMR)**

<b>Polymer</b>	PEO94PO06
----------------	-----------

peak I#	triads	$^{13}\text{C}$ $\delta$ (ppm)	integr.
1	PE2P	70.91	0.40
2	PE2E	70.79	1.91
3	EE2P	70.69	1.94
4	EE1E + EE2E + EE1P	70.53	33.20
5	PE1P + PE1E	68.49	1.11



Polymer molar composition probabilities	
$p(\text{E})$	0.934
$p(\text{P})$	0.066

Normalization integrals		
$I(\text{E})$	$I(\text{E}) = (1+2+3+4+5)/2$	19.28
$I$	$I = I(\text{E})/p(\text{E})$	20.64

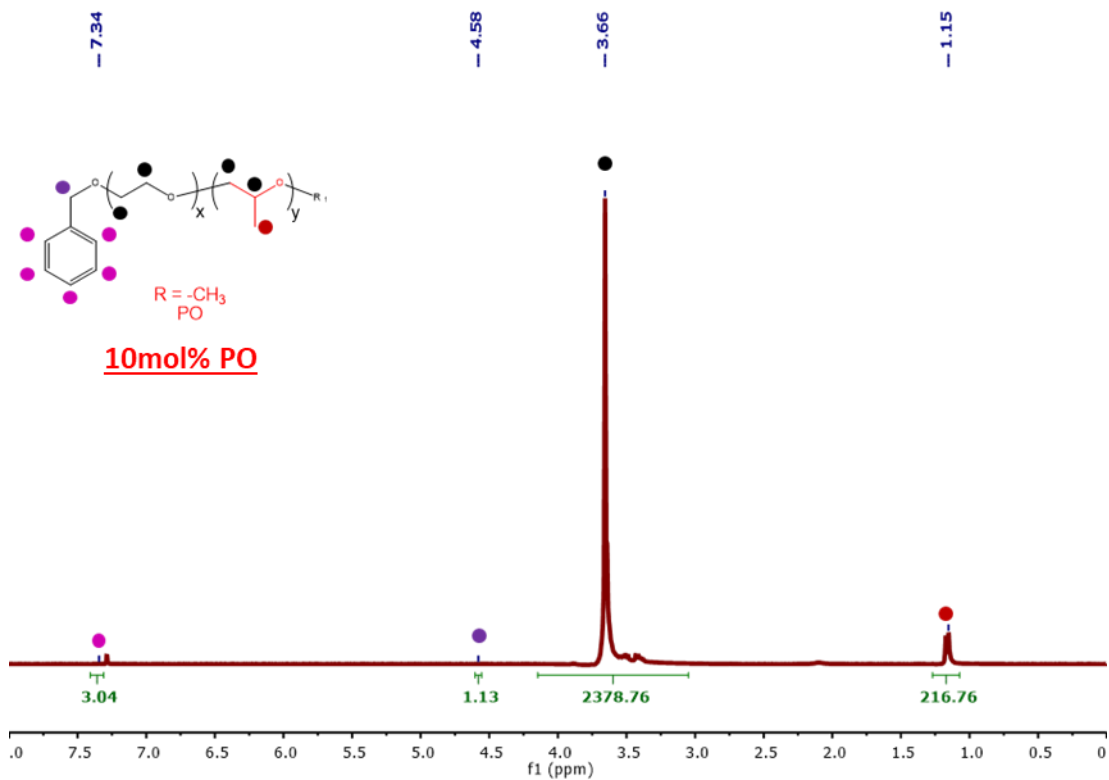
triads		probabilities
PEP	$I1/I$	0.02
EEP=PEE	$(1/2I) * (I2+I3)$	0.09
EEE	$(1/2I) * (I4 - 0.5 * (I2+I3))$	0.76
EPE	$p(\text{E}) * p(\text{P/E}) * p(\text{E/P})$	0.19
EPP=PPE	$p(\text{EP}) * (1 - (p(\text{EE}) + 2 * p(\text{EP}))) / p(\text{P})$	-0.13
PPP	$1 - (PEP + EEP + PEE + EPP + PPE)$	0.10

diads		probabilities
EE	$p(\text{EEE}) + p(\text{EEP})$	0.85
PP	$1 - (\text{EE} + 2 * \text{EP})$	-0.08
EP=PE	$p(\text{PEP}) + p(\text{EEP})$	0.11
E/P	$p(\text{EP})/p(\text{P})$	1.71
P/E	$p(\text{EP})/p(\text{E})$	0.12
E/E	$1 - p(\text{P/E})$	0.88
P/P	$1 - p(\text{E/P})$	-0.71

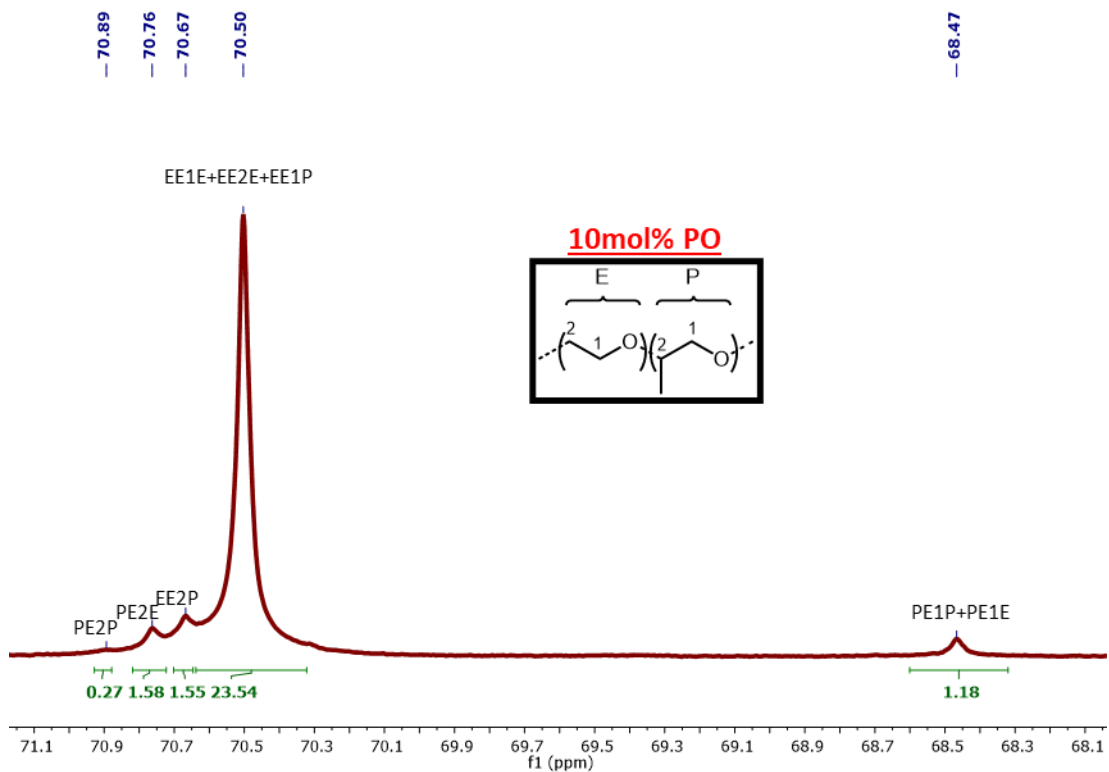
persistence ratio ( $\mu = p(\text{E/E})/p(\text{E/P})$ )	
$\mu$	0.52

# blocks/100 monomers ( $R = 200 * p(\text{EP})$ )	
$R$	23

Mean block sequence length	
$n_{\text{E}}$	8
$n_{\text{P}}$	1



Supplementary Figure 6.  $^1\text{H NMR}$  spectrum of PEO90PO10

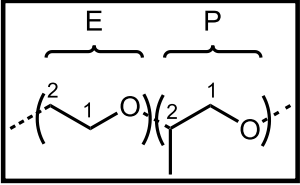


Supplementary Figure 7.  $^{13}\text{C NMR}$  spectrum of PEO90PO10



Supplementary Table 4. Microstructure analysis from  $^{13}\text{C}$  NMR for PEO90PO10

E-centered triads microstructure analysis (with $^{13}\text{C}$ NMR)			
<b>Polymer</b>	PEO90PO10		
<b>peak I#</b>	<b>triads</b>	<b><math>^{13}\text{C}</math> <math>\delta</math> (ppm)</b>	<b>integr.</b>
1	PE2P	70.89	0.27
2	PE2E	70.76	1.58
3	EE2P	70.67	1.55
4	EE1E + EE2E + EE1P	70.5	23.54
5	PE1P + PE1E	68.47	1.18



Polymer molar composition probabilities	
$p(\text{E})$	0.905
$p(\text{P})$	0.085

Normalization integrals		
$I(\text{E})$	$I(\text{E}) = (1+2+3+4+5)/2$	14.06
$I$	$I = I(\text{E})/p(\text{E})$	15.54

triads	probabilities	probabilities
PEP	$I1/I$	0.02
EEP=PEE	$(1/2I) * (I2+I3)$	0.10
EEE	$(1/2I) * (I4 - 0.5 * (I2+I3))$	0.71
EPE	$p(\text{E}) * p(\text{P/E}) * p(\text{E/P})$	0.16
EPP=PPE	$p(\text{EP}) * (1 - (p(\text{EE}) + 2 * p(\text{EP}))) / p(\text{P})$	-0.06
PPP	$1 - (PEP + EEP + PEE + EPP + PPE)$	0.03

diads		probabilities
EE	$p(\text{EEE}) + p(\text{EEP})$	0.81
PP	$1 - (\text{EE} + 2 * \text{EP})$	-0.04
EP=PE	$p(\text{PEP}) + p(\text{EEP})$	0.12
E/P	$p(\text{EP})/p(\text{P})$	1.39
P/E	$p(\text{EP})/p(\text{E})$	0.13
E/E	$1 - p(\text{P/E})$	0.87
P/P	$1 - p(\text{E/P})$	-0.39

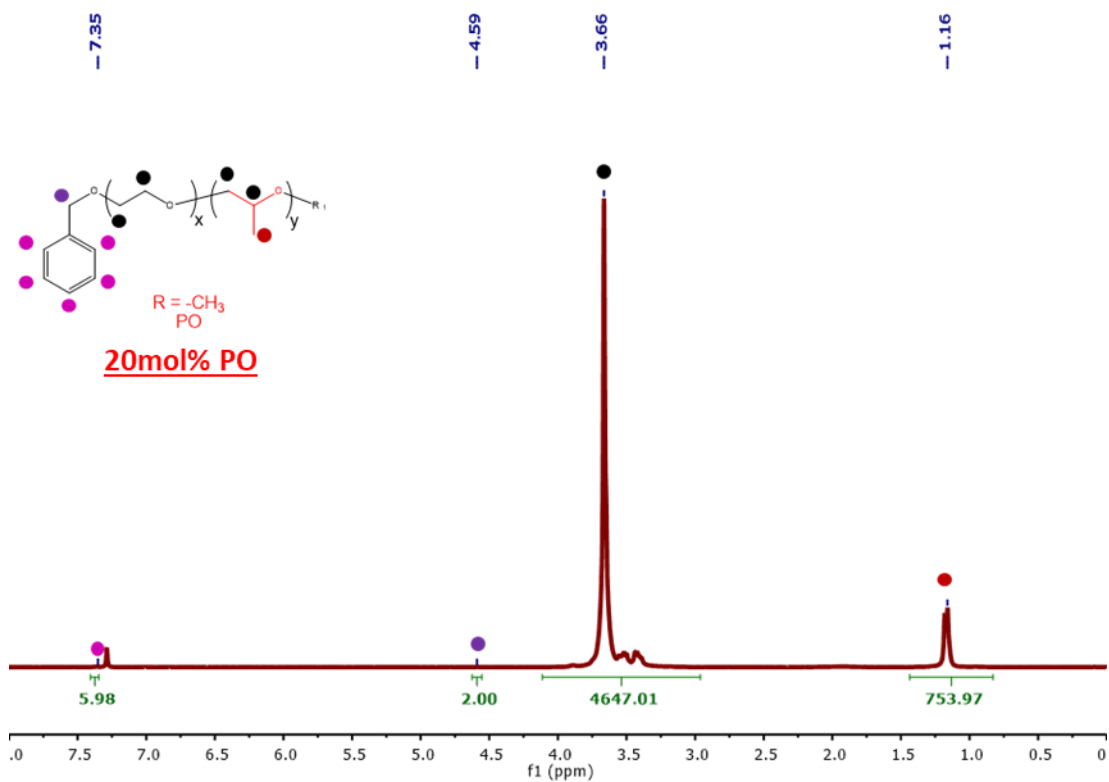
persistence ratio ( $\mu = p(\text{E/E})/p(\text{E/P})$ )	
$\mu$	0.63

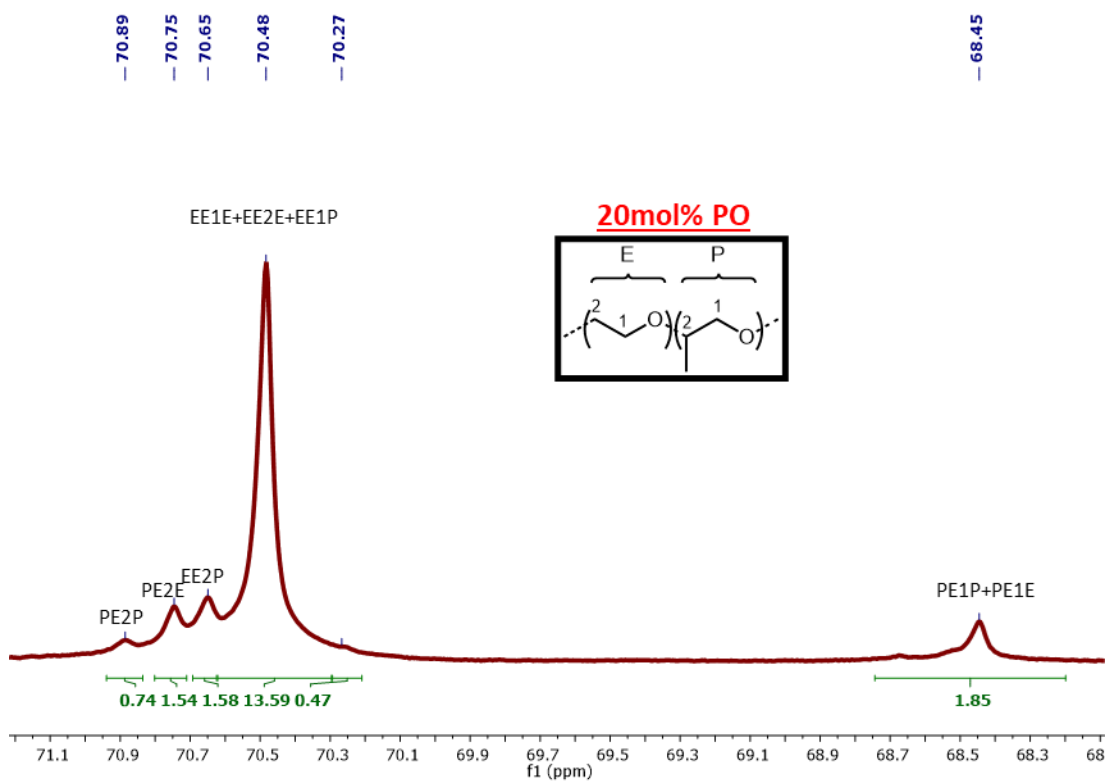
# blocks/100 monomers ( $R = 200 * p(\text{EP})$ )	
R	24

Mean block sequence length	
$n_{\text{E}}$	8
$n_{\text{P}}$	1



Supplementary Figure 8.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of PEO80PO20



Supplementary Figure 9.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of PEO80PO20

E-centered triads microstructure analysis (with $^{13}\text{C}$ NMR)			
<b>Polymer</b>	PEO80PO20		
<b>peak I#</b>	<b>triads</b>	<b><math>^{13}\text{C}</math> <math>\delta</math> (ppm)</b>	<b>integr.</b>
1	PE2P	70.89	0.74
2	PE2E	70.75	1.54
3	EE2P	70.65	1.58
4	EE1E + EE2E + EE1P	70.48	13.59
5	PE1P + PE1E	68.45	1.85

Polymer molar composition probabilities	
p(E)	0.795
p(P)	0.205

Normalization integrals		
I(E)	$I(E) = (1+2+3+4+5)/2$	9.65
I	$I = I(E)/p(E)$	12.14

triads	probabilities	probabilities
PEP	$I1/I$	0.06
EEP=PEE	$(1/2I) * (I2+I3)$	0.13
EEE	$(1/2I) * (I4 - 0.5 * (I2+I3))$	0.50
EPE	$p(E) * p(P/E) * p(E/P)$	0.18
EPP=PPE	$p(EP) * (1 - (p(EE) + 2 * p(EP))) / p(P)$	0.00
PPP	$1 - (PEP + EEP + PEE + EPP + PPE)$	0.02

diads		probabilities
EE	$p(EEE) + p(EEP)$	0.62
PP	$1 - (EE + 2 * EP)$	0.00
EP=PE	$p(PEP) + p(EEP)$	0.19
E/P	$p(EP)/p(P)$	0.92
P/E	$p(EP)/p(E)$	0.24
E/E	$1 - p(P/E)$	0.76
P/P	$1 - p(E/P)$	0.08

persistence ratio ( $\mu = p(E/E)/p(E/P)$ )	
$\mu$	0.82

# blocks/100 monomers ( $R = 200 * p(EP)$ )	
R	38

Mean block sequence length	
$n_E$	4
$n_P$	1

Supplementary Note 3:

### PEOBO materials

$^1\text{H}$  NMR:  $\sim 7.34$  (multiplet; aromatic 5 H from Bn chain end).  $\sim 4.58$  (singlet;  $-\text{CH}_2$  from Bn chain end).  $\sim 3.66$  (broad multiplet; 4 H ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) per EO and 3 H ( $\text{CH}_2\text{CH}$ ) per BO backbone).  $\sim 1.53$  (quadruplet;  $-\text{CH}_2-$  from pending group of BO).  $\sim 0.94$  (triplet singlet;  $-\text{CH}_3$  pending group from BO).

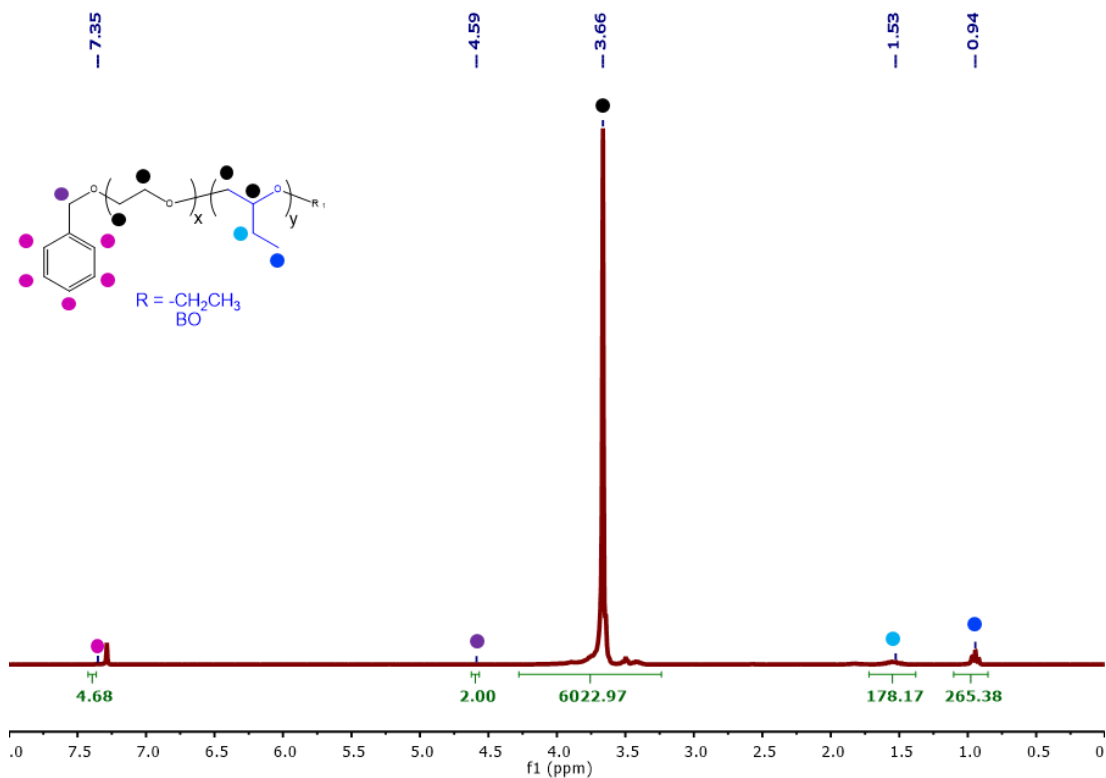
The BO insertion content ( $y$ , in mol%) was calculated from integrals of peaks ( $I_{\text{ppm}}$ ) according to the following equation:

$$y = \frac{I_{\text{CH}_3}/3H}{(I_{\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{CH}_2\text{CH}} - I_{\text{CH}_3})/4H + I_{\text{CH}_3}/3H} \times 100 \quad (\text{S3})$$

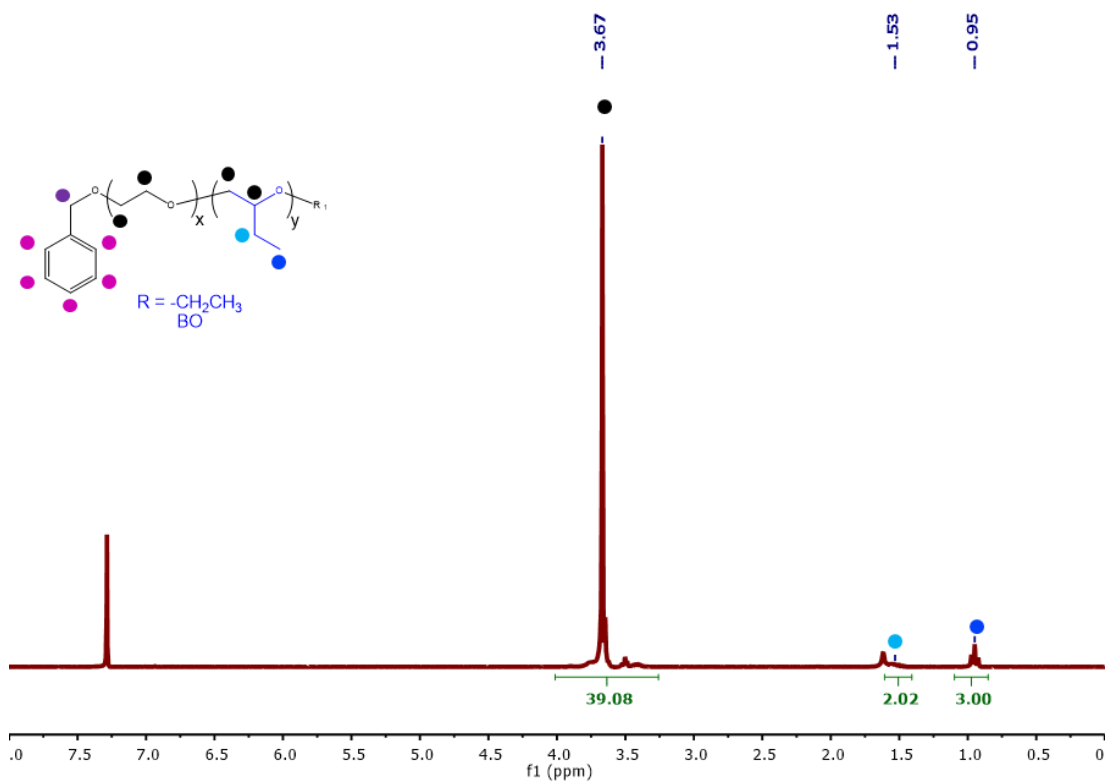
The molecular weight was calculated from  $^1\text{H}$  NMRs when chain ends were seen according to the following equation by fixing  $I_{4.58\text{ppm}}$  at 2 H so that the remaining signal will account for 1 polymer chain:

$$M_{n.NMR} = \left( \frac{I_{CH3}}{3H} \right) \times M_{BO} + \left( \frac{I_{CH2CH2+CH2CH} - I_{CH3}}{4H} \right) \times M_{EO} \quad (S4)$$

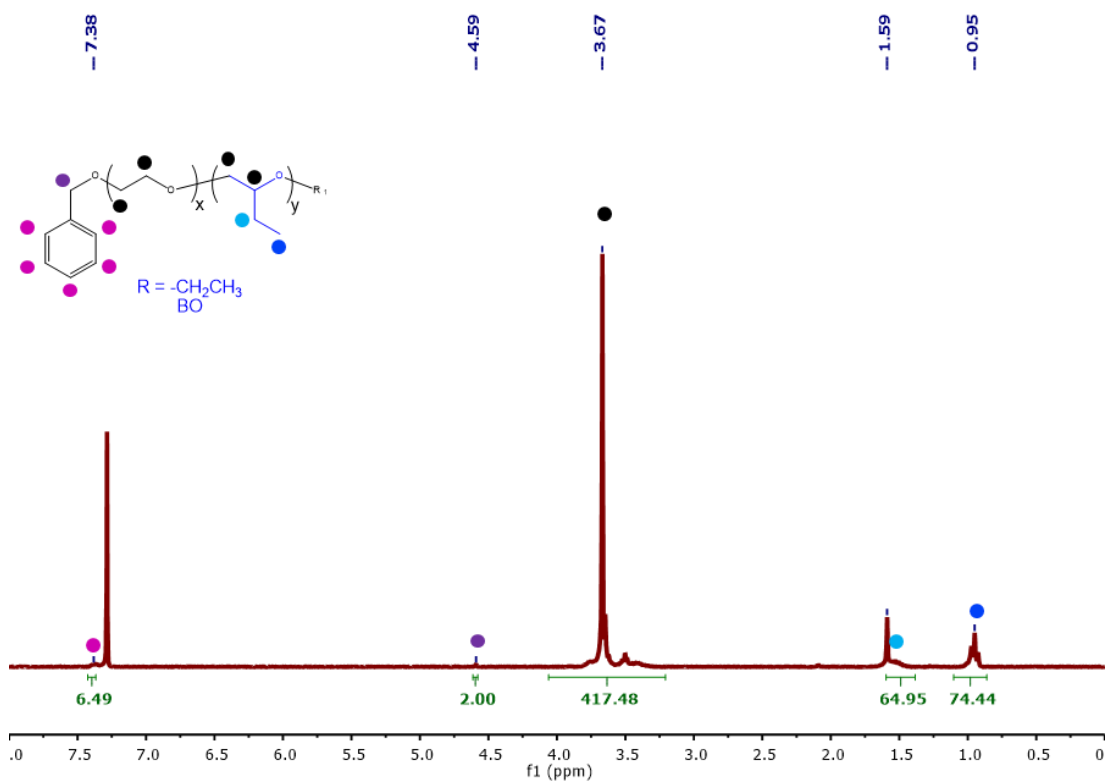
Adding the weight of the chain end (BnO) can be neglected as it counts for less than 1% of the total weight of the polymer/copolymer.



Supplementary Figure 10. <sup>1</sup>H NMR spectrum of PEO94BO06



Supplementary Figure 11.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of PEO90BO10



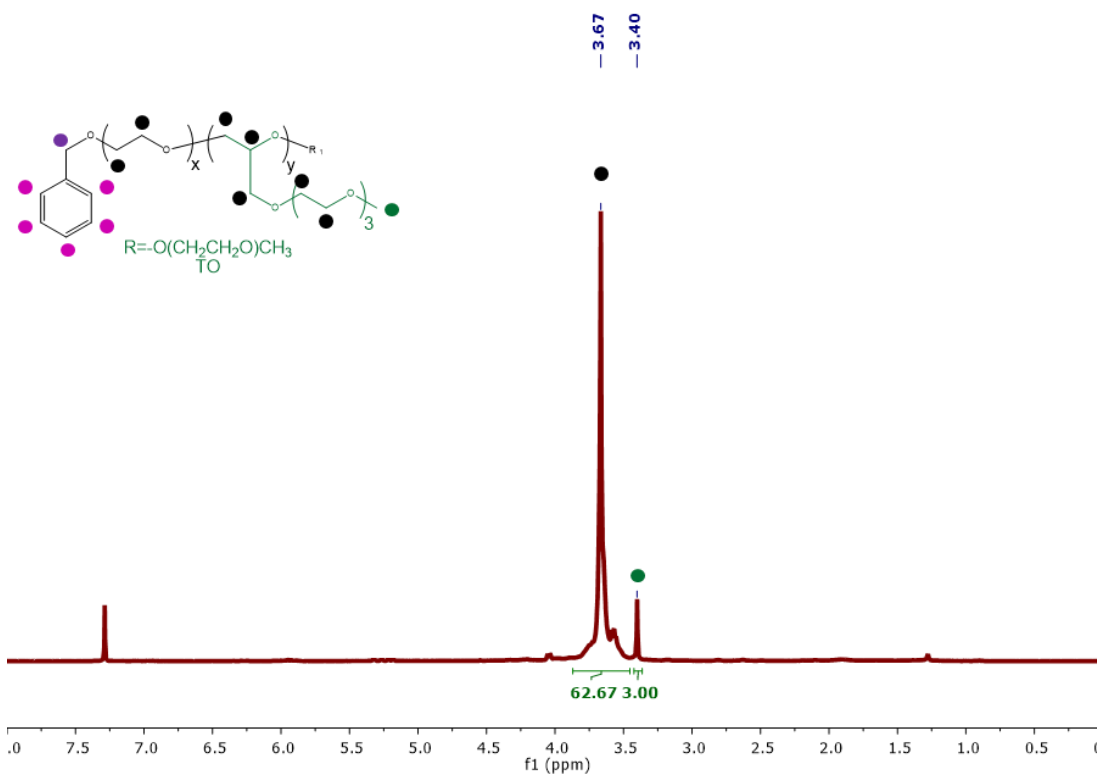
Supplementary Figure 12.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of PEO78BO22

PEOTO material

<sup>1</sup>H NMR: ~3.67 (broad multiplet; 4 H (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) per EO and 17 H per TO unit). ~3.40 (singlet; -OCH<sub>3</sub> from pending group TO).

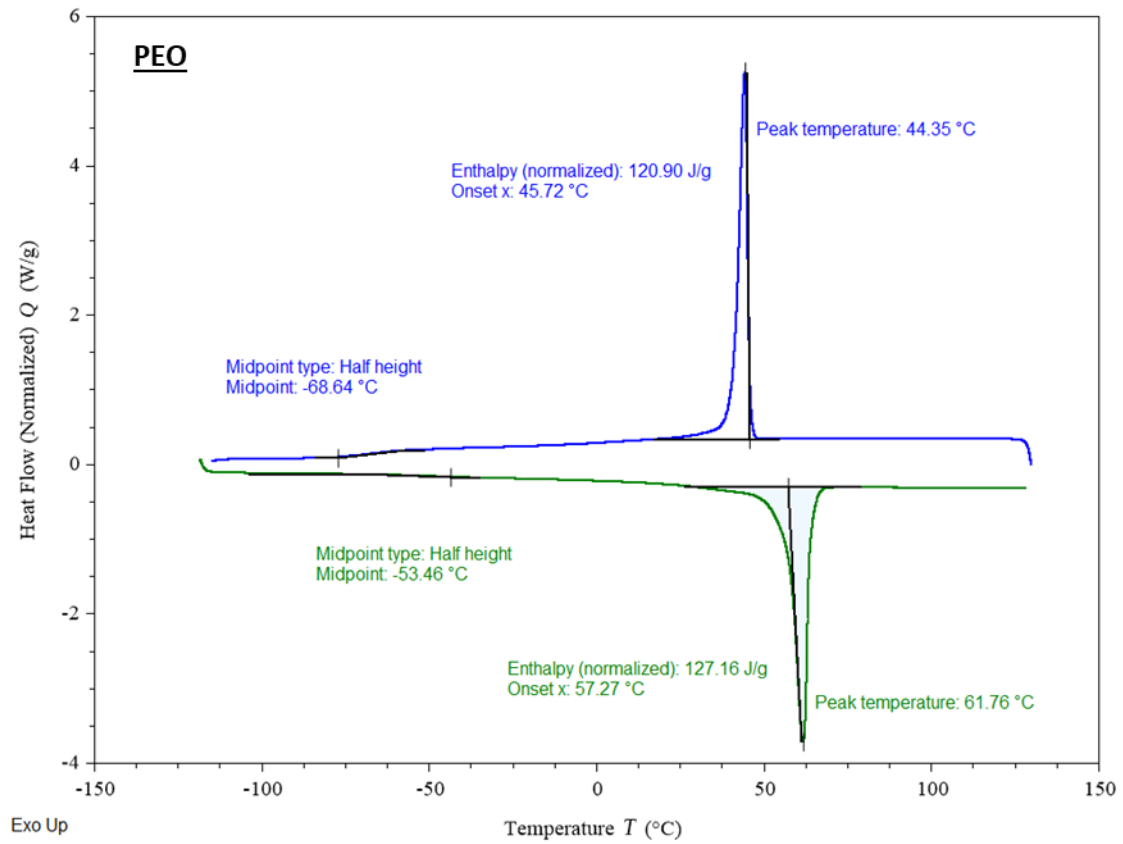
The TO insertion content (y, in mol%) was calculated from integrals of peaks (I<sub>ppm</sub>) according to the following equation:

$$y = \frac{I_{CH_3}/3H}{((I_{CH_2CH_2+CH_2CHCH_2} - \frac{17H_{TO} \times I_{CH_3}}{3H})/4H) + I_{CH_3}/3H} \times 100 \quad (S5)$$

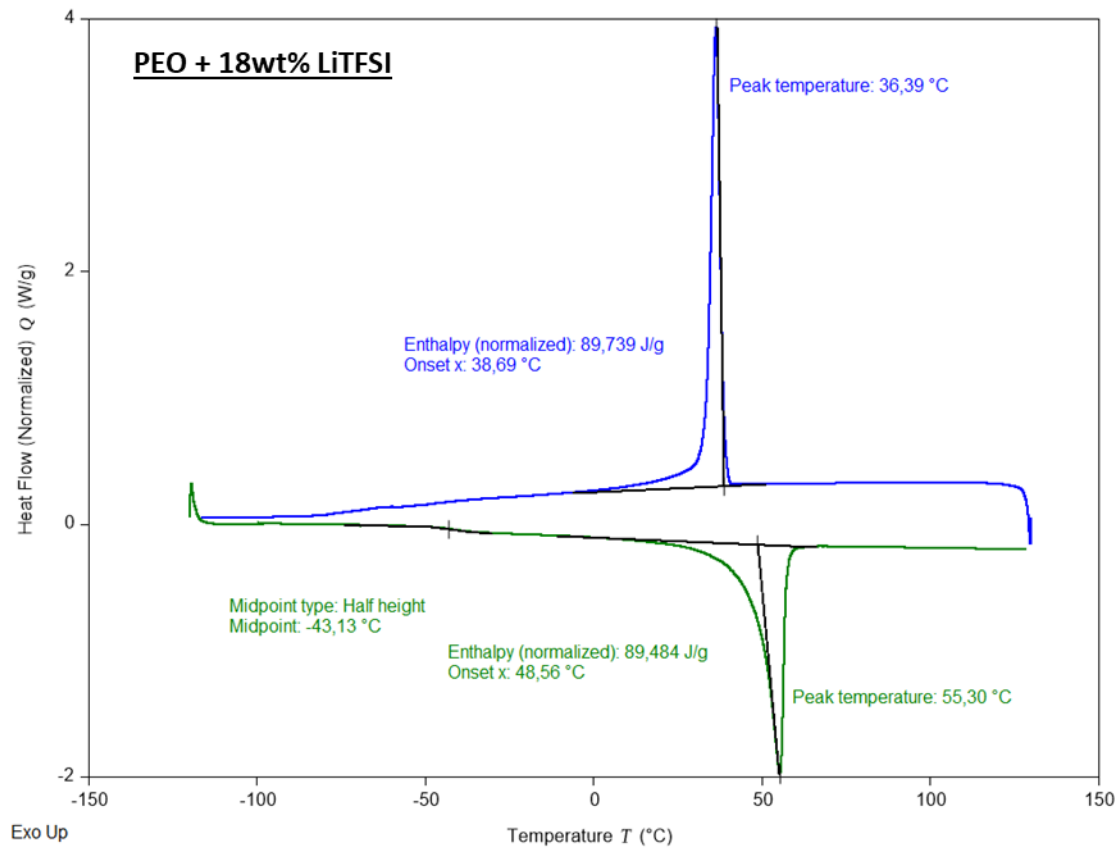


Supplementary Figure 13. <sup>1</sup>H NMR spectrum of PEO90TO10

## Thermograms of materials/DSC analysis

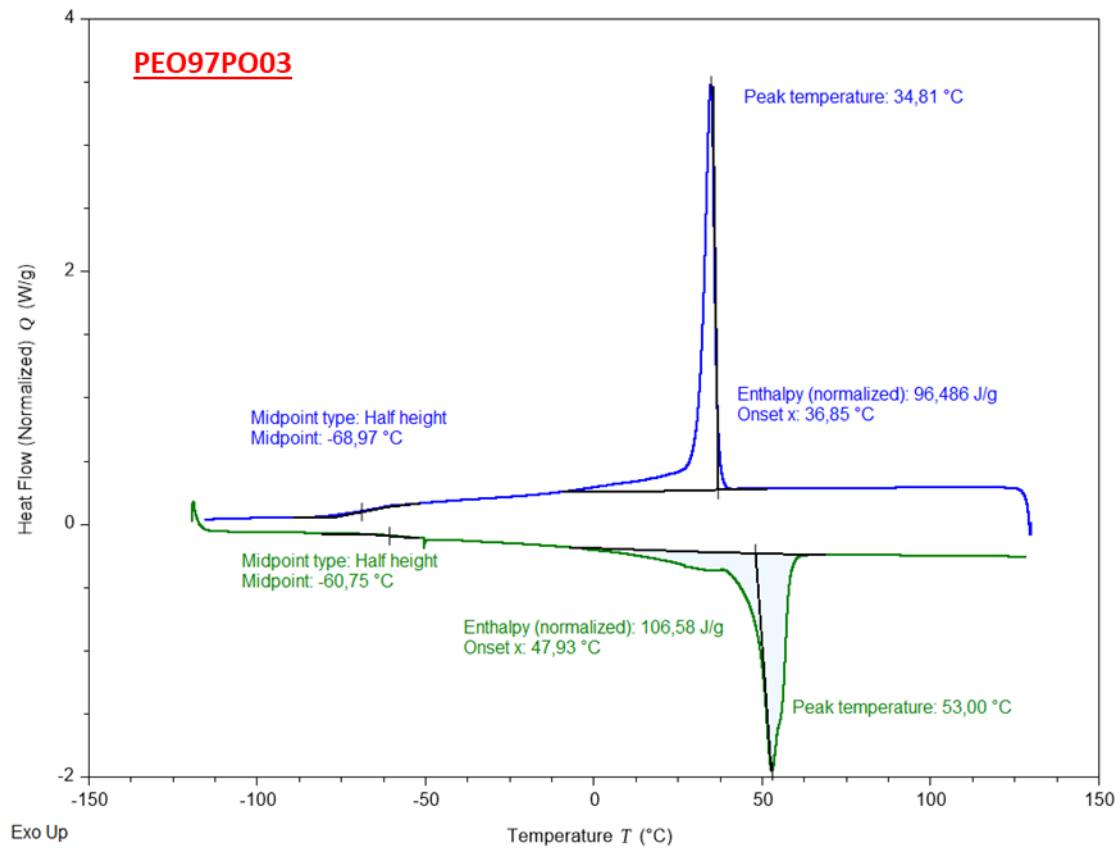


Supplementary Figure 14. Thermogram for PEO. during heating (green) and cooling (blue)

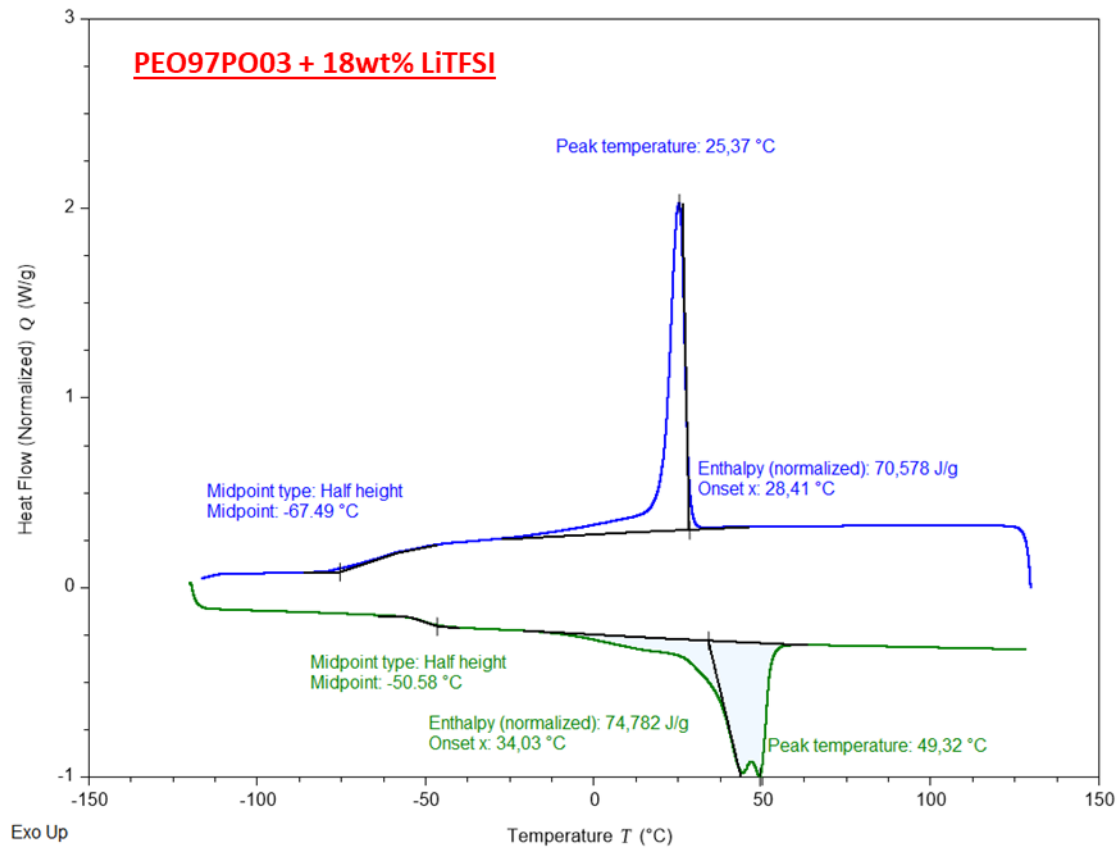


Supplementary Figure 15. Thermogram for PEO-18Li. during heating (green) and cooling (blue)

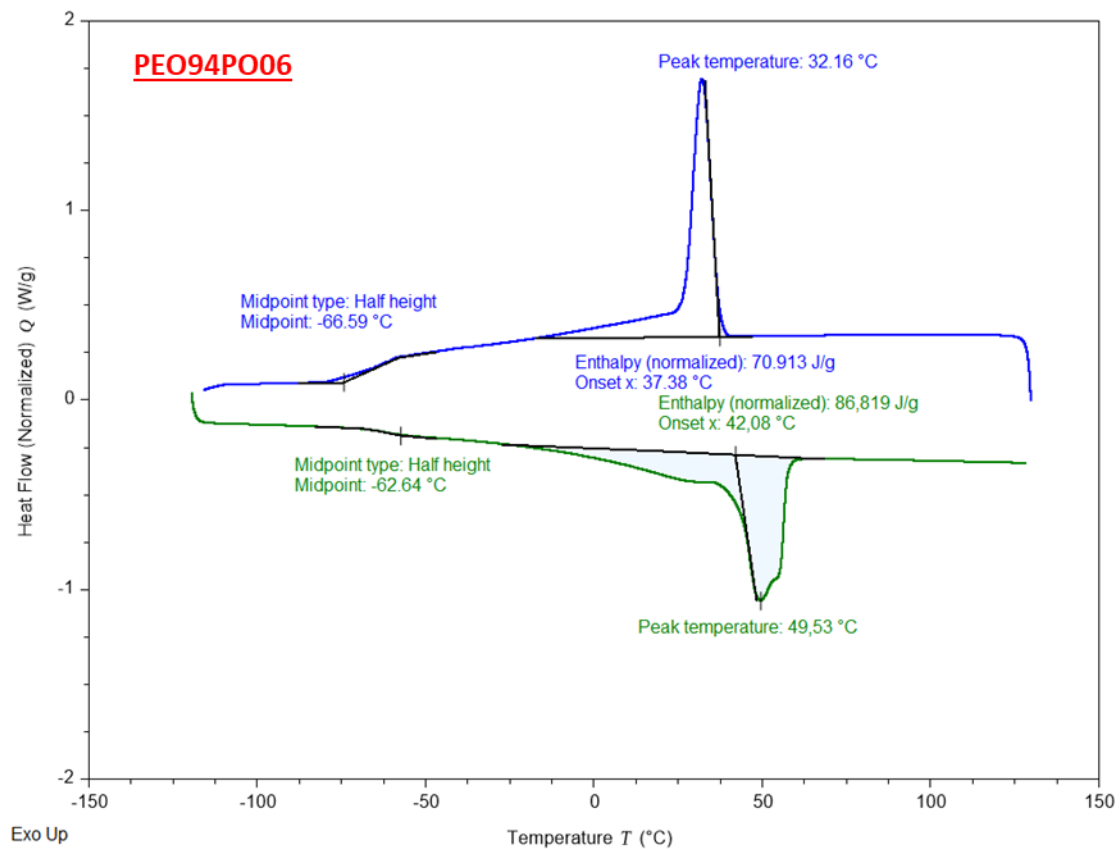




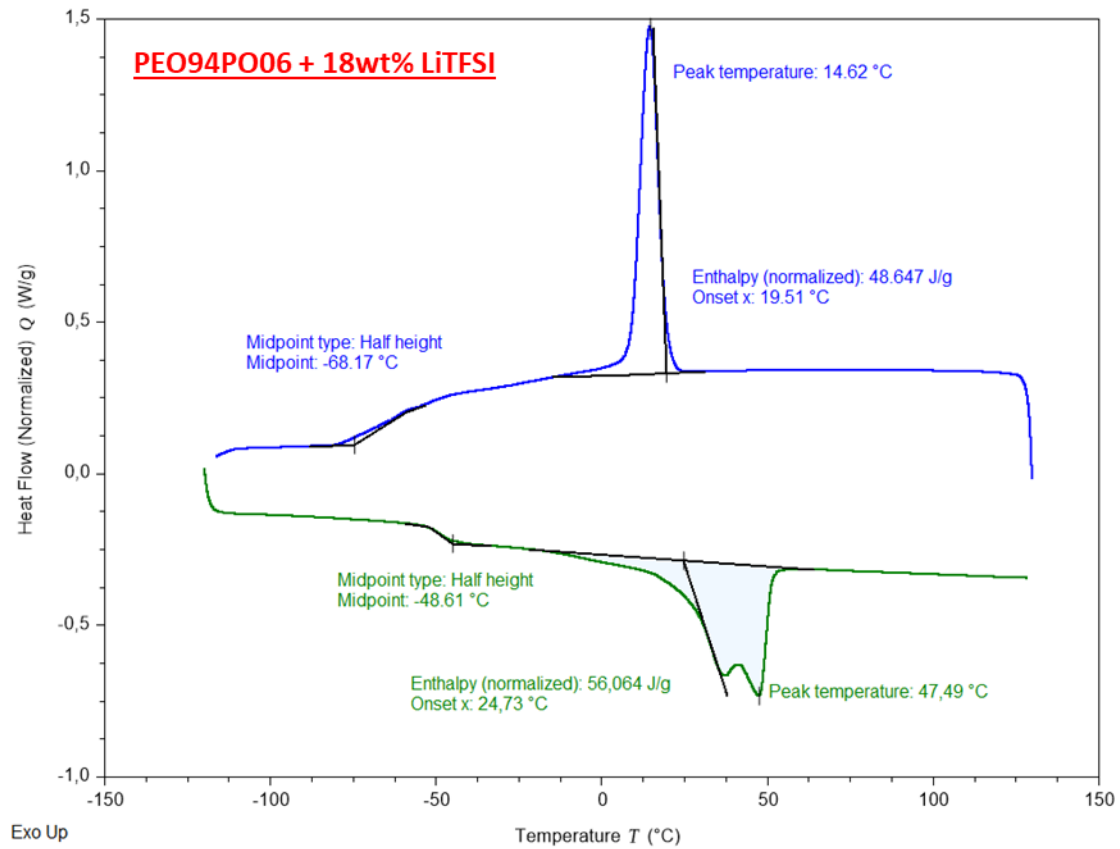
Supplementary Figure 16. Thermogram for PEO97PO03. during heating (green) and cooling (blue)



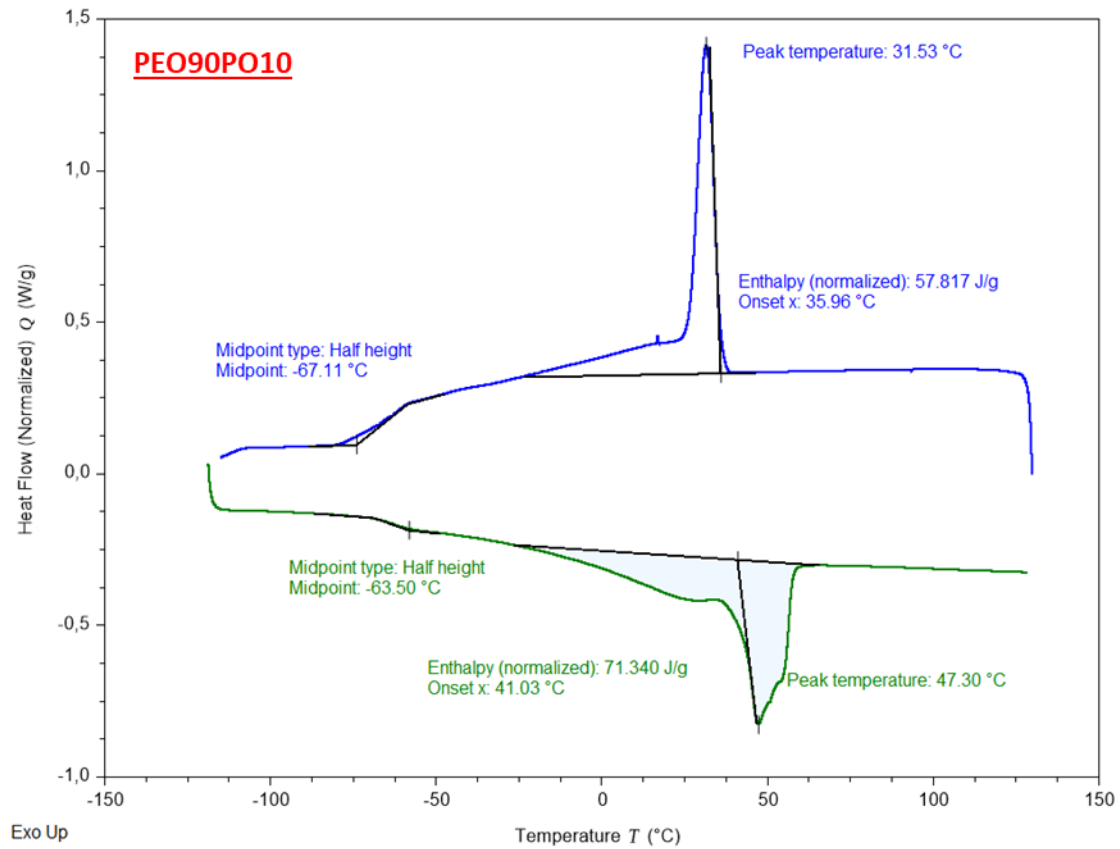
Supplementary Figure 17. Thermogram for PEO97PO03-18Li. during heating (green) and cooling (blue)



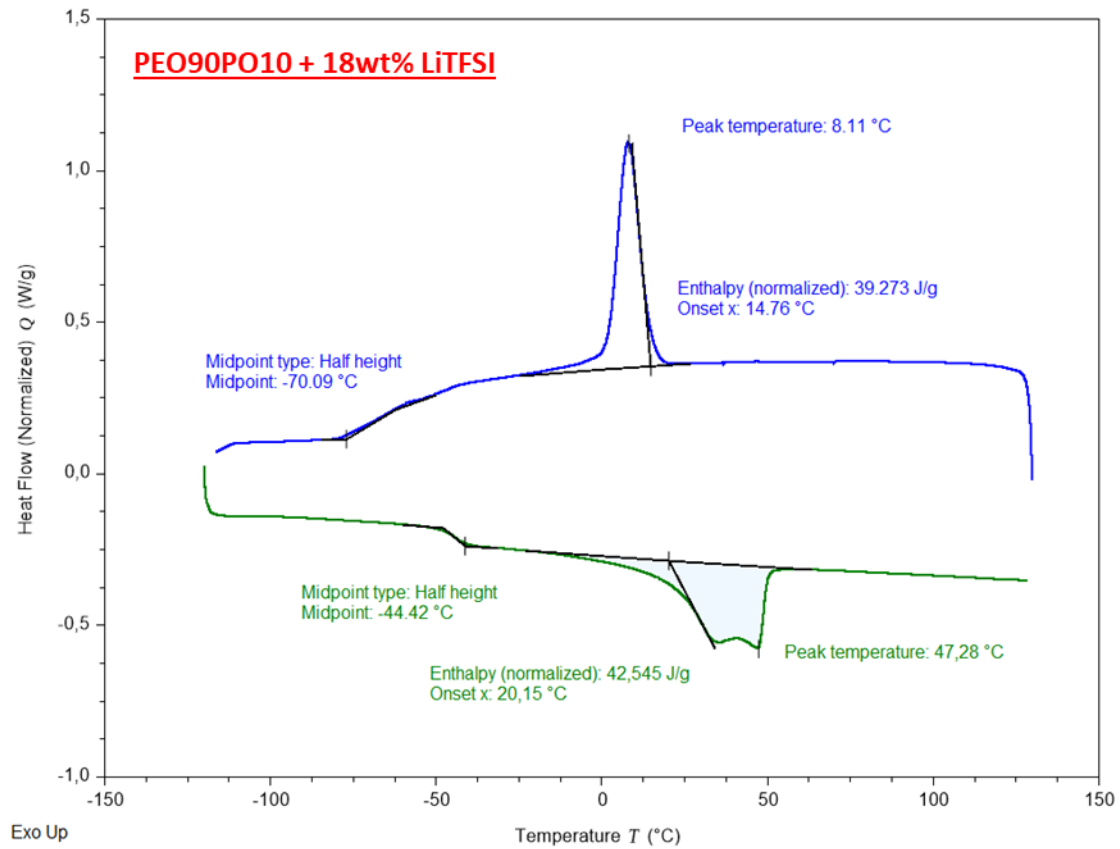
Supplementary Figure 18. Thermogram for PEO94PO06. during heating (green) and cooling (blue)



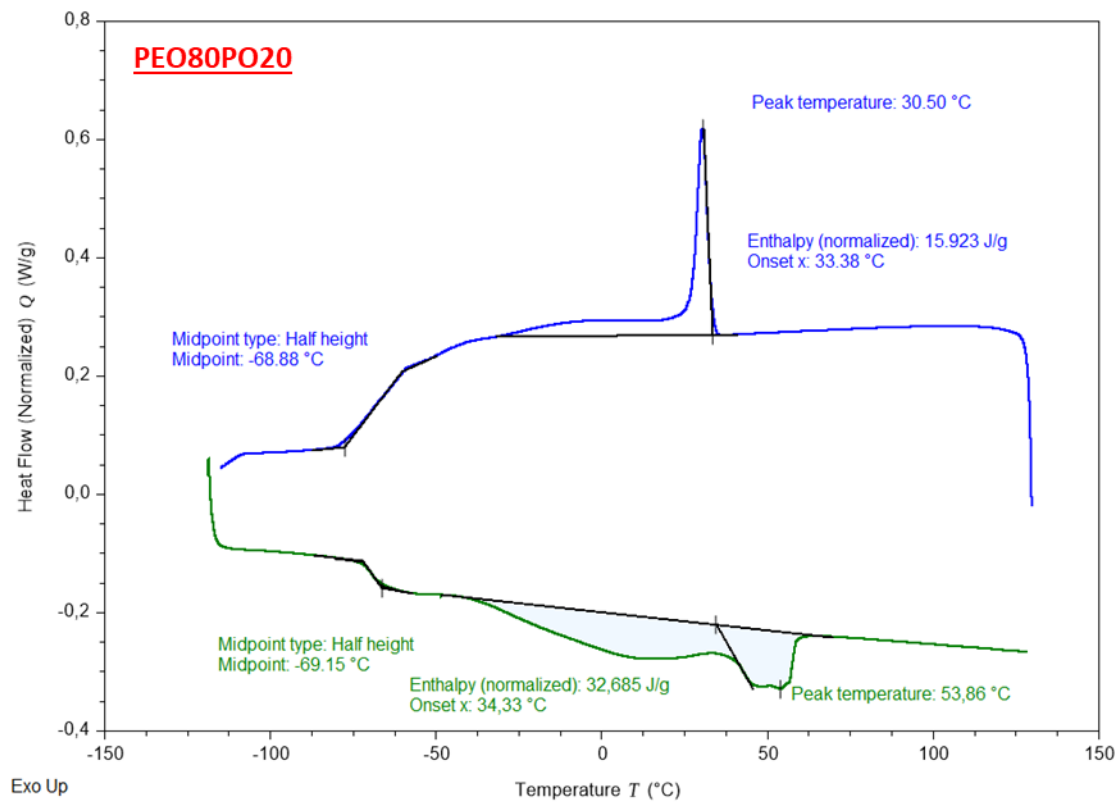
Supplementary Figure 19. Thermogram for PEO94PO06-18Li. during heating (green) and cooling (blue)



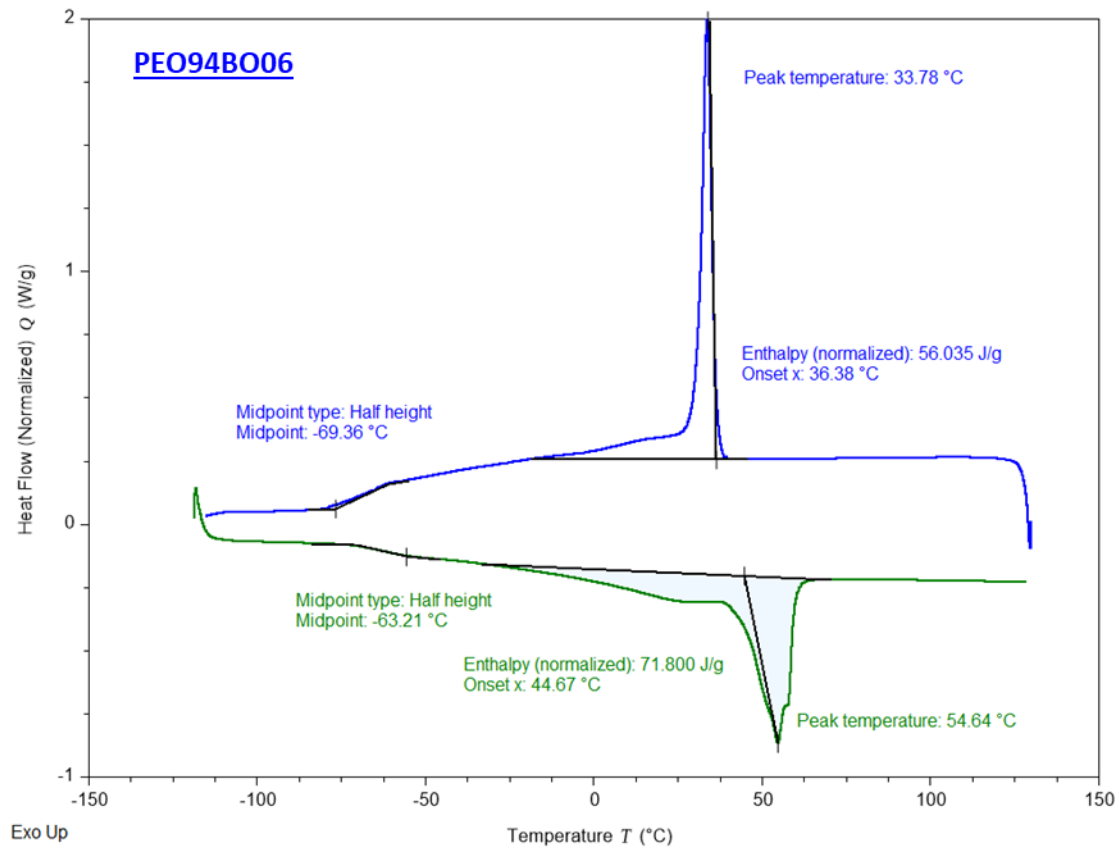
Supplementary Figure 20. Thermogram for PEO90PO10. during heating (green) and cooling (blue)



Supplementary Figure 21. Thermogram for PEO90PO10-18Li. during heating (green) and cooling (blue)

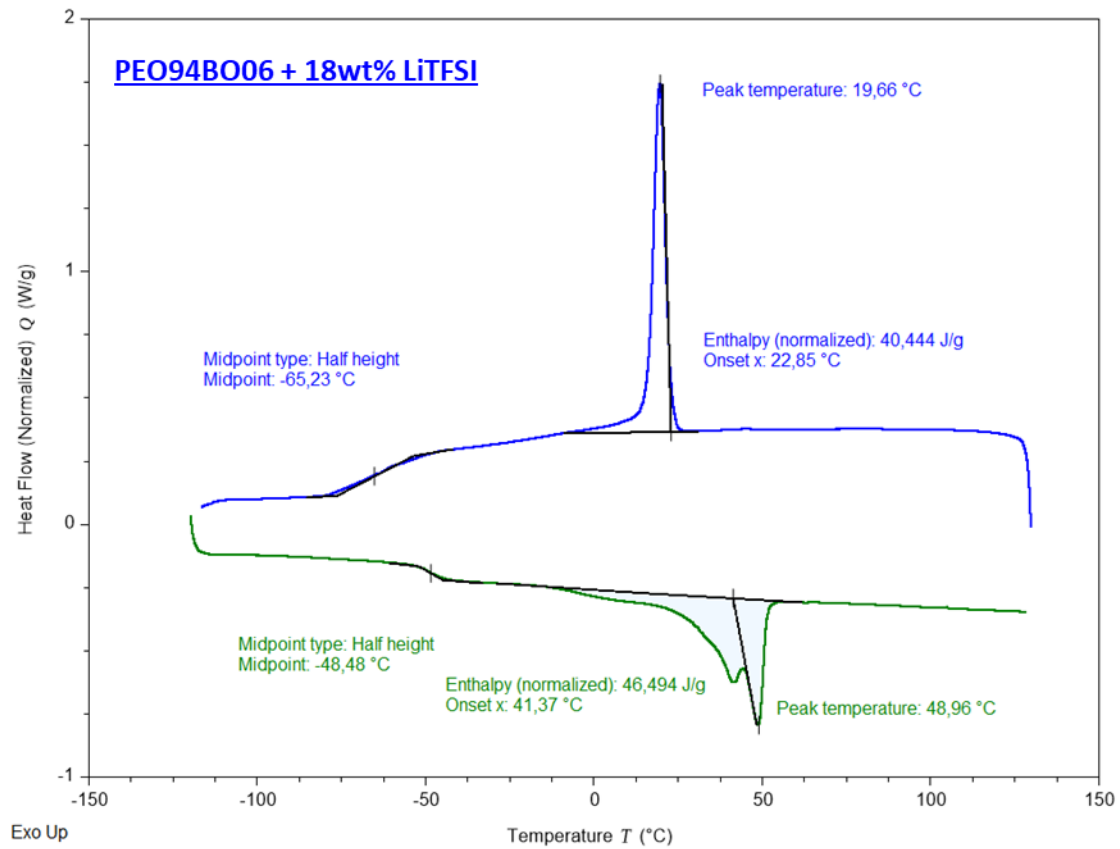


Supplementary Figure 22. Thermogram for PEO80PO20, during heating (green) and cooling (blue)

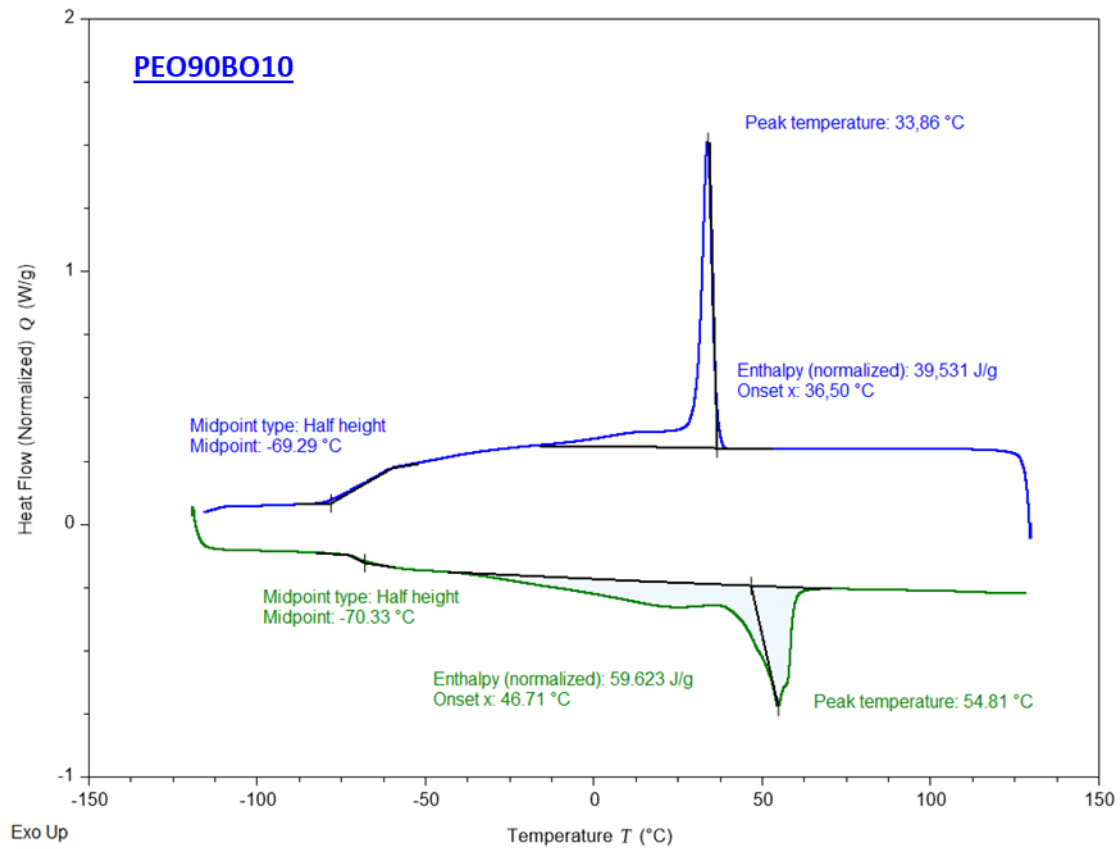


Supplementary Figure 23. Thermogram for PEO94BO06. during heating (green) and cooling (blue)

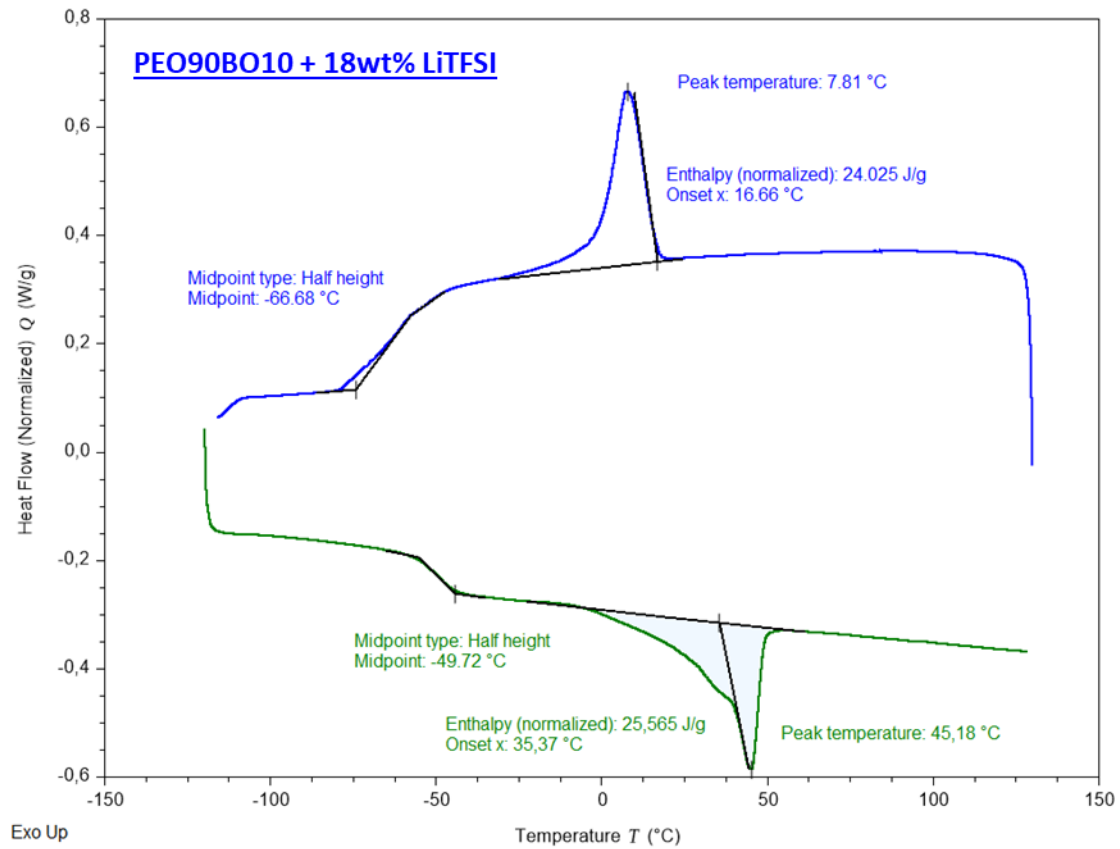




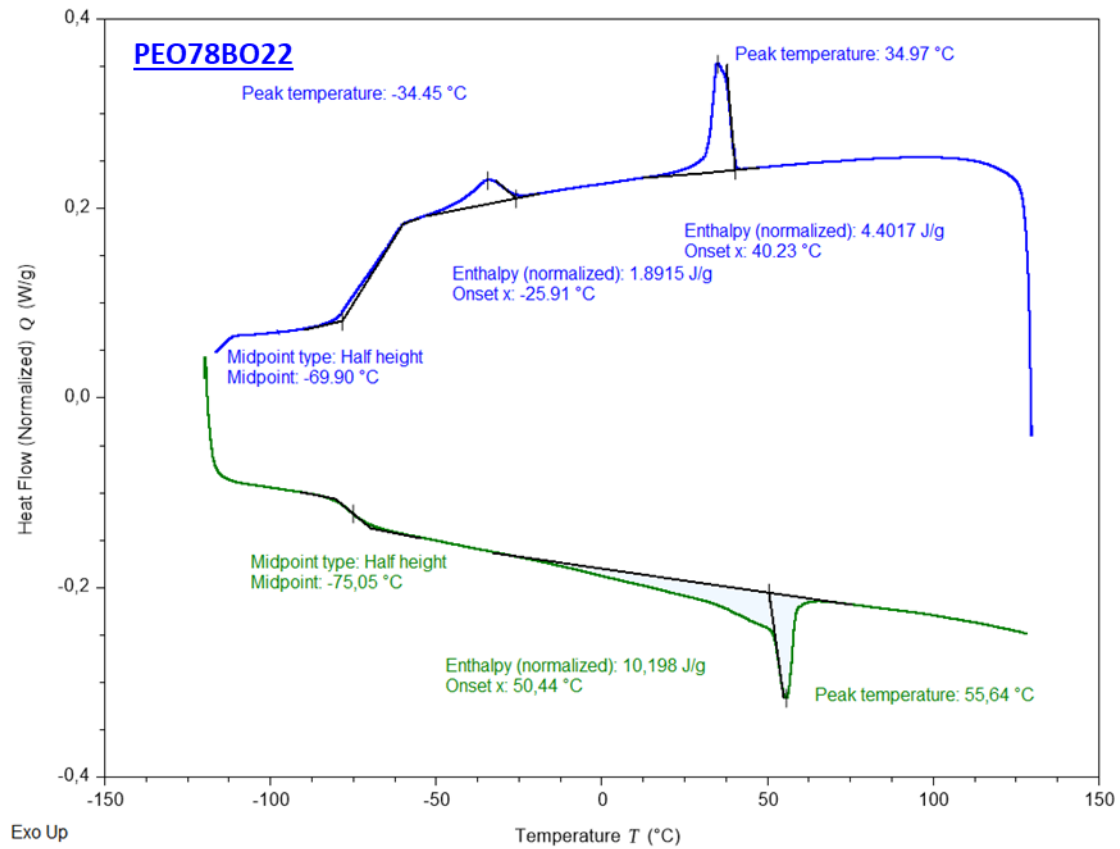
Supplementary Figure 24. Thermogram for PEO94BO06-18Li. during heating (green) and cooling (blue)



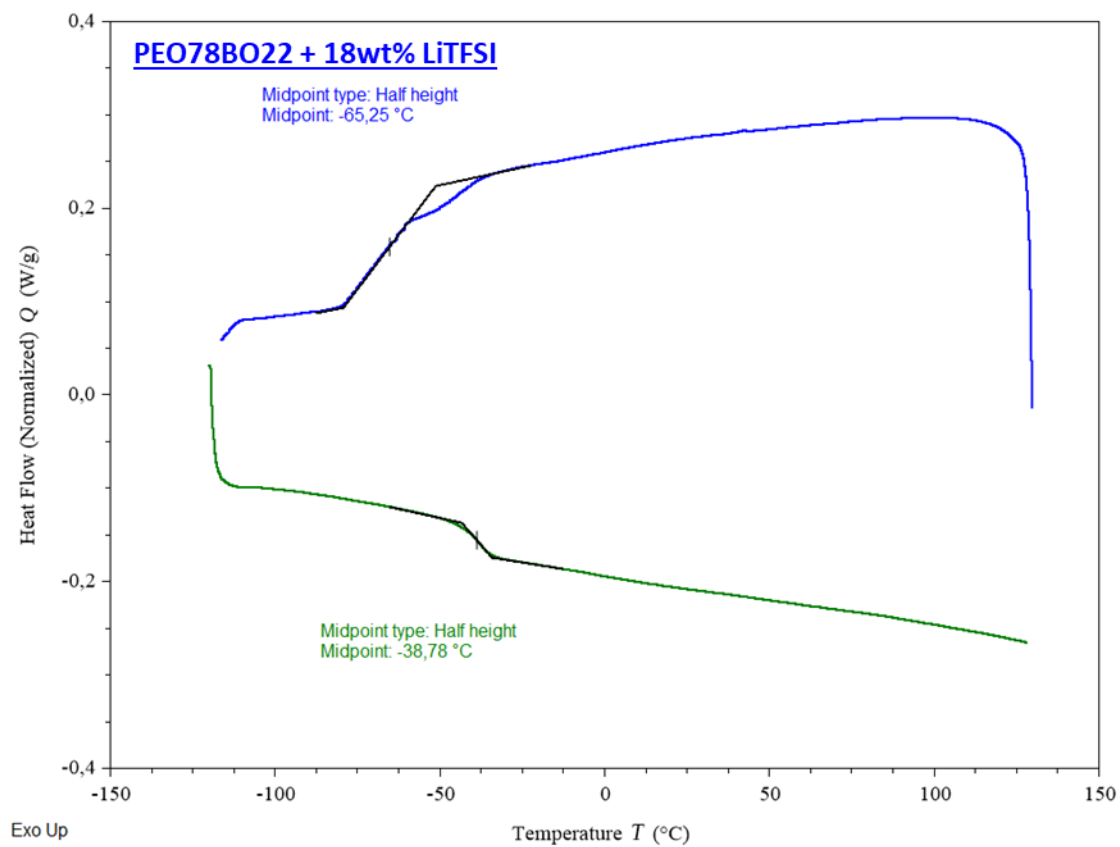
Supplementary Figure 25. Thermogram for PEO90BO10. during heating (green) and cooling (blue)



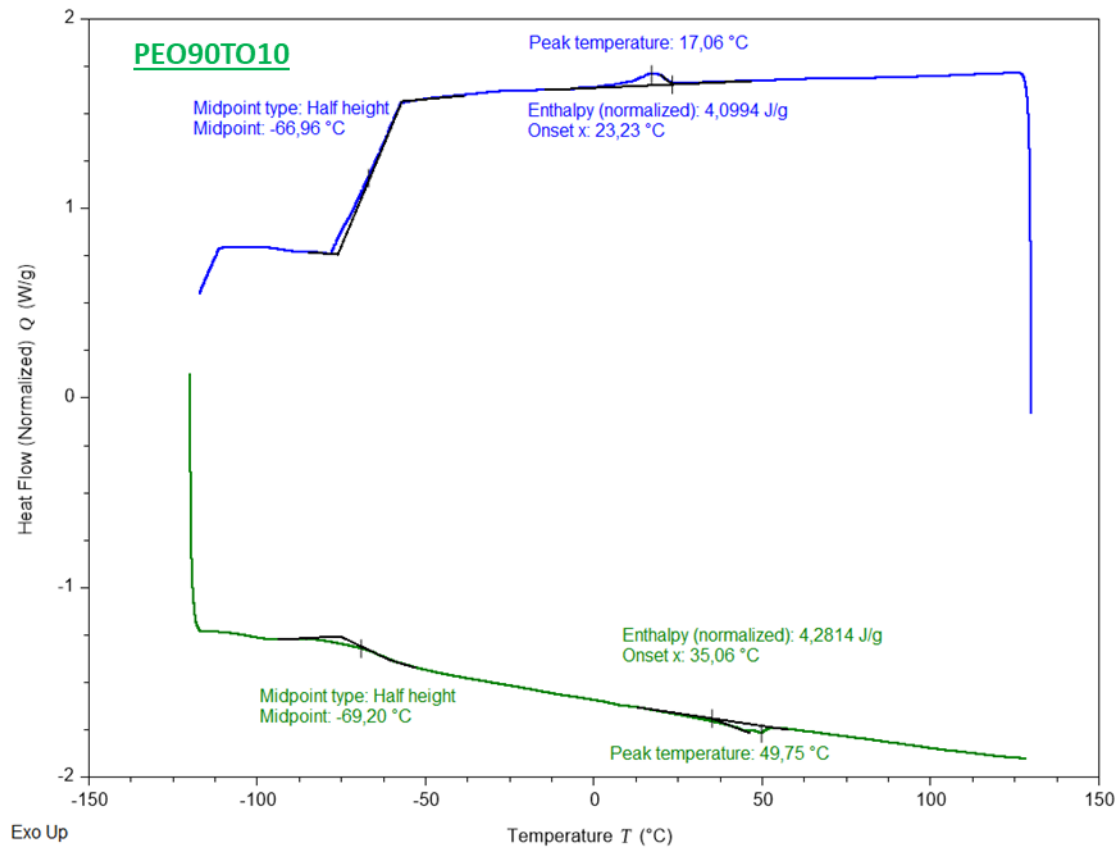
Supplementary Figure 26. Thermogram for PEO90BO10-18Li. during heating (green) and cooling (blue)



Supplementary Figure 27. Thermogram for PEO78BO22. during heating (green) and cooling (blue)

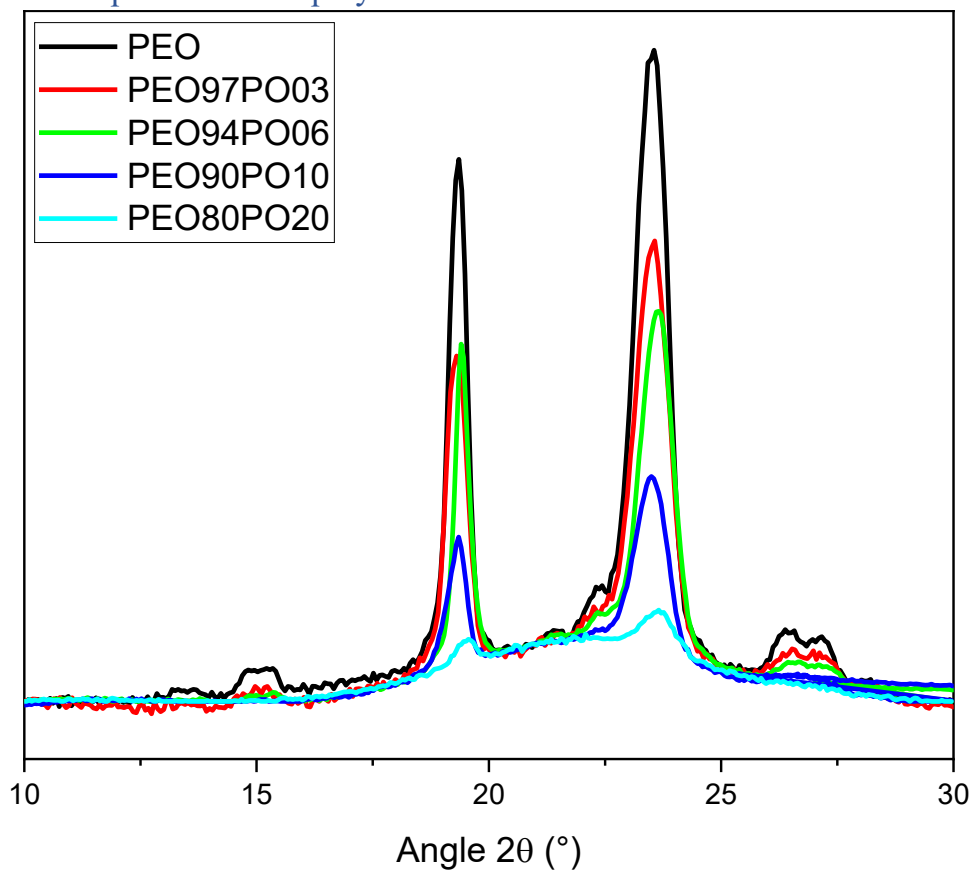


Supplementary Figure 28. Thermogram for PEO78BO22-18Li. during heating (green) and cooling (blue)

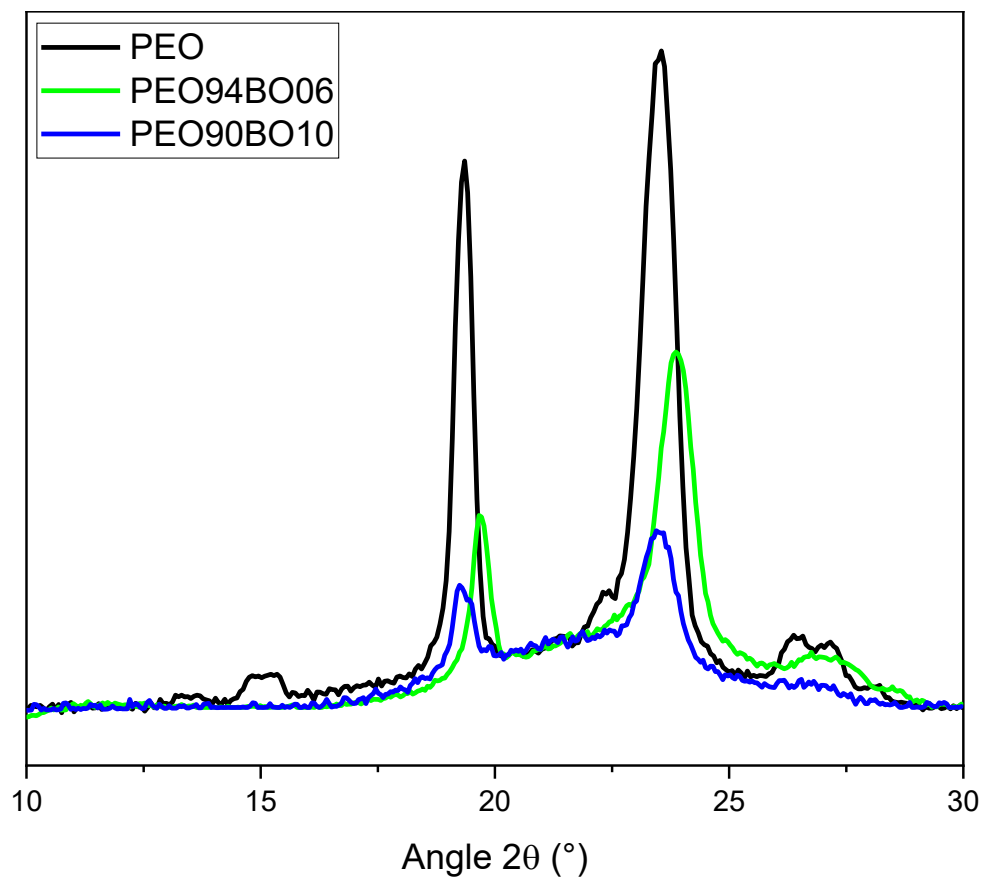


Supplementary Figure 29. Thermogram for PEO90TO10. during heating (green) and cooling (blue)

Powder XRD patterns for copolymers

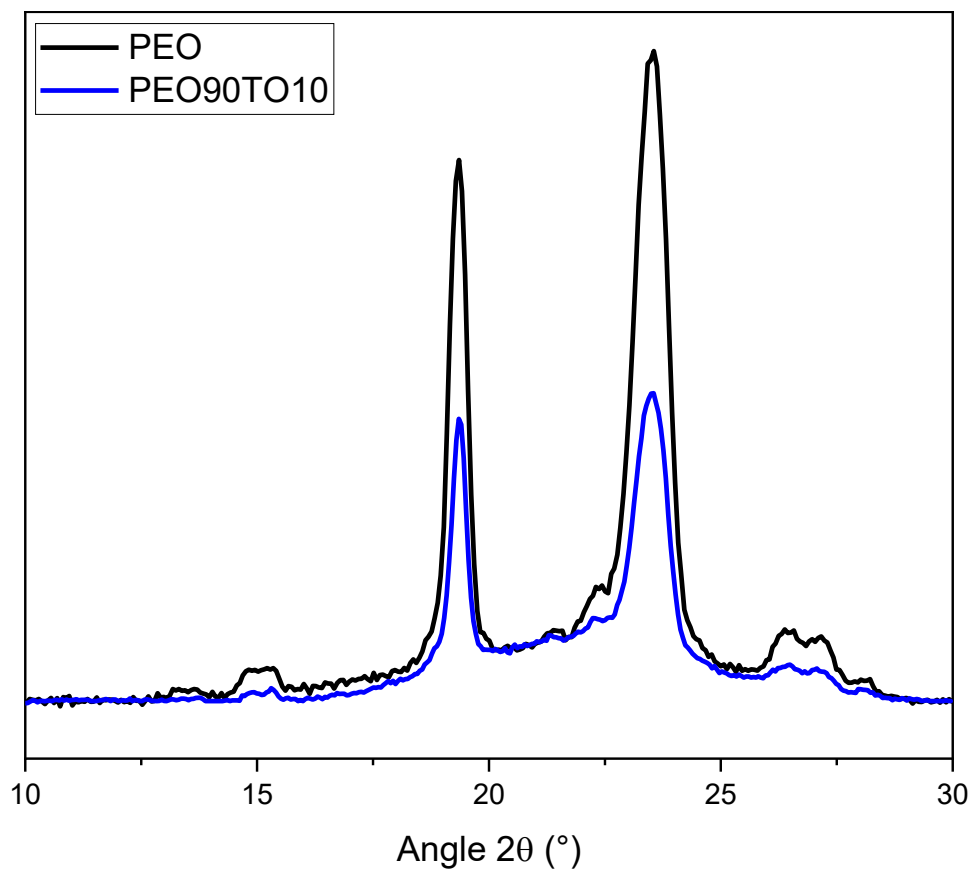


Supplementary Figure 30. pXRD pattern for PEO (black). PEO97PO03 (red). PEO94PO06 (green). PEO90PO10 (blue) and PEO80PO20 (light blue), normalized at the maximum intensity of the amorphous broad diffusion band ( $21^\circ$ )



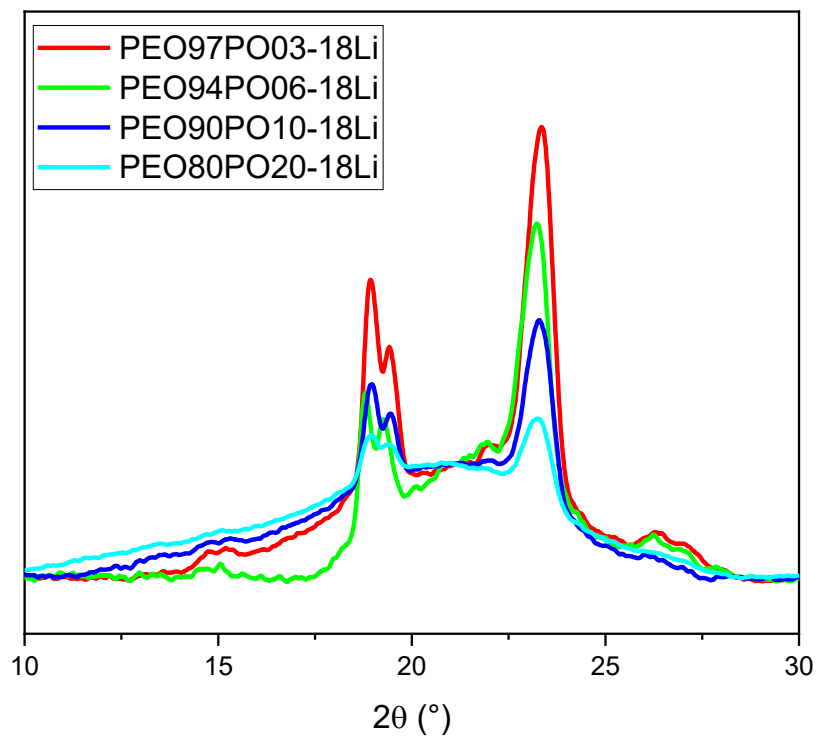
*Supplementary Figure 31. pXRD pattern for PEO (black), PEO94BO06 (green) and PEO90BO10 (blue), normalized at the maximum intensity of the amorphous broad diffusion band (21°)*



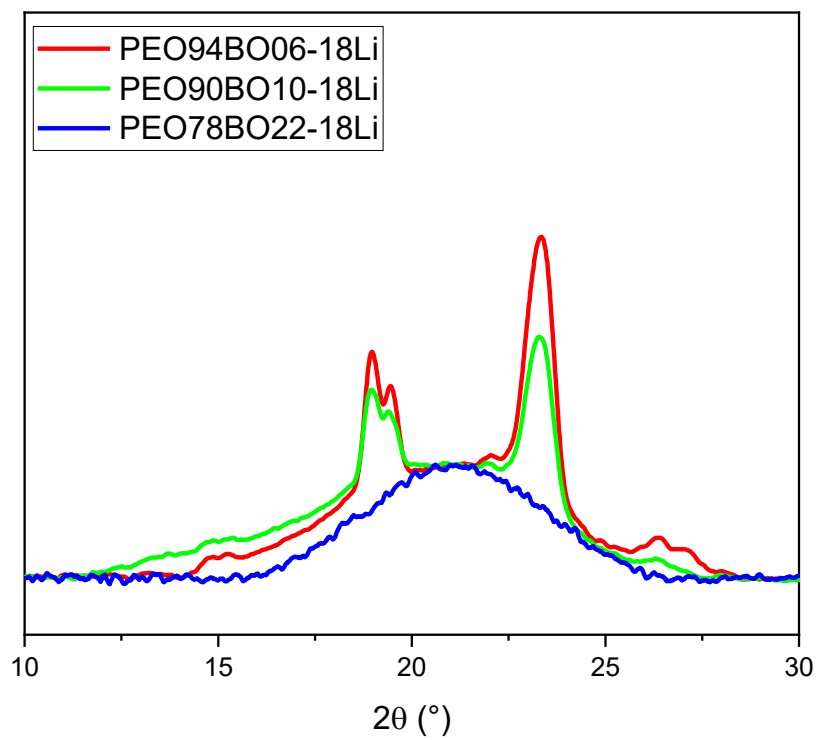


*Supplementary Figure 32. pXRD pattern for PEO (black) and PEO90TO10 (blue). normalized at the maximum intensity of the amorphous broad diffusion band (21°)*

Powder XRD patterns for SPEs



Supplementary Figure 33. Normalized powder XRD patterns for PEOPO SPEs



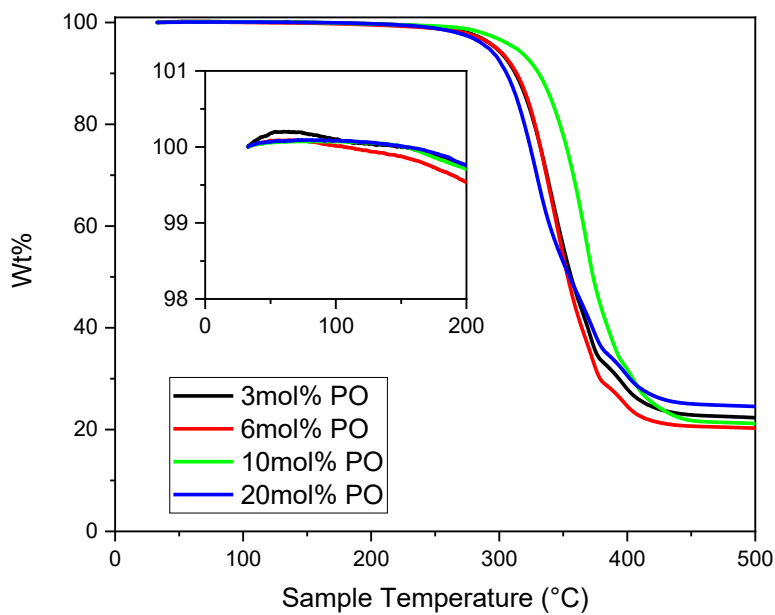
*Supplementary Figure 34. Normalized powder XRD patterns for PEOBO series*

# IONIC CONDUCTIVITY

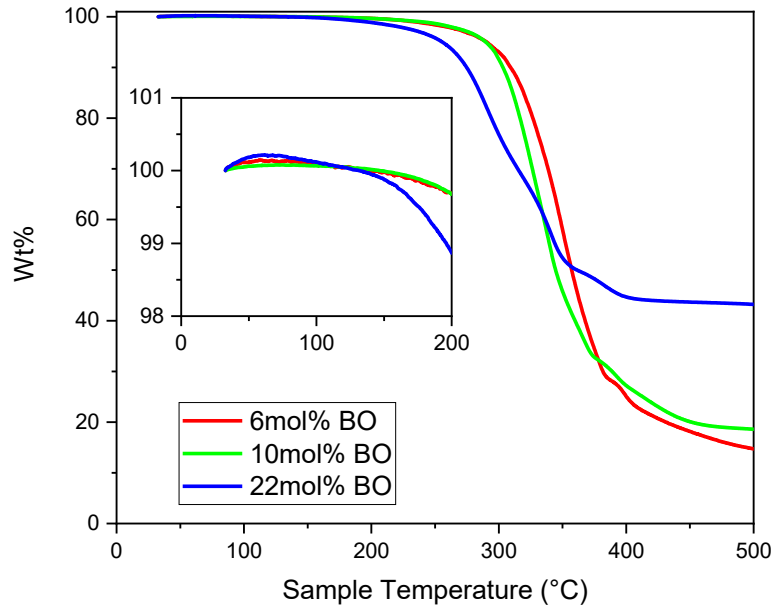
## Thermogravimetric Analysis (TGA) for Residual Solvent Analysis

*Supplementary Note 5:*

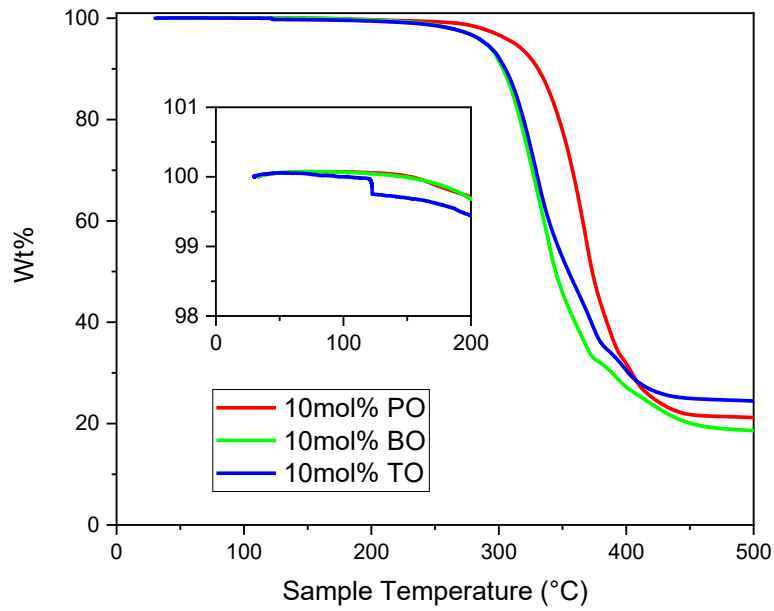
TGA is useful not only to determine the degradation temperature of our materials, but also to assess the amount of residual solvent that could remain trapped in the polymer matrix, and thus affect the ionic conductivity of the materials. The TGA curves are presented here, and as can be seen, all materials were well dried and there is no weight loss that can be observed.



*Supplementary Figure 35. TGA curves for PEOPC SPEs containing 18wt% LiTFSI and either 3mol% (black), 6mol% (red), 10mol% (green) or 20mol% (blue) PO*



Supplementary Figure 36. TGA curves for PEOBO SPEs containing 18wt% LiTFSI and either 6mol% (red), 10mol% (green) or 22mol% (blue) BO

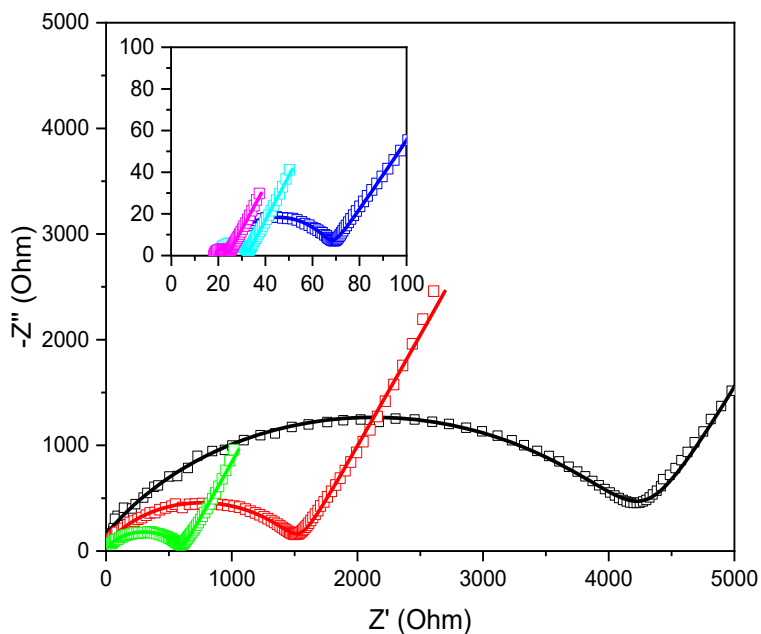


Supplementary Figure 37 TGA curves of SPEs containing 18wt% LiTFSI and 10mol% of comonomers (PO in red, BO in green, and TO in blue)

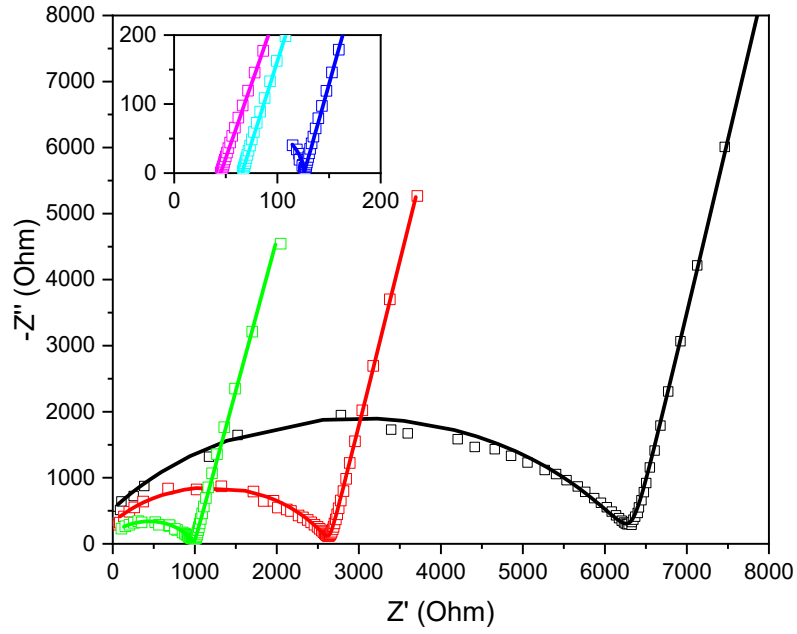
## Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

Supplementary Note 6:

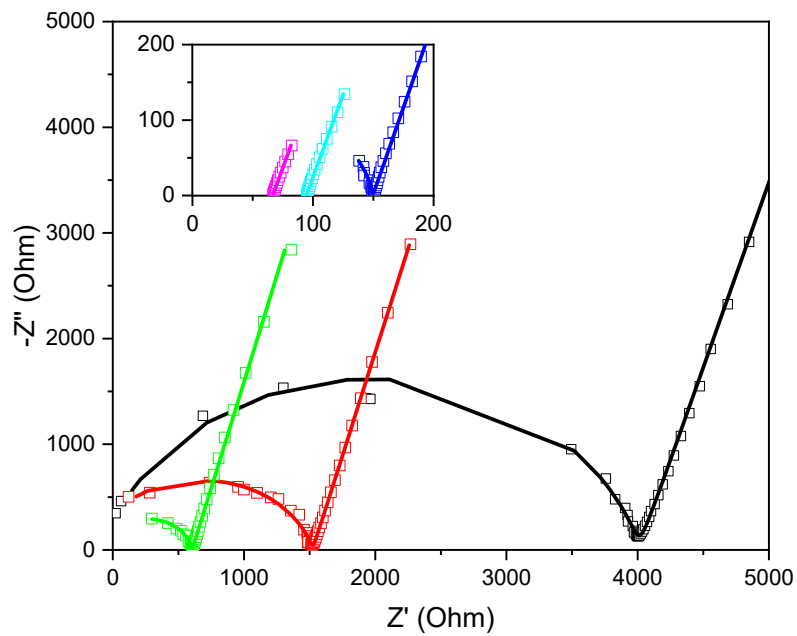
Complex plane plots ( $-Z''$  vs  $Z'$ ) obtained by EIS measurements on samples. at various temperatures are shown in this section with the following color coding: 25°C in black. 35°C in red. 45°C in green. 55°C in blue. 65°C in cyan (light blue) and 75°C in magenta. Each sample had a different thickness. ranging between 80 and 570  $\mu\text{m}$ . leading to strong difference in resistance ( $Z'$ ) between each sample.



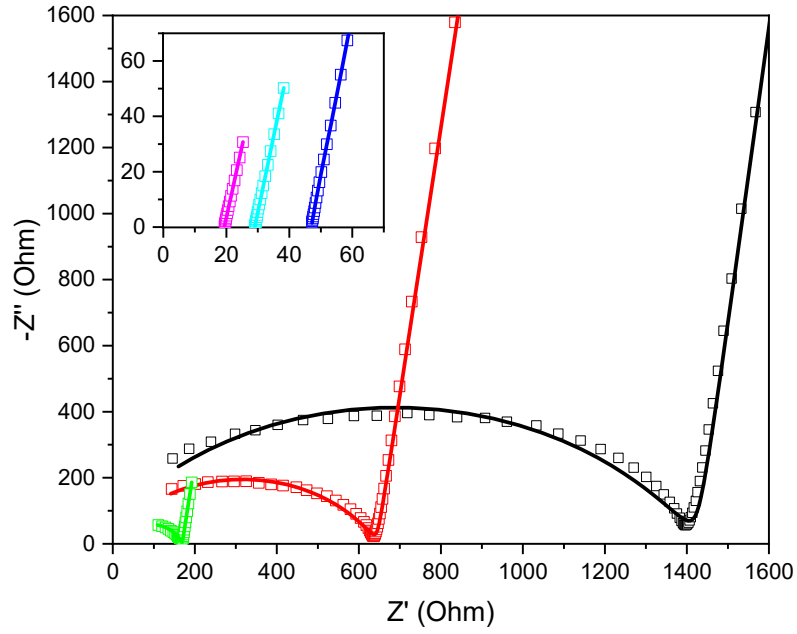
Supplementary Figure 38. Nyquist plot obtained from the EIS measurement on PEO-18Li at various temperature ( $t = 180\mu\text{m}$ )



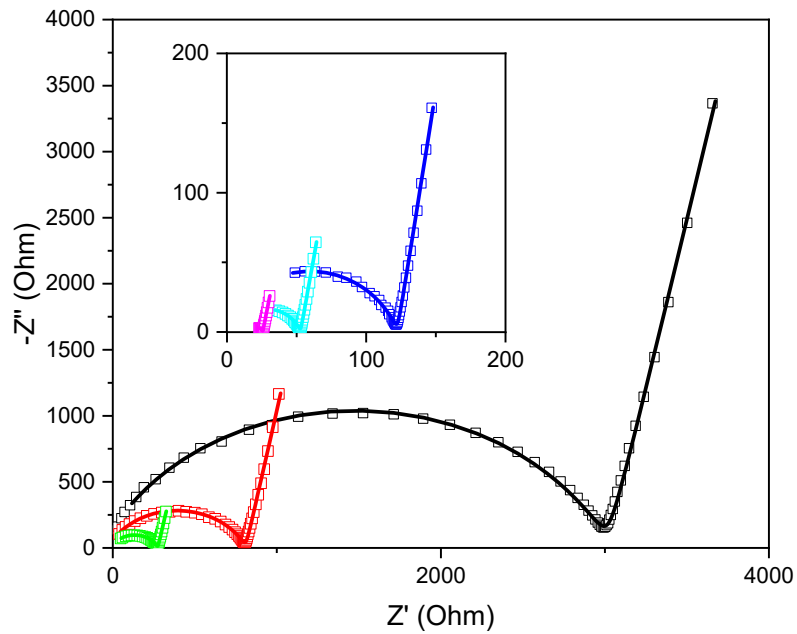
Supplementary Figure 39. Nyquist plot obtained from the EIS measurement on PEO97PO03-18Li at various temperature ( $t = 320\mu\text{m}$ )



Supplementary Figure 40. Nyquist plot obtained from the EIS measurement on PEO94PO06-18Li at various temperature ( $t = 330\mu\text{m}$ )

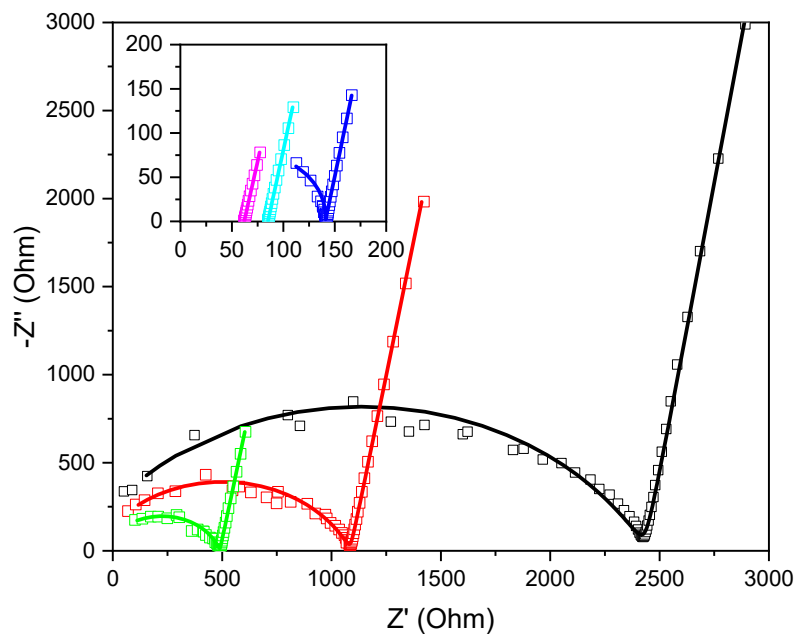


Supplementary Figure 41. Nyquist plot obtained from the EIS measurement on PEO90PO10-18Li at various temperature ( $t = 120\mu\text{m}$ )

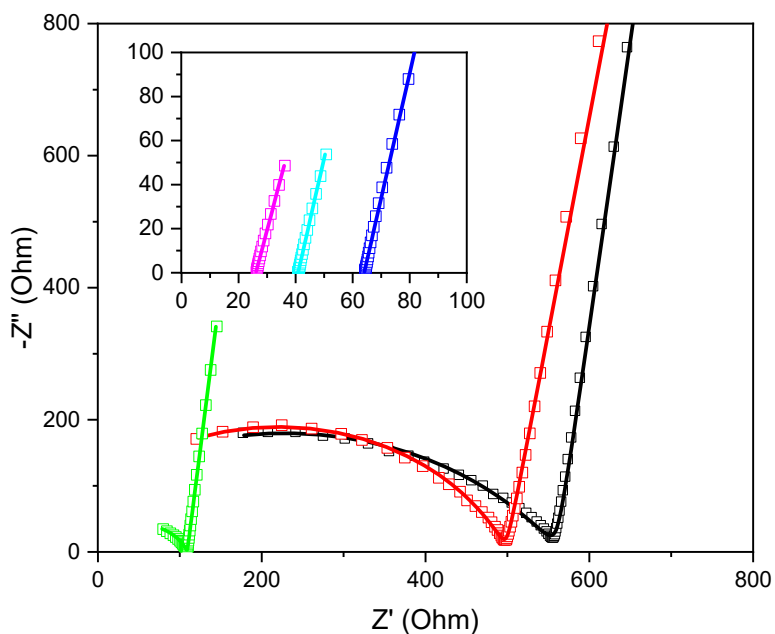


Supplementary Figure 42. Nyquist plot obtained from the EIS measurement on PEO80PO20-18Li at various temperature ( $t = 220\mu\text{m}$ )

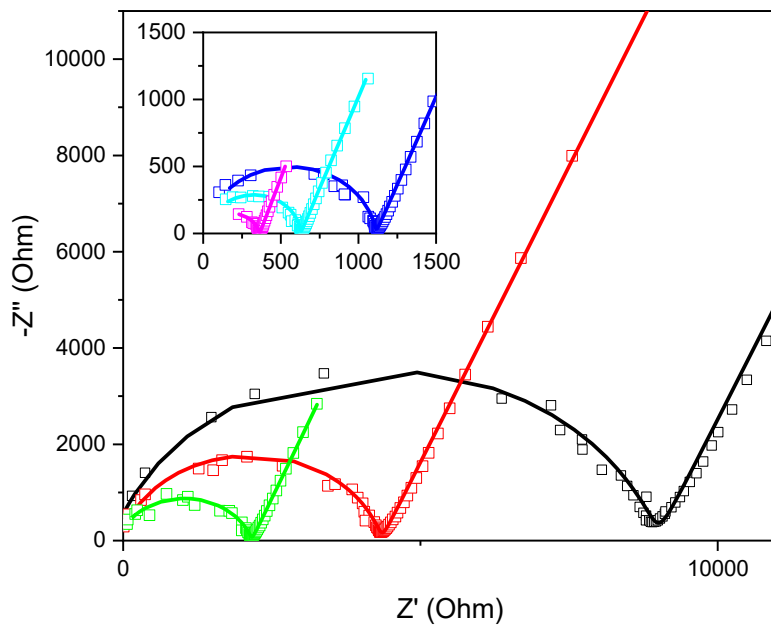




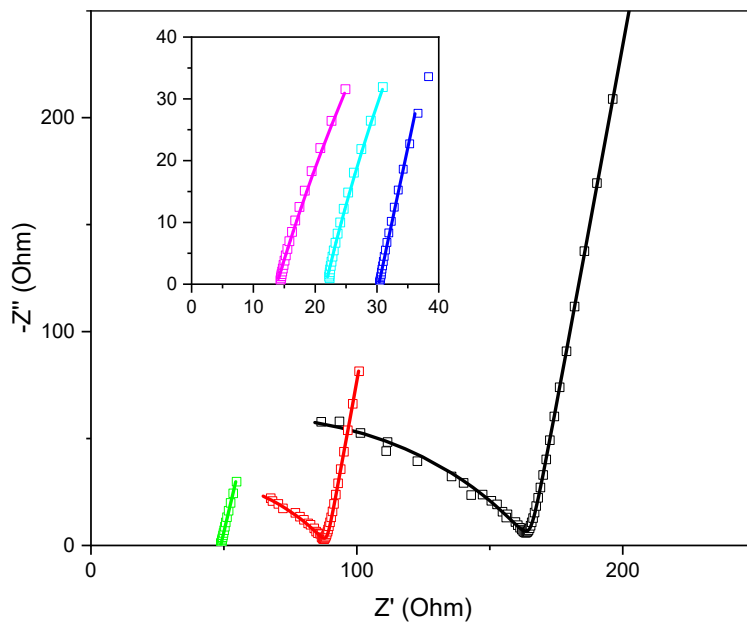
Supplementary Figure 43. Nyquist plot obtained from the EIS measurement on PEO94BO06-18Li at various temperature ( $t = 420\mu\text{m}$ )



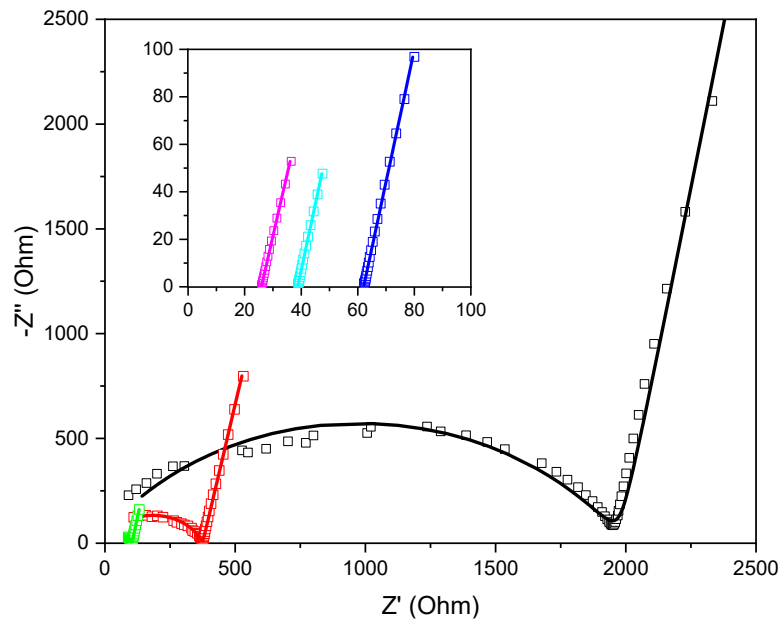
Supplementary Figure 44. Nyquist plot obtained from the EIS measurement on PEO90BO10-18Li at various temperature ( $t = 190\mu\text{m}$ ).



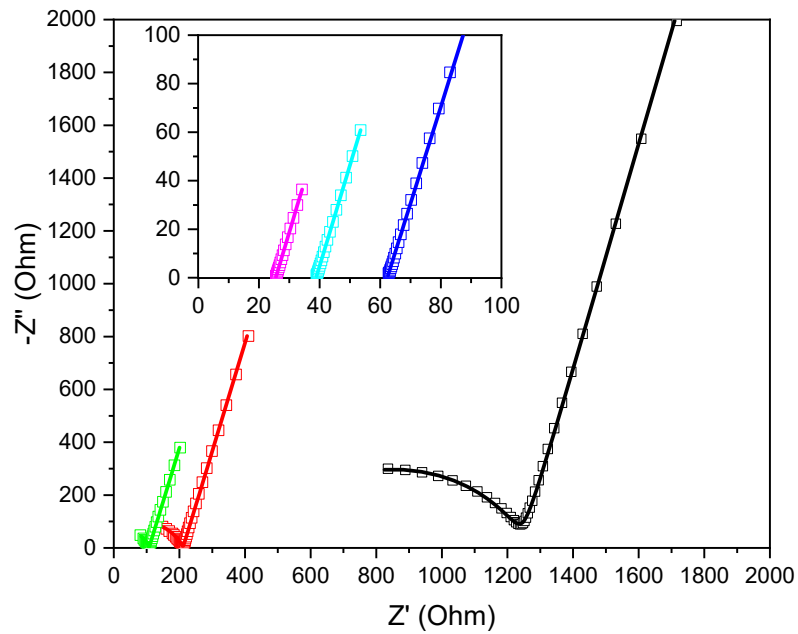
Supplementary Figure 45. Nyquist plot obtained from the EIS measurement on PEO78BO22-18Li at various temperature ( $t = 570\mu\text{m}$ )



Supplementary Figure 46. Nyquist plot obtained from the EIS measurement on PEO90TO10-18Li at various temperature ( $t = 120\mu\text{m}$ )



Supplementary Figure 47. Nyquist plot obtained from the EIS measurement on PEO94PO06-30Li at various temperature ( $t = 160\mu\text{m}$ )



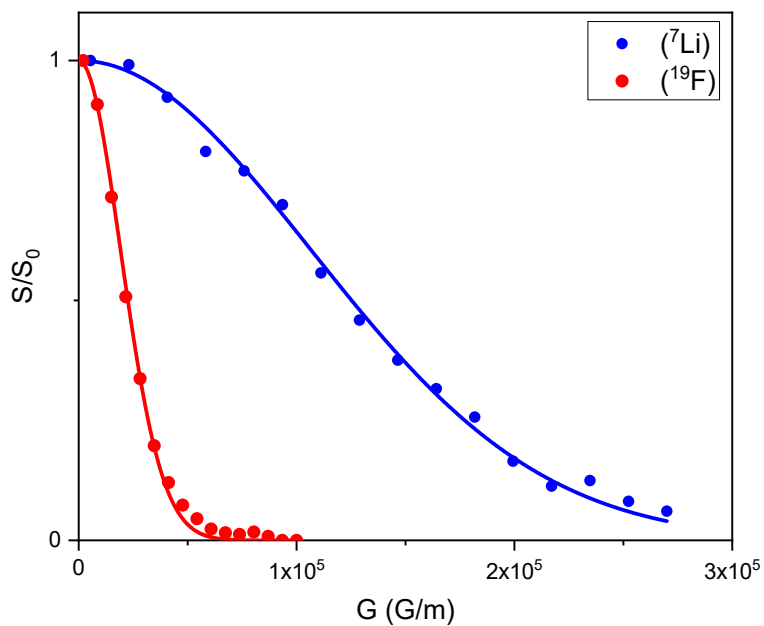
Supplementary Figure 48. Nyquist plot obtained from the EIS measurement on PEO90PO10-30Li at various temperature ( $t = 260\mu\text{m}$ )

Supplementary Table 6. Activation energies and ionic conductivities at room temperature for materials. using two Arrhenius fit. one below the  $T_m$ . and one above  $T_m$

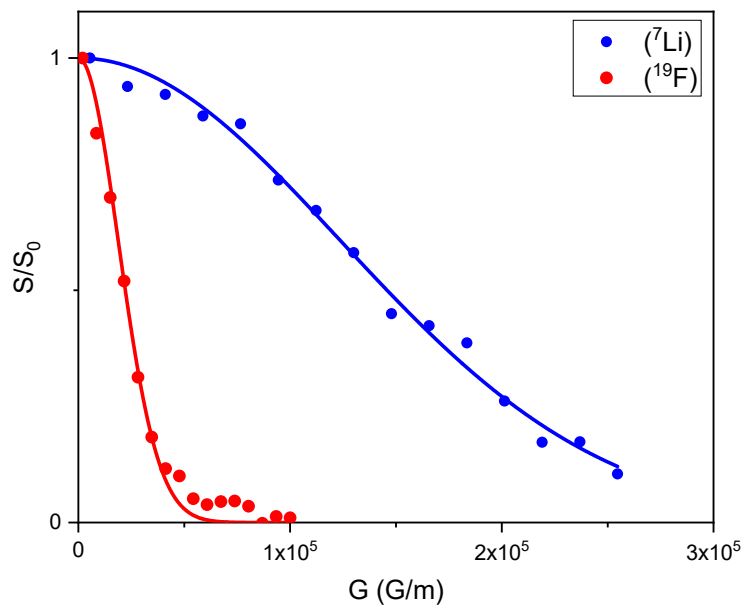
<b>Samples</b>	<b>Ionic Conductivity at 25°C (S cm<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\sigma_0</math> at <math>T &lt; T_m</math> (S cm<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>E_a</math> at <math>T &lt; T_m</math> (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\sigma_0</math> at <math>T &gt; T_m</math> (S cm<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>E_a</math> at <math>T &gt; T_m</math> (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>
<i>PEO-18Li</i>	5.78E-08	1.3*10 <sup>14</sup>	116	2.2*10 <sup>3</sup>	40
<i>PEO<sub>97</sub>PO<sub>03</sub>-18Li</i>	2.65E-06	4.7*10 <sup>8</sup>	82	1.2*10 <sup>2</sup>	36
<i>PEO<sub>94</sub>PO<sub>06</sub>-18Li</i>	4.42E-06	9.1*10 <sup>7</sup>	76	4.1*10 <sup>1</sup>	34
<i>PEO<sub>90</sub>PO<sub>10</sub>-18Li</i>	1.06E-05	1.0*10 <sup>8</sup>	74	1.5*10 <sup>2</sup>	38
<i>PEO<sub>80</sub>PO<sub>20</sub>-18Li</i>	4.27E-06	1.3*10 <sup>11</sup>	94	6.8*10 <sup>7</sup>	74
<i>PEO<sub>94</sub>BO<sub>06</sub>-18Li</i>	6.85E-06	1.1*10 <sup>8</sup>	75	1.5*10 <sup>1</sup>	31
<i>PEO<sub>90</sub>BO<sub>10</sub>-18Li</i>	8.32E-06	3.4*10 <sup>6</sup>	67	5.6*10 <sup>2</sup>	41
<i>PEO<sub>78</sub>BO<sub>22</sub>-18Li</i>	3.53E-06	3.5*10 <sup>4</sup>	57	6.1*10 <sup>4</sup>	59
<i>PEO<sub>90</sub>TO<sub>10</sub>-18Li</i>	3.34E-05	2.9*10 <sup>7</sup>	68	2.1*10 <sup>2</sup>	38

# PFG-SSNMR OF ${}^7\text{Li}$ AND ${}^{19}\text{F}$ FOR DETERMINATION OF SELF-DIFFUSION COEFFICIENTS OF $\text{Li}^+$ AND TFSI $^-$

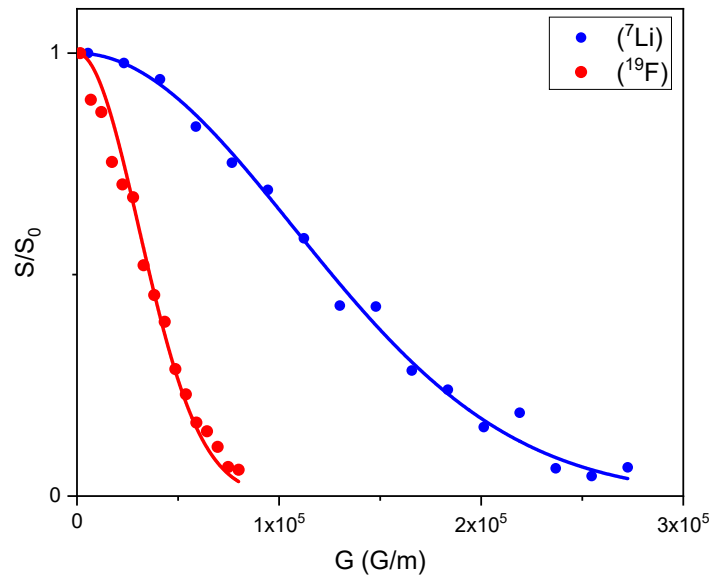
Signal attenuation curves under PFG-SSNMR



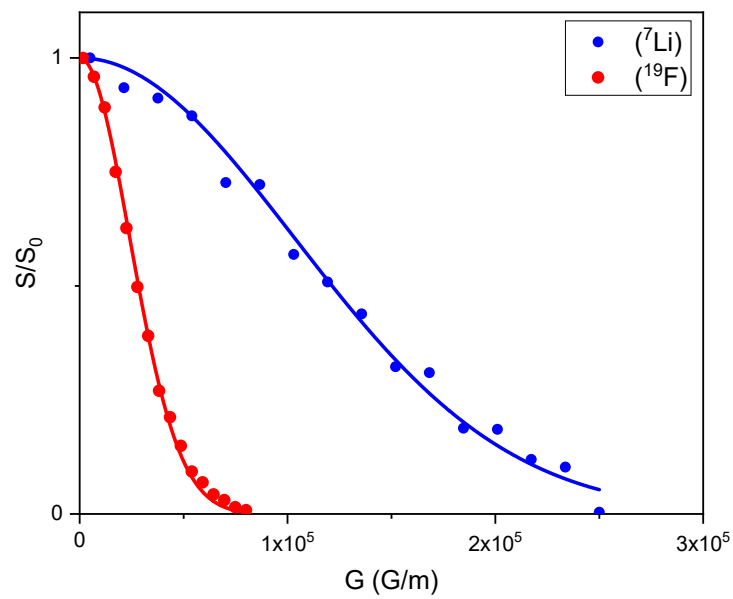
Supplementary Figure 49. Attenuation curve for PEO-18Li for  ${}^7\text{Li}$  and  ${}^{19}\text{F}$



Supplementary Figure 50. Attenuation curve for PEOP-18Li for  ${}^7\text{Li}$  and  ${}^{19}\text{F}$

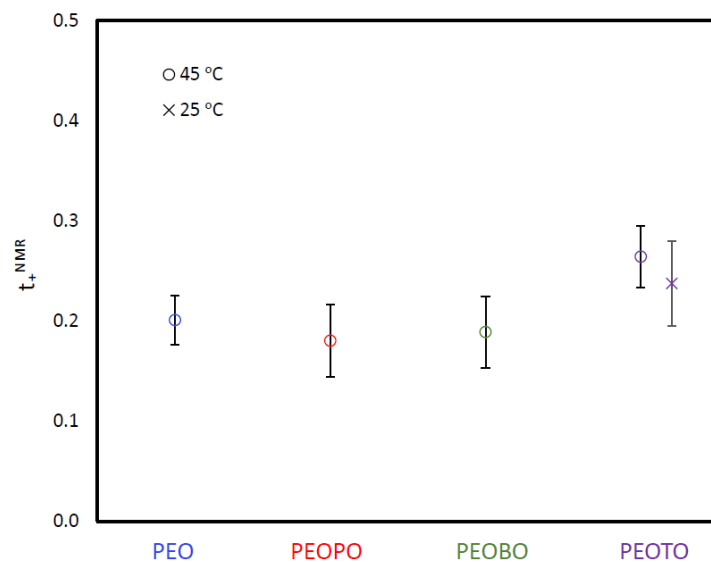


Supplementary Figure 51. Attenuation curve for PEOBO-18Li for  ${}^7\text{Li}$  and  ${}^{19}\text{F}$

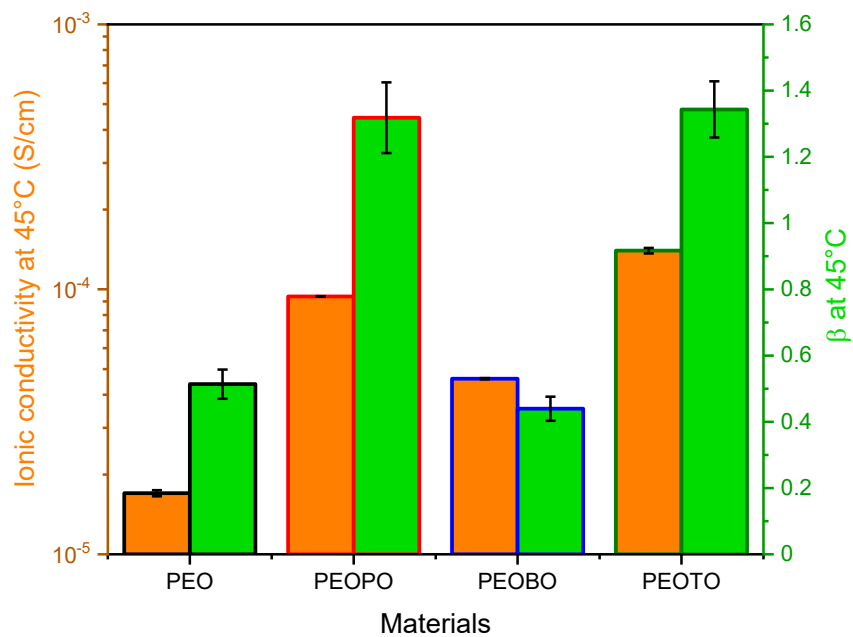


Supplementary Figure 52. Attenuation curve for PEOTO-18Li for  ${}^7\text{Li}$  and  ${}^{19}\text{F}$

### Transference numbers by PFG-SSNMR and ideality parameters



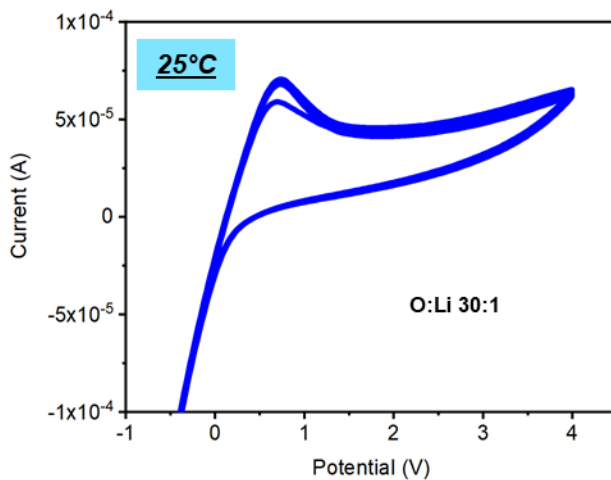
Supplementary Figure 53.  $\text{Li}^+$  transport number obtained by PFG-SSNMR of  $^7\text{Li}$  and  $^{19}\text{F}$



Supplementary Figure 54. Ideality  $\beta$  coefficient correlation with ionic conductivities at same temperature (45°C)

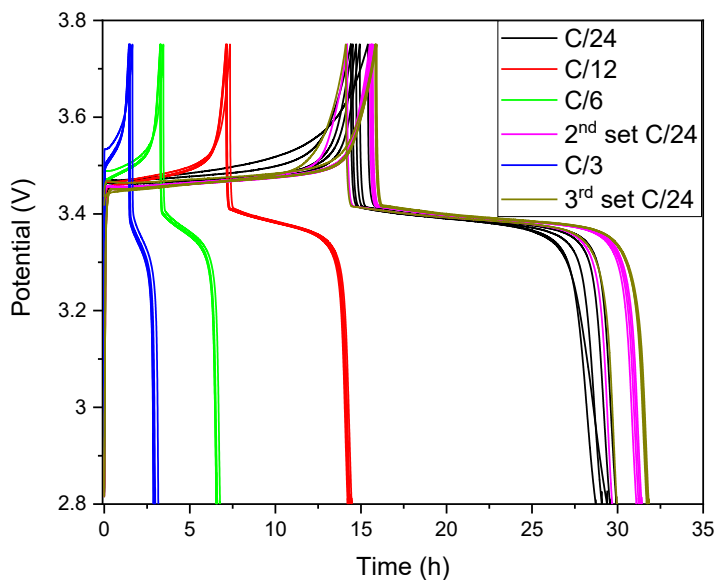
# ELECTROCHEMICAL TESTS

## Cyclic Voltammetry of a Li|PEO90PO10-18Li|Li Cell



Supplementary Figure 55. Cyclic voltammetry of a Li|PEO90PO10-18Li|Li symmetric cell, between -0.5 and 4V, at a scan rate of  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , done at 25°C. 5 cycles are shown, and they all overlap perfectly (except the 1<sup>st</sup> one), showing excellent stability of the SPE over cycling, even at such extreme potential values.

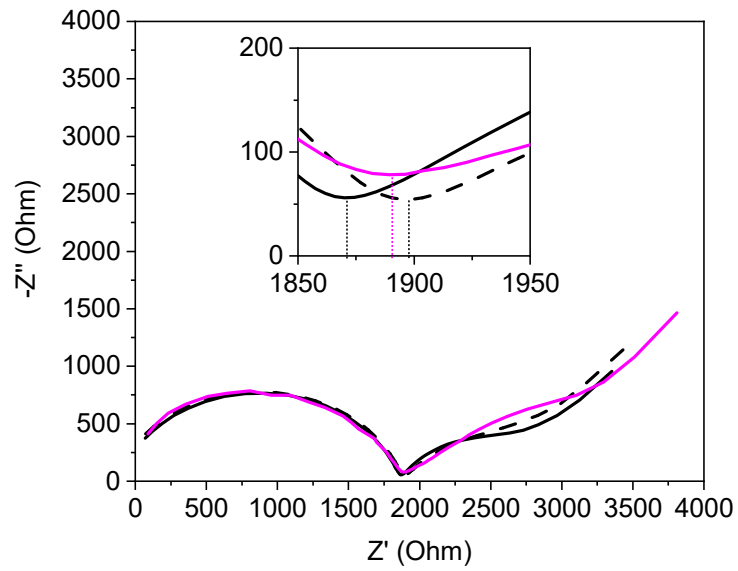
## Potential Curves Over Time During Cycling



Supplementary Figure 56. Potential curves during the cycling of coin cell batteries, between 2.80V and 3.75V

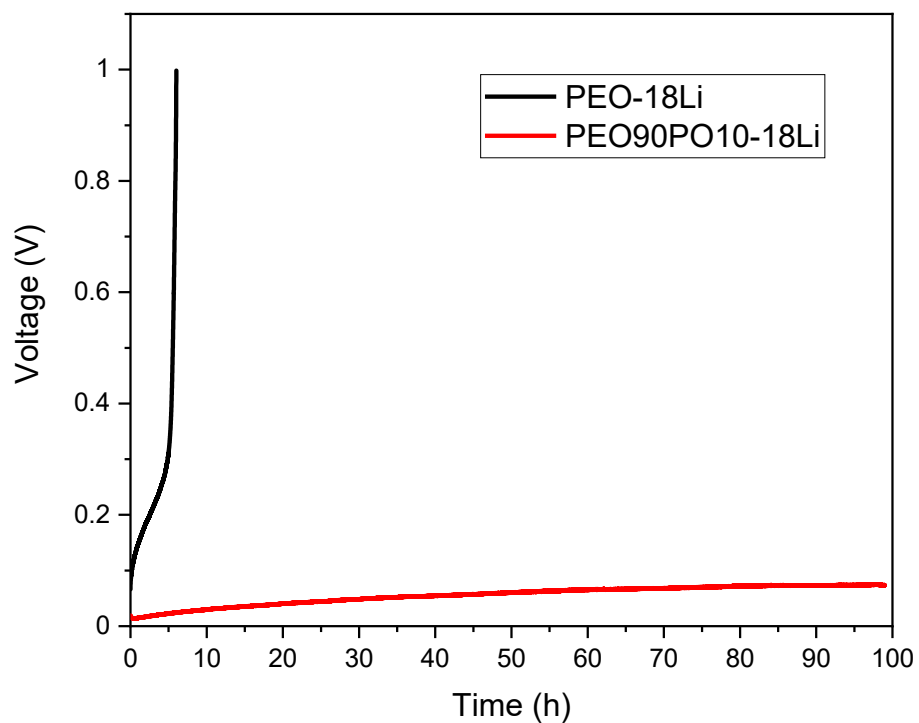


## EIS on Coin Cell Batteries



*Supplementary Figure 57. EIS of coin cell batteries before cycling (black solid line), after the first C/24 cycle (black dashed line) and after all cycles (magenta solid line) showing little changes in the complex impedance curves*

## Relative Stability of PEO90PO10-18Li Membranes



*Supplementary Figure 58. Comparative galvanostatic curves taken at  $0.01 \text{ mA cm}^{-2}$  on Li|Li symmetric cells for PEO SPEs (black) and for PEO90PO10-18Li membranes (red). The difference can be ascribed to a better interfacial stability. The measurements were stopped for the PEO90PO10-18Li membranes after 99h, due to an internal limitation on the Zahner Zennium galvanostat.*



## ANNEXE 2. INFORMATIONS SUPPLÉMENTAIRES DE L'ARTICLE PRÉSENTÉ AU CHAPITRE 3

Tout ce qui suit dans cette annexe est rédigé en anglais puisqu'il s'agit des informations supplémentaires soumises de concert avec l'article « The Unusual Conductivity of Na<sup>+</sup> in PEO-Based Statistical Copolymers Solid Electrolytes : When Less Means More », présenté au chapitre 3.

# **The Unusual Conductivity of Na<sup>+</sup> in PEO-Based Statistical Copolymers Solid Electrolytes: When Less Means More**

Vincent St-Onge<sup>[a]</sup>, Sylviane Rochon<sup>[b]</sup>, Jean-Christophe Daigle<sup>[b]</sup>, Armand Soldera<sup>[a]</sup>, and Jerome P. Claverie\*<sup>[a]</sup>

## Supporting Information

# Table of Content

ANNEXE 2. INFORMATIONS SUPPLÉMENTAIRES DE L'ARTICLE PRÉSENTÉ AU CHAPITRE 3 .....	216
EXPERIMENTAL SECTION .....	220
MATERIALS PROPERTIES .....	225
NMR CHARACTERIZATION OF STATISTICAL COPOLYMERS.....	226
<sup>1</sup> H NMRs.....	226
Chain End Analysis and Determination of $M_n$ .....	230
Quantitative <sup>13</sup> C NMRs.....	232
Microstructure Analysis.....	235
THERMOGRAMS/DSC MEASUREMENTS AND THERMAL PROPERTIES .....	239
PEO97PO03 Series .....	239
PEO94PO06 Series .....	240
PEO80PO20 Series .....	241
Evolution of $T_{ms}$ with salt content.....	242
Evolution of $T_{gs}$ with salt content.....	243
Evolution of crystallinity contents with salt content.....	244
ELECTROCHEMICAL STABILITY WINDOW (CYCLIC VOLTAMMETRY).....	245
CONDUCTIVITY MEASUREMENTS.....	247
Cell Design for Conductivity Measurement .....	247
EIS for PEO Series.....	248
EIS for PEO97PO03 Series .....	253
EIS for PEO94PO06 Series .....	258
EIS for PEO90PO10 Series .....	263

EIS for PEO80PO20 Series .....	268
Ionic Conductivity Curves for all Materials (Grouped by Families) .....	273
Reported Ionic Conductivities for All-Solid-State Polymer Electrolytes.....	275
2D Ionic Conductivity vs Temperature, Salt and PO Contents – Variable Scale.....	276
Ideal Ionic Conductivities $\sigma_0$ from VFT Fittings .....	277
VFT Calculated Ionic Conductivities .....	278
MOLECULAR DYNAMICS .....	279
T <sub>g</sub> Calculation .....	279
Simulated P <sub>2</sub> vs Temperature.....	280
REFERENCES .....	281

All data are available at Zenodo with the following DOI: [10.5281/zenodo.5115237](https://doi.org/10.5281/zenodo.5115237).

## EXPERIMENTAL SECTION

**Materials:** Chlorobenzene, benzyl alcohol, anhydrous THF and toluene were purchased from Millipore-Sigma, dried over calcium hydride, distilled under reduced pressure, and stored over 4Å molecular sieves in a nitrogen-filled glovebox. Ethylene oxide was purchased from Praxair Inc (now Linde Canada Ltée), dried over calcium hydride, and stored in a dried thick-wall Schlenk reservoir. It was then purified by cryo-distillation before each use. Propylene oxide (PO) was purchased from Millipore-Sigma, dried over calcium hydride, distilled under argon, then stored in a nitrogen-filled glovebox. All other chemicals were purchased from Millipore-Sigma, were stored in a nitrogen-filled glovebox, and used without further purification.

**General procedure for catalyst synthesis:** In a quartz tube, Davisil grade 636 silica was dehydrated for 2h at 250°C in a tubular oven, then quickly transferred in a nitrogen filled glovebox. In the glovebox, the dehydrated silica (10g) and toluene (100 mL) were added to a 500 mL round bottom flask and the mixture was stirred. Using a syringe, triethyl aluminum (0.14 mL, 1 eq relative to the remaining -OH groups on silica) was added dropwise over 1h. Benzyl alcohol (20 mL) was then added very slowly, dropwise, over 2h, then the mixture was stirred for an additional 1h. *This reaction is exothermic and generates ethane. If performed in a glovebox, the glovebox must be placed in purge-mode during the addition to evacuate the evolved ethane.* Once the mixture was quenched with benzyl alcohol, the solvent was evaporated under reduced pressure at 65°C to yield the resulting catalyst as a white-yellowish crystalline powder in quantitative yield.



**General procedure for statistical copolymerization:** Caution: *EO is a highly-flammable toxic gas – all manipulations were performed in thick glassware that can withstand higher pressures than usual glassware.* The procedure was adapted from previous literature.<sup>[1]</sup> Within the argon filled glovebox, the catalyst (0.4 g, 0.1 mmol of active center), chlorobenzene (60 mL), and PO (0 mL for PEO, 3 mL for PEO97PO03, 6 mL for PEO94PO06, 10 mL for PEO90PO10, or 20 mL for PEO80PO20) were added to a 250 mL half-jacketed three-necks round bottom flask equipped with a vacuum/gas glass valve and a stir bar. The flask was then removed from the glovebox and the mixture was frozen in liquid nitrogen while remaining under inert atmosphere. Once frozen, and under a flow of argon, the EO Schlenk reservoir was connected to one of the necks, while a pressure sensor was connected to the remaining neck. The setup was then placed under vacuum (200 microns) and left under static vacuum (the glass valve was closed while the system remained under vacuum). The reaction mixture was brought back to room temperature and EO was added while stirring. A water heater and circulator were connected to the half-jacketed part of the flask and the temperature was fixed at 65°C. Once the temperature reached 65°C, the reaction was left to stir for 24h, then the reaction setup was opened (Schlenk and pressure sensor were disconnected), then a flow of argon was passed through the hot reaction mixture to evaporate unreacted monomers, and the resulting mixture was poured into a large beaker containing 500 mL of hexanes and was stirred until precipitated. The polymer was filtered and washed with hexanes and dried under vacuum for 24h to yield 1-2g of white sticky solid materials (the statistical copolymers), which were consequently stored in an argon-filled glovebox.

**General procedure for electrolytes formulation:** In a nitrogen-filled glovebox, in a 20 mL vial containing a stir bar, the statistical copolymer and NaClO<sub>4</sub> were added in various ratio to yield 1g of mixture. THF (10 mL) was added, and the mixture was stirred at 65°C over night to completely dissolve both the polymer and the salt. The solvent was then evaporated, and the polymer was dried under reduced pressure over night to give the SPE.

**Ionic Conductivity Measurements:** In order to accurately measure the conductivity, a specifically designed cell was built following the experimental setup described elsewhere.<sup>[2]</sup> In short, the cell is composed of 2 stainless steel blocking electrodes (round, radius of 0.75 cm) and a cell wall of PTFE with PEEK scaffold. The SPE (100-200 mg) was hot-pressed between the electrodes at 80°C at a pressure of 1 ton (also acting as the upper and lower part of the press) to form the electrolyte film. This cell was then brought back at room temperature and the pressure was lowered to 0.1 ton. The cell was connected to a Zahner Zennium potentiostat and frequency analyzer, and the impedance of the cell was measured at various temperatures (25°C to 75°C, by 10°C steps). Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) measurements were performed at open cell voltage, with an imposed sinusoidal voltage with amplitude 10 mV and frequency ranging from 1 Hz to 4 MHz. The software Zview was used to fit the results with an equivalent electrical circuit. The thickness of the film ( $l$ ) was measured by the height difference between the empty cell and the cell with the film using a micrometer. The conductivity was then calculated from the following equation:

$$\sigma = \frac{l}{R \times A} \quad (\text{SI.1})$$

(with  $A$  being the electrode geometric surface area, and  $R$  being the SPE resistance).

**Cyclic Voltammetry Measurements:** Cyclic voltammetry were performed using a Zahner Zennium potentiostat, between -0.4V and 4V (vs Na<sup>+</sup>/Na), at a scan rate of 10 mV/s, on a symmetric 2 electrodes system, with metallic sodium blocking electrodes, in a CR2032 coin cell casing. The electrolyte films were made using the hot-press technique described above.

**<sup>1</sup>H NMR Characterizations:** Proton NMRs were acquired on a Bruker AVANCE III 300 MHz NMR spectrometer, at a concentration of around 15 mg/mL in CDCl<sub>3</sub>. Chain end analysis was used to determine the number average molecular weight of the statistical copolymers.

**Quantitative <sup>13</sup>C NMR Characterizations:** <sup>13</sup>C NMR spectra were recorded on a Varian 400 MHz NMR spectrometer, at a concentration of around 200 mg/mL in CDCl<sub>3</sub>. Quantitative analysis was performed to determine the microstructure of the polymer chains (statistical analysis of monomers distribution). The acquisition was made using an inverse gated proton decoupling pulse sequence and a relaxation delay of 10s. A total of 4096 scans were done to reach sufficient resolution on each sample.

**MDSC Characterization:** Pans were assembled in a nitrogen-filled glovebox. Around 10 mg of SPE materials were placed in a pan, which was then sealed with a press. Pans were then stored in a vial under inert nitrogen atmosphere until placed on the autosampler of the DSC. Samples were analyzed from -120°C to 120°C, at 10°C/min, over 2 cycles to remove thermal history. Data analysis ( $T_g$ ,  $T_m$  and  $\Delta H_m$ ) was performed using Origin Pro 2020 software. The specific melt enthalpy ( $\Delta H_m$ ) for a 100% crystalline PEO was taken as  $\Delta H_m$  of 213 J/g.<sup>[3]</sup>

### **Molecular Dynamics (MD) Simulations and VFT Parameters Calculations:**

Molecular dynamics simulations were run using the LAMMPS package and Materials Studio software (the latter to build the system) after following the procedure found in previous literature.<sup>[4-6]</sup> The procedure for the calculation is detailed in the main article. However, regarding the  $t$  used for the fit, we used the averaged values (obtained from applying the gamma equation to the values from the fit:  $t$  and  $b$ ), as described by the following equation:

$$\tau_{averaged} = \frac{\tau}{\beta} * \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right) \quad (SI.2)$$

# MATERIALS PROPERTIES

Table S 7. Materials Properties.

Materials	F <sub>PO</sub> (mol%)	Mn (kg/mol)	L <sub>E</sub>	<i>n</i>	NaClO <sub>4</sub> (wt%)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	χ (%)
PEO					0	-50	62	67
PEO-3Na					3	-41	56	58
PEO-6Na					6	-43	52	50
PEO-12Na	0	16	0	n/a	12	-37	43	20
PEO-18Na					18	-39	n/o	n/o
PEO-24Na					24	-39	n/o	n/o
PEO97PO03					0	-58	53	60
PEO97PO03-3Na					3	-48	51	47
PEO97PO03-6Na					6	-42	49	42
PEO97PO03-12Na	3	19	24	1.0	12	-37	41	19
PEO97PO03-18Na					18	-41	n/o	n/o
PEO97PO03-24Na					24	-39	n/o	n/o
PEO94PO06					0	-63	50	34
PEO94PO06-3Na					3	-59	44	25
PEO94PO06-6Na					6	-41	41	26
PEO94PO06-12Na	6	16	9	1.0	12	-46	34	24
PEO94PO06-18Na					18	-39	n/o	n/o
PEO94PO06-24Na					24	-35	n/o	n/o
PEO90PO10					0	-63	48	23
PEO90PO10-3Na					3	-62	46	5
PEO90PO10-6Na					6	-58	43	5
PEO90PO10-12Na	10	17	8	1.1	12	-50	40	4
PEO90PO10-18Na					18	-38	n/o	n/o
PEO90PO10-24Na					24	-29	n/o	n/o
PEO80PO20					0	-69	57	4
PEO80PO20-3Na					3	-66	46	10
PEO80PO20-6Na					6	-62	43	8
PEO80PO20-12Na	20	21	4	1.1	12	-45	33	0*
PEO80PO20-18Na					18	-38	n/o	n/o
PEO80PO20-24Na					24	-12	n/o	n/o

F<sub>PO</sub>: molar content of PO in copolymers. Mn: number average molecular weight from <sup>1</sup>H NMR chain end analysis. L<sub>E</sub>: average length of EO unit sequences. *n*: blockiness index (<1 means block copolymers, ~1 means random, >1 means alternating with respect to the PO unit). χ: crystallinity content, compared to a 100% crystalline PEO (213 J/g for the melting enthalpy). n/m: not measured. n/o: not observed. \*0.01% crystallinity.

# NMR CHARACTERIZATION OF STATISTICAL COPOLYMERS

## $^1\text{H}$ NMRs

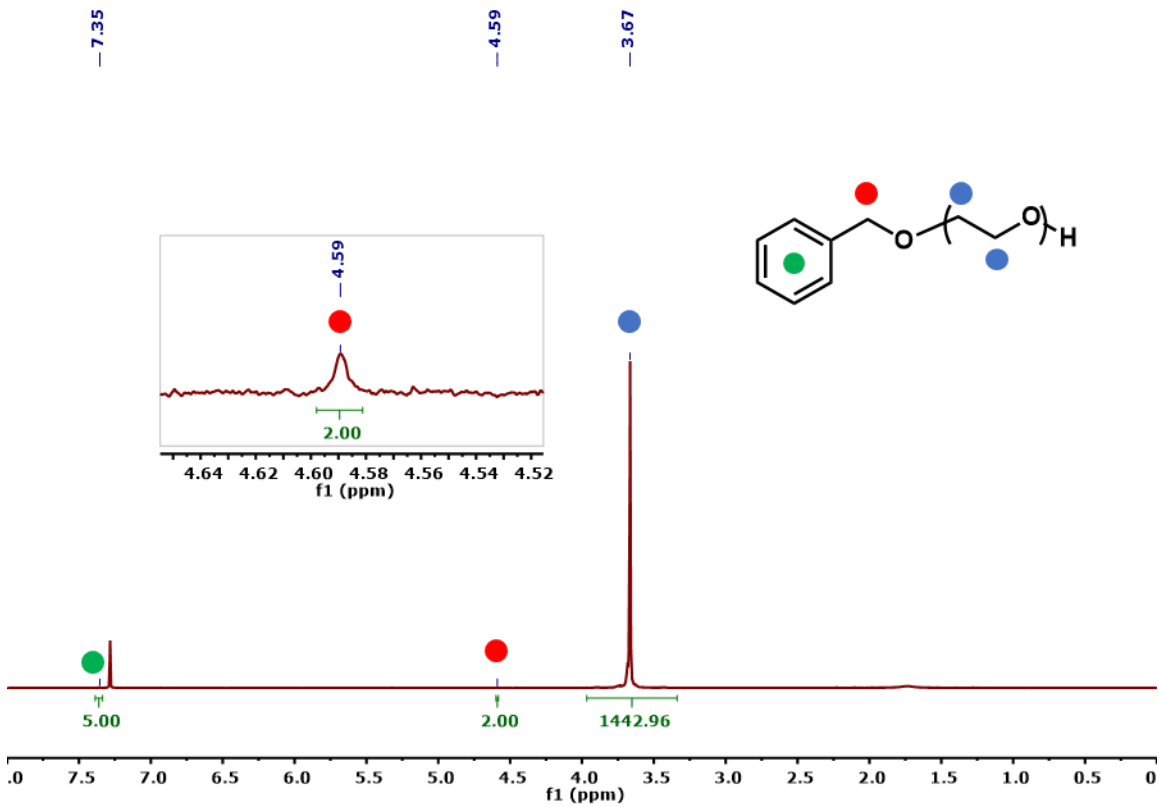


Figure S 59.  $^1\text{H}$  NMR of PEO

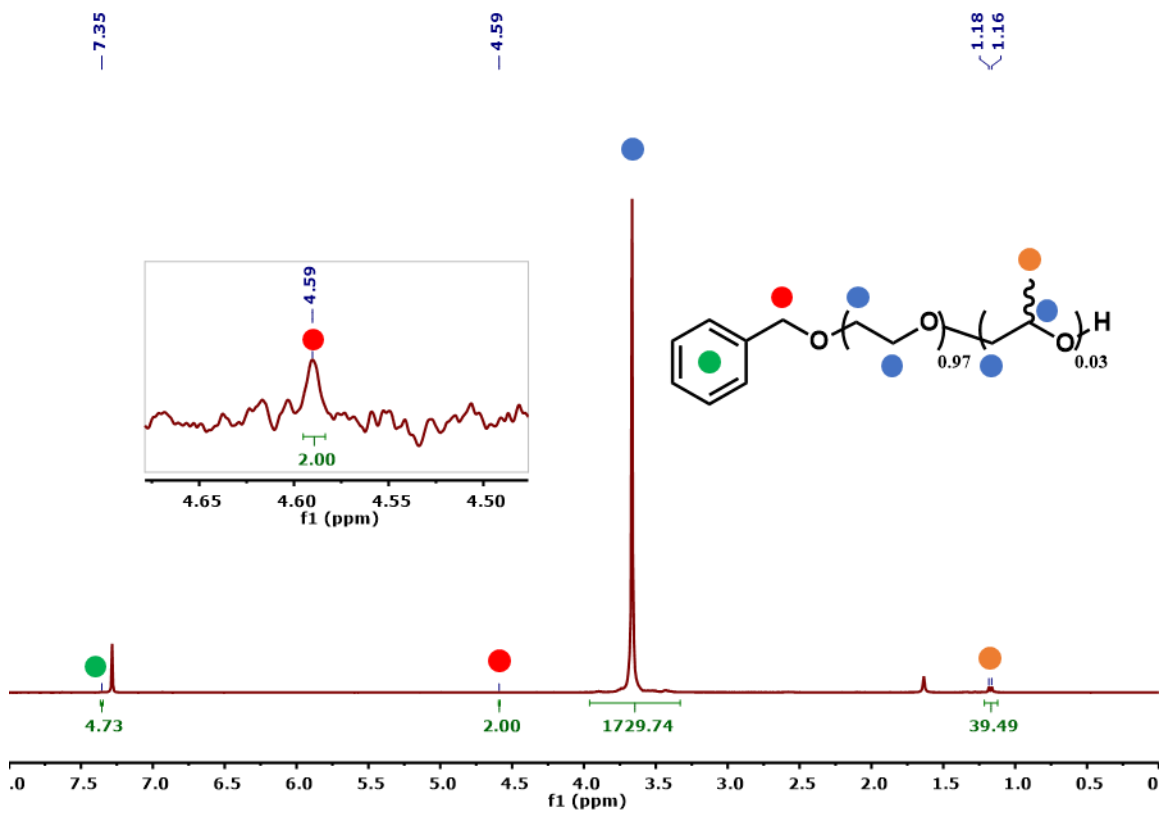


Figure S 60.  $^1\text{H}$  NMR of PEO97PO03 (3 mol% PO)

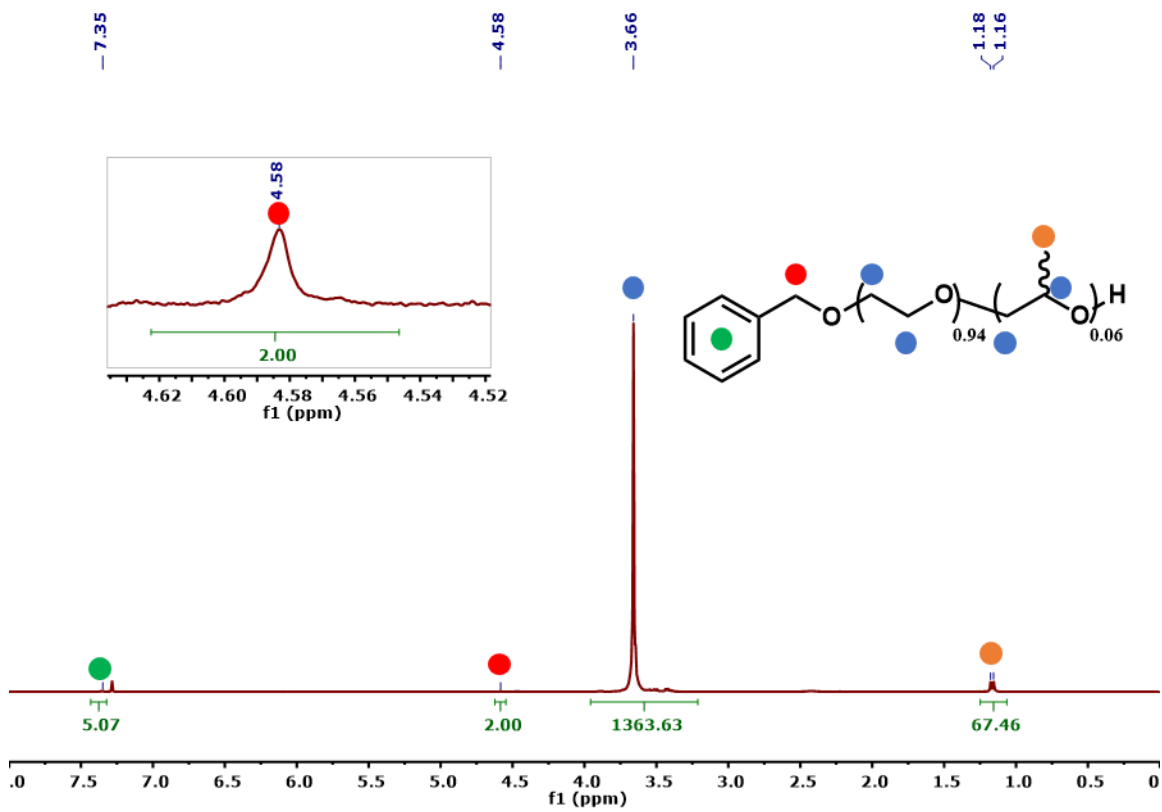


Figure S 61.  $^1\text{H}$  NMR of PEO94PO06 (6 mol% PO)



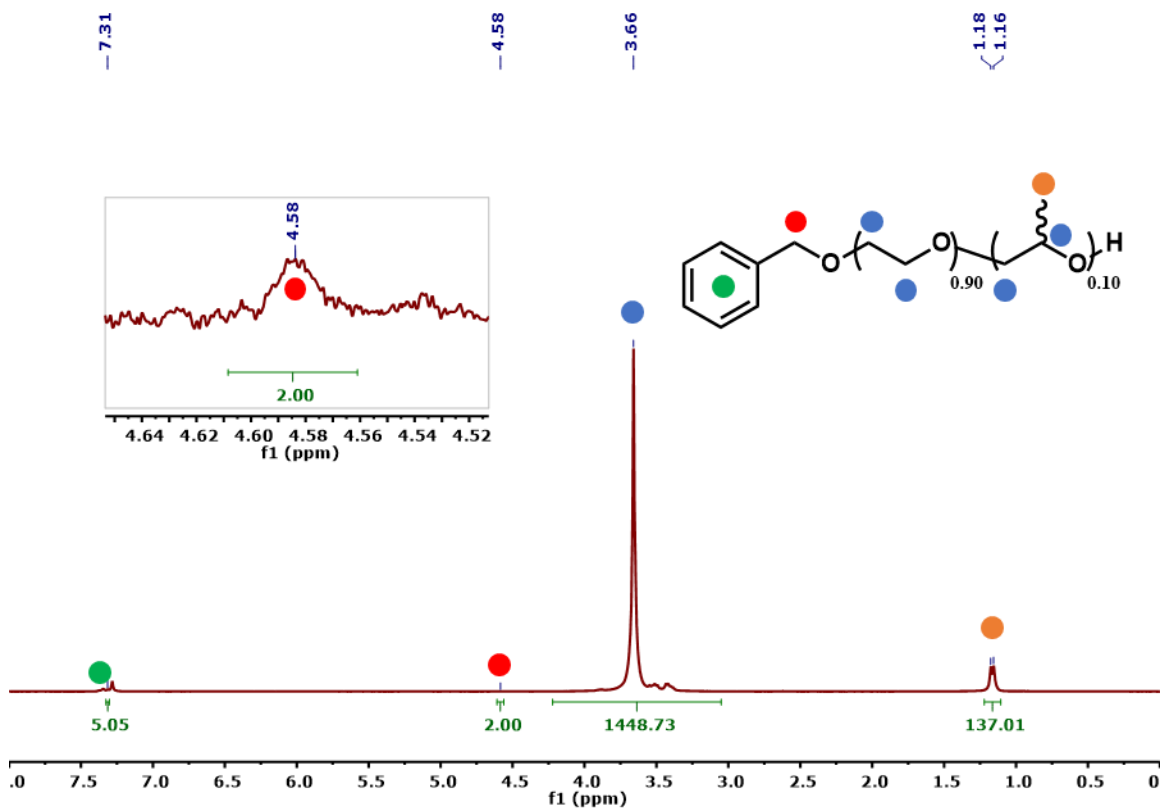


Figure S 62.  $^1\text{H}$  NMR of PEO90PO10 (10 mol% PO)

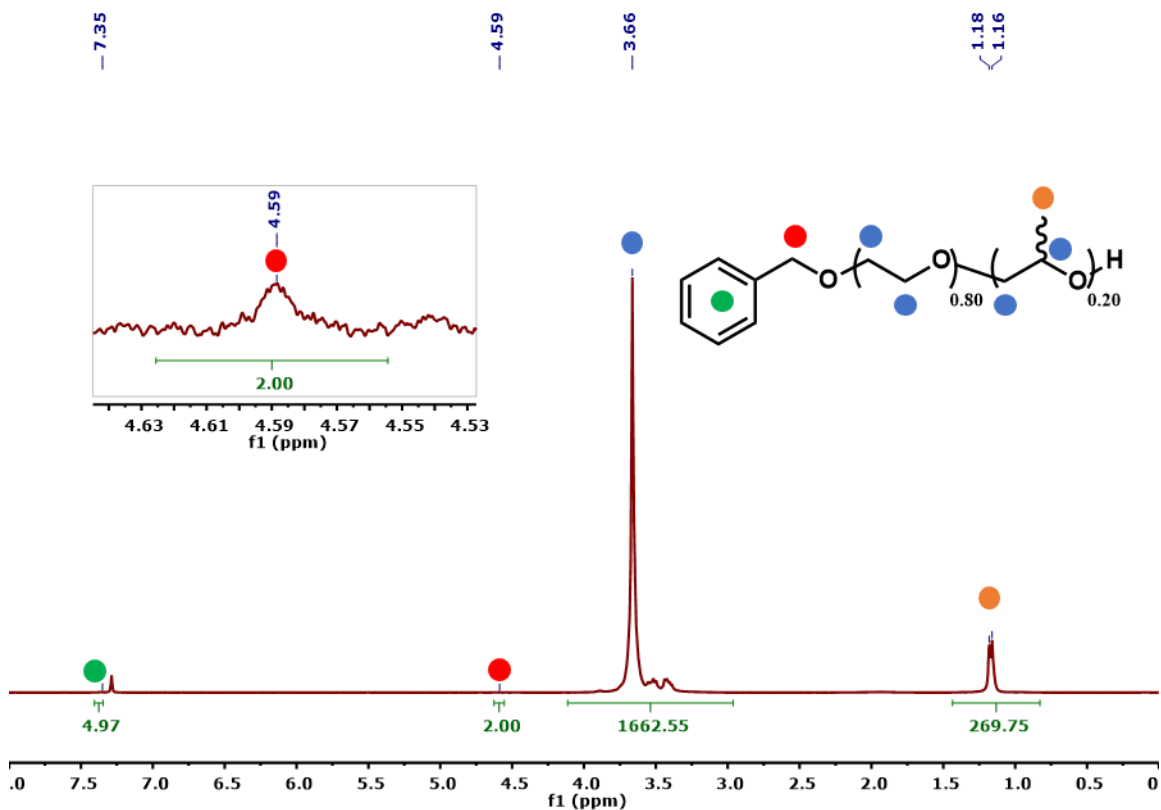


Figure S 63.  $^1\text{H}$  NMR of PEO<sub>80</sub>PO<sub>20</sub> (20 mol% PO)

### Chain End Analysis and Determination of $M_n$

All polymer chains have the same end on one side, being the benzyloxy group (BnO-) used as the initiator for the chain growth on our catalyst. Thus, by normalizing the integrals of the peaks at 3.67 ppm (corresponding to the  $\text{CH}_2\text{CH}_2$  of the EO units and the  $\text{CH}_2\text{CH}$  of the PO units), and the doublet peak at 1.17 ppm (corresponding to the  $\text{CH}_3$  peak of the PO units), with the integrals of the  $\text{CH}_2$  peak from the BnO- (4.60 ppm), it is possible to calculate the  $M_n$  of the resulting statistical copolymer. Other important information to achieve this calculation are the molecular weight of both units (EO: 44.05

g/mol; PO: 58.08 g/mol). Although it is used for the estimation of the polymer molecular weight, the BnO- unit can be neglected as it corresponds to less than 1% of the total  $M_n$ .

The equation for the calculation of the  $M_n$  by chain end analysis is the following:

$$M_n = \frac{\left( \frac{I_{1.17ppm}}{3H} \times M_{PO} \right) + \left( \frac{\left( I_{3.67ppm} - 3 \times \frac{I_{1.17ppm}}{3H} \right)}{4H} \times M_{EO} \right)}{\frac{I_{4.60ppm}}{2H}} \quad (SI.3)$$

Note that both BnO- signals (CH<sub>2</sub> or aromatic C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) can be used for this analysis, but since they were done in CDCl<sub>3</sub>, there might be some overlap between the solvent residual signal and the aromatic protons. However, if the aromatic protons signals are being used, its integral should be divided by 5H for the C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> rather than 2H for the CH<sub>2</sub>.

# Quantitative $^{13}\text{C}$ NMRs

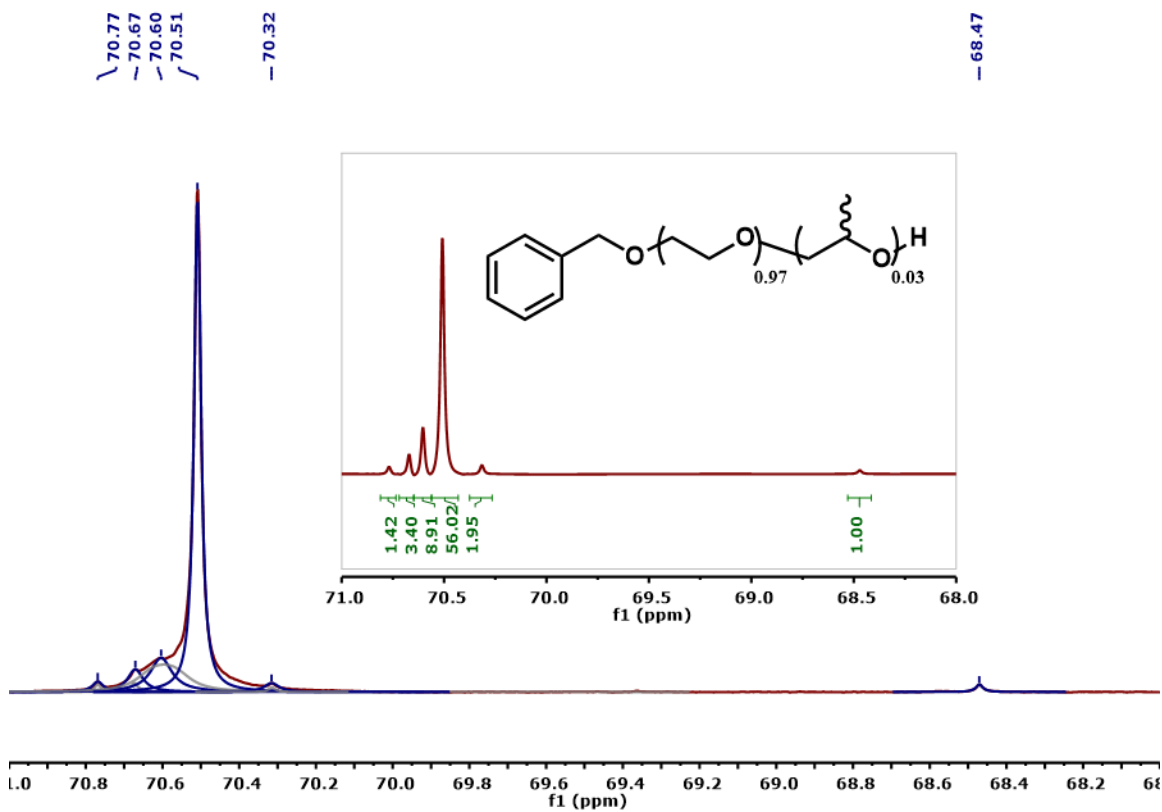


Figure S 64. Quantitative  $^{13}\text{C}$  NMR of PEO97PO03, with blue peaks showing the deconvoluted fit, and the inset showing the analyzed deconvoluted spectrum.

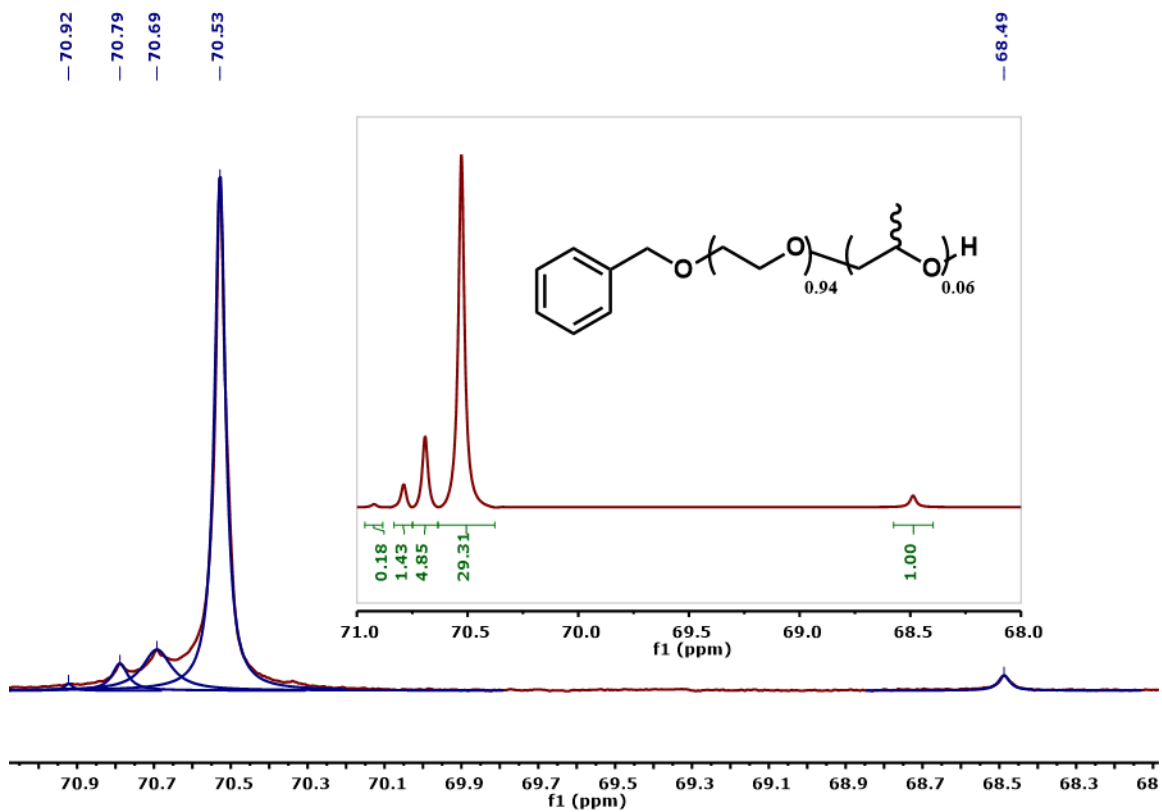


Figure S 65. Quantitative  $^{13}\text{C}$  NMR of PEO94PO06, with blue peaks showing the deconvoluted fit, and the inset showing the analyzed deconvoluted spectrum.

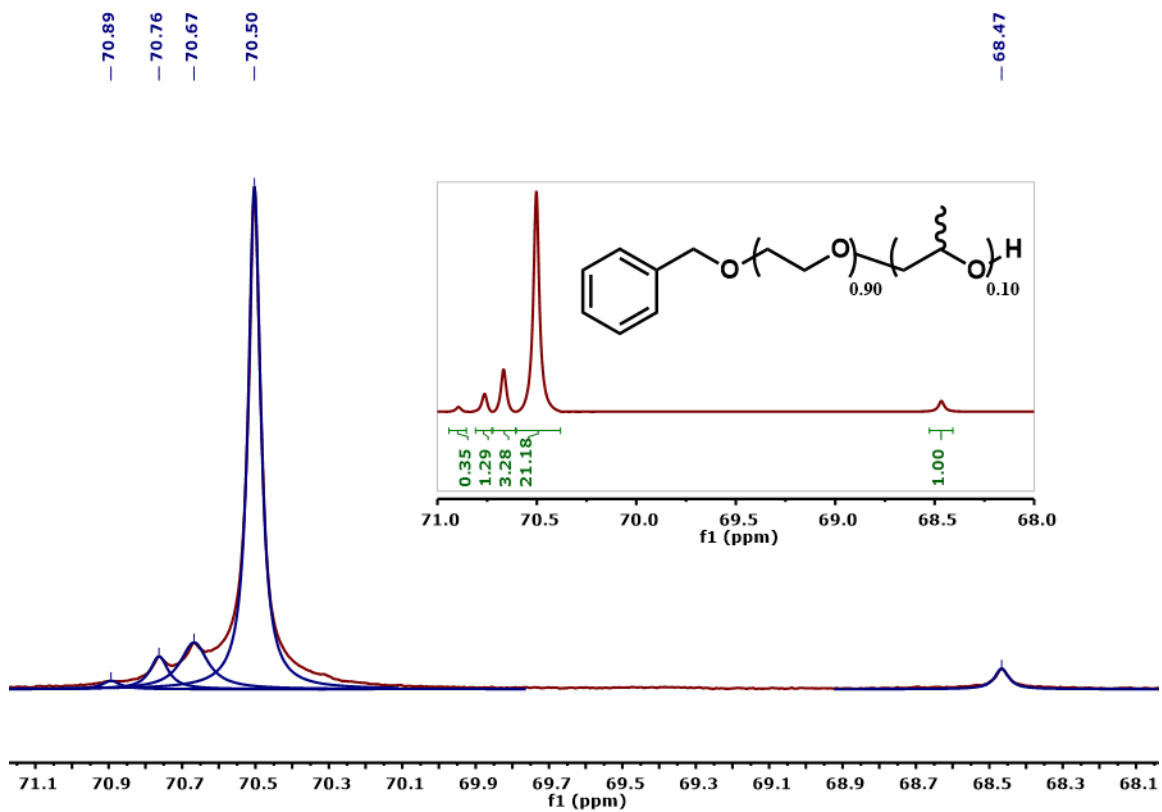


Figure S 66. Quantitative  $^{13}\text{C}$  NMR of PEO90PO10, with blue peaks showing the deconvoluted fit, and the inset showing the analyzed deconvoluted spectrum.

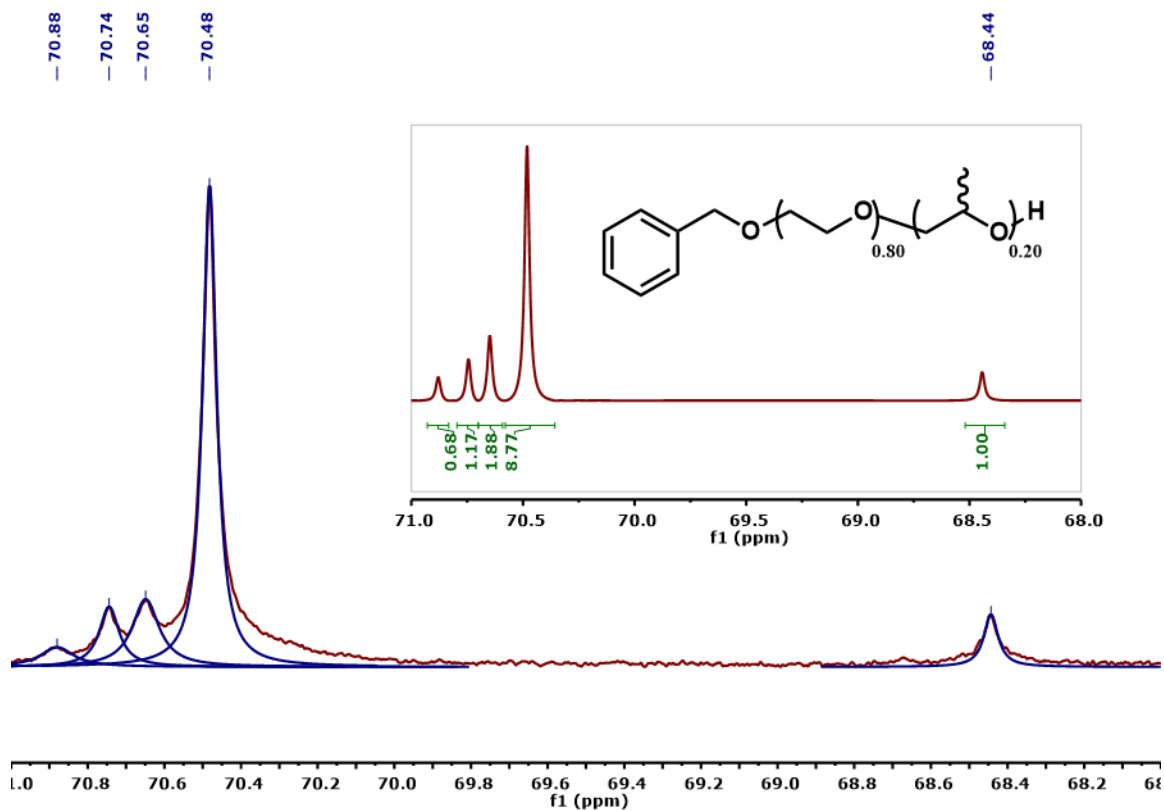


Figure S 67. Quantitative  $^{13}\text{C}$  NMR of PEO<sub>80</sub>PO<sub>20</sub>, with blue peaks showing the deconvoluted fit, and the inset showing the analyzed deconvoluted spectrum.

## Microstructure Analysis

The polymer molar composition probabilities were obtained from  $^1\text{H}$  NMR. To perform the microstructure analysis from quantitative  $^{13}\text{C}$  NMR, each resonance was deconvoluted in their corresponding diads or triads. The triad centered on ethylene oxide unit (E) was chiefly considered, as it is the most abundant one, while smaller peak lead have lower signal over noise, leading to larger errors. Five resonances could be detected for such triad, corresponding to the fact that the propylene oxide monomer (P) being asymmetric, there are two different placements for the methyl substituent on P. Such asymmetry should theoretically lead to 6 resonances, but the  $\text{EE}_1\text{P}$  and  $\text{EEE}$  triads are overlapping. Once the integral of these six resonances were obtained, it was possible to

assign the integrals of the three triads PEP, PEE and EEE (where each triad regroups both the carbon 1 and carbon 2). The length of the E sequence,  $L_E$ , is obtained from those probabilities as follow:

$$L_E = \frac{EEE + EEP + PEP}{PEP + \frac{EEP}{2}} \quad (SI.4)$$

The proportion of isolated E units is given by PEP. As for the length of P sequence ( $L_P$ ), it is always 1 as neither EPP nor PPP are observed. The blockiness index  $n$  qualifies the statistical distribution of the units. For random distribution,  $n = 1$ . For pure block distribution,  $n = 0$ . For block tendency,  $n \rightarrow 0$ . For pure alternating distribution,  $n = 2$ . For alternating tendency,  $n \rightarrow 2$ . It can be calculated from the following equations, knowing that  $p(PP)$  is zero (since EPP and PPP are not observed):

$$p(EE) + p(EP) + p(PP) = 1 \quad (SI.5)$$

$$n = \frac{p(EP)}{2 * p(P) * p(E)} = \frac{1 - p(EE)}{2 * p(E) * p(P)} = \frac{1 - \left( p(EEE) + \frac{p(EEP)}{2} \right)}{2 * p(E) * p(P)} \quad (SI.6)$$



E-centered triads and stereochemistry analysis (with <sup>13</sup> C NMR)			
<b>Polymer</b> PEO97PO03			
<b>peak I#</b>	<b>triads</b>	<b><sup>13</sup>C δ (ppm)</b>	<b>integr.</b>
1	PE2P	70.91	0.00
2	PE2E	70.77	1.42
3	EE2P	70.67	3.40
4	EE1E + EE2E + EE1P	70.51	56.02
5	PE1P + PE1E	68.47	1.00

Polymer molar composition probabilities		
p(E)	0.97	
p(P)	0.03	

Normalization integrals		
I(E)	$I(E)=(1+2+3+4+5)/2$	30.92
I	$I=I(E)/p(E)$	31.88

triads	probabilities
PEP	$I1/I$ 0.00
EEP=PEE	$(1/2I)*(I2+I3)$ 0.08
EEE	$(1/2I)*(I4-0.5*(I2+I3))$ 0.84

Sequence mean length and blockiness index	
L_E	24
L_P	1
n	1.02

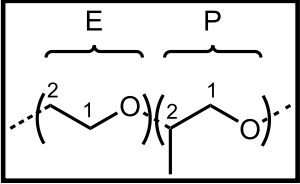


Figure S 68. Excel table for the microstructure determination of PEO97PO03

E-centered triads and stereochemistry analysis (with <sup>13</sup> C NMR)			
<b>Polymer</b> PEO94PO06			
<b>peak I#</b>	<b>triads</b>	<b><sup>13</sup>C δ (ppm)</b>	<b>integr.</b>
1	PE2P	70.91	0.18
2	PE2E	70.79	1.43
3	EE2P	70.69	4.85
4	EE1E + EE2E + EE1P	70.53	29.31
5	PE1P + PE1E	68.49	1.00

Polymer molar composition probabilities		
p(E)	0.94	
p(P)	0.06	

Normalization integrals		
I(E)	$I(E)=(1+2+3+4+5)/2$	18.39
I	$I=I(E)/p(E)$	19.56

triads	probabilities
PEP	$I1/I$ 0.01
EEP=PEE	$(1/2I)*(I2+I3)$ 0.16
EEE	$(1/2I)*(I4-0.5*(I2+I3))$ 0.67

Sequence mean length and blockiness index	
L_E	9
L_P	1
n	1.03

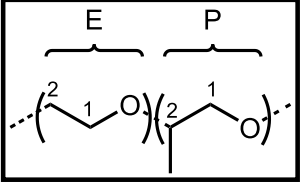
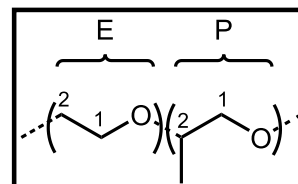


Figure S 69. Excel table for the microstructure determination of PEO94PO06

**E-centered triads and stereochemistry analysis (with <sup>13</sup>C NMR)**

**Polymer**    PEO90PO10

peak I#	triads	<sup>13</sup> C δ (ppm)	integr.
1	PE2P	70.89	0.35
2	PE2E	70.76	1.29
3	EE2P	70.67	3.28
4	EE1E + EE2E + EE1P	70.5	21.18
5	PE1P + PE1E	68.47	1.00



Polymer molar composition probabilities	
p(E)	0.9
p(P)	0.1

Normalization integrals	
I(E)	$I(E) = (1+2+3+4+5)/2$ 13.55
I	$I = I(E)/p(E)$ 15.06

triads	probabilities	
PEP	$I1/I$	0.02
EEP=PEE	$(1/2I) * (I2+I3)$	0.15
EEE	$(1/2I) * (I4-0.5 * (I2+I3))$	0.63

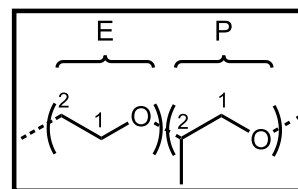
Sequence mean length and blockiness index	
L_E	8
L_P	1
n	1.06

Figure S 70. Excel table for the microstructure determination of PEO90PO10

**E-centered triads and stereochemistry analysis (with <sup>13</sup>C NMR)**

**Polymer**    PEO80PO20

peak I#	triads	<sup>13</sup> C δ (ppm)	integr.
1	PE2P	70.97	0.68
2	PE2E	70.83	1.17
3	EE2P	70.74	1.88
4	EE1E + EE2E + EE1P	70.56	8.77
5	PE1P + PE1E	68.60	1.00



Polymer molar composition probabilities	
p(E)	0.8
p(P)	0.2

Normalization integrals	
I(E)	$I(E) = (1+2+3+4+5)/2$ 6.75
I	$I = I(E)/p(E)$ 8.44

triads	probabilities	
PEP	$I1/I$	0.08
EEP=PEE	$(1/2I) * (I2+I3)$	0.18
EEE	$(1/2I) * (I4-0.5 * (I2+I3))$	0.43

Sequence mean length and blockiness index	
L_E	4
L_P	1
n	1.13

Figure S 71. Excel table for the microstructure determination of PEO80PO20

# THERMOGRAMS/DSC MEASUREMENTS AND THERMAL PROPERTIES

## PEO97PO03 Series

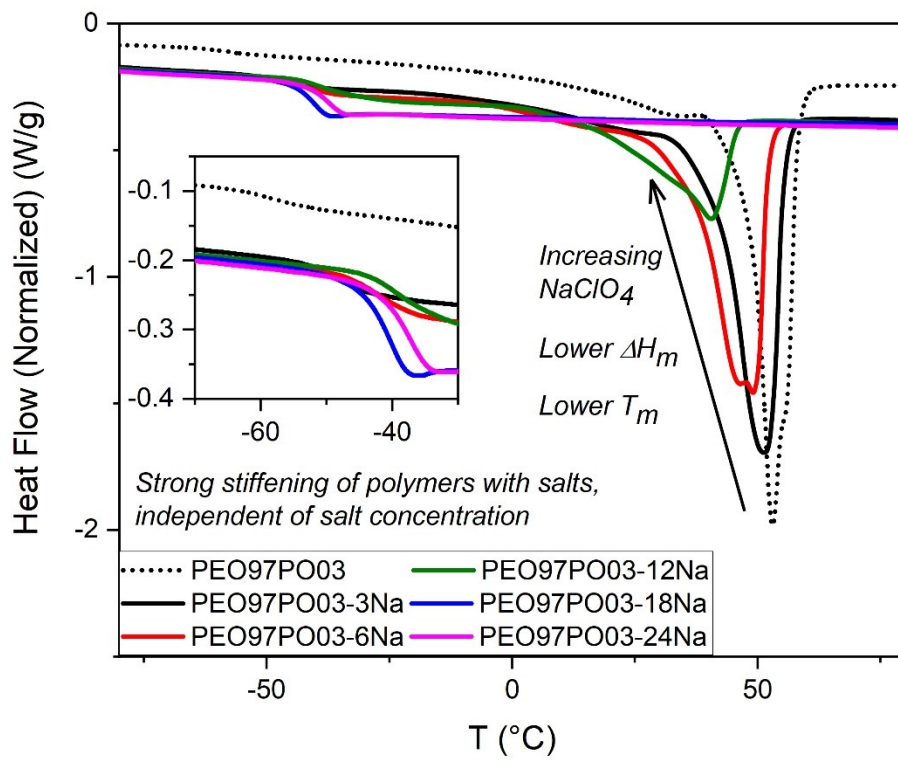


Figure S 72. Thermograms for the PEO97PO03 materials with various salt contents

PEO94PO06 Series

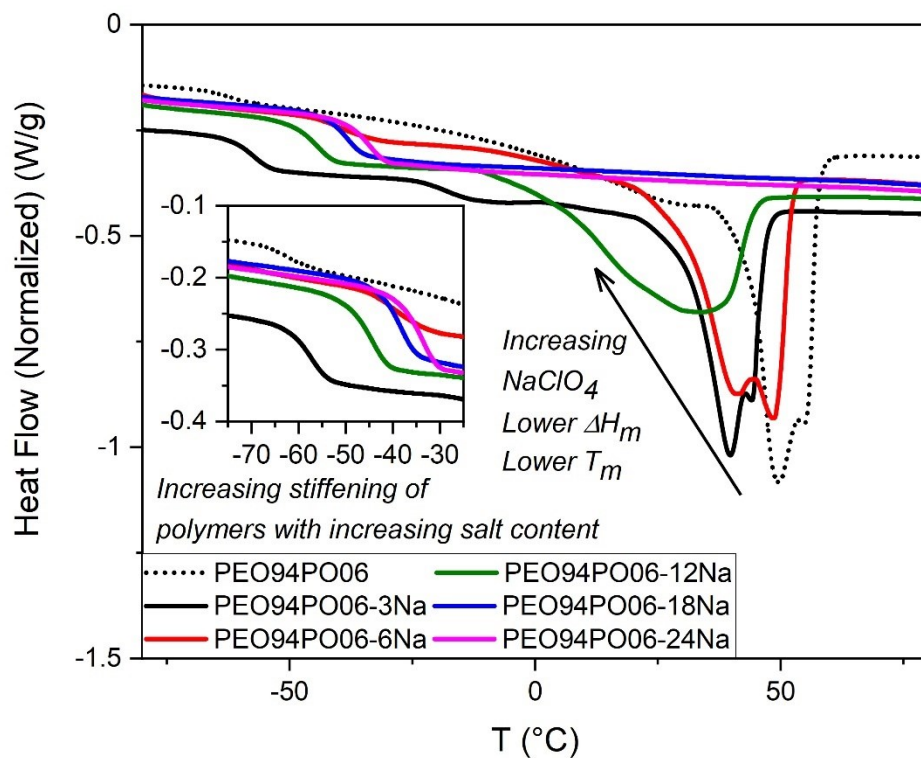


Figure S 73. Thermograms for the PEO94PO06 materials with various salt contents

PEO80PO20 Series

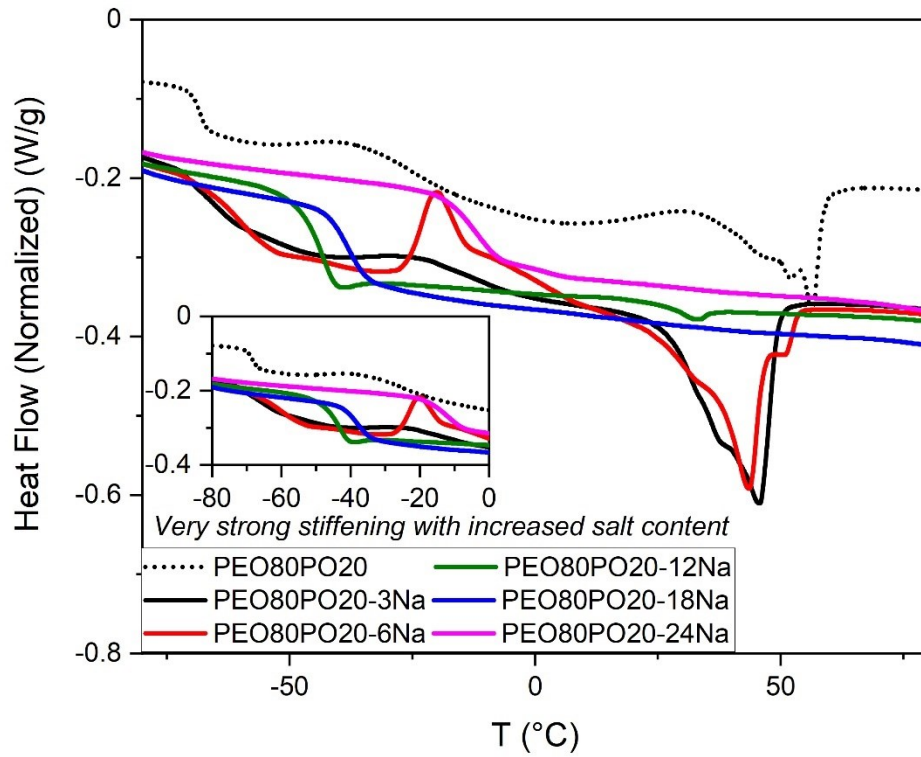


Figure S 74. Thermograms for the PEO80PO20 materials with various salt contents

## Evolution of $T_m$ s with salt content

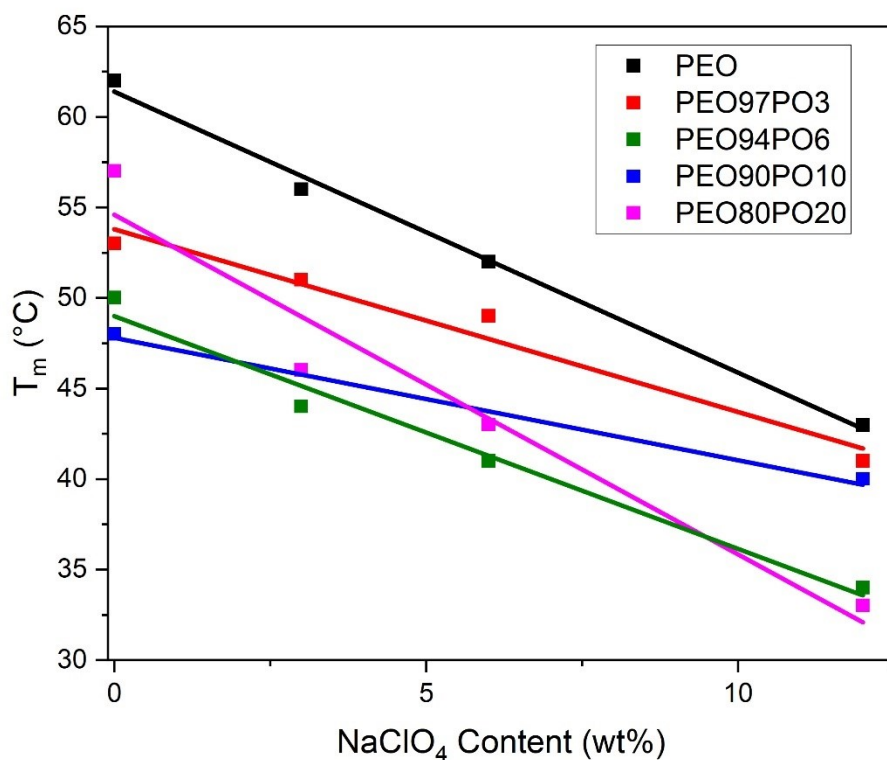


Figure S 75. Evolution of  $T_m$  with salt contents for materials with various PO contents

The melting temperature, taken as the maximum peak value, generally follows a linear regression at low salt concentrations (0 to 12 wt%  $\text{NaClO}_4$ ). At 18 wt% in  $\text{NaClO}_4$  or higher, the SPEs no longer exhibit any crystallinity, hence no melting transition.

Evolution of  $T_g$ s with salt content

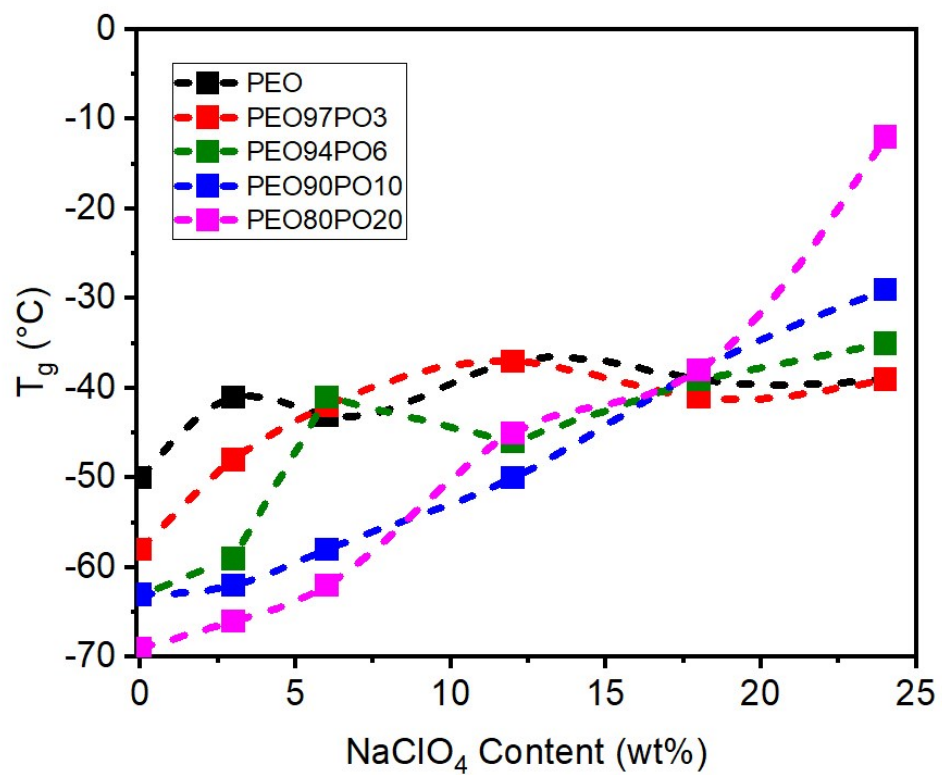


Figure S 76. Evolution of  $T_g$ s with salt contents for all materials

## Evolution of crystallinity contents with salt content

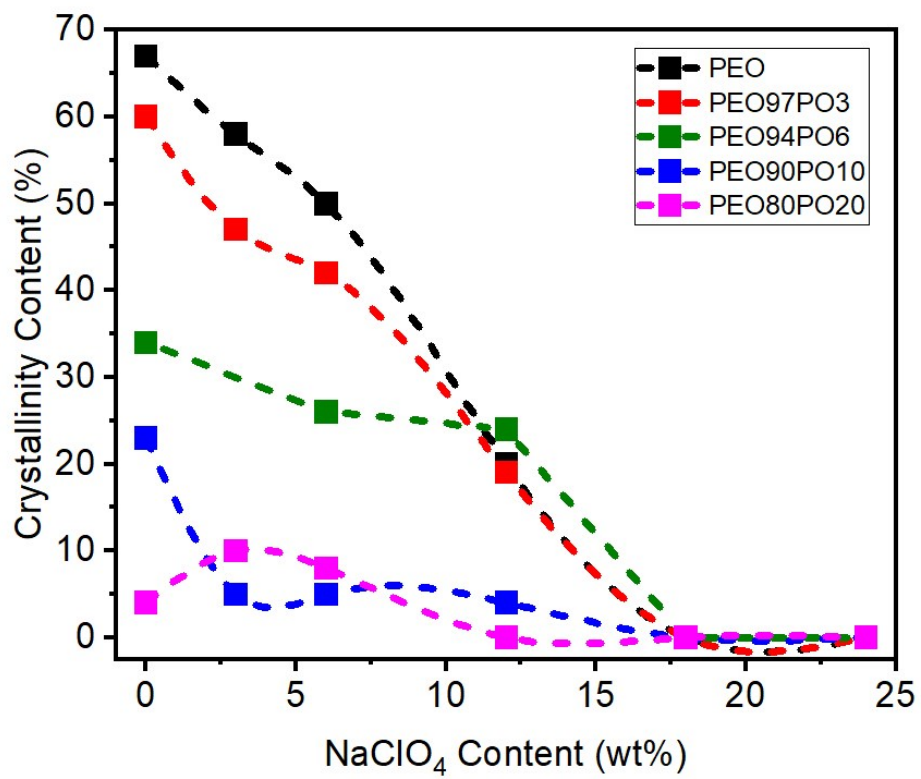


Figure S 77. Evolution of crystallinity content with respect to salt content for all materials.



# ELECTROCHEMICAL STABILITY WINDOW (CYCLIC VOLTAMMETRY)

The electrochemical stability of the optimal SPE has been quantified using cyclic voltammetry with two sodium metal blocking electrodes, over a wide range of potential (-0.5V to 4V vs Na<sup>+</sup>/Na), at a rate of 10 mV/s. As can be seen in Figure S 78, there is no degradation of the polymer within this range. Since most active cathode materials for sodium batteries result in a difference of potential of under 4V (typically 2.5V-3.5V)<sup>[7]</sup>, our SPE would be suitable for such applications as there is no electrochemical degradation observed up to 4V.

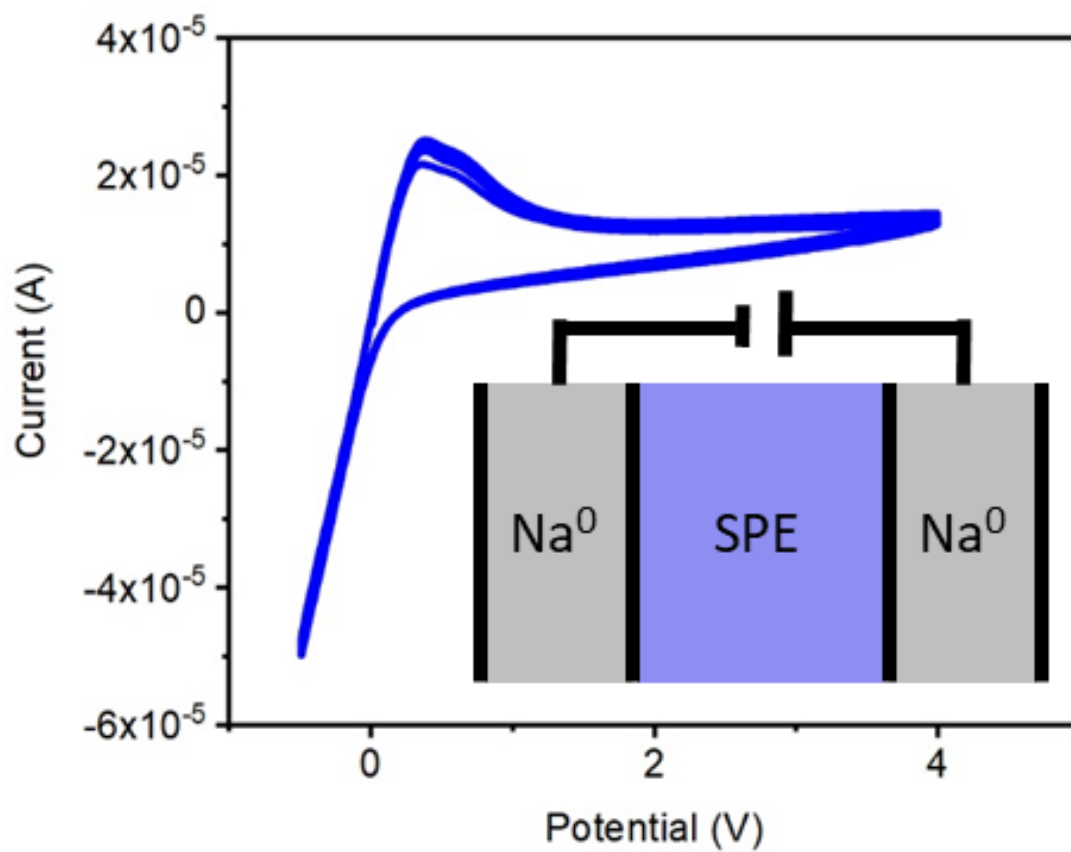


Figure S 78. Cyclic voltammogram obtained for PEO90PO10-3Na. The analysis was performed only on this sample as it was the most promising for potential use in battery applications.

# CONDUCTIVITY MEASUREMENTS

## Cell Design for Conductivity Measurement

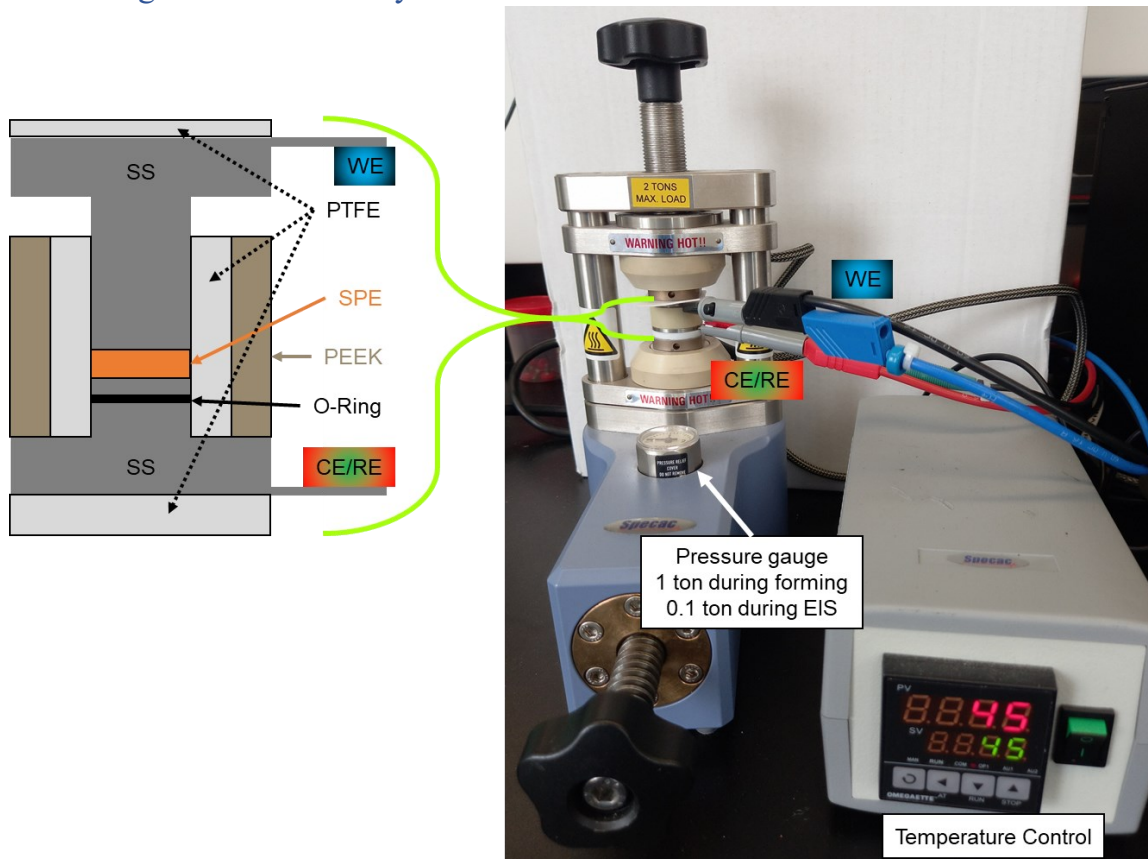


Figure S 79. Design of the cell used for the measurements of ionic conductivity, made from 2 stainless steel blocking electrodes (WE: working electrode, CE/RE: counter/reference electrode) with a PTFE and PEEK sleeve (for electric insulation and chemical/electrochemical inertness), and picture of the cell in the heating press during EIS measurements, displayed here at  $T = 45^{\circ}\text{C}$ .

## EIS for PEO Series

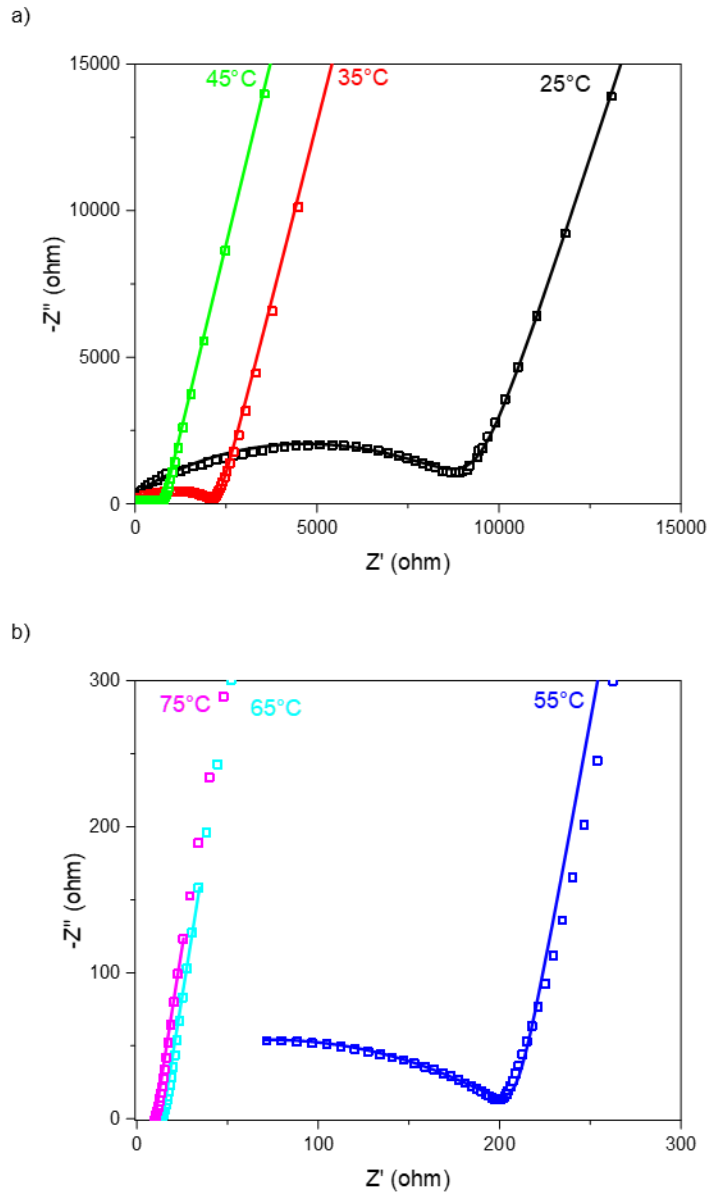


Figure S 80. Complex impedance plots for PEO-3Na with experimental points (hollow square) and their fit (solid line), a) at 25°C (black), 35°C (red) and 45°C (green), b) at 55°C (blue), 65°C (cyan/light blue), 75°C (magenta).

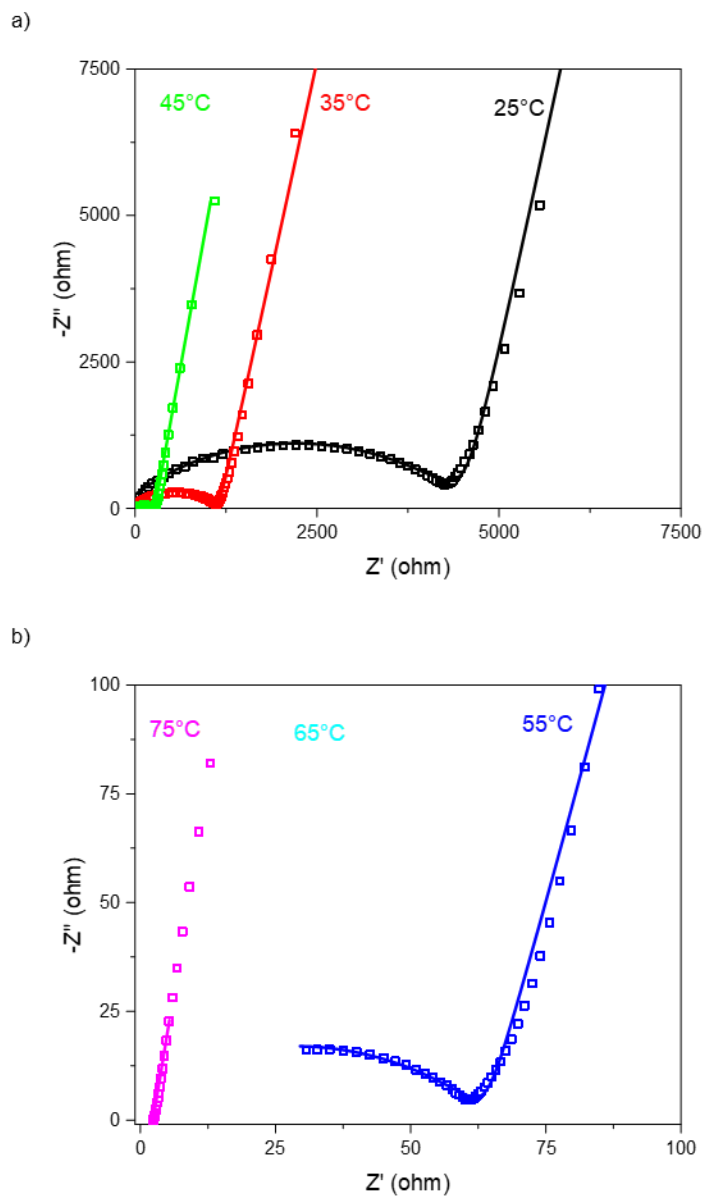


Figure S 81. Complex impedance plots for PEO-6Na with experimental points (hollow square) and their fit (solid line), a) at 25°C (black), 35°C (red) and 45°C (green), b) at 55°C (blue), 65°C (cyan/light blue), 75°C (magenta).

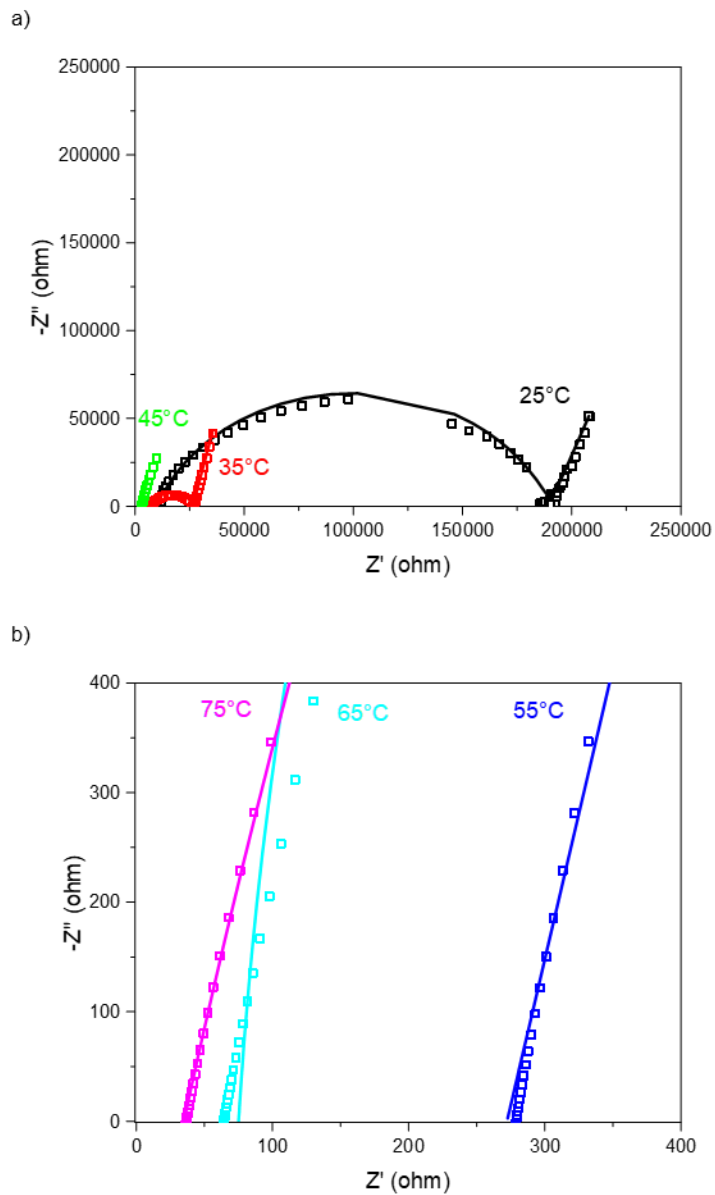


Figure S 82. Complex impedance plots for PEO-12Na with experimental points (hollow square) and their fit (solid line), a) at 25°C (black), 35°C (red) and 45°C (green), b) at 55°C (blue), 65°C (cyan/light blue), 75°C (magenta).

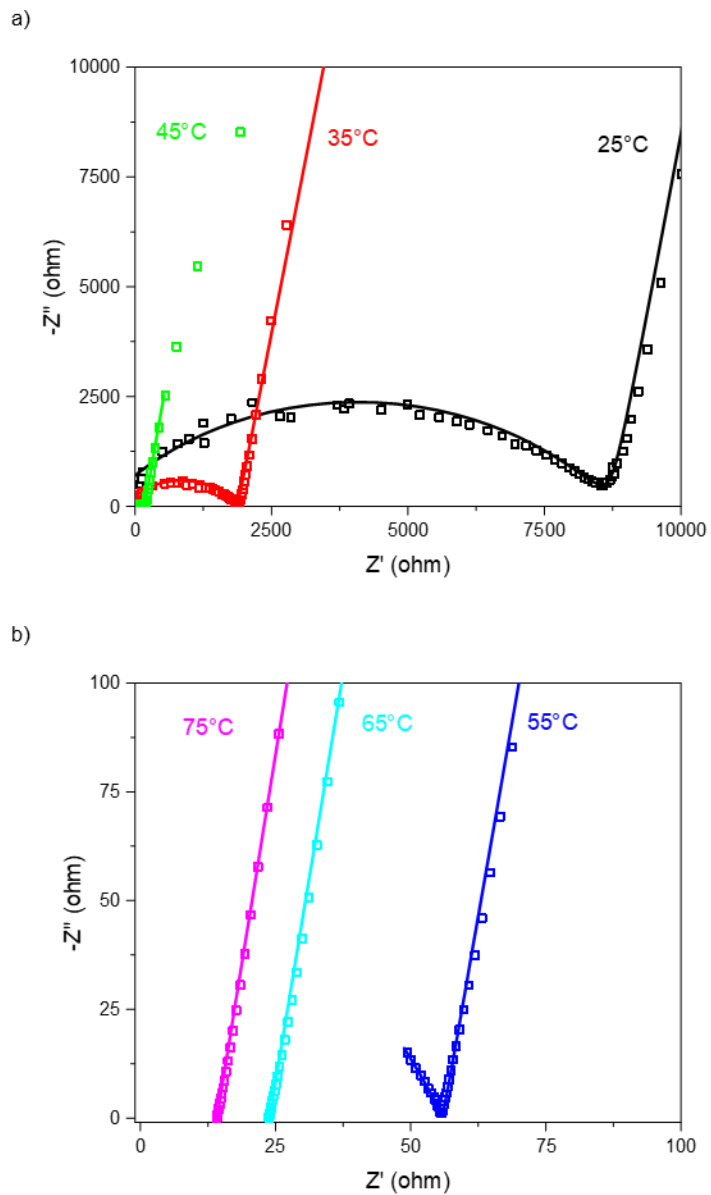


Figure S 83. Complex impedance plots for PEO-18Na with experimental points (hollow square) and their fit (solid line), a) at 25°C (black), 35°C (red) and 45°C (green), b) at 55°C (blue), 65°C (cyan/light blue), 75°C (magenta).

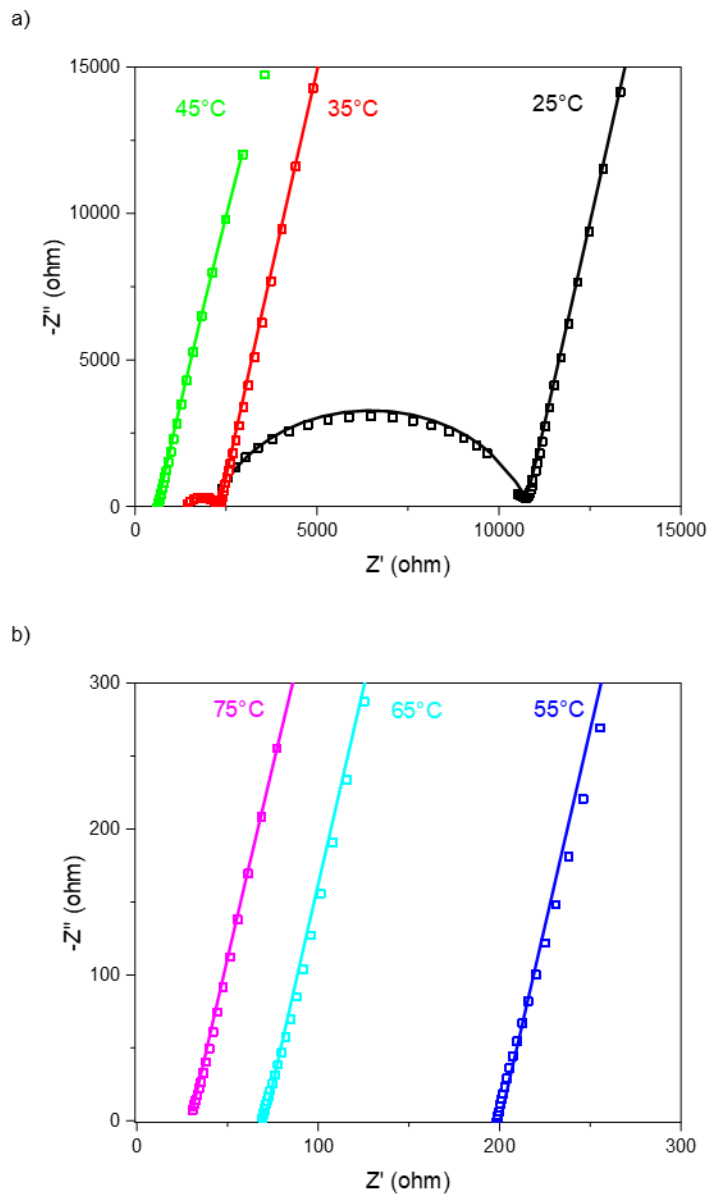


Figure S 84. Complex impedance plots for PEO-24Na with experimental points (hollow square) and their fit (solid line), a) at 25°C (black), 35°C (red) and 45°C (green), b) at 55°C (blue), 65°C (cyan/light blue), 75°C (magenta).



## EIS for PEO97PO03 Series

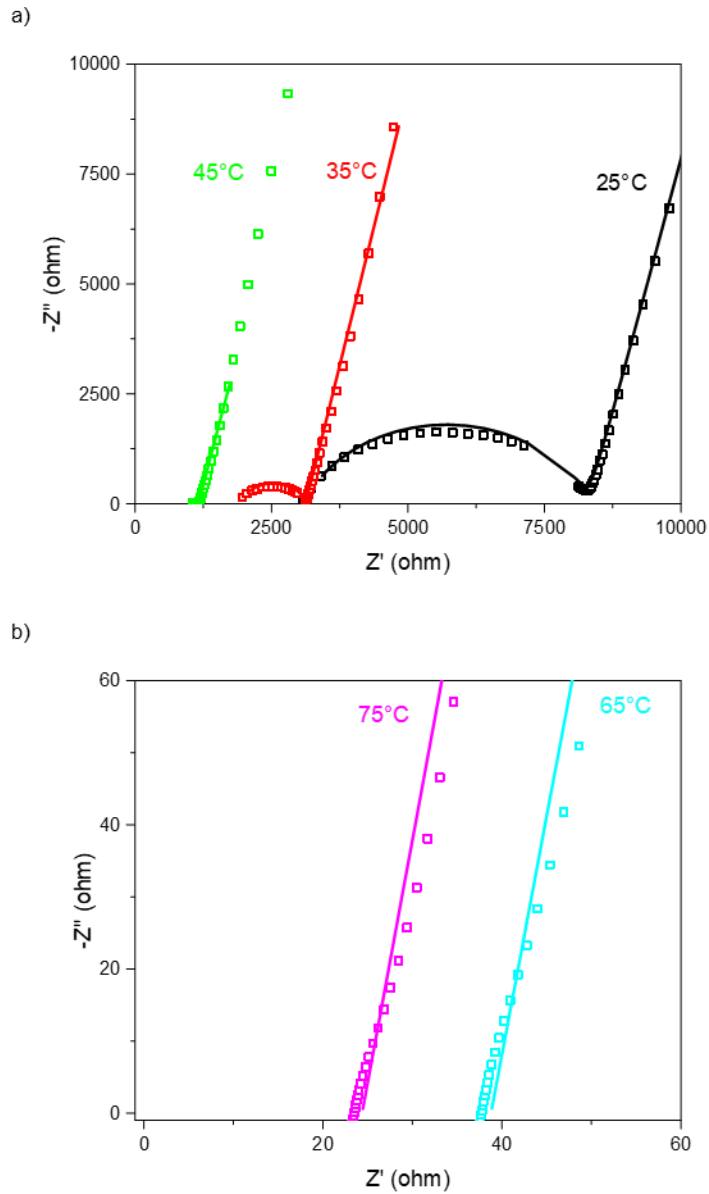


Figure S 85. Complex impedance plots for PEO97PO03-3Na with experimental points (hollow square) and their fit (solid line), a) at 25°C (black), 35°C (red) and 45°C (green), b) at 55°C (blue), 65°C (cyan/light blue), 75°C (magenta).

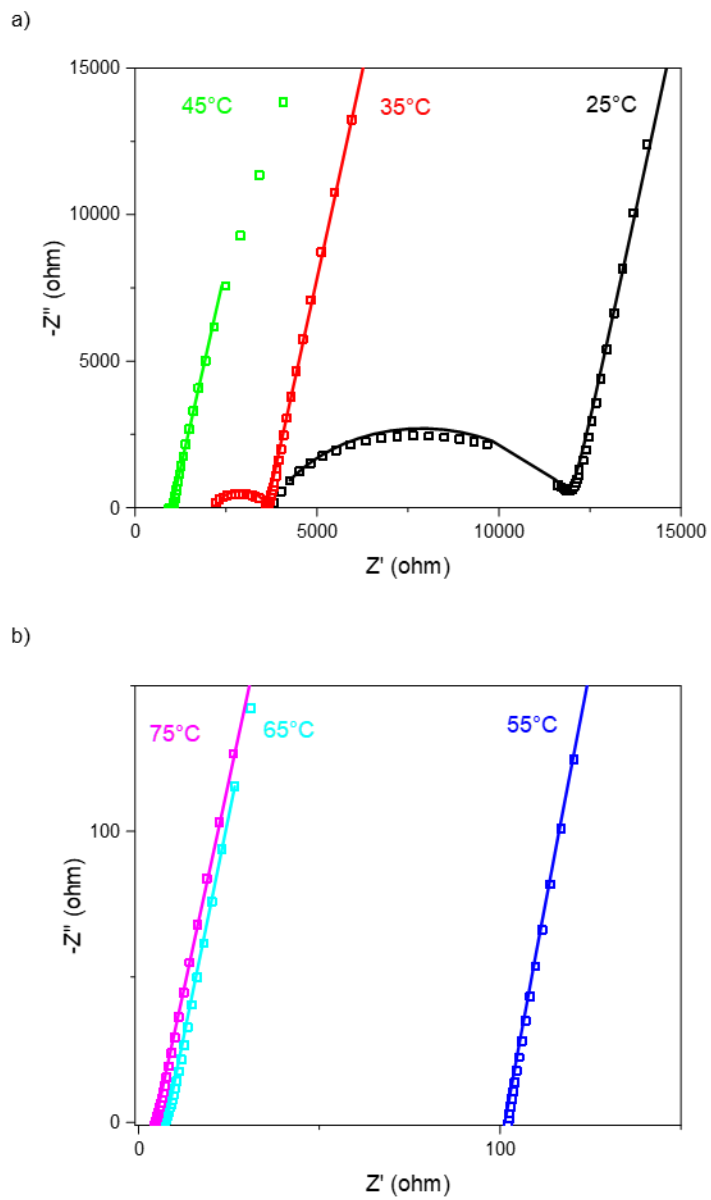


Figure S 86. Complex impedance plots for PEO97PO03-6Na with experimental points (hollow square) and their fit (solid line), a) at 25°C (black), 35°C (red) and 45°C (green), b) at 55°C (blue), 65°C (cyan/light blue), 75°C (magenta).

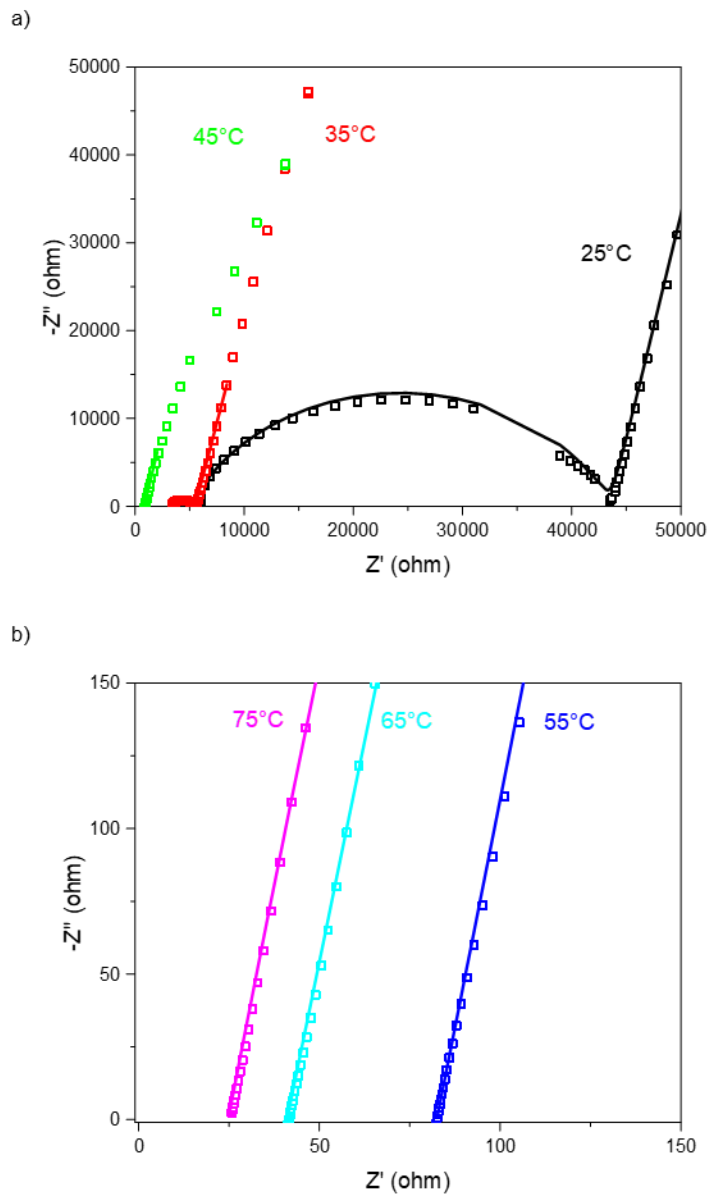


Figure S 87. Complex impedance plots for PEO97PO03-12Na with experimental points (hollow square) and their fit (solid line), a) at 25°C (black), 35°C (red) and 45°C (green), b) at 55°C (blue), 65°C (cyan/light blue), 75°C (magenta).

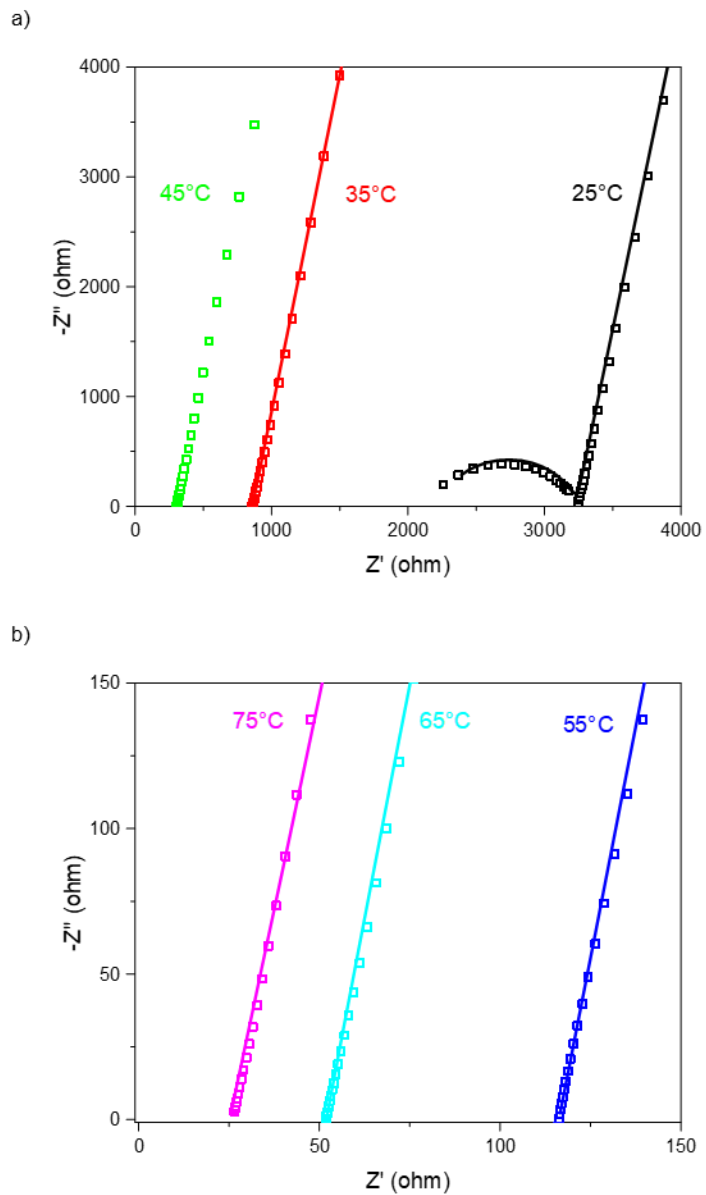


Figure S 88. Complex impedance plots for PEO97PO03-18Na with experimental points (hollow square) and their fit (solid line), a) at 25°C (black), 35°C (red) and 45°C (green), b) at 55°C (blue), 65°C (cyan/light blue), 75°C (magenta).

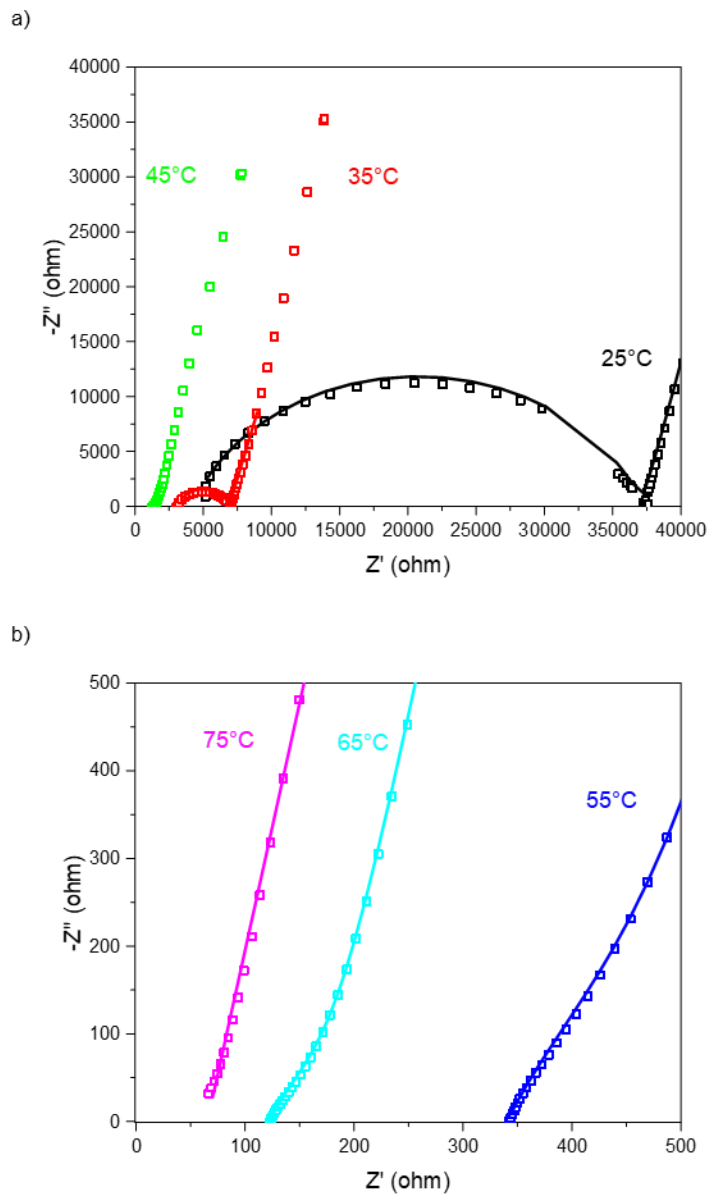
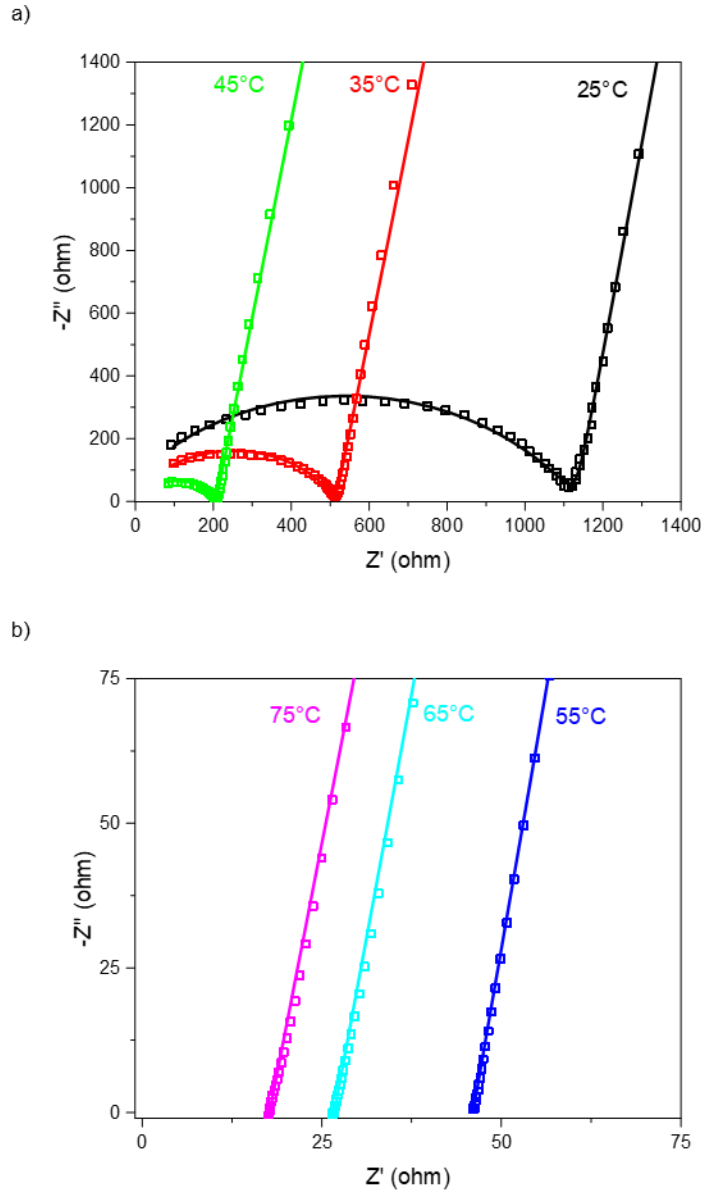


Figure S 89. Complex impedance plots for PEO97PO03-24Na with experimental points (hollow square) and their fit (solid line), a) at 25°C (black), 35°C (red) and 45°C (green), b) at 55°C (blue), 65°C (cyan/light blue), 75°C (magenta).

# EIS for PEO94PO06 Series



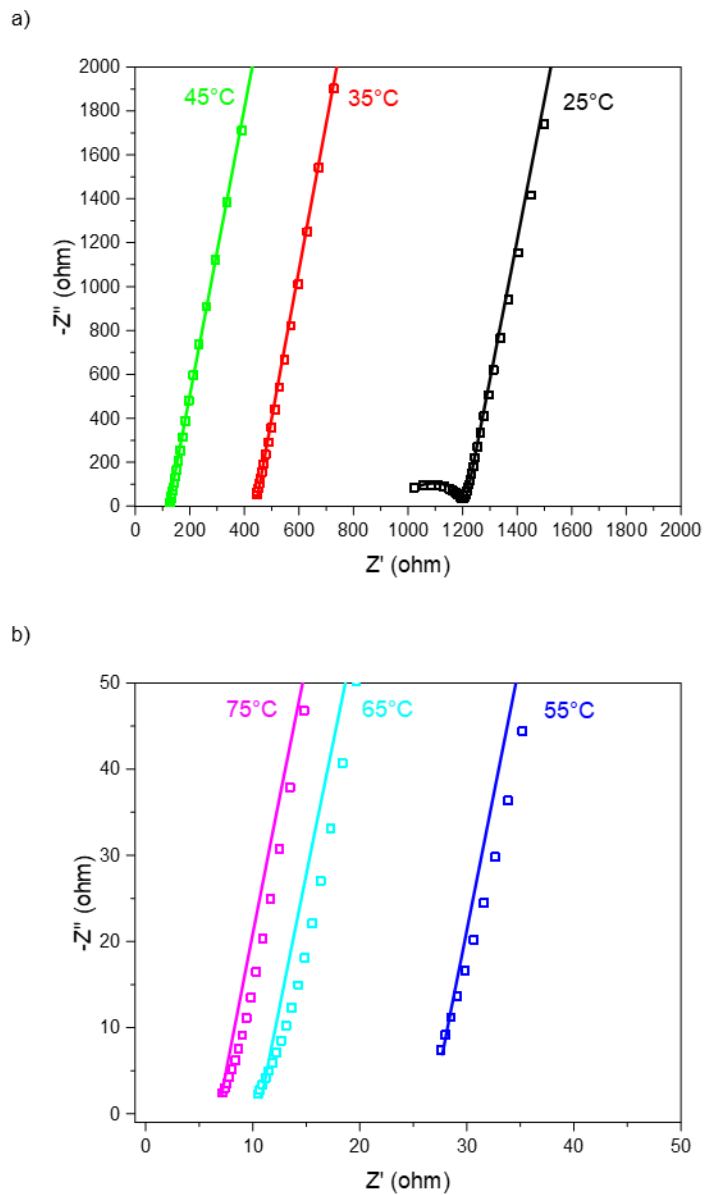


Figure S 91. Complex impedance plots for PEO94PO06-6Na with experimental points (hollow square) and their fit (solid line), a) at 25°C (black), 35°C (red) and 45°C (green), b) at 55°C (blue), 65°C (cyan/light blue), 75°C (magenta).

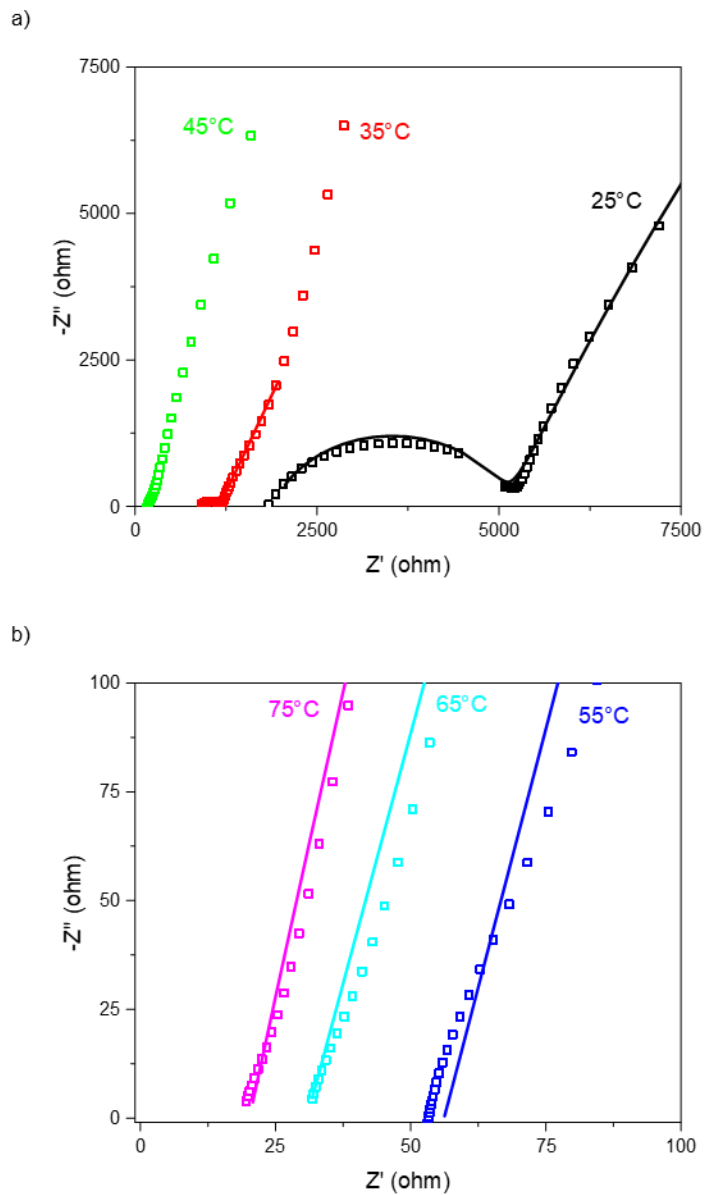


Figure S 92. Complex impedance plots for PEO94PO06-12Na with experimental points (hollow square) and their fit (solid line), a) at 25°C (black), 35°C (red) and 45°C (green), b) at 55°C (blue), 65°C (cyan/light blue), 75°C (magenta).



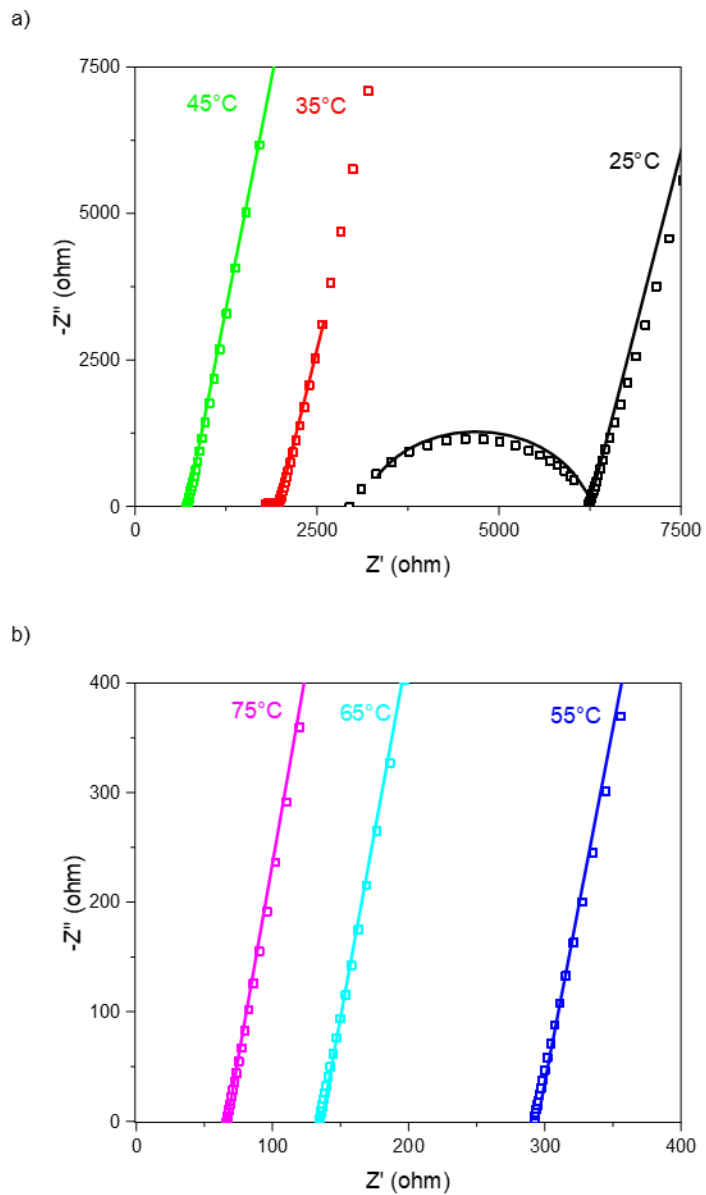


Figure S 93. Complex impedance plots for PEO94PO06-18Na with experimental points (hollow square) and their fit (solid line), a) at 25°C (black), 35°C (red) and 45°C (green), b) at 55°C (blue), 65°C (cyan/light blue), 75°C (magenta).

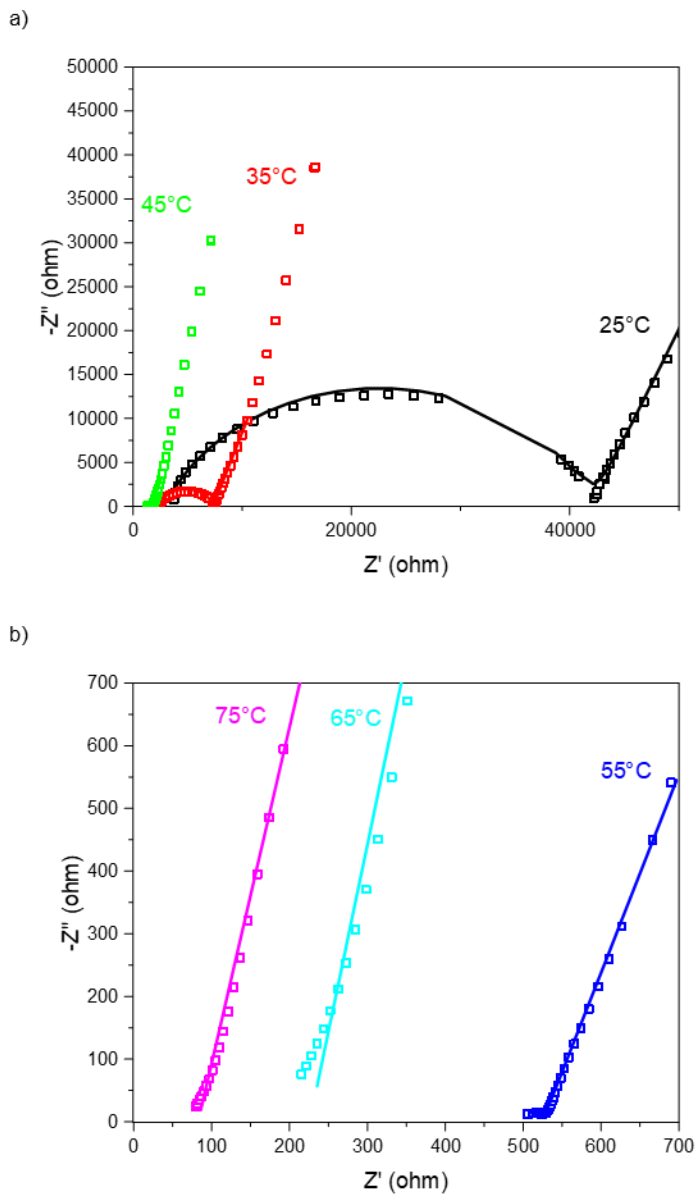


Figure S 94. Complex impedance plots for PEO94PO06-24Na with experimental points (hollow square) and their fit (solid line), a) at 25°C (black), 35°C (red) and 45°C (green), b) at 55°C (blue), 65°C (cyan/light blue), 75°C (magenta).

## EIS for PEO90PO10 Series

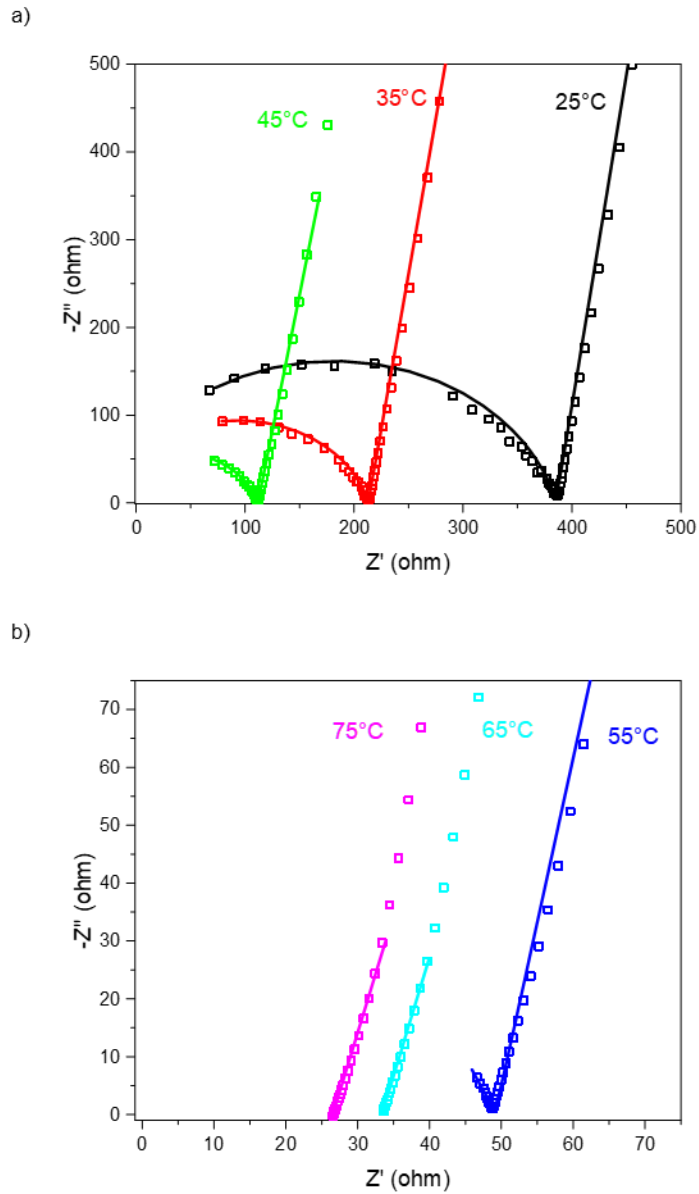


Figure S 95. Complex impedance plots for PEO90PO10-3Na with experimental points (hollow square) and their fit (solid line), a) at 25°C (black), 35°C (red) and 45°C (green), b) at 55°C (blue), 65°C (cyan/light blue), 75°C (magenta).

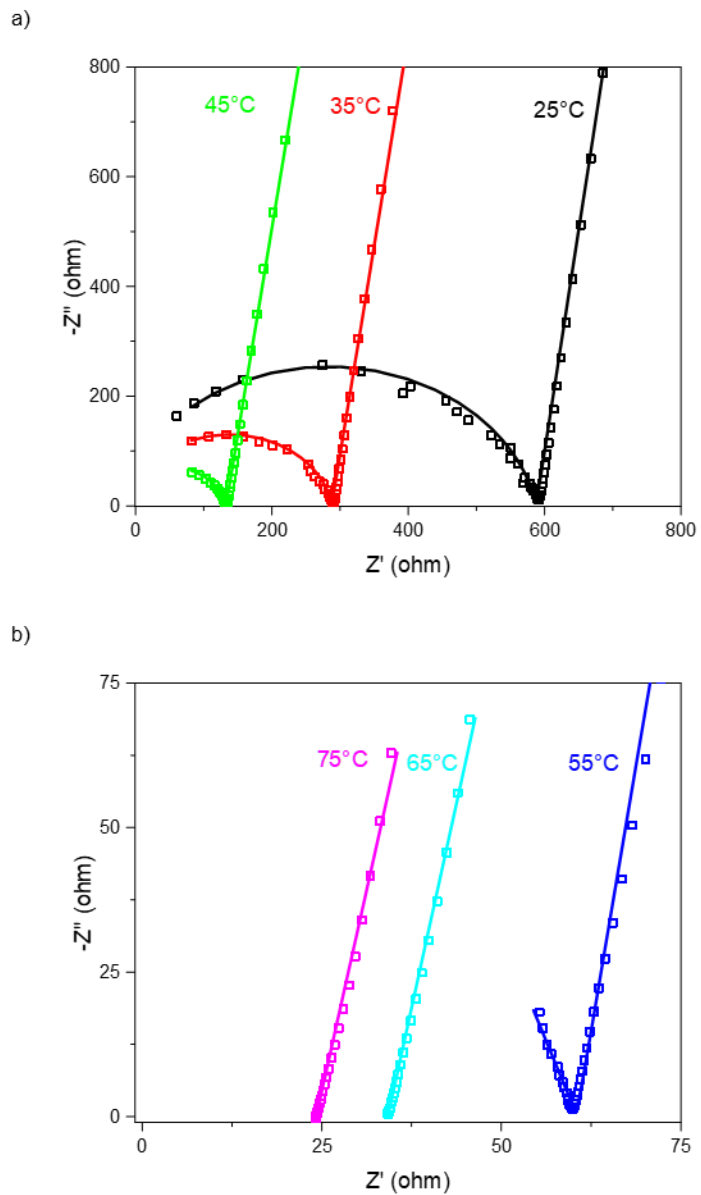


Figure S 96. Complex impedance plots for PEO90PO10-6Na with experimental points (hollow square) and their fit (solid line), a) at 25°C (black), 35°C (red) and 45°C (green), b) at 55°C (blue), 65°C (cyan/light blue), 75°C (magenta).

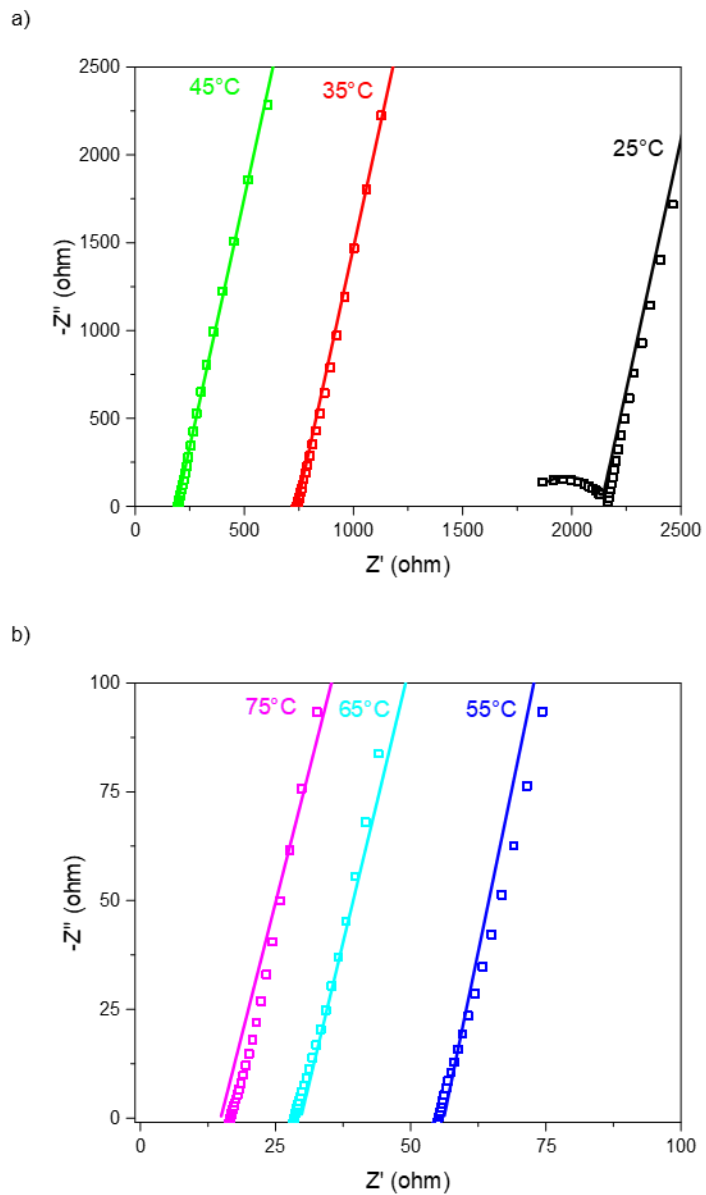


Figure S 97. Complex impedance plots for PEO90PO10-12Na with experimental points (hollow square) and their fit (solid line), a) at 25°C (black), 35°C (red) and 45°C (green), b) at 55°C (blue), 65°C (cyan/light blue), 75°C (magenta).

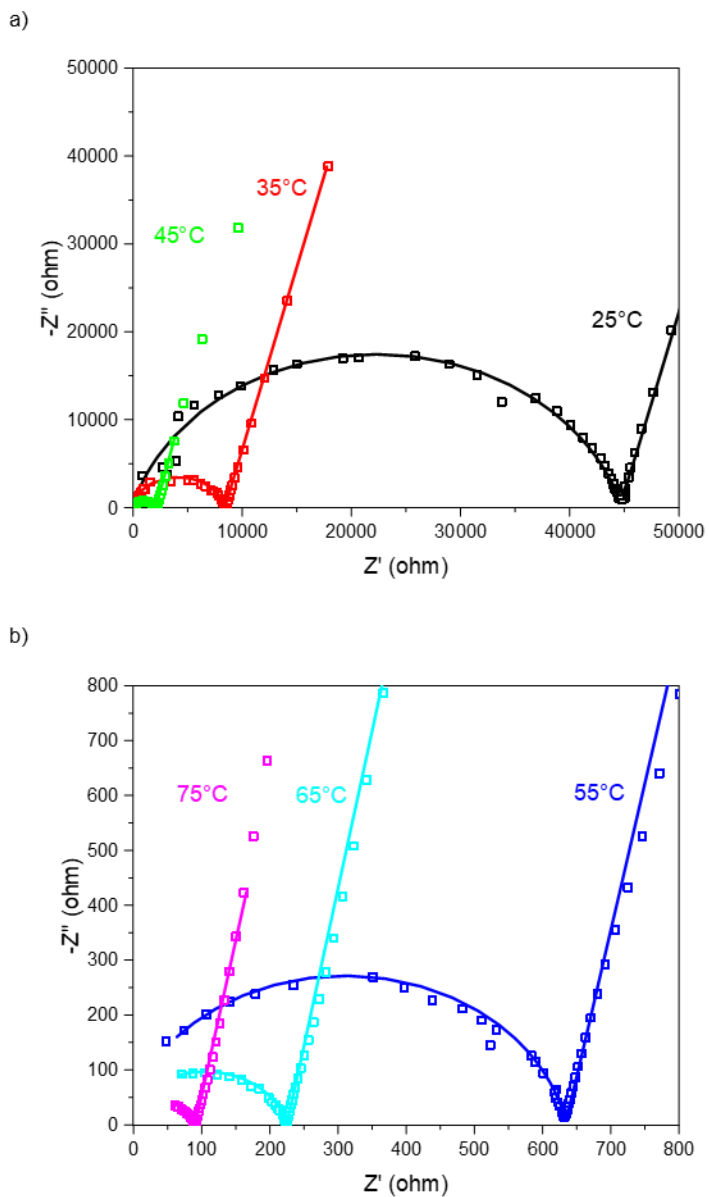


Figure S 98. Complex impedance plots for PEO90PO10-18Na with experimental points (hollow square) and their fit (solid line), a) at 25°C (black), 35°C (red) and 45°C (green), b) at 55°C (blue), 65°C (cyan/light blue), 75°C (magenta).

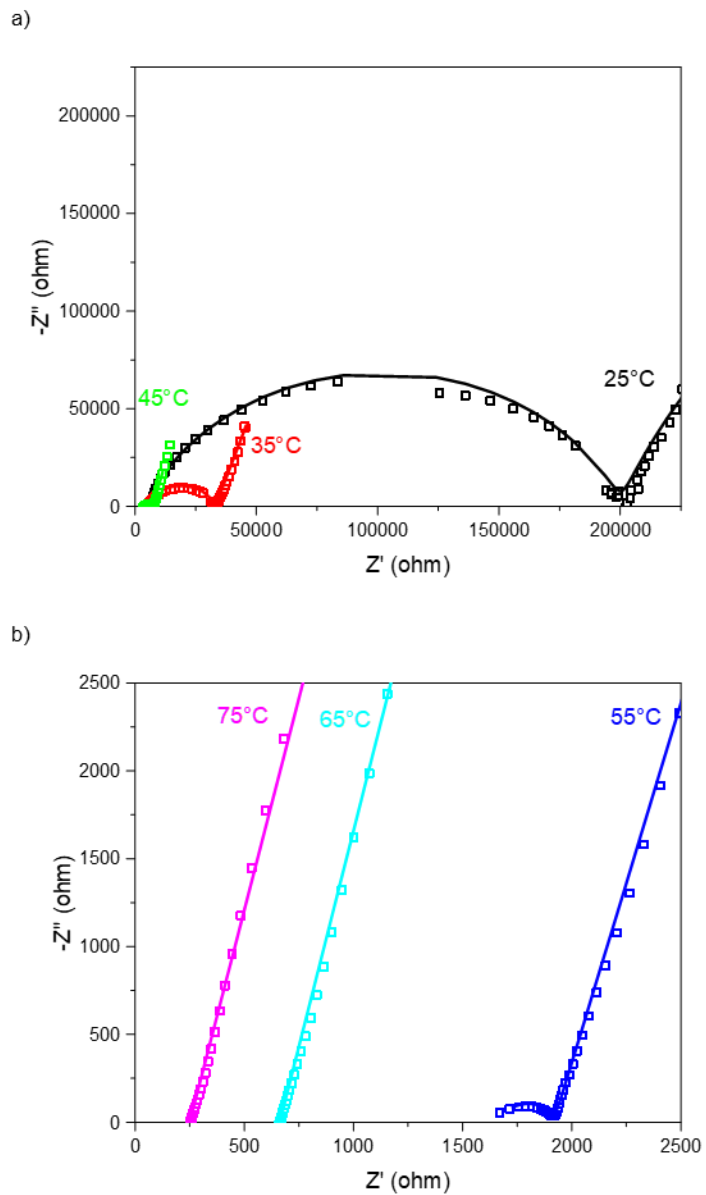
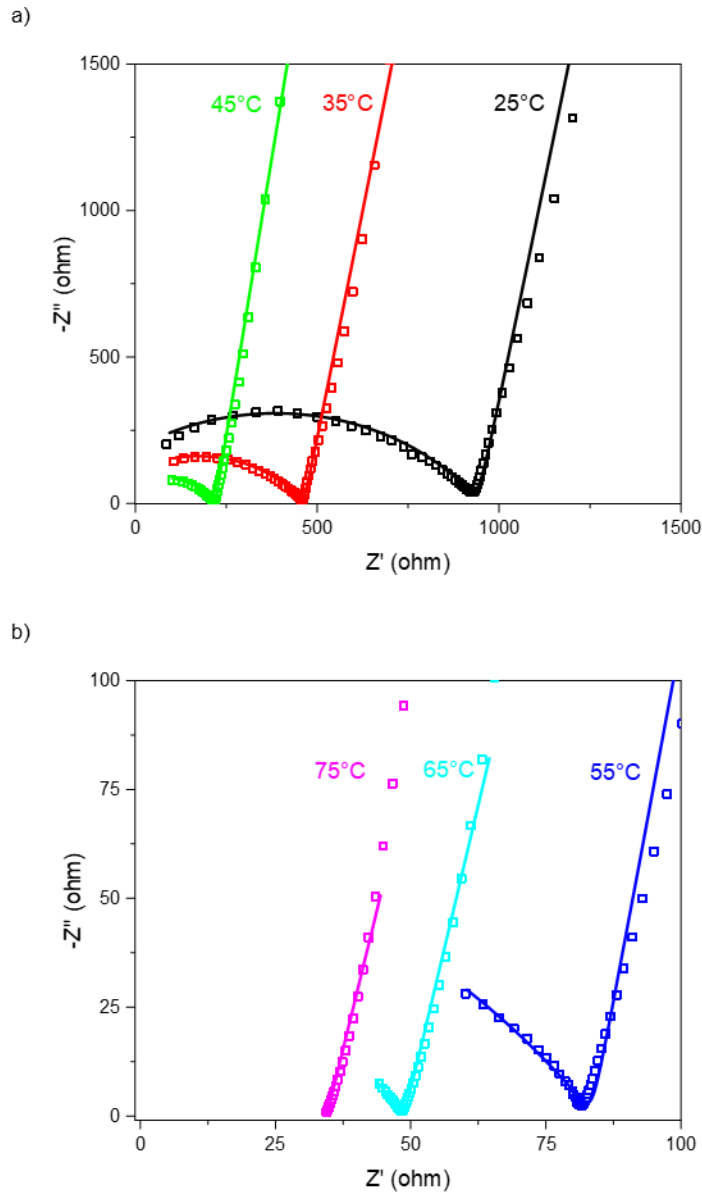


Figure S 99. Complex impedance plots for PEO90PO10-24Na with experimental points (hollow square) and their fit (solid line), a) at 25°C (black), 35°C (red) and 45°C (green), b) at 55°C (blue), 65°C (cyan/light blue), 75°C (magenta).

## EIS for PEO80PO20 Series





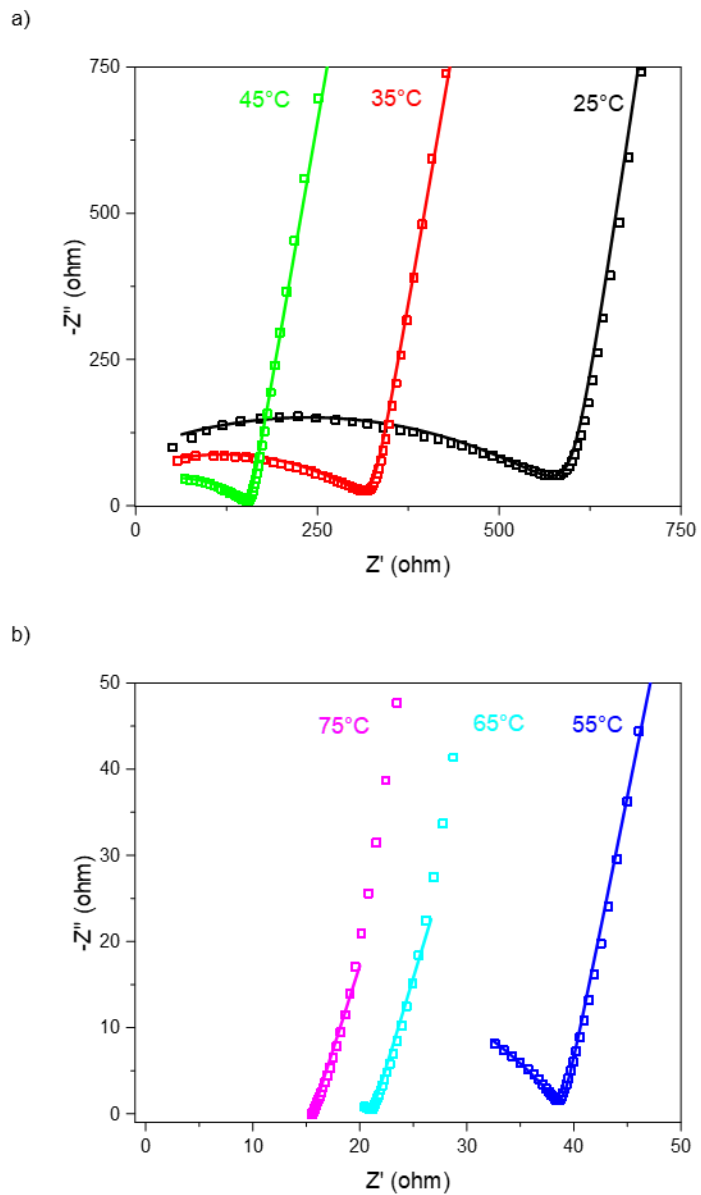


Figure S 101. Complex impedance plots for PEO80PO20-6Na with experimental points (hollow square) and their fit (solid line), a) at 25°C (black), 35°C (red) and 45°C (green), b) at 55°C (blue), 65°C (cyan/light blue), 75°C (magenta).

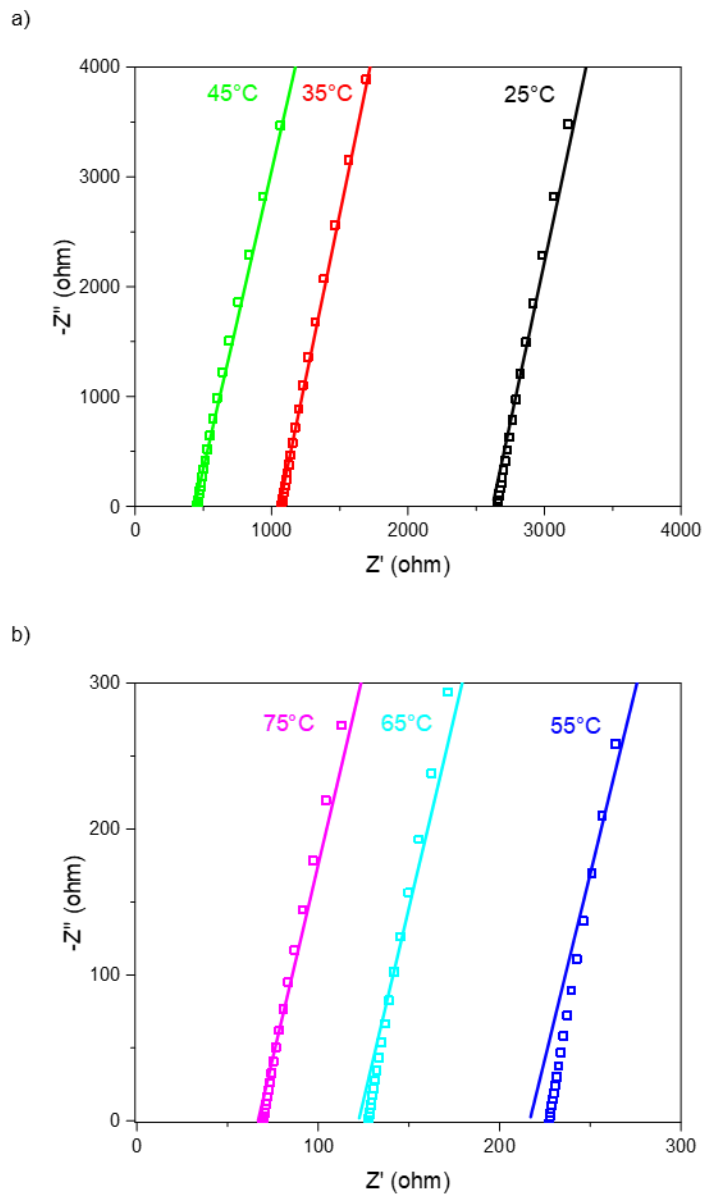


Figure S 102. Complex impedance plots for PEO80PO20-12Na with experimental points (hollow square) and their fit (solid line), a) at 25°C (black), 35°C (red) and 45°C (green), b) at 55°C (blue), 65°C (cyan/light blue), 75°C (magenta).

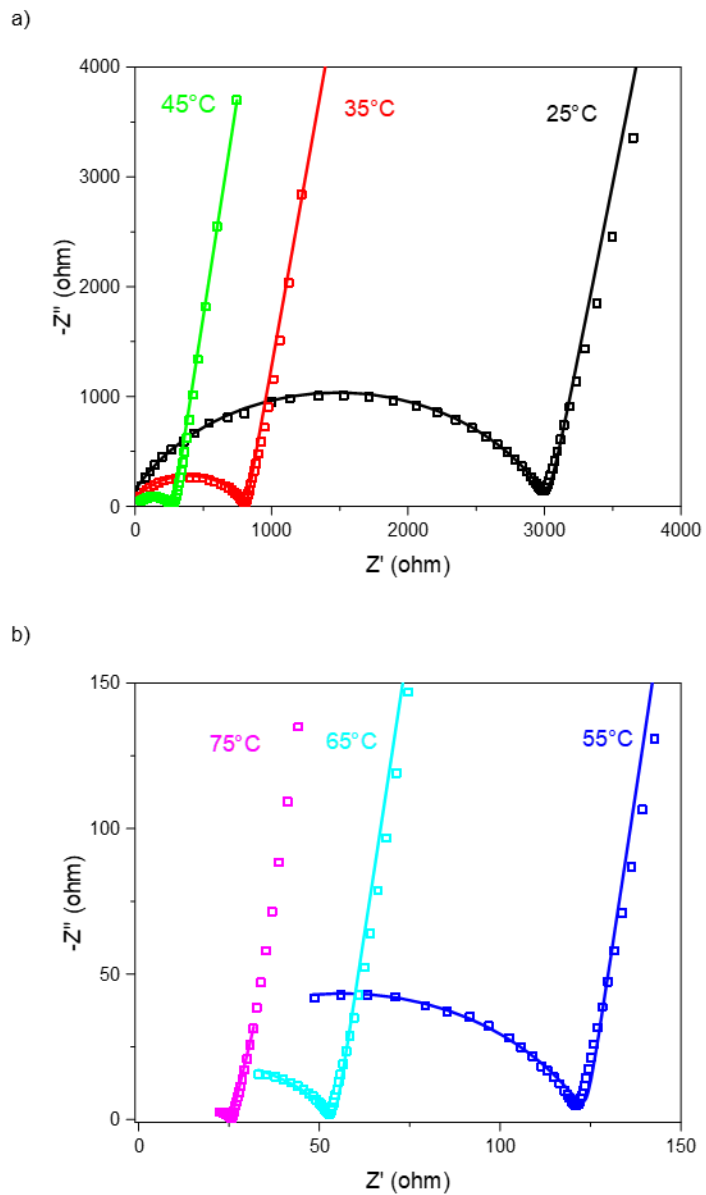


Figure S 103. Complex impedance plots for PEO80PO20-18Na with experimental points (hollow square) and their fit (solid line), a) at 25°C (black), 35°C (red) and 45°C (green), b) at 55°C (blue), 65°C (cyan/light blue), 75°C (magenta).

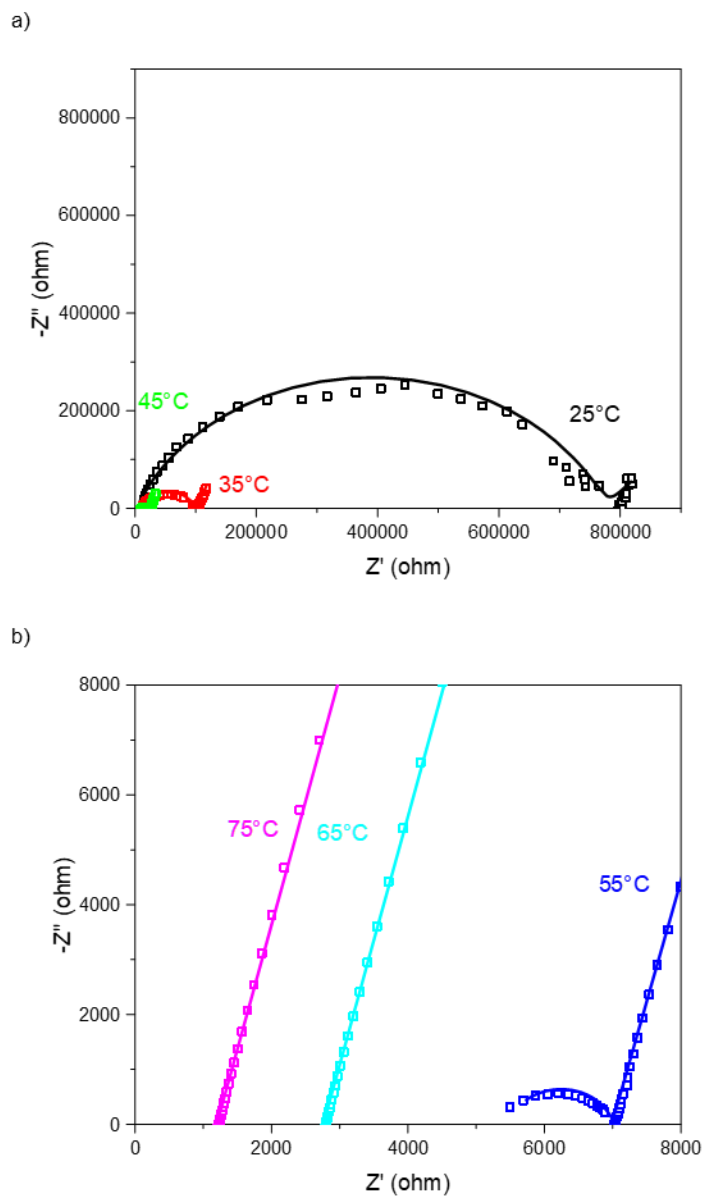


Figure S 104. Complex impedance plots for PEO80PO20-24Na with experimental points (hollow square) and their fit (solid line), a) at 25°C (black), 35°C (red) and 45°C (green), b) at 55°C (blue), 65°C (cyan/light blue), 75°C (magenta).

### Ionic Conductivity Curves for all Materials (Grouped by Families)

In the following subsection, all curves have the same color coding, being related to the NaClO<sub>4</sub> content in the materials: 3wt% in black, 6wt% in red, 12wt% in light green, 18wt% in blue, and 24wt% in magenta.

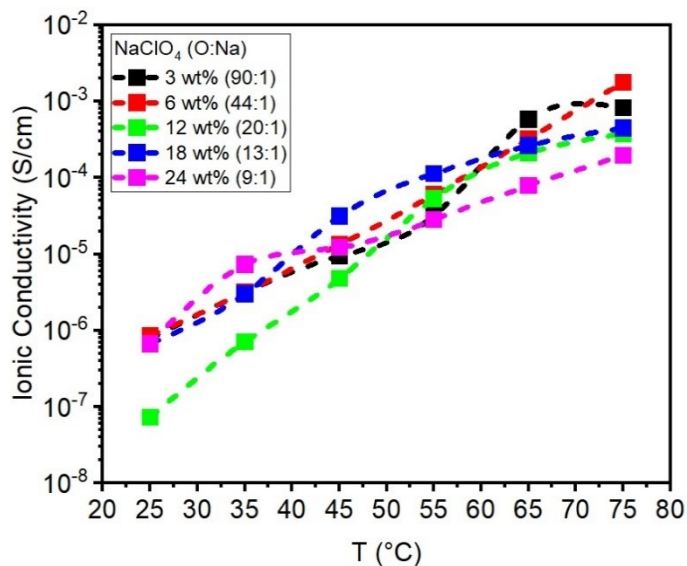


Figure S 105. Ionic conductivity curves for PEO materials.

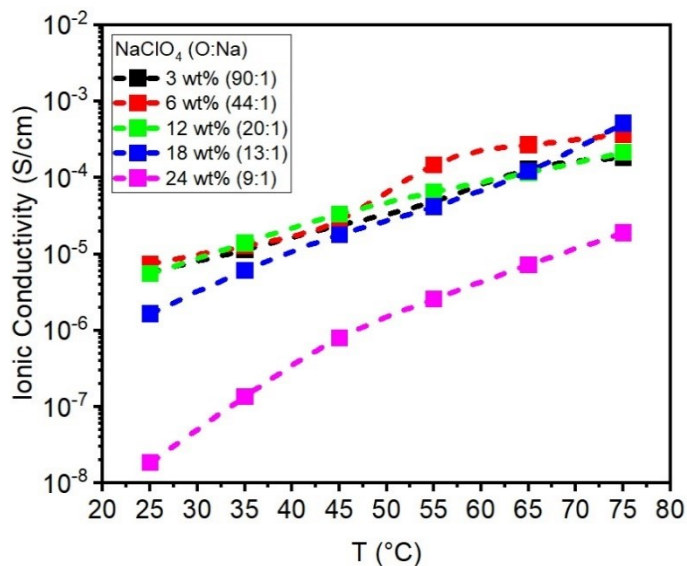


Figure S 106. Ionic conductivity curves for PEO97PO03 materials.

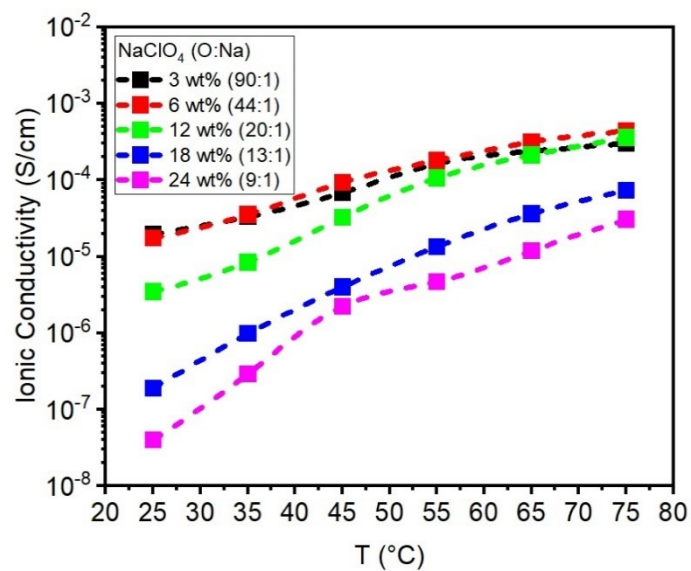


Figure S 107. Ionic conductivity curves for PEO94PO06 materials.

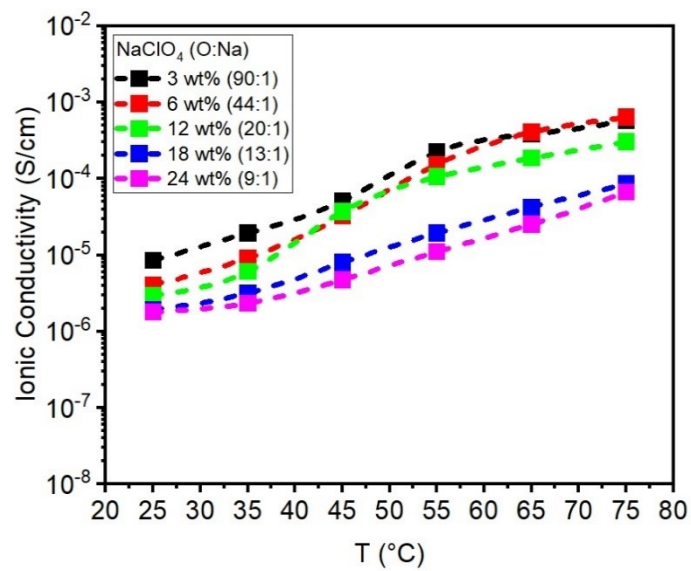


Figure S 108. Ionic conductivity curves for PEO90PO10 materials.

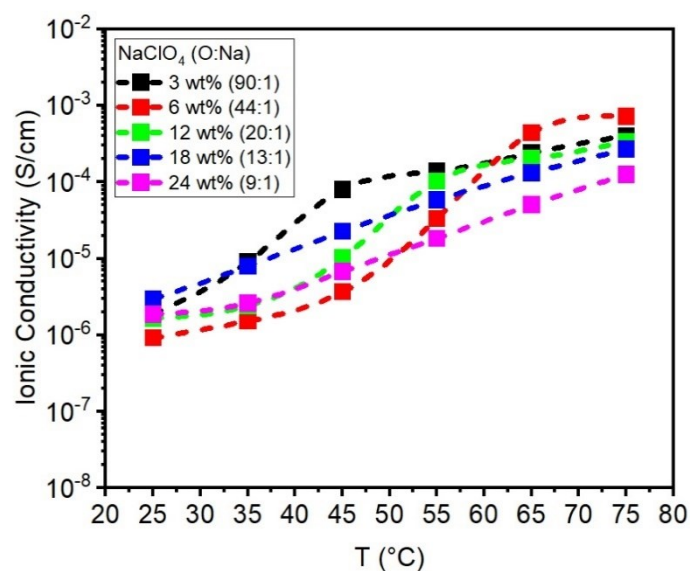


Figure S 109. Ionic conductivity curves for PEO80PO20 materials.

### Reported Ionic Conductivities for All-Solid-State Polymer Electrolytes

Table S 8. Summary of previously reported values for ionic conductivity for PEO-based solid polymer electrolytes.

Matrix	Salt	Salt Content (O:Na)	Ionic Cond. (S/cm)	T° (°C)	Refs.
PEO	NaTFSI	9:1	4.5*10 <sup>-6</sup>	20	[8]
PEO	NaFSI	20:1	4.5*10 <sup>-6</sup>	70	[8]
PEO	NaTf	6:1	2.5*10 <sup>-6</sup>	25	[9]
PEO	NaClO <sub>4</sub>	9:1	4*10 <sup>-7</sup>	25	[10]
PEO	NaPO <sub>3</sub>	6:1	1.9*10 <sup>-8</sup>	70	[11]
PEO + BaTiO <sub>3</sub> (6 wt%)	NaPO <sub>3</sub>	6:1	1.2*10 <sup>-6</sup>	70	[11]
PEO	NaTFSI	20:1	7*10 <sup>-6</sup>	25	[12]
PEO	NaClO <sub>4</sub>	4:1	1*10 <sup>-6</sup>	25	[13]
PEO	NaClO <sub>4</sub>	12:1	6.5*10 <sup>-4</sup>	80	[13]
PEO	NaPF <sub>6</sub>	15:1	5*10 <sup>-6</sup>	27	[14]
PEO + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5 wt%)	NaClO <sub>4</sub>	20:1	1*10 <sup>-7</sup>	25	[15]
PEO + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20wt%)	NaFSI	20:1	1*10 <sup>-6</sup>	25	[16]
PEO	NaClO <sub>3</sub>	30wt%	3.4*10 <sup>-6</sup>	35	[17]

## 2D Ionic Conductivity vs Temperature, Salt and PO Contents – Variable Scale

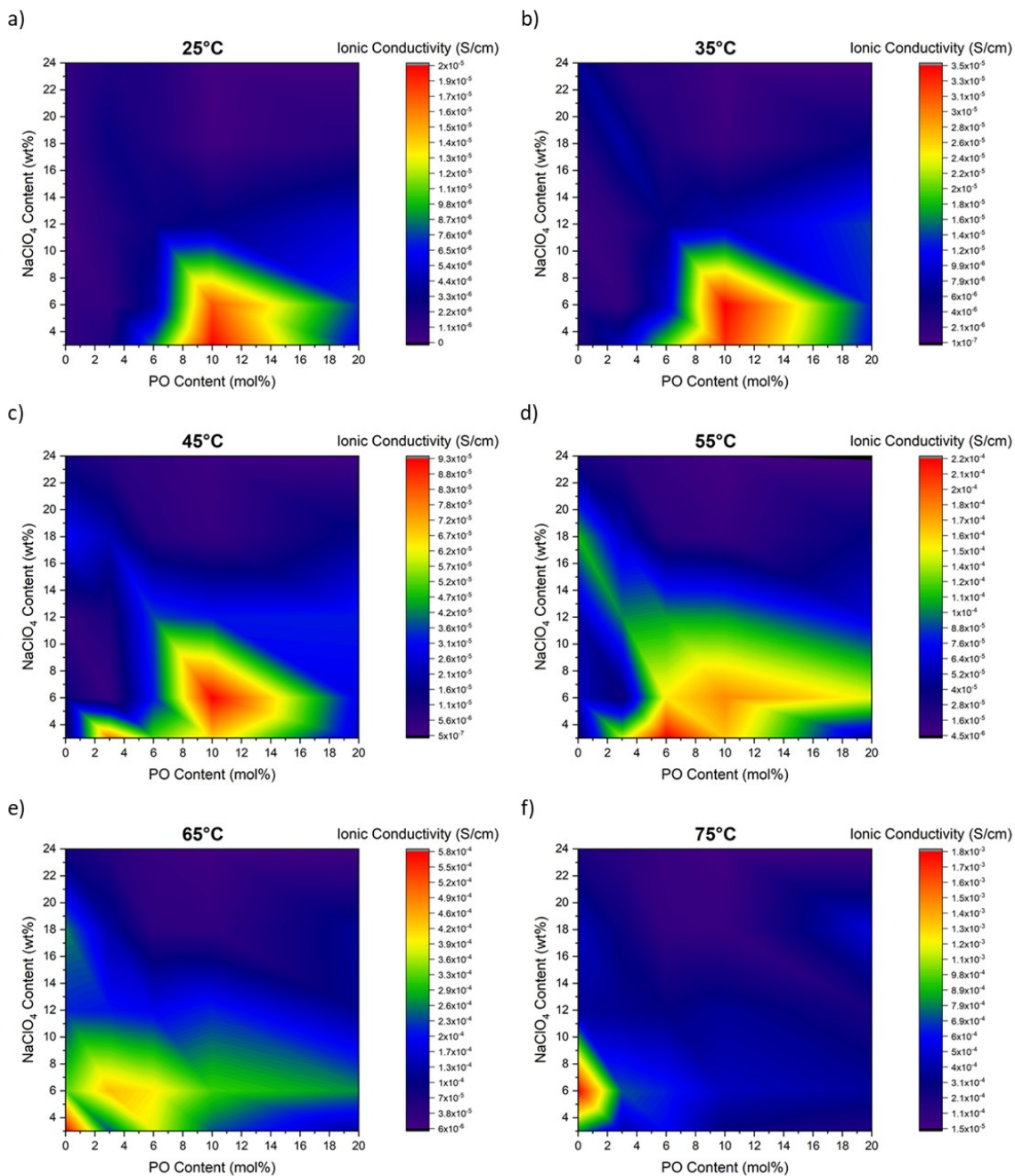


Figure S 110. Evolution of the maximum in ionic conductivity with respect to temperature, salt, and PO contents.

The previous image (Figure S 110) is like the one in the main paper, but with a variable scale between the temperature, so that the focus is placed on the position of the maximum



in ionic conductivity (in red). It makes it easier to track the position of the maximum when compared to the fixed scale in the paper, the resolution in the color depth range is not as large as with the variable scale.

### Ideal Ionic Conductivities $\sigma_0$ from VFT Fittings

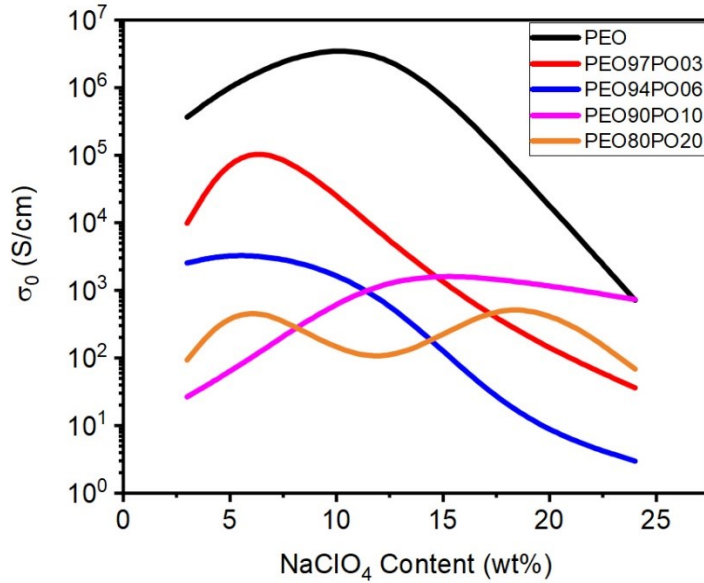


Figure S 111. Ideal ionic conductivities ( $\sigma_0$ ) obtained from VFT fits of ionic conductivity curves.

The term  $\sigma_0$  corresponds to the ionic conductivity if the cations were in a non-viscous environment. As shown in Figure S 111,  $\sigma_0$  value increases with the ion concentration up to 6% salt concentration, and then decreases. The initial increase in the value of  $\sigma_0$  with salt concentration corresponds to the Nernst-Einstein equation which predicts that conductivity is proportional to the number of free  $\text{Na}^+$  in the polymer. Above 6%, the decrease in  $\sigma_0$  probably demonstrates the occurrence of clustering or ion pairing.

## VFT Calculated Ionic Conductivities

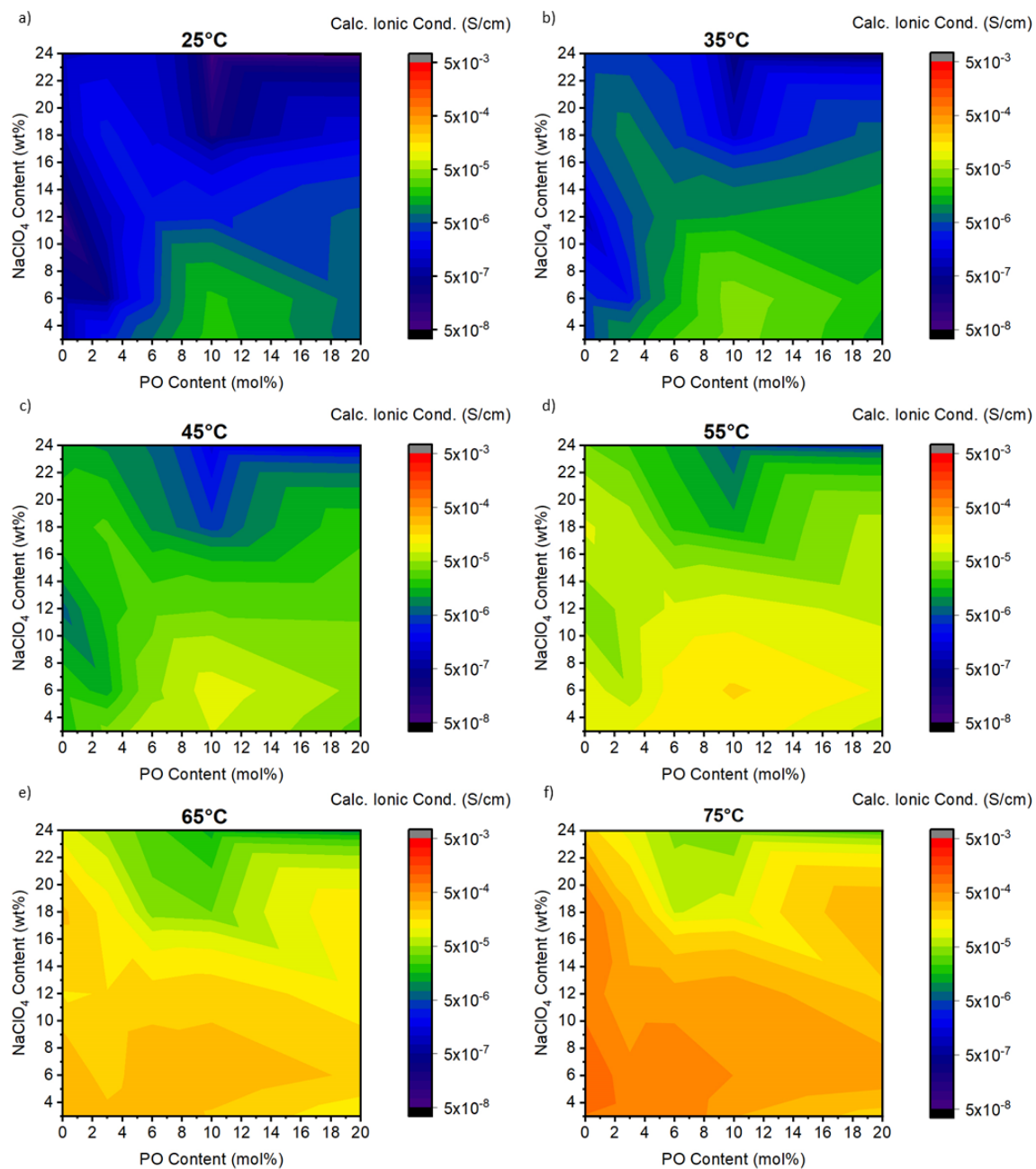


Figure S 112. 2D maps of ionic conductivities calculated from VFT parameters, to compare with the experimental values and provide a visual support for the quality of the fit and the obtained parameters.

# MOLECULAR DYNAMICS

## T<sub>g</sub> Calculation

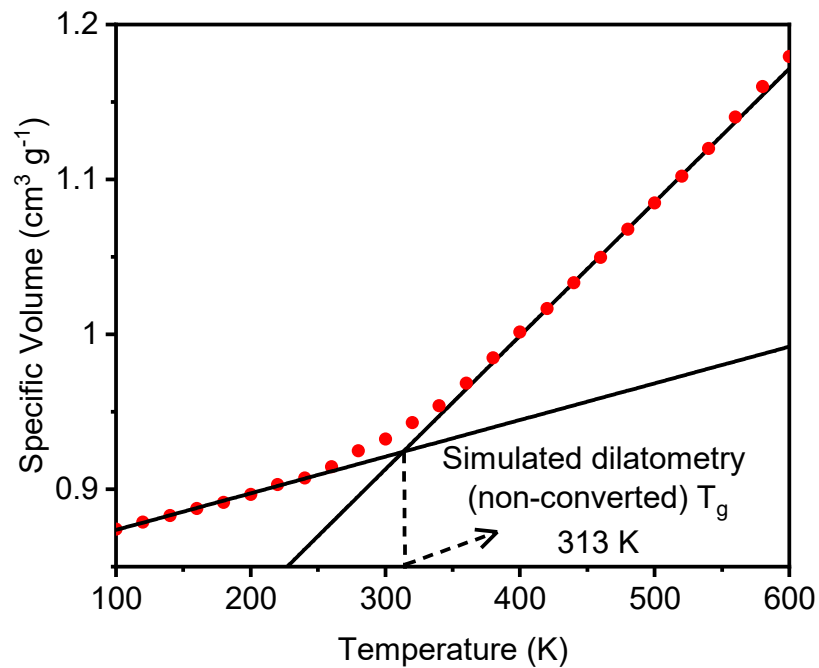


Figure S 113. T<sub>g</sub> calculations from dilatometry experiments. The obtained value at fast simulated cooling rate is then converted to 10K/min cooling rate (equivalent to the experimental cooling rate) using the WLF model to account for the cooling rate dependence of the T<sub>g</sub> ( $313\text{K} - 90\text{K}^{1.8} = 223\text{K}$ ).

## Simulated $P_2$ vs Temperature

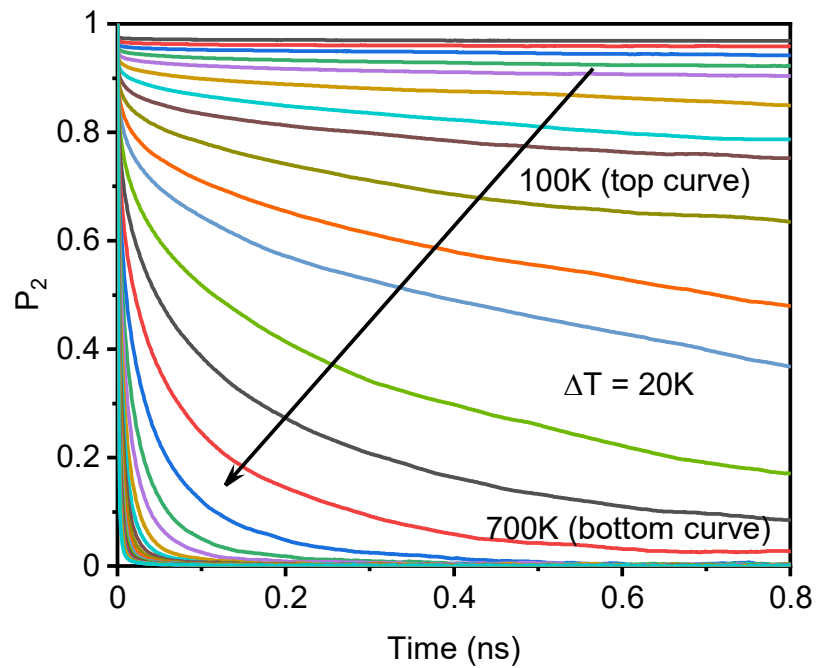


Figure S 114. Simulated  $P_2$  decay curves at various temperature, from 100K to 700K by steps of 20K.

## REFERENCES

- [1] V. St-Onge, M. Cui, S. Rochon, J.-C. Daigle, J. P. Claverie, *Commun Mater* **2021**, *In Press*.
- [2] K. Pożyczka, M. Marzantowicz, J. R. Dygas, F. Krok, *Electrochimica Acta* **2017**, *227*, 127–135.
- [3] B. K. Money, J. Swenson, *Macromolecules* **2013**, *46*, 6949–6954.
- [4] S. Plimpton, *Journal of Computational Physics* **1995**, *117*, 1–19.
- [5] A. Soldera, Y. Grohens, *Macromolecules* **2002**, *35*, 722–726.
- [6] N. Metatla, A. Soldera, *Macromolecules* **2007**, *40*, 9680–9685.
- [7] K. M. Abraham, *ACS Energy Lett.* **2020**, *5*, 3544–3547.
- [8] A. Boschin, P. Johansson, *Electrochimica Acta* **2015**, *175*, 124–133.
- [9] M. Patel, K. G. Chandrappa, A. J. Bhattacharyya, *Solid State Ionics* **2010**, *181*, 844–848.
- [10] F. Colò, F. Bella, J. R. Nair, M. Destro, C. Gerbaldi, *Electrochimica Acta* **2015**, *174*, 185–190.
- [11] A. Bhide, K. Hariharan, *Polymer International* **2008**, *57*, 523–529.
- [12] J. Serra Moreno, M. Armand, M. B. Berman, S. G. Greenbaum, B. Scrosati, S. Panero, *Journal of Power Sources* **2014**, *248*, 695–702.
- [13] K. West, B. Zachau-Christiansen, T. Jacobsen, E. Hiort-Lorenzen, S. Skaarup, *British Polymer Journal* **1988**, *20*, 243–246.
- [14] S. A. Hashmi, S. Chandra, *Materials Science and Engineering: B* **1995**, *34*, 18–26.
- [15] R. Gao, R. Tan, L. Han, Y. Zhao, Z. Wang, L. Yang, F. Pan, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 5273–5277.
- [16] L. Liu, X. Qi, S. Yin, Q. Zhang, X. Liu, L. Suo, H. Li, L. Chen, Y.-S. Hu, *ACS Energy Lett.* **2019**, *4*, 1650–1657.
- [17] R. Chandrasekaran, I. Ruth Mangani, R. Vasanthi, S. Selladurai, *Ionics* **2001**, *7*, 88–93.
- [18] A. Soldera, N. Metatla, *Phys. Rev. E* **2006**, *74*, 061803.



# ANNEXE 3. TRAVAUX PRÉLIMINAIRES SUR LES TERPOLYMÈRES ET LES COPOLYMÈRES RÉTICULANTS

## Synthèse

Quelques terpolymères à base de EO ont été synthétisés pour valider la faisabilité d'utiliser 3 unités différentes en simultanée avec le catalyseur utilisé. Tous ces terpolymères ont une unité pouvant réticuler (une fonction allyle) par un mécanisme radicalaire. Quelques copolymères simples d'EO et d'AGE ont également été synthétisés de la même façon. Les conditions de synthèse ayant menées à l'obtention d'un matériau sont rapportées ci-dessous (les structures et les spectres RMNs  $^1\text{H}$  des produits sont montrés à la fin de cette annexe).

Tableau 2. Rapports réactionnels et composition des copolymères et terpolymères synthétisés avec des unités pouvant réticuler.

Unités	Ratio molaire (équivalents) vs catalyseur dans les réactions	Composition (fraction molaire)
EO/TO/ATOGE	180 EO/250 TO/75 ATOGE/1 catalyseur + 1 co-catalyseur	0.897 EO/0.086 TO/0.017 ATOGE
EO/TO/AEOGE	175 EO/250 TO/295 AEOGE/1 catalyseur	0.848 EO/0.066 TO/0.086 AEOGE
EO/BO/AGE	175 EO/570 BO/62 AGE/1 catalyseur + 1 co-catalyseur	0.924 EO/0.074 BO/0.002 AGE
EO/AGE	145 EO/610 AGE/1 catalyseur + 1 co-catalyseur	0.941 EO/0.059 AGE
EO/AGE	145 EO/610 AGE/1 catalyseur	0.955 EO/0.045 AGE

Dans tous les tests avec TO, le temps de réaction a été maintenu constant à 7 jours. Pour les autres réactions, les temps de réaction sont de 72h. Le catalyseur est le même que celui utilisé dans les chapitres 2 et 3. Le co-catalyseur est un complexe d'aluminium agissant comme acide de Lewis (du  $\text{AlEt}(\text{BHT})_2$  en solution dans du toluène). La quantité de solvant (chlorobenzène) était de 60 mL (1500 éq. vs catalyseur). Dû aux longs temps



de réaction requis pour forcer l'insertion des comonomères volumineux, les  $M_{ns}$  n'ont pu être déterminés par l'analyse des bouts de chaînes en RMN.

Des tests de conditions de réticulation ont également été effectués sur un des échantillons. Deux méthodes ont été testées pour la réticulation : la voie photochimique et la voie thermique.

### **Amorce photochimique**

La photopolymérisation par UV (254 nm) a été réalisée sur un film de polymère préparé en boîte à gants (atmosphère inerte d'azote) par la méthode de presse chauffante entre deux plaques de quartz qui ont par la suite été scellées avec une cire. Le dispositif a été retiré de la boîte à gants, puis placé sur un support dans un réacteur UV. Les fonctions allyliques étant suffisamment réactives aux rayons UV de 254 nm de longueur d'onde, aucun photosensibilisateur n'a été utilisé. Les temps d'irradiation ont été variés pour valider le temps requis pour l'obtention d'un film réticulé (validé par l'absence de fusion à haute température). Les temps et observations sont rapportés dans le tableau ci-dessous.

*Tableau 3. Temps d'irradiation des films de polymères pour réticulation photochimique des films.*

<b>Temps d'irradiation (min)</b>	<b>Succès de réticulation (qualitatif)</b>
0.25	Fusion du film
0.5	Fusion du film
1	Fusion partielle du film
2	Aucune fusion du film (réticulé)

### **Amorce thermique**

La réticulation par voie thermique a été réalisée en utilisant le peroxyde de benzoyle (BPO) comme amorceur, dont la température de décomposition en espèces radicalaires est à environ 80°C. Le mélange a été réalisé en boîte à gants sous atmosphère inerte d'azote et le film a été préparé par la méthode de presse chauffante dans une petite presse manuelle à 65°C pour former des disques d'un diamètre de 16 mm et d'épaisseur variable (généralement entre 100 et 400  $\mu\text{m}$ ). Une fois le film formé, la température a été

augmentée au-dessus de 80°C (90°C), puis laissée ainsi pendant 10 minutes pour permettre à la réticulation d'avoir lieu. Un seul essai a été réalisé avec cette voie, selon les conditions réactionnelles suivante : 99.5%*m/m* du terpolymère EO/BO/AGE (fraction molaire 0.924 EO/0.074 BO/0.002 AGE) avec 0.5%*m/m* en BPO, mélangés dans la phase fondue du polymère à 65°C)

Le test a été très concluant et a permis d'obtenir facilement un film réticulé qui ne montrait aucun signe de fusion apparente à haute température, dans la cellule symétrique utilisée pour mesurer la conductivité ionique. Toutefois, la réticulation a été réalisée sur le terpolymère sans sel. La même procédure devrait permettre la réticulation du matériau avec un sel comme le LiTFSI. Une caractérisation thermique (DSC) permettrait de valider la disparition de la fusion du matériau résultant.

### **Conclusions générales**

La terpolymérisation est réalisable en utilisant la même voie de synthèse que pour la formation des copolymères statistiques. Le choix des unités exercera une influence directe sur les propriétés résultantes. Le taux d'insertion des unités pouvant être réticulées, si de telles unités sont choisies, devra être maintenu faible, puisque même seulement 0,2 mol% en unité AGE a permis l'obtention d'un film réticulé. La réticulation par amorçage thermique est la voie la plus simple et la plus efficace pour obtenir rapidement un film réticulé. Le défi sera de trouver l'équilibre optimal entre le taux de réticulation (donc le taux d'insertion en unité pouvant réticuler), la conductivité ionique maximale et les propriétés mécaniques des films formés. Ces dernières peuvent être caractérisées par analyse thermomécanique dynamique (DMTA).

## RMNs $^1\text{H}$ des composés

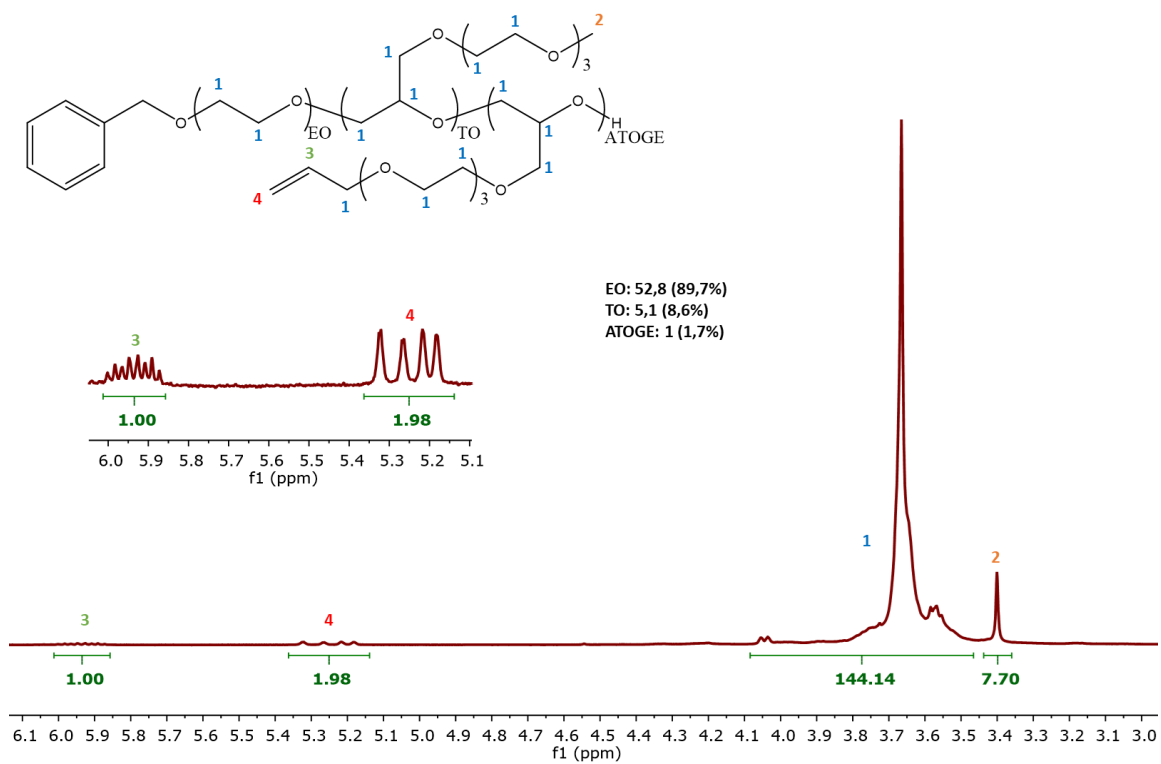


Figure 32. RMN  $^1\text{H}$  et structure du terpolymère EO/TO/ATOGE.

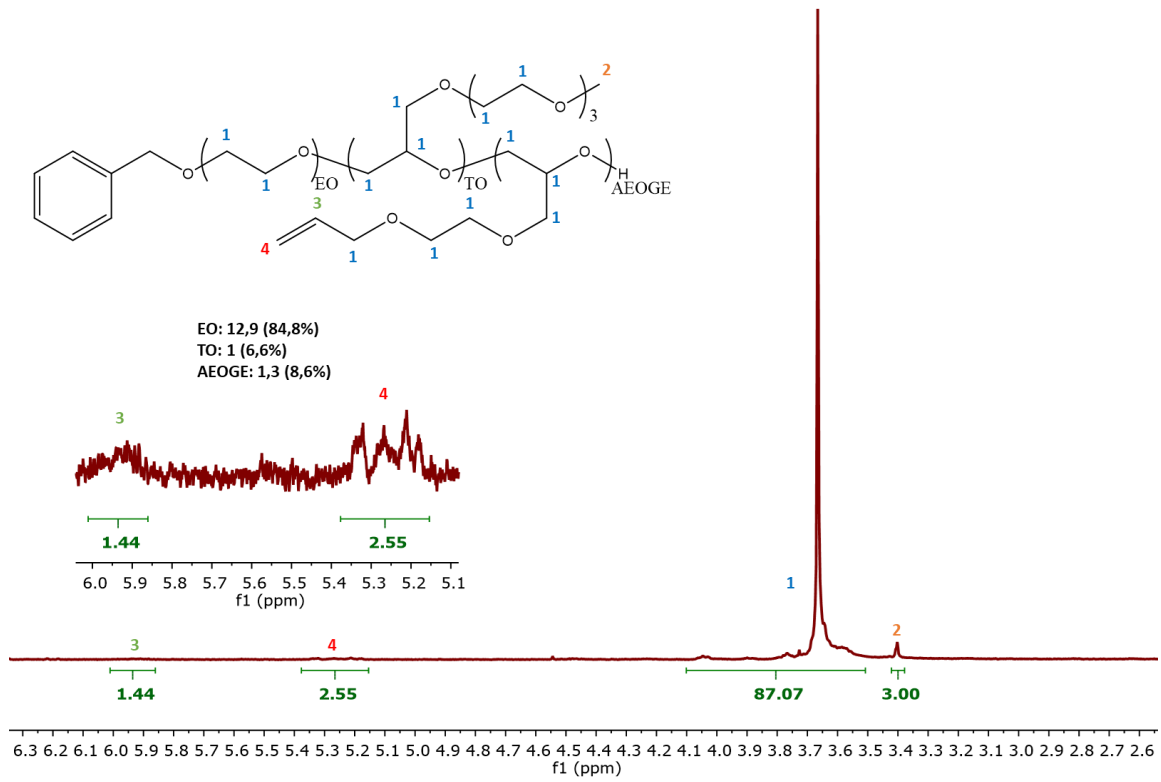


Figure 33. RMN  $^1H$  et structure du terpolymère EO/TO/AEOGE.

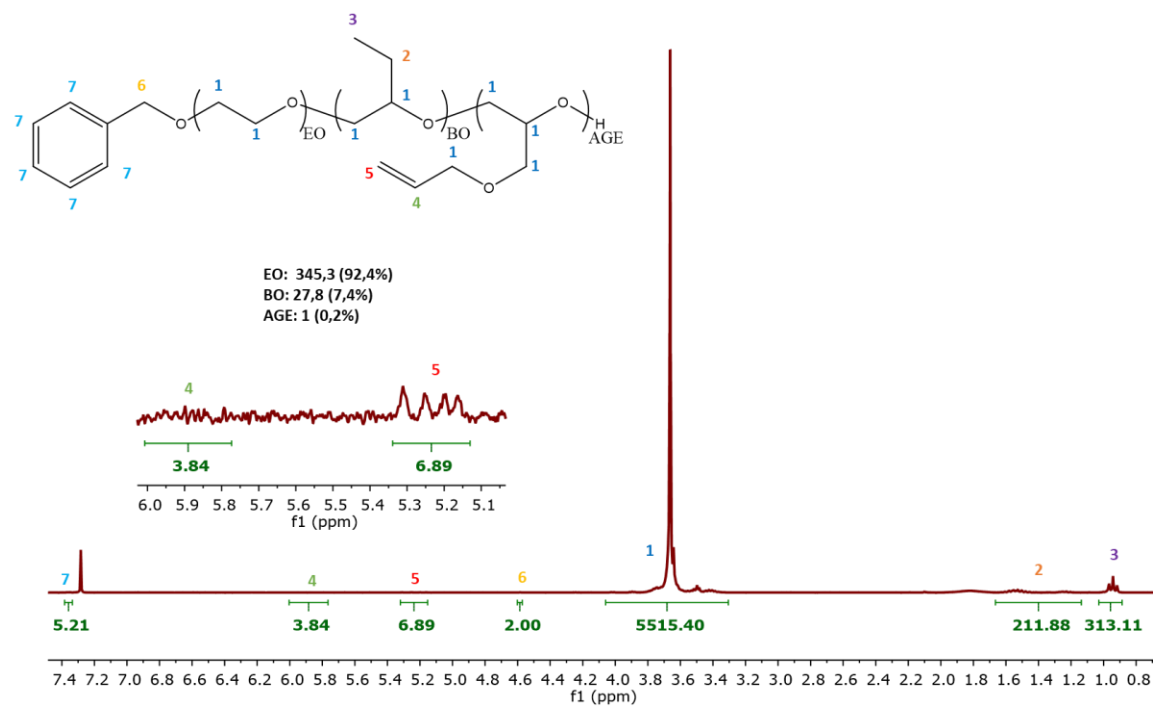


Figure 34. RMN  $^1\text{H}$  et structure du terpolymère EO/BO/AGE.

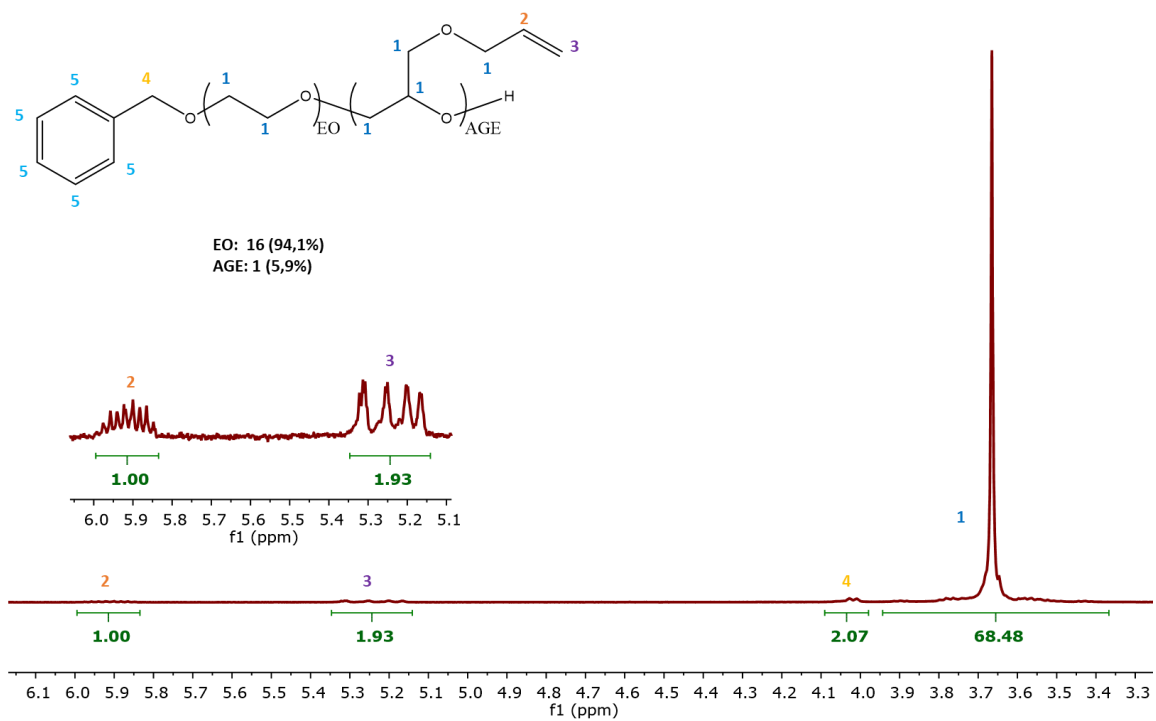


Figure 35. RMN  $^1\text{H}$  et structure du copolymère EO/AGE réalisé avec co-catalyseur.

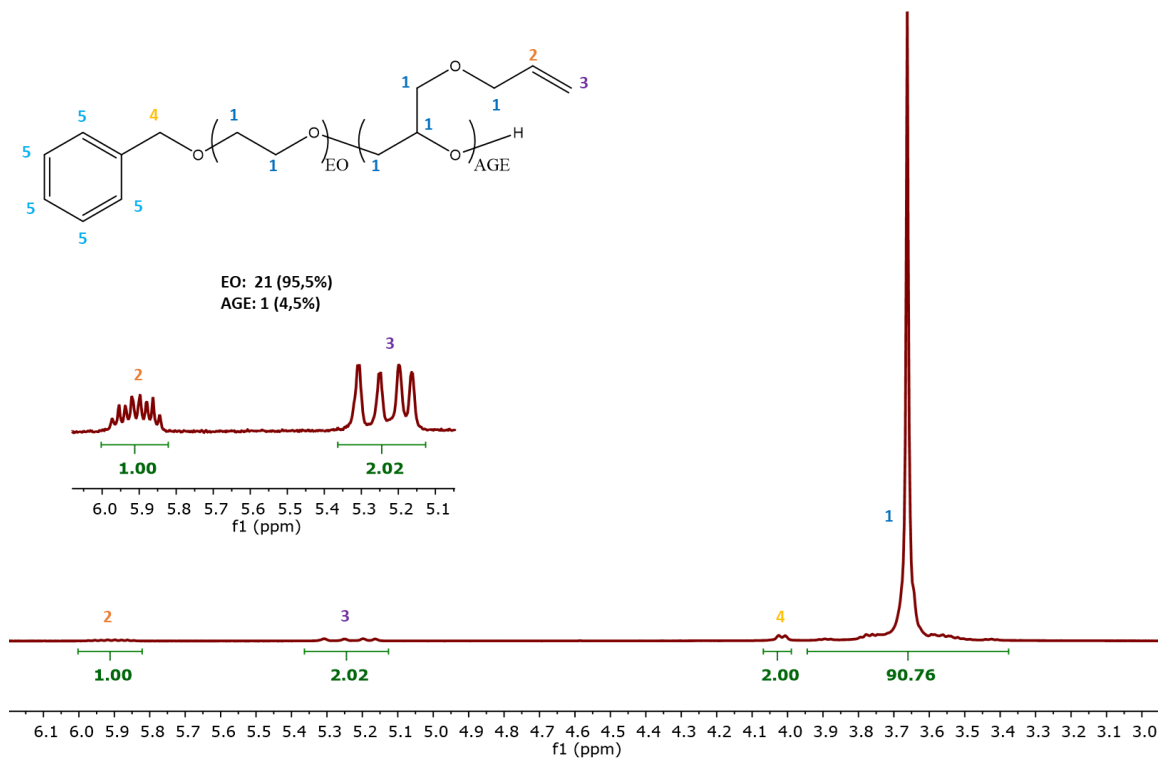


Figure 36. RMN  $^1\text{H}$  et structure du copolymère EO/AGE réalisé sans co-catalyseur.



ANNEXE 4. TRAVAUX PRÉLIMINAIRES SUR  
LA FORMULATION DES CATHODES DE NAFP  
ET LES BATTERIES RECHARGEABLES AU  
SODIUM



## Formulation

Réaliser l'assemblage de piles boutons NaFP|Na<sup>0</sup> fonctionnelles s'est avéré un défi plus important que prévu, puisqu'une capacité spécifique très faible était obtenue au départ. Plusieurs formulations ont été développées pour tenter de résoudre ce problème. Les différentes formulations sont décrites ci-dessous dans le Tableau 4, en pourcentage massique (%m/m).

Tableau 4. Formulations de cathodes à base de NaFP pour les piles au sodium (en %m/m)

Formulations	NaFP	SPE	Super P	VGLF
0	65,0	28,0	3,4	3,6
1	64,9	15,0	10,0	10,1
2	65,2	10,1	12,4	12,3
3	63,7	6,8	14,8	14,7
4	60,0	5,0	17,5	17,5
5	55,0	5,0	20,0	20,0
6	45,0	5,0	25,0	25,0
7	55,0	10,0	17,5	17,5
8	45,0	10,0	22,5	22,5
9	35,0	10,0	27,5	27,5
10	25,0	10,0	32,5	32,5
11*	65,0	20,0	7,5	7,5

Le SPE est le copolymère statistique avec 10 mol% en PO et 3 %m/m en NaClO<sub>4</sub>. Super P et VGLF sont des noirs de carbone (sphérique amorphe pour Super P et aiguilles graphitiques pour VGLF).

Les graphiques suivants (à la Figure 37) rapportent les valeurs de capacités spécifiques obtenues pour les différentes formulations (à une vitesse de charge de C/24) en fonction du ratio NaFP/carbone (incluant la couche de carbone en surface des particules de NaFP pour la formulation 11).

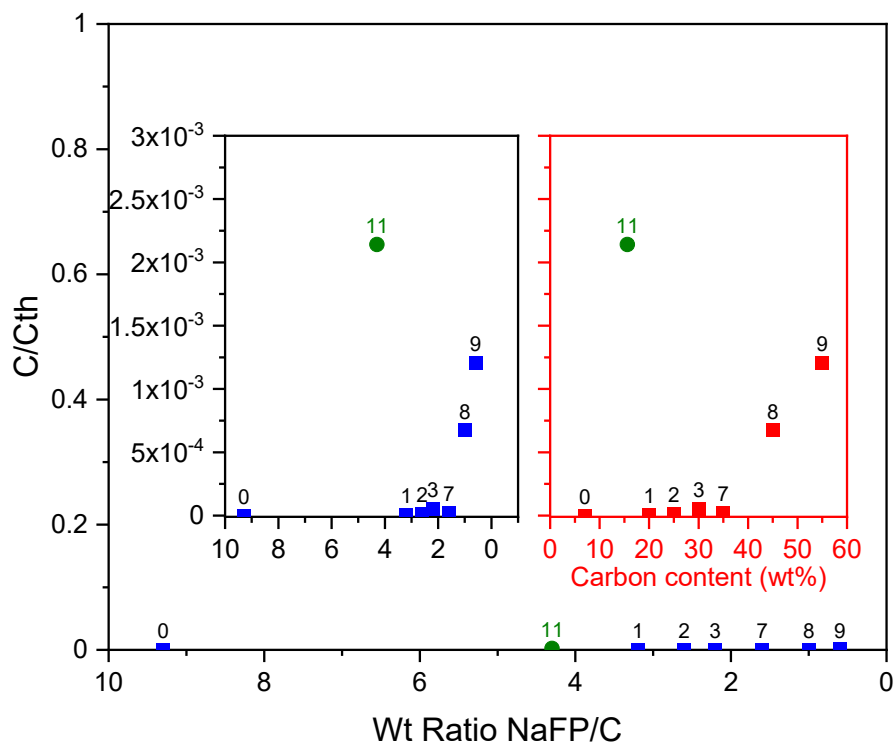


Figure 37. Ratio de capacité spécifique obtenue par rapport à la capacité spécifique théorique versus le ratio NaFP/carbone. Il est souhaitable d'avoir un ratio de capacité spécifique  $C/C_{th}$  qui tend vers l'unité, mais au plus haut ratio NaFP/C possible. Les formulations 4, 5 et 6 ne sont pas montrées, puisqu'elles étaient trop friables pour être assemblées en piles.

Comme il peut être observé, les capacités spécifiques obtenues sont extrêmement faibles, alors que le NaFP devrait avoir une capacité spécifique théorique d'environ 155 mAh/g, donc expérimentalement, ~100 mAh/g devrait être obtenue. Contrairement aux particules de LFP fournies par Hydro-Québec, les particules de NaFP achetées auprès de NEI Corporation n'ont pas une couche de carbone autour des cœurs inorganiques. Une étape de carbonisation a donc été réalisée, suivi de la fonctionnalisation de surface comme pour les particules de LFP.

### Carbonisation en surface des particules de NaFP

La procédure est simple et suit un brevet maintenant public<sup>1</sup> : dissoudre du sucre (100 mg) dans de l'eau (10 mL), ajouter les particules de NaFP (1 g), agiter pour bien disperser, puis sécher l'eau sous vide. Une fois les particules sèches, les mettre dans un

tube de quartz et les placer au four tubulaire, sous argon, à 800°C, pendant 2h pour carboniser le sucrose (une odeur de caramel devrait se dégager au début de la carbonisation). Ensuite, refroidir le montage et caractériser la prise de masse par analyse thermogravimétrique (TGA) (voir Figure 38). Un seul essai de carbonisation a été réalisé, avec les conditions suivantes :

Tableau 5. Conditions de réaction pour la formation d'une couche de carbone en surface des particules de NaFP

Ratio massique Sucrose : NaFP	Température de carbonisation (°C)	Temps de carbonisation (h)	Atmosphère
0,1 : 0,9	800	2	Argon

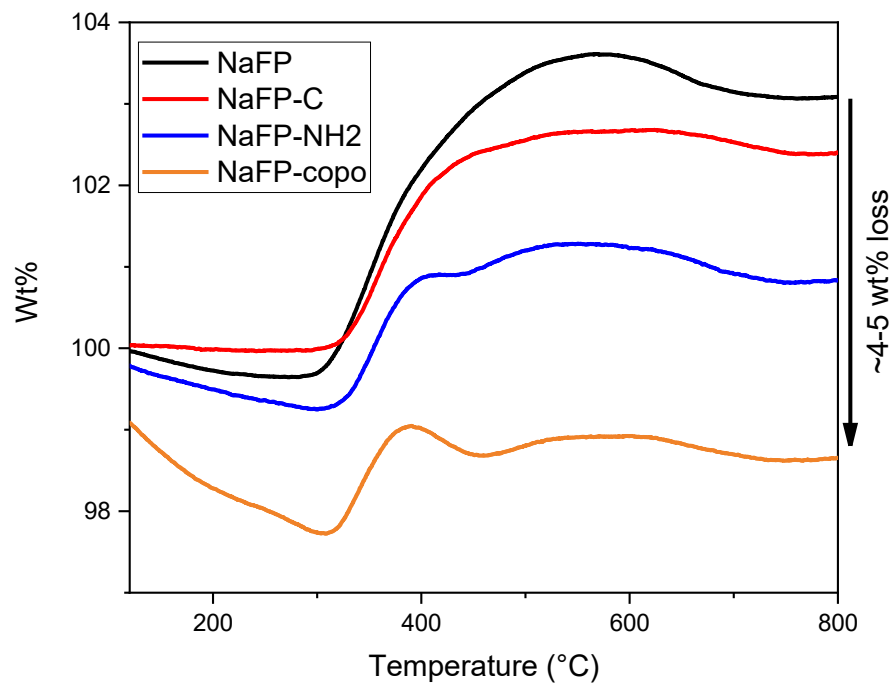


Figure 38. Analyses par TGA des particules de NaFP au fur-et-à-mesure des différentes fonctionnalisations (NaFP pur en noir, NaFP avec carbone en rouge, NaFP avec carbone fonctionnalisé avec des NH<sub>2</sub> en bleu, et NaFP avec carbone fonctionnalisé avec le copolymère statistique en orange), montrant entre 4 et 5%/m de composantes organiques issues des différents greffages.

## Fonctionnalisation de surface/greffage du copolymère statistique

Afin de reproduire l'équivalent des travaux réalisés sur les cathodes de LFP (et pour éviter les mêmes problèmes), la fonctionnalisation de surface a été directement réalisée, en suivant la même procédure que pour les particules de LFP (procédure détaillée au chapitre 2).

## Signature électrochimique des cathodes de NaFP

La voltampérométrie cyclique réalisée sur les SPEs pour le transport du sodium a été réalisée sous deux configurations possibles : en cellule symétrique Na|Na, résultat rapporté au chapitre 3, et en configuration de pile bouton NaFP|Na, tel que présenté à la Figure 39.

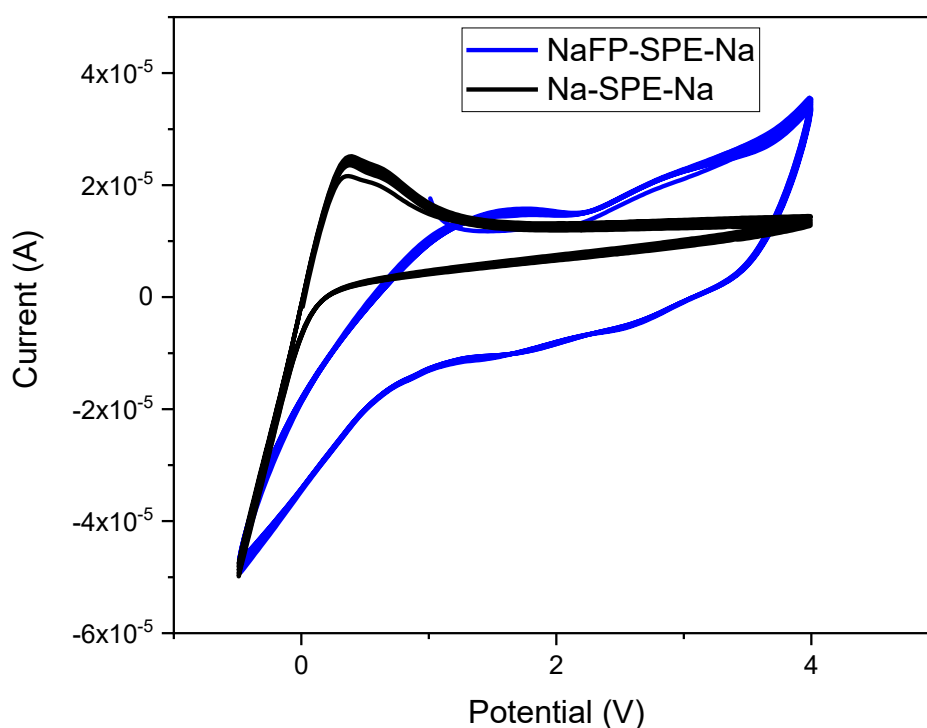


Figure 39. Voltampérométrie cyclique comparant le comportement du SPE en cellule symétrique (en noir) et la pile bouton NaFP|SPE|Na (en bleu)

L'augmentation de courant à 4V pour la pile pourrait correspondre à l'oxydation de l'aluminium utilisé comme support pour la cathode

## **Autres observations et conclusions générales**

Une augmentation de la capacité spécifique obtenue est observée avec l'ajout d'une fine couche de carbone à la surface des particules de NaFP (correspondant à 1 %m/m en carbone). Ce n'est cependant pas encore suffisant pour justifier son utilisation comme matière active de cathode. Deux options seraient réalisables pour augmenter davantage la capacité spécifique accessible : augmenter l'épaisseur de la couche de carbone autour des nanoparticules de NaFP (de 1 %m/m à 3 %m/m) en ajoutant davantage de sucre. Il est probable qu'une combinaison des deux approches soient nécessaires pour obtenir une cathode fonctionnelle. La prochaine formulation stratégique à réaliser aurait 65% de NaFP, 10% de SPE, 12,5% de Super P et 12,5% de VGLF, puisque la teneur minimale en SPE (agent liant) pour avoir des cathodes malléables sans être trop friables est de 10 %m/m.

Dernière observation faite : d'autres formulations ont été réalisées, avec plus de 3 %m/m en  $\text{NaClO}_4$ , mais en augmentant la quantité en  $\text{NaClO}_4$  dans la formulation, l'aluminium (support pour la cathode) s'oxyde pendant le séchage de la cathode (voir Figure 40). Idéalement, il faudrait changer le support pour de l'acier inoxydable pour éviter que ce phénomène cause des problèmes dans la pile.



*Figure 40. Deux enduits de cathodes secs sur une feuille d'aluminium. Les points blancs/gris à travers les enduits sont des trous à travers l'aluminium suite au séchage.*

### **Référence :**

- (1) Ravet, N.; Besner, S.; Simoneau, M.; Vallée, A.; Armand, M.; Magnan, J.-F. Electrode Materials with High Surface Conductivity. US 6855273 B2, February 15, 2005.



## ANNEXE 5. TRAVAUX PRÉLIMINAIRES SUR LES POLYROTAXANES



Les polyrotaxanes qui ont été testés sont à base de PEG-diamine (PEG-diNH<sub>2</sub>) et de cyclodextrines. 2 cyclodextrines ont été testées : la  $\alpha$ -cyclodextrine ( $\alpha$ CD, pour sa facilité à former les auto-assemblages de pseudo-polyrotaxanes avec le PEO) et la  $\beta$ -cyclodextrine (pour voir l'influence de la taille de la cyclodextrine sur la cristallinité). L'autoassemblage a été testé dans 2 solvants, soit l'eau nanopure et le DMSO. Toutefois, aucun autoassemblage n'a été obtenu dans le DMSO et aucun autoassemblage n'a été observé avec la  $\beta$ -cyclodextrine; les efforts ont donc été concentrés sur la  $\alpha$ -cyclodextrine, sur son autoassemblage sur le PEG-diamine et sur sa fonctionnalisation afin de retirer les protons labiles du système.

### Autoassemblage des pseudo-polyrotaxanes

Pour l'autoassemblage dans l'eau, la procédure développée par Harada *et al* a été utilisée et a permis d'obtenir des PEG-diamines entièrement recouvert de cyclodextrines (1 cyclodextrine pour 2 unités EO, validé par RMN <sup>1</sup>H une fois la réaction de « capping » effectuée) par précipitation et filtration, pour donner une poudre cristalline blanche dans un rendement quantitatif (par rapport au PEG-diamine, puisqu'il faut un excès de cyclodextrines pour observer la précipitation).<sup>1</sup> Les conditions réactionnelles testées sont les suivantes :

Tableau 6. Conditions réactionnelles pour l'autoassemblage des pseudo-polyrotaxanes

<b>Masses</b>			
<b><math>\alpha</math>CD/ PEG-</b>	<b>Volume solvant</b>	<b>Temps de réaction</b>	<b>Précipitation</b>
<b>diamine (et ratio</b>	<b>(mL)</b>	<b>(h)</b>	
<b>molaire)</b>			
0.4/0.2 (20/1)	3 (DMSO)	2, 5, 16, 24, 48	Non
0.4/0.2 (20/1)	6, 10, 15, 20, 30 (H <sub>2</sub> O)	2, 5, 16, 24, 48	Non
0.3/0.2 (15/1)	10 (H <sub>2</sub> O)	24	Non
0.2/0.2 (10/1)	10 (H <sub>2</sub> O)	24	Solution trouble, suspension
0.1/0.2 (5/1)	10 (H <sub>2</sub> O)	24	Oui, cristaux blancs

Tel que rapporté par Harada *et al*, seules les conditions avec un excès de cyclodextrines ont mené à la précipitation de l'espèce entièrement couverte sous forme cristalline. Il est toutefois intéressant de mentionner que pour les autres conditions testées, rien ne peut être conclu quant au taux de recouvrement de la chaîne de PEG par les cyclodextrines, puisque le système demeure dans un état soit dynamique, soit d'équilibre, mais sans qu'il n'y ait de précipité à récupérer. Il serait intéressant de réaliser la réaction de « capping » en milieu aqueux, afin de vérifier s'il est possible de contrôler le nombre de cyclodextrines insérées en fonction de la concentration. Malheureusement, des réactions de « capping » en milieu aqueux et qui soient sélectives pour la réactivité avec les amines en bouts de chaîne, il n'y en a pas beaucoup et celles qui existent requièrent des conditions de réaction difficiles à mettre en œuvre et dispendieuses.<sup>2-4</sup> Quelques essais avec l'EDC (agent de couplage amine/acide carboxylique pour milieu aqueux) ont été réalisés, puis passé en GPC. Il semble toutefois que le « capping » à l'EDC soit incomplet ou trop lent, puisque les matériaux recueillis et analysés par GPC n'ont montré qu'une très faible variation de la masse molaire par rapport au PEG-diamine seul, visible par l'absence de changement dans les temps de rétention des différents matériaux (voir Figure 41), montrant qu'il y a peu de différences entre les espèces. Toutefois, l'observation d'une solution trouble à un ratio molaire de 10/1 en cyclodextrines/PEG-diamine et la précipitation observée à un ratio de 5/1, cela montre bien qu'il y a une différence de solubilité entre les espèces auto-assemblées, donc différentes masses molaires devraient être observées.

Pour ces raisons, cette voie possible d'obtention des polyrotaxanes n'a pas été poursuivie, mais elle demeure intéressante, puisque si elle s'avère efficace, il s'agirait d'une nouvelle manière de facilement contrôler le taux de recouvrement des chaînes de PEG-diamine, ce qui permettrait d'étudier la cristallinité du PEO en fonction de son taux de recouvrement.

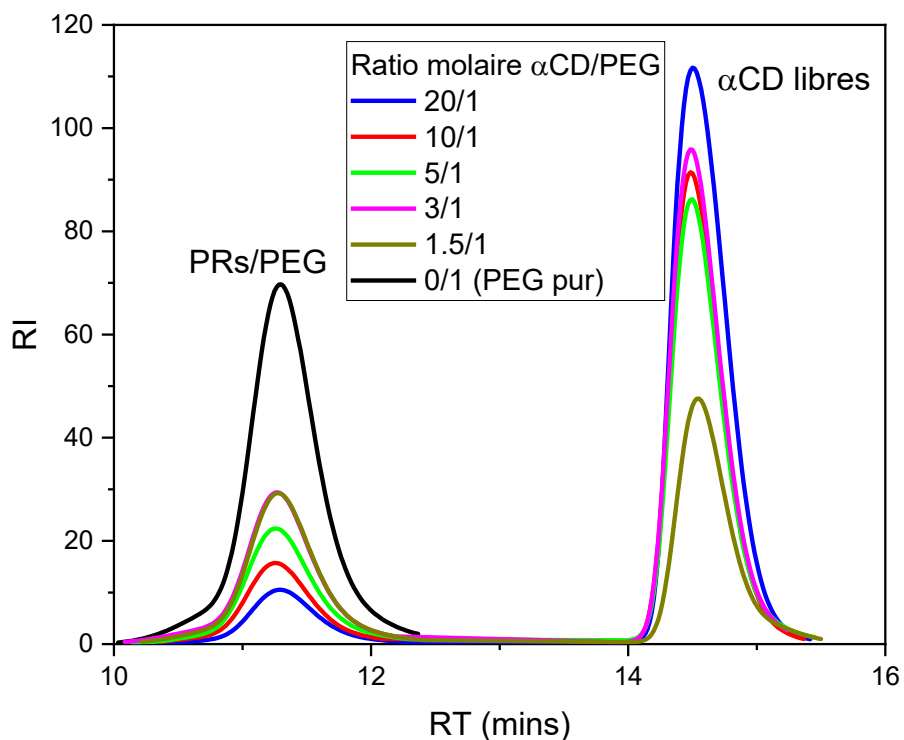
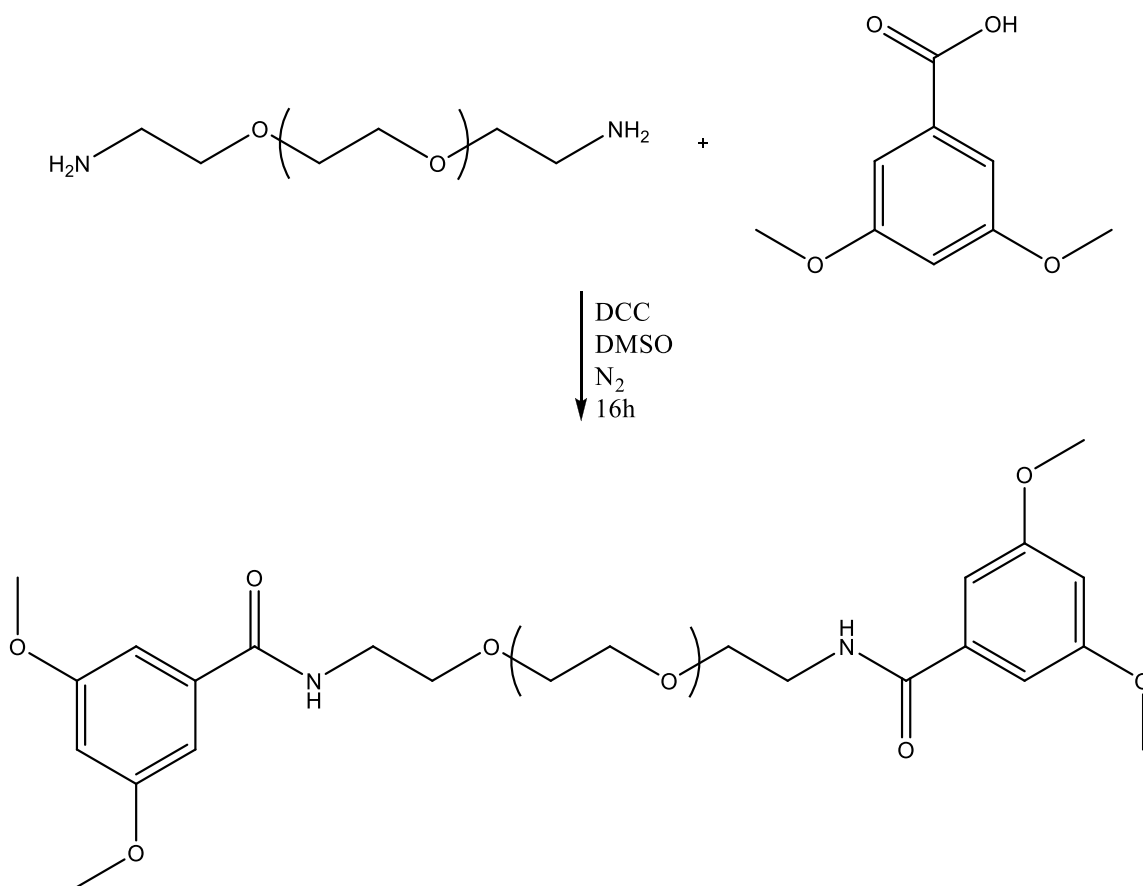


Figure 41. Chromatogrammes de GPC sur les différents polyrotaxanes (PRs).

### Formation des polyrotaxanes et réaction de « cappage »

La voie qui a été suivie est basée sur les travaux de Ooya et al.<sup>5</sup> Il s'agit de reprendre les pseudo-polyrotaxanes et de les dissoudre dans le DMSO. Ainsi, l'autoassemblage se met tranquillement à se désassembler. En contrôlant la cinétique de la réaction de cappage et le moment où elle est réalisée, il est possible de contrôler le taux de recouvrement du PEG/PEO. Quelques essais avec une réaction de couplage des amines avec des acides carboxyliques volumineux au DCC ont été réalisés (sur le schéma suivant, les cyclodextrines ne sont pas montrées pour simplifier le dessin). Cette réaction est facile à réaliser et il suffit de mettre un léger excès de DCC et d'acide carboxylique pour que le « cappage » soit complet.

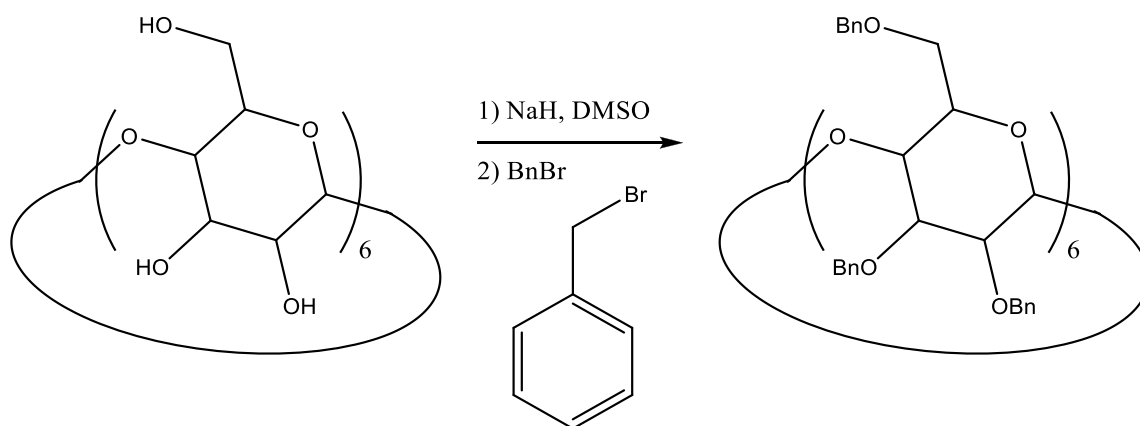


Là où ça se corse, c'est au niveau de la purification des polyrotaxanes obtenus. Ces derniers demeurent solubles dans l'eau et dans le DMSO, mais ils sont également insolubles dans les mêmes solvants que les cyclodextrines libres, dont on veut se débarrasser. La méthode la plus utilisée est la dialyse, mais il est important de bien choisir la membrane, avec une limite en poids molaire qui permette d'éliminer les cyclodextrines, mais de conserver les polyrotaxanes. Comme la masse molaire du PEG-diamine de base est de 10 000 g/mol, les polyrotaxanes auront une masse molaire plus élevée. Des membranes de dialyse ayant une limite de 10 000 g/mol ont donc été choisies, dans le but de retirer les chaînes sans cyclodextrines, ainsi que les cyclodextrines libres et l'excès de réactifs de la réaction de « cappage ». Cependant, la limite en masse molaire d'une membrane n'est pas absolue et est plutôt indicative. Le vrai paramètre qui dicte le passage ou non d'une espèce à travers la membrane est son rayon hydrodynamique. Il est possible que l'ajout de cyclodextrine sur la chaîne de PEG n'influence pas drastiquement le rayon hydrodynamique des polyrotaxanes

comparativement au PEG-diamine non-couvert, puisque les dialyses effectuées avec ces membranes avait un rendement d'extraction de 4-5% en masse par rapport à la masse attendue de polyrotaxanes, peu importe l'échantillon. Cela pourrait également être expliqué par un désassemblage trop rapide et un « cappage » trop lent pour conserver des cyclodextrines sur les chaînes de PEG. Quoi qu'il en soit, les purifications devraient être réalisées sur une membrane ayant une limite de masse molaire plus faible, à environ 4 000 - 5 000 g/mol, afin d'éviter de perdre les chaînes de polymères qui auraient un faible taux de recouvrement.

### Fonctionnalisation des alcools

La fonctionnalisation des hydroxyles en d'autres groupes fonctionnels a été réalisée tant sur la cyclodextrine libre que sur les polyrotaxanes, pour retirer les protons labiles. La méthode retenue a été une déprotonation à l'hydruire de sodium (environ 2h), dans le DMSO, suivi d'une substitution nucléophile S<sub>N</sub>2 des alcoolates sur le bromobenzyle (environ 16h).



Les spectres RMNs 1H montrés ci-après révèlent une réaction complète grâce à la disparition de tous les protons hydroxyles et à l'équivalence des intégrales des protons aromatiques avec ceux des CH et CH<sub>2</sub> de la cyclodextrine, après avoir neutralisé la réaction au méthanol. Les signaux moins bien résolus sur la cyclodextrine fonctionnalisée sont probablement dû à l'encombrement stérique important des benzyles, ce qui change possiblement sa conformation.

## Spectres RMNs $^1\text{H}$ de la $\alpha$ -cyclodextrine et sa version benzylée

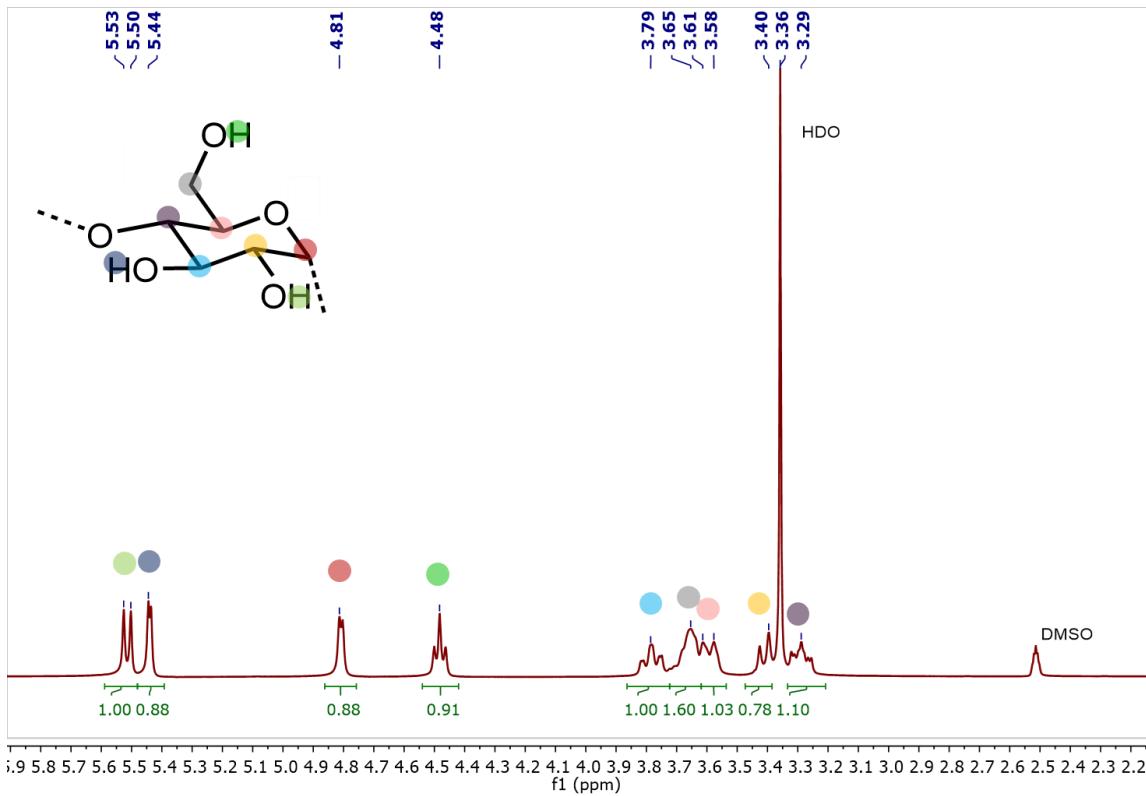


Figure 42. RMN  $^1\text{H}$  de l' $\alpha$ -cyclodextrine dans le DMSO- $d_6$  à 300 MHz.

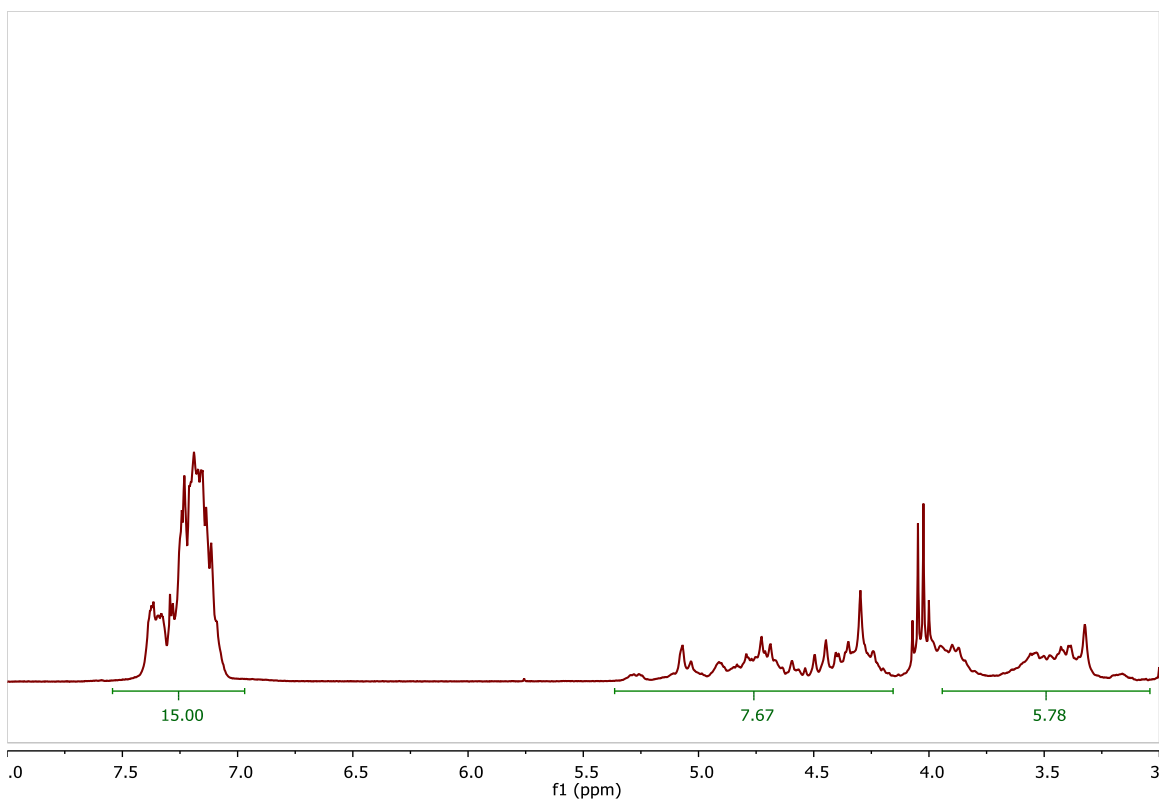


Figure 43. RMN  $^1\text{H}$  de la cyclodextrine fonctionnalisée avec des benzyles (dans le DMSO- $d_6$ , à 300 MHz).

Il est également possible d'effectuer la même réaction, mais sur les polyrotaxanes et dans un tout aussi bon rendement, soit quantitatif. Il faut toutefois laisser la réaction se produire pendant 2 fois plus de temps (sur 2 jours plutôt que pendant une nuit).

### Conclusions sur les polyrotaxanes

Tel que montré, plusieurs tests concluants ont déjà été effectués pour la synthèse des polyrotaxanes à base de PEG-diamine et de  $\alpha$ -cyclodextrine. L'étape qui a principalement affecté la poursuite de cette voie synthétique pour l'étude du bris de cristallinité du PEO est l'étape de purification par dialyse, qui nous laissait avec trop peu de produits pour effectuer la caractérisation des matériaux. Il suffirait d'acheter une nouvelle membrane de dialyse ayant une limite de masse molaire plus faible que celle utilisée pour obtenir un meilleur rendement d'extraction et éviter de retirer les polyrotaxanes eux-mêmes.

Si les moyens sont également disponibles pour réaliser le « capping » en milieu aqueux, contrôler l'autoassemblage par la concentration en cyclodextrine disponible dès le départ

permettrait d'éviter une étape de synthèse, ce qui simplifierait le schéma réactionnel pour l'obtention des polyrotaxanes (plutôt que de devoir former les pseudo-polyrotaxanes entièrement recouverts en milieu aqueux, les filtrer, puis les redissoudre dans le DMSO, pour ensuite faire de la dialyse à nouveau dans l'eau).

## Références

- (1) Harada, A.; Kamachi, M. Complex Formation between Poly(Ethylene Glycol) and  $\alpha$ -Cyclodextrin. *Macromolecules* **1990**, *23* (10), 2821–2823. <https://doi.org/10.1021/ma00212a039>.
- (2) Gabriel, C. M.; Keener, M.; Gallou, F.; Lipshutz, B. H. Amide and Peptide Bond Formation in Water at Room Temperature. *Org. Lett.* **2015**, *17* (16), 3968–3971. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.5b01812>.
- (3) Badland, M.; Crook, R.; Delayre, B.; Fussell, S. J.; Gladwell, I.; Hawksworth, M.; Howard, R. M.; Walton, R.; Weisenburger, G. A. A Comparative Study of Amide-Bond Forming Reagents in Aqueous Media – Substrate Scope and Reagent Compatibility. *Tetrahedron Letters* **2017**, *58* (46), 4391–4394. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2017.10.014>.
- (4) Khalil, M.; Fouque, D. J. D.; Berchel, M.; Fraix, A.; Dupont, A.; Sortino, S.; Memboeuf, A.; Jaffrès, P.-A. Phosphonodithioester-Amine Coupling in Water: A Fast Reaction to Modify the Surface of Liposomes. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19* (29), 6392–6396. <https://doi.org/10.1039/D1OB01078F>.
- (5) Ooya, T.; Yui, N. Synthesis and Characterization of Biodegradable Polyrotaxane as a Novel Supramolecular-Structured Drug Carrier. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition* **1997**, *8* (6), 437–455. <https://doi.org/10.1163/156856297X00371>.