

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de Recherche Scientifique

Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf

(USTO-MB)

Faculté de Génie Electrique

Département de L'Electronique

Mémoire pour L'obtention du diplôme de Magister

Option

Composants et Systèmes de la Microélectronique Avancée

Présenté par

M^{elle} MOULAY Fatima

Thème :

**Structure électronique des sels de lithium : impacts sur le fonctionnement
des batteries Li/Li⁺ a basse température**

Soutenue le 14/11/2011 devant les jurys :

M.Kadri	Professeur	Université	USTO-MB Président
M.Lounis	Professeur	Université	USTO-MB Examineur
N.Mekakia	Professeur	Université	USTO-MB Examineur
M.Kameche	Professeur	Université	USTO-MB Rapporteur

Année Universitaire : 2010/20

Résumé

La batterie Lithium-ion est bien cotée de fait de son bon rendement et de sa fiabilité. Elle est largement utilisée dans les appareils électroniques portables, le véhicule électrique, les systèmes énergétiques armés et aussi dans les navettes spatiales. *L'amélioration de rendement à basses températures de ces batteries nécessite l'étude de toutes les interactions ion-ion et ion dipôle à l'intérieur de l'électrolyte. Ce travail contient les théories et lois concernant ces effets dans l'électrolyte.* Nous citons entre autre la conductivité électrique qui *demeure la propriété physique la plus connue pour optimiser l'électrolyte convenable à un fonctionnement durable de la batterie/pile.* Notre travail a été basé sur les équations de la conductivité citées déjà dans la littérature. Concernant la loi empirique de Debye-Huckel-Onsager, nous retenons que les résultats expérimentaux de la conductivité molaire, sont reproductibles théoriquement *avec l'équation D.H.O, dans le domaine de faibles concentrations ($C < 0.1 \text{ mol/l}$).* Toutefois, pour des concentrations modérées, nous faisons *appel au modèle des paires d'ions proposé par le célèbre physicien physico-chimiste Sir Raymond Mathieu Fuoss.* A Partir de *l'étude des électrolytes concentrés ($C \geq 0.5 \text{ mol/l}$),* nous avons pu valider un modèle théorique décrivant les propriétés de transport (conductivité, viscosité et énergie d'activation) *des électrolytes concentrés. Le modèle pseudo-réseau ionique basé sur les interactions Coulombiennes, a permis d'établir de nouvelles relations entres les énergies d'activation pour la conductivité, la viscosité et la concentration molaire électrolytique.* Le fonctionnement de la batterie à basses températures est aussi intéressant à connaître, vu son utilité pour le stockage de *l'énergie dans les navettes spatiales.* Son étude *est aussi en cours d'étude* et nécessite une expérimentation sophistiquée. Néanmoins, nous avons passé en revue les deux équations les plus utilisées pour décrire la dépendance de la température des propriétés de transport dans le solvant hydroxylé glycérol, qui sont: La loi de puissance et équation de Vogel-Tammann-Fulcher (VTF). Les résultats obtenus ont donné des informations intéressantes *dans de ces types d'électrolytes.*

Mots Clés : Piles et Batteries ; Electrolytes ; Lithium ; Conductivité ; Basses températures.

Sommaire

Introduction générale	1
------------------------------	----------

Chapitre I : généralités sur les batteries

Différents types d'accumulateurs	3
I-1-1 Accumulateur au plomb acide	3
I-1-2 Les batteries nickel-cadmium ou nickel-fer	3
I-1-3 Accumulateur Nickel métal hydrure	4
I-1-4 Les accumulateurs au lithium	4
I-1-4-1 Batterie lithium-ion	5
I-1-4-2 Li-ion polymère (Li-Po)	5
I-1-4-3 Lithium-air	6
I-1-4-4 Lithium-phosphate	6
I-1-4-5 Lithium Métal Polymère (LMP)	7
I-2 Disponibilité du lithium	8
I-3 Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium	8
I-4 La technologie de lithium – ion	9
I-4-1 L'anode	9

I-4-2 La cathode	10
I-4-3 L'électrolyte	11
I-4-3-1 Les solvants	11
I-4-3-2 Les sels de lithium	12

Chapitre II : équations et modèles de conductivités électriques des électrolytes

II-1 Introduction	13
II-2 Relation entre la concentration et la conductivité électrique	13
II-3 Modèle d'Arrhenius	13
II-4 Loi de dilution d'Ostwald	14
II-5 Loi empirique de Kohlraush	14
II-6 Equation de Debye-Huckel-Onsager (D-H-O)	14
II-6-1 Effets de relaxation et d'électrophorèse	15
II-6-2 Effet de Relaxation	15
II-6-3 Effet d'électrophorèse	16
II-6-4 Modélisation de l'interaction ionique	16
II-7 Effet d'association	18
II-7-1 Association de Bejerum	19
II-8 Etablissement de nouvelles équations de conductivités	19

II-8-1 Equation de Fuoss-Krauss (1933)	20
II-8-2 Equations de Pitts (1953) et Fuoss-Onsager (1957)	20
II-8-3 Equation de Leist (1955)	21
II-8-4 Equation de Pitts actualisée	21
II- 9 Différences entre les approches de Pitts et Fuoss-Onsager	22
II-10 Modèle de Fuoss (1978)	25
II-10-1 Regroupement des ions	25
II-10-2 Constante d'équilibre K_R	27
II-10-3 La constante d'équilibre K_s	27
II-10-4 La fraction des paires séparées	27
II-10-5 Equation de Fuoss de la conductance électrique	27
II-11 Modèle du pseudo réseau ionique	30
II-11-1 Gosh	30
II-11-2 Bahe et Enderby	31
II-11-3 Franck et Thompson	31
II-12 Effet du gradient diélectrique	31
II-13 Variation de la conductivité avec la température	32
II-14 Etude de la conductivité aux basses températures	35
II-14-1 Introduction	35
II-14-2 Genèse de l'état vitreux	36
II-14-3 La dévitrification	36
II-14-4 La transition vitreuse	38
II-14-5 Quelques anciens travaux	42

Chapitre III résultats et interprétations

III-1 Analyse des résultats de loi empirique de Debye-Huckel-Onsager	45
III-2 Application de l'équation de Pitts et Fuoss-Hsia	48
III-3 Calcul par la méthode de Fuoss	55
III-4 Calcul par la méthode de Casteel-Amis	56
III-5 Modèle du pseudo-réseau ionique	57
III-6 Estimation de la valeur	59
III-7 Conductivité électrique en fonction de la température	62
III-7-1 Partie expérimentale	62
III-7-2 Interprétation des résultats	62
Conclusion général	65
Nomenclature	67
Annexe	69
Bibliographie	75

Liste des tableaux

Tableau II-1 : Comparaison entre les différentes théories	30
Tableau II-2 : les valeurs de A', B', A'', B'' et T_0 dans différents températures	42
Tableau III-1 : Application de l'équation de Fuoss-Hsia aux différents électrolytes	53
Tableau III-2 : Application de l'équation de Pitts aux différents	54
Tableau1 : Comparaison des caractéristiques de différents accumulateurs	69
Tableau 2: propriétés physico-chimique de solvant à 25°C	69
Tableau 3 : conductivités molaires de KCl, NaCl et LiCl dans glycérol	70
Tableau 4: conductivité de $LiPF_6(PC)$	70
Tableau 5 : conductivité de $LiPF_6-2DG(PC)$	70
Tableau 6 : conductivité $LiPF_6-PMDETA(PC)$	71
Tableau 7 : conductivité molaire de $NiCl_2$ (EG)	71
Tableau 8: montrant les expressions pour les termes de Δj Pour les équations de F-H et Pitts	71

Liste des figures

Figure I-1 : Accumulateur lithium	
Figure I-2 : Principe de fonctionnement d'une de batterie de lithium pendant la décharge(a)et la recharge(b)	9
Figure I-3 : Fenêtre de potentiel des matériaux d'électrodes les plus utilisés	10
Figure II-1 : Effet de relaxation	15
Figure II-2: Effet d'électrophorèse	16
Figure II-4 : la conductivité de Clore de sodium au dessus de DHO à 25°C	19
Figure II-5 : la conductivité de Sulfate de Cadinium au-dessous de DHO à 18°C	19
Figure II-6 : modèle du pseudo réseau ionique	31

Figure II-7 : Constante diélectrique au voisinage d'un ion	32
Figure I1-8 : vitesse de croissance des wollastonites α et β est de la dévitrée dans une composition silico-sodo-calcique.	37
Figure II-9 : variation du volume molaire du verre de B_2O_3 en fonction de la température.	37
Figure II-10 : Genèse de l'état vitreux	38
Figure II-11 : représentation schématique du domaine de transition vitreuse et de la température fictive T_F d'un verre.	40
Figure II-12: Volume spécifique/température pour glycérol (Kauzmann, 1948).	40
Figure III-1 : application de D-H-O sur LiPF6 (PC)	46
Figure III-2 : application de D-H-O sur LiPF6-2DG (PC)	46
Figure III-3 : application de D-H-O sur LiPF6-PMDETA (PC)	46
Figure III-4 : application de D-H-O sur NaCl-KCl-LiCl (glycérol)	47
Figure III-5 : application de Pitts sur KCl (glycérol)	50
Figure III-6 : application de Pitts sur NaCl (glycérol)	50
Figure III-7 : application de Pitts sur LiCl (glycérol)	50
Figure III-8 : application de Fuoss-Hsia sur LiCl (glycérol)	51
Figure III-9 : application de Fuoss-Hsia sur LiPF6 (PC)	51
Figure III-10 : application de Fuoss-Hsia sur NaCl (glycérol)	51
Figure III-11 : application de Fuoss-Hsia sur LiPF6-2DG (PC)	52
Figure III-12 : conductivité dans KCl-GI pour $R_g=6,3$ $\alpha=0,42$ selon la méthode de Fuoss.	56
Figure III-13 : conductivité dans LiCl (glycérol) selon le modèle du pseudo	58
Figure III-14 : variation de la conductivité électrique de l'hydroxyle du lithium dans l'eau en fonction de la concentration à différentes températures	63
Figure III-15 : variation de la conductivité de l'hydroxyle de lithium en fonction de la température selon la loi empirique de Vogel-Tamman-Fulcher.	64

Le développement croissant du marché des appareils portable électronique a suscité de nombreux efforts pour améliorer les performances des sources d'alimentations de ces dispositifs. La communauté scientifique et la recherche industrielle ont ainsi contribué dans les trente dernières années à des progrès remarquables dans l'amélioration de la portabilité, la durée de vie, la puissance fonctionnelle des batteries rechargeables. Cet intérêt dépend également de l'exigence de réduire progressivement le taux de pollution lié au fonctionnement et à la récupération des batteries usées : on assiste à une continuelle exploration de nouvelles voies « propres » dans le domaine du stockage de l'énergie. Dans ce cadre on peut comprendre l'engouement pour le développement de « batteries au lithium » à base d'éléments légers, non polluants, et dotés d'une grande densité d'énergie massique. Sous ce nom, on désigne une classe de technologies dont le point commun est d'exploiter les remarquables propriétés de l'élément solide le plus léger (140 wh/kg) [4] du tableau périodique : *le lithium*.

Les piles et les accumulateurs sont des dispositifs qui fournissent de l'énergie électrique à partir d'énergie chimique : ils sont des générateurs électrochimiques. Les piles électriques que l'on appelle également générateurs primaires, déchargent leur énergie électrique sans pouvoir reconstituer le produit chimique sous sa forme originale. La réaction chimique qui se déroule au sein de telle piles est donc irréversible. Les accumulateurs ou les générateurs secondaires sont rechargeables : ils peuvent reconstituer le composé chimique si on leur apporte de l'énergie électrique extérieure, avec un courant de sens opposé au courant de charge.

Du fait de son haute densité énergétique, l'élément métallique le lithium est actuellement largement utilisé pour l'élaboration des nouvelles piles et batteries pour le stockage de l'énergie dans les navettes spatiales. L'élaboration de piles hautement conductrices à basses températures se base sur le choix du sel et solvant organique pour l'obtention de l'électrolyte de grande conductivité électrique. Entre 1990 et 1995, principalement sous l'impulsion des constructeurs japonais d'équipement portable [14] (caméscope, ordinateurs, téléphonie mobile), des nouvelles filières de stockage de l'électricité ont émergé par rapport aux technologies traditionnelles. Le développement des accumulateurs nickel-métal hydrure dans un premier temps, puis celui des accumulateurs au lithium ont complètement bouleversé les constructeurs traditionnels. L'évolution de ces technologies a de surcroît bénéficié vers le milieu des années quatre-vingt-dix de l'expansion soudaine et considérable du marché de la téléphonie mobile (+ 1% par mois en 2000, 70% de taux de pénétration en Europe en 2003

contre quelques pour-cent en 1996), fortement demandeur de densités d'énergie élevées sous un faible encombrement.

C'est ainsi que le marché des accumulateurs au lithium dépassait 4,5 milliards d'euros en 2000 et que les constructeurs japonais (Sony, Sanyo, Matsushita) et coréens (LG, Samsung) se partagent le maxi mon(70%) d'un marché désormais dominé à plus de 95% par les industriels asiatique (Japon, Corée et Chine), au détriment des Européens mais également des Américains, pratiquement absents du marché principal que représente l'alimentation en énergie des équipements portables.

Certaines initiatives européennes jugent utile pour développer la filière particulière d'accumulateurs au lithium, offrant des avantages particuliers par rapport à la filière lithium-ion actuellement développée au Japon et plus généralement en Asie. Les travaux menés au CEA/Grenoble (France) [13] se font en partenariat avec des fabricants : SAFT, Bastcap (groupe Bolloré), Tadiran et les universitaires parmi LEPMI, ICMCB et IMN. Parallèlement, le CEA développe aussi avec des industriels, des micro-sources lithium selon des procédés de la microélectronique, dont une première génération a vu le jour en 2003.

Les actuels accumulateurs lithium-ion basés sur une technologie de type cobalt /graphite [4], présentent les meilleurs performances en termes de densité d'énergie massique et volumique, respectivement 150 à 170 Wh/kg et plus de 400 Wh/l.

L'élaboration de piles hautement conductrices à basses températures se base sur le choix du sel et solvant organique pour l'obtention de l'électrolyte à grande conductivité. Afin d'obtenir cet objectif, nous étudions au préalable le phénomène d'interaction au sein des solutions électrolytiques, en déterminant leurs conductivités molaires à dilution infinie, et les distances entre leurs proches voisins.

A l'issue de l'étude, nous pourrions comprendre les interactions ion-ion et ion-solvant, et l'influence de certain aspect physico chimiques. Le pseudo réseau ionique apparait comme modèle des solutions électrolytique, qui permet d'expliquer ces propriétés dans les solutions électrolytiques que nous allons le représenté dans cette étude.

Le manuscrit s'organise en trois chapitres. Le premier chapitre traite des généralités sur les différentes batteries et plus particulièrement les batteries de lithium. Le deuxième chapitre passe en revue la théorie des électrolytes, la théorie du pseudo-réseau ionique et une introduction de la conductivité électrique aux basses températures avec ses équations de base. Le troisième chapitre présente les résultats obtenus et leurs interprétations avec une partie expérimental, enfin on termine l'étude par une conclusion.

Un accumulateur quelle que soit la technologie utilisée, est pour l'essentiel défini par trois grandeurs : sa densité massique (ou volumique), sa densité de puissance massique et sa cyclabilité, exprimée en nombre de cycle. Ils existent plusieurs types d'accumulateurs nous citons [1, 31, 14] :

I-1-1 Accumulateur au plomb acide

Un accumulateur au plomb acide est constitué d'une électrode positive en oxyde de plomb (PbO_2) et d'une électrode négative en plomb. L'électrolyte est une solution aqueuse d'acide sulfurique (H_2SO_4). Les accumulateurs au plomb acide sont très répandus et d'un coût relativement modeste. Ils ont de bonnes performances à moyenne et haute température, un bon rendement électrique (environ 70%), la tension de circuit ouvert la plus élevée pour les accumulateurs à électrolyte aqueux (2.1V) et ils ne nécessitent pas de maintenance particulière. Les différents éléments de l'accumulateur peuvent être recyclés.

En contre partie, ils ont généralement une faible durée de vie (entre 50 et 500 cycles charge/décharge). Ils ont une faible énergie spécifique massique et ne peuvent être utilisés pour fabriquer de petits accumulateurs. Lors de surcharges, l'eau est électrolysée et forme du dioxygène et du dihydrogène ce qui peut conduire à un risque d'explosion. Des composés dangereux pour la santé peuvent se former à partir d'éléments constitutifs (arsenic, antimoine) des grilles collectrices de courant des électrodes.

I-1-2 Les batteries nickel-cadmium ou nickel-fer

Les batteries nickel-cadmium sont les plus utilisées dans les batteries rechargeables. Elles ont été inventées à la fin du XIX^{ème} siècle par les Suédois Jungner en Suède et Edison l'américain. Elles possèdent une électrode positive en oxyde de nickel, une électrode négative en fer ou en cadmium et un électrolyte constitué de KOH concentré :

Les batteries Nickel-Cadmium ont une grande cyclabilité, une puissance élevée après décharge partielle, de très bonnes performances à basse température (inférieure à 0°C) et une charge rapide est possible. Par contre, la matière première (Nickel) est limitée, sa charge à une température supérieure à 35°C est faible, il a un effet mémoire et son coût est élevé. L'énergie massique des piles Ni-Cd atteint actuellement 40 Wh/kg et une puissance massique de 175W/kg.

I-1-3 Accumulateur Nickel métal hydrure

L'électrode positive et l'électrolyte sont les mêmes que pour les accumulateurs Nickel cadmium. Le matériau actif de l'électrode négative, dans son état chargé, est de l'hydrogène sous forme d'un hydrure métallique(MH).L'alliage métallique (par exemple du Nickel de Lanthan LaNi_5) est capable de réaliser une réaction réversible d'absorption et de désorption.

Les accumulateurs Nickel Métal Hydrure NiMH ont des capacités supérieures aux accumulateurs Nickel Cadmium. Ils ne nécessitent pas de maintenance, ils peuvent être rechargés rapidement et ont une grande durée de vie. En contrepartie, les matériaux de l'électrode négative ont un cout élevé. Enfin les accumulateurs NiMH ont un taux d'autodécharge élevé surtout au dessus de la température ambiante.

I-1-4 Les accumulateurs au lithium [41, 42, 43]

Un accumulateur au lithium (figure I-1) est un accumulateur électrochimique qui est basé sur le lithium.



Figure I-1 : Accumulateur lithium

Il existe trois sortes d'accumulateur lithium :

- accumulateur lithium métal, où l'électrode négative est composée de lithium métallique.
- accumulateur lithium ion, où le lithium reste à l'état ionique grâce à l'utilisation d'un composé d'insertion aussi bien à l'électrode négative (généralement en graphite) qu'à l'électrode positive (dioxyde de cobalt, manganèse, phosphate de fer).
- accumulateur lithium polymère est une alternative d'accumulateur lithium-ion, il délivre un peu moins d'énergie, mais beaucoup plus sûrs.

Contrairement aux autres accumulateurs, les accumulateurs lithium ion ne sont pas liés à un couple électrochimique. Tout matériau pouvant accueillir en son sein des ions lithium peut être à la base d'un accumulateur lithium ion. Par ailleurs Il est donc délicat de tirer des règles générales à propos de cet accumulateur ; les marchés de fort volume (électronique nomade) et de fortes énergies (automobile, aéronautique) n'ayant pas les mêmes besoins en termes de durée de vie, de coût ou de puissance. Au début de XXI^e siècle, cet accumulateur est celui qui offre la plus forte énergie spécifique (énergie/masse) et la plus grande densité d'énergie (énergie/volume) Lithium-ion.

I-1-4-1 Batterie lithium-ion

La batterie lithium-ion fonctionne sur l'échange réversible de l'ion lithium entre une électrode positive, le plus souvent (dioxyde de cobalt ou manganèse) et une électrode négative en graphite .L'emploi d'un électrolyte aprotique (un sel LiPF₆ dissous dans un mélange de carbonate) est obligatoire pour éviter de dégrader les électrodes très réactives. La tension nominale d'un élément Li-Ion est de 3,6 V ou 3,7V .

I-1-4-2 Li-ion polymère (Li-Po)

L'électrolyte est un polymère gélifié. La batterie Li-Po utilise un principe de fonctionnement semblable aux batteries Li-ion et a des caractéristiques proches.

Avantage des Li-Po :

- Batterie pouvant prendre des formes fines et variées.
- Batterie pouvant être déposée sur un support flexible.
- Faible poids.
- Plus sûre que les Li-ion, (plus résistante à la surcharge et aux fuites d'électrolytes).

Faiblesse des Li-Po:

- Densité énergétique plus faible que les Li-ion.
- Plus cher que le Li-ion.
- Charge soumise à des règles strictes sous peine de risque d'inflammation.
- Moins de cycles de vie.

Utilisation:

Des batteries Lithium polymère sont couramment utilisées pour la fourniture d'énergie. C'est également grâce à cette technologie que, le 7 avril 2010, le Solar Impulse (un prototype suisse d'avion solaire), a effectué avec son premier vol d'essai au départ d'une base aérienne située en Suisse (2010). La tension d'un élément Li-Po est de 3,7 V. Plusieurs éléments sont généralement assemblés en « Packs ». Les tensions sont alors additionnées dans le cas d'un assemblage en série (3,7 V ; 7,4 V ; 11,1 V ; etc.).

I-1-4-3 Lithium-air

La pile lithium-air met en œuvre le couple lithium-dioxygène qui offre une densité énergétique très élevée (typiquement entre 1 700 et 2 400 Wh/kg en pratique pour un chiffre théorique de 5 000 Wh/kg). Cela est dû au fait d'une part que l'un des composants (l'oxygène) reste disponible et inépuisable sans être stocké dans la pile (comme dans la plupart des piles à air), mais surtout à la faible masse atomique et aux forts potentiels redox du lithium et de l'oxygène. Délivrant une tension de 3,4 V, elle présente toutefois certains inconvénients : corrosion, nécessité de filtres (exige un air très pur) et faible puissance spécifique (200 W/kg - 500 W/L). Si les piles sont déjà commercialisées depuis plusieurs années (en particulier pour les piles d'appareils auditifs), les premiers modèles rechargeables sont récents. La recherche reste donc très active dans ce domaine.

I-1-4-4 Lithium-phosphate

Il a une tension un peu plus faible (~3,3 V) mais plus sûre, moins toxique et d'un coût moins élevé. En effet, le prix des batteries lithium-ion provient en grande partie des matériaux utilisés à la cathode, qui contient du cobalt et/ou du nickel, métaux très chers et rendant plus délicat le multi-sourcing. Dans une batterie Lithium à technique phosphate, les cathodes standard ($\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Al}_z\text{O}_2$) sont remplacées par le phosphate de fer LiFePO_4 , matériau peu cher, car ne contenant pas de métaux rares, et de plus non toxique contrairement au cobalt. En outre, cette cathode est très stable et ne relâche pas d'oxygène (responsable des explosions et feux de batteries Li-ion) la rendant plus sûre. Pour un développement industriel dans le véhicule électrique (contenant de l'ordre de 30 kWh de batteries), une baisse de prix est impérative. Le coût d'une batterie Li-FePO est de plus de 1 000 €/kWh et devra être abaissé sous 500 €/kWh pour atteindre ce marché.

Cependant des recherches sont encore en cours pour s'assurer de leur durée de vie, d'amener leur capacité au niveau des autres techniques li-ion et, à long terme de leur tenue à des températures élevées : il semblerait que la dissolution du fer (favorisée par la température) nuit à la cyclabilité de cette batterie.

I-1-4-5 Lithium Métal Polymère (LMP)

Les batteries LMP étaient en développement chez deux sociétés : Batscap (Ergué-Gabéric, France) et Avestor (Boucherville, Québec). Il se présente sous la forme d'un film mince enroulé. Il a d'une épaisseur de l'ordre d'une centaine de micromètres, Il est composé de 5 couches:

- Isolant
- Anode : feuille de lithium
- Électrolyte : composé de polyoxyéthylène (POE) et de sels de lithium.
- Cathode : composée d'oxyde de vanadium, de carbone et de polymère.
- Collecteur de courant : feuille de métal, permet d'assurer la connexion électrique.

Caractéristiques:

La densité massique est de 110 Wh/kg. Pour comparaison, elle contient presque 3 fois plus d'énergie que les batteries au plomb (~40 Wh/kg) à poids égal car la structure en film mince est légère.

Il n a pas d'effet mémoire, et donc pas besoin de vider complètement l'accumulateur avant de la recharger. La durée de vie annoncée des batteries utilisant cette technique est de l'ordre de dix ans.

Cependant, pour un fonctionnement optimal, l'électrolyte a besoin d'être maintenu à une température avoisinant 85 °C.

Avantage:

- Entièrement solide (pas de risque d'explosion).
- Faible autodécharge.
- Pas de polluant majeur dans la composition de l'accumulateur.

Inconvénients:

- Fonctionnement optimal à température élevée.

I-2 Disponibilité du lithium

À l'avenir, certains craignent que le lithium bon marché vienne à manquer car, s'il est très abondant sur Terre, les sites où il est facile à extraire sont rares. Une augmentation des coûts du lithium aurait un impact sur le coût des batteries et mettrait en danger son application au véhicule électrique.

I-3 3 UQFISHGHIRQFVRQQP HQWIXQDEFP XOMKLTAKUJIXP [14]

Lors de la décharge de l'accumulateur (figure I-2), le lithium relâché par l'électrode négative sous forme ionique Li^+ migre à travers l'électrolyte conducteur ionique et vient s'intercaler dans le réseau cristallin du matériau actif de l'électrode positive. Le passage de chaque ion Li^+ dans le circuit interne de l'accumulateur est exactement compensé par le passage d'un électron dans le circuit externe, générant ainsi un courant électrique. La densité d'énergie massique libérée par ces réactions est à la fois proportionnelle à la masse totale du système. Le lithium est en même temps le plus léger (avec une masse molaire atomique 6.94 g et le plus réducteur des métaux : les systèmes électrochimique qui l'emploient peuvent atteindre des tensions de 4V contre 1.5V pour les autres systèmes. Il permet ainsi aux batteries au lithium d'offrir les plus importantes densités d'énergie massique et volumique.

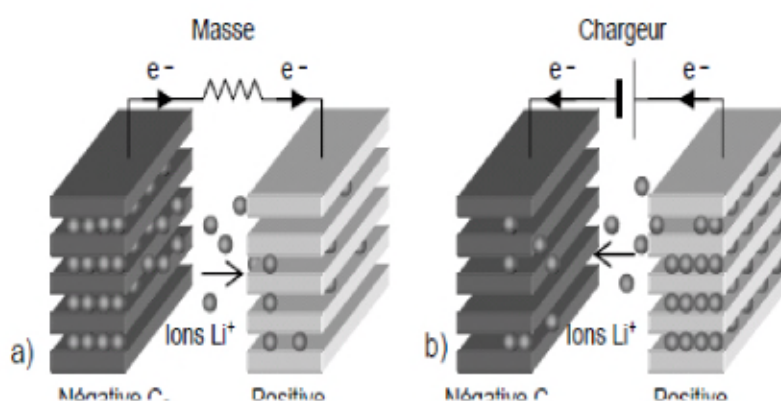


Figure I-2 : 3 UQFISHGHIRQFVRQQP HQWIXQHGHEFWUHGHOJIXP [SHQGDQW] la décharge(a)et la recharge(b)

Le principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium est le même selon qu'est utilisée une électrode négative de lithium métallique ou à base de carbone. Dans ce deuxième cas, la filière technologique est appelée lithium-ion, car le lithium n'est jamais sous forme métallique dans l'accumulateur.

I-4 La technologie de lithium - ion

I-4-1 / PQRGH

Les matériaux d'électrode négative des batteries lithium ions fonctionnent à bas potentiel proche de 0 V vs Li/Li⁺ (figure I-3). Ce sont des alliages avec le lithium (LiAl), des composés d'insertion du carbone, des oxydes mixtes de vanadium amorphes, des oxydes mixtes à base d'étain et des oxydes mixtes à base de titane [4].

Nous nous intéresserons essentiellement aux composées carbonées. Deux types de carbones existent : le graphite hautement ordonné par un traitement thermique à haute température et le carbone non graphitisable obtenu par un traitement thermique à basse température. Les recherches ont pour but d'augmenter la capacité spécifique, le rendement des cycles, la durée de vie en cyclage et de diminuer la capacité irréversible. Ces propriétés dépendent du traitement thermique, de la morphologie, de la microstructure, de la texture et de la cristallinité du graphite.

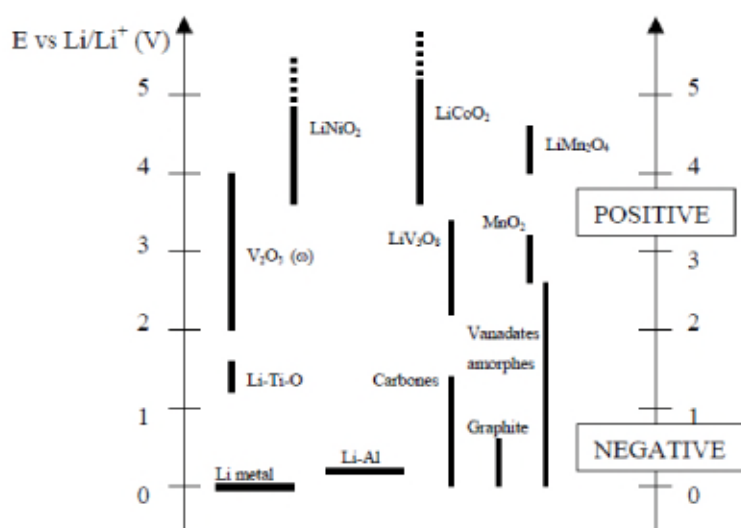


Figure I-3 : Potentiel (E vs Li/Li⁺) versus Voltage (V) for various lithium-ion battery materials.

L'électrode de graphite donne une capacité réversible de 280 à 330 mAh : g. Les carbones désordonnés, élaborés à basse température sont également capable de stocker réversiblement des quantités de lithium supérieures à celle du graphite. Ainsi, le développement d'électrodes basé sur l'insertion ou l'interaction de lithium permettant des cycles de charges et de décharges profonds sans perte importante de capacité a permis la commercialisation de batteries rechargeables au lithium.

I-4-2 La cathode

Depuis l'idée d'électrodes en solution solide provenant de Steele, Whittingham, Huggins et Armand, il a été établi que de nombreux oxydes de métaux de transition peuvent intercaler du lithium réversiblement sans modifier la structure hôte. De très nombreuses études sur LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiNiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiMnO_2 et LiFeO_2 qui sont des matériaux fonctionnant à des potentiels élevés de l'ordre de 4V de façon à être compatible avec un électrolyte liquide. Pour les batteries lithium ion, le matériau le plus utilisé est LiCoO_2 mais il est cher à cause du prix élevé du cobalt. LiNiO_2 est moins cher mais plus difficile à synthétiser pour une performance égale et un potentiel inférieur à LiCoO_2 . Les études récentes se focalisent sur d'autres types d'électrodes comme $\text{LiNi}_{1-y}\text{CoO}_2$ pour des raisons de sécurité puisque le composé $\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$ se décompose à une température de 200°C. LiMnO est également utilisé comme cathode car ce matériau n'est pas trop cher et plus stable que les oxydes de cobalt ou de nickel [4].

Pour les batteries au lithium métal, les électrodes positives utilisées sont des oxydes de vanadium et des oxydes de manganèse opérant autour de 3V et compatibles avec un électrolyte polymère sec.

I-4-3 / Electrolyte

L'électrochimie des solvants non aqueux est devenue essentielle à la fin des années 50 et le début des années 60 avec le concept des batteries au lithium. Plusieurs combinaisons de solvant donnant des conductivités maximales ont été observées avec des solutions de sels de lithium dans l'acétonitrile, la γ -butyrolactone (BL), le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate de propylène (PC). Des mélanges de solvants ont également permis d'améliorer les propriétés des électrolytes utilisés dans les batteries au lithium, se compose habituellement d'un mélange (binaire ou ternaire) de solvants organiques et d'un sel de lithium.

L'objectif est d'améliorer cet électrolyte en agissant sur la formulation du mélange de solvants en fonction du sel de lithium utilisé de manière à remplir le cahier des charges :

- Faible viscosité pour faciliter la mobilité des ions.
- Conductivité élevée à température ordinaire et suffisante à froid pour diminuer la chute ohmique.
- Liquide dans une large gamme de température (température de cristallisation basse et température d'ébullition élevée).
- Résistant à oxydation à la cathode.
- Pouvoir solubilisant pour les sels de lithium.
- Formation d'une couche de passivation pour éviter l'exfoliation du graphite.
- Produit écologiquement acceptable et ne présentant pas de danger de manipulation.

I-4-3-1 Les solvants

De nombreux solvants organiques permettant la dissolution des sels de lithium ont été étudiés comme constituants des solutions électrolytiques pour batteries rechargeables au lithium. Les solvants doivent être aprotique et stables aux bas potentiels (ou ne pas réagir avec le lithium métal) et avoir une forte polarité afin de dissoudre facilement les sels. La permittivité relative et la viscosité du solvant sont les propriétés les plus importantes car elles déterminent la conductivité ionique de la solution électrolytique.

I-4-3-2 Les sels de lithium

Les sels de lithium utilisés dans les batteries au lithium ont des anions monovalents afin de maintenir un haut degré de dissociation du sel et une meilleure mobilité de l'ion [4].

Les sels utilisés dans les électrolytes pour les batteries au lithium sont :

- Le perchlorate de lithium (LiClO_4) mais il n'est pas utilisé industriellement car il est explosif.
- L'hexafluoroarséniate de lithium (LiAsF_6) mais il n'est pas stable thermiquement, peut initialiser la polymérisation d'ester cyclique et présente une forte toxicité.
- Le tétrafluoroborate de lithium (LiBF_4) qui a une conductivité plus faible que les autres sels en solution.

- Le triflate de lithium (LiCF_3SO_3) est peu conducteur et agressif vis-à-vis du collecteur de courant en aluminium.
- Le bis-(trifluoromethyl sulfony)-imidure de lithium(LiTFSI) est bon conducteur mais agressif vis-à-vis de courant en aluminium.

II-1 Introduction

La prévision des variations de la conductivité dans les électrolytes concentrés en fonction de la concentration du sel et de la température sont utiles pour optimiser des électrolytes et poly électrolytes conducteurs dans les nouvelles piles et batteries de lithium.

II-2 Relation entre la concentration et la conductivité électrique

Si la conductivité électrolytique est K , la conductivité molaire Λ est définie par K/C ou C est la concentration de la solution [6]. La conductivité molaire à dilution infini Λ_0 correspondant à une concentration nulle. Elle Peut être obtenue en supposant une variation linéaire dans l'intervalle des faibles concentrations.

II-3 Modèle d'Arrhenius [6]

D'après ce modèle, dans une solution électrolytique, il existe un équilibre entre les molécules neutres AB et les ions libres A^+ et B^- en effet :



La fraction des ions libres (γ) peut être déterminée avec les valeurs expérimentales de la conductivité électrique. En effet, après détermination par extrapolation de la valeur de la conductivité à dilution infinie (Λ_0), on peut obtenir γ pour chaque concentration:

$$\gamma = \Lambda/\Lambda_0 \quad (II-2)$$

Par conséquent, la valeur de la constante de dissociation à l'équilibre qui peut être évaluée :

$$K_{dis} = \frac{c\gamma^2}{1-\gamma} \quad (II-3)$$

$$K_{diss} = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{c\gamma.c\gamma}{(1-\gamma)c} = \frac{c\gamma^2}{1-\gamma} \quad (II-4)$$

La variation de la conductivité est donc due à la fraction des ions libres présents dans la solution.

II-4 Loi de dilution d'Ostwald [2]

A partir de K_{diss} , Ostwald a pu établir sa fameuse loi .

Ils stipule que :
$$c\Lambda^2 = K_{diss} \Lambda_0^2 (1 - \Lambda/\Lambda_0) \quad (II-5)$$

De cette équation, on peut obtenir l'expression de la conductivité, en fonction de la concentration pour le premier ordre :

$$\Lambda = \Lambda_0 - \frac{1}{K_{diss}} c + \dots \quad (II-6)$$

II-5 Loi empirique de Kohlraush [2]

Bien que des données expérimentales de conductance entaient en bon accord avec la loi d'Ostwald, Kohlraush qui avait mesuré les conductances des électrolytes à faibles concentrations, avait remarqué que la conductivité varie avec la concentration et proposa la dépendance à « $\sqrt{c}$ » et stipula que :

$$\Lambda = \Lambda_0 - a\sqrt{c} \quad (II-7)$$

II-6 Equation de Debye-Huckel-Onsager (D-H-O) [3]

La variation de la conductivité en fonction de ($\sqrt{c}$) a été expliquée, après, par Debye et Huckel [21] en tenant compte des suppositions du modèle primitif. Cette variation a été confirmée par Onsager, en explicitant l'expression de la constante S. Cette dernière décrit les phénomènes de relaxation et d'électrophorèse qui se manifestent lors du déplacement de l'ion. L'équation (II-7) devient :

$$\Lambda = \Lambda_0 - S\sqrt{c} \quad (II-8)$$

Avec
$$S = \alpha \Lambda_0 + \beta \quad (II-9)$$

α : relatif à l'effet de relaxation.

β : relatif à l'effet d'électrophorèse.

Debye, Huckel et Onsager assument que l'électrolyte se dissocie complètement et attribuent la diminution de la conductivité molaire aux interactions coulombiennes de longue portée. Cette équation est linéaire et s'appelle la loi limite de D.H.O

Sur la base des travaux de Debye et Huckel sur l'énergie libre d'une solution électrolytique, Onsager avait explicité l'expression de « S ». Cette dernière interprète la diminution de la conductivité molaire quand la concentration augmente, dû aux deux effets : électrophorèse et de relaxation.

II-6-1 Effets de relaxation et d'électrophorèse [2]

Lorsque la concentration de l'électrolyte augmente, la mobilité d'un ion donné est influencée par l'existence des autres ions de la solution qui créent une atmosphère ionique autour de l'ion considéré. Lorsque la concentration de l'électrolyte augmente, la diminution de Λ résulte du freinage de l'ion par les deux effets de relaxation et d'électrophorèse.

II-6-2 Effet de Relaxation

Dans le cas d'un ion soumis à un champ électrique, l'effet du nuage ionique sur l'ion de référence est plus complexe quand il est en mouvement.

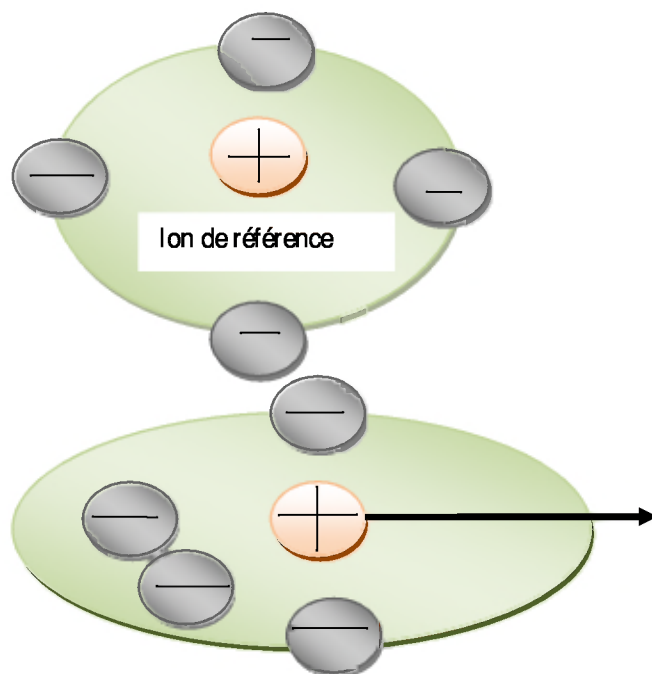


Figure II-1 : Effet de relaxation

Ainsi, les ions de charge opposée constituant le nuage ionique doivent migrer afin de préserver la symétrie de répartition du nuage autour de l'ion [1]. Ce phénomène n'est pas immédiat et pendant ce temps, l'ion de référence continue de migrer. Le résultat est que le nuage prend une forme allongée formant une trainée derrière l'ion de référence ; il existe donc des forces Coulombiennes entre le nuage et l'ion qui ont tendance à freiner la migration de ce dernier (figure II-1).

II-6-3 Effet d'électrophorèse [1]

Le champ électrique a un effet sur la charge du nuage ionique ; celui-ci essayant de migrer dans le sens inverse de l'ion de référence et entraînant tous ses composants dont l'ion de référence lui-même et retardant encore la progression de ce dernier. Ce phénomène est comparable à une augmentation locale de la viscosité de l'électrolyte (figure II-2).

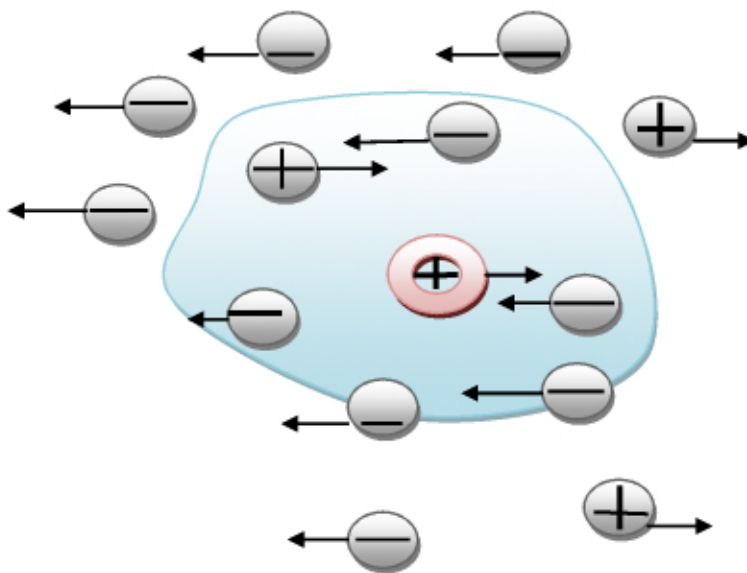


Figure II-2: Effet d'électrophorèse

II-6-4 Modélisation de l'interaction ionique [3]

Ces deux effets apparaissent suite à l'application du champ $\vec{E}$ électrique, qui donne naissance à la force de l'écoulement visqueuse $\vec{F}_v$, force de pression locale $\vec{F}_p$ et force d'interaction électrostatique entre l'ion central (j) et les ions de l'atmosphère ionique $\vec{F}_e$.

En effet, après application d'un champ électrique $\vec{E}$, On obtient l'équation d'équilibre suivante :

$$\vec{z_j e E} + \vec{F_v} + \vec{F_p} + \vec{F_e} = 0 \quad (\text{II-10})$$

La variation de la valeur de conductivité mesurée selon la loi limite de D.H.O ; est due à la négligence de l'interaction de courte portée (ion rigide sphérique de rayon r pour la charge du centre). Donc, en considérant l'interaction coulombienne à longue portée et la force de répulsion de courte portée, Pitts (1953) [23] et après Fuoss-Onsager (1957) [29] avaient étudié le problème, plus en détail.

Bien qu'ils aient utilisé les mêmes équations de transport dans un fluide, leurs résultats théoriques étaient assez différents à cause des différentes approches entrepris (conditions aux limites utilisées pour la résolution des équations différentielles). Dans le modèle de Debye-Huckel, une solution ionique qui est composée d'ions sphériques rigides avec leurs charges aux centres, immergés dans un continuum de propriétés physiques similaires au solvant (notamment la viscosité et la constante diélectrique). L'interaction de l'ion central et l'ion de l'atmosphère ionique se base sur les fonctions de distribution des ions, leurs vitesses, diffusion (variation du potentiel chimique).

Les fonctions de distributions satisfont l'équation de continuité :

$$-\frac{\partial f_{ij}}{\partial t} = \nabla_Q (f_{ij} v_{ij}) + \nabla_P (f_{ij} v_{ij}) = -\frac{\partial f_{ij}}{\partial t} \quad (\text{II-11})$$

V_{ij} vitesse de l'ion « j » au point Q, avec l'ion « i » au point P.

Son expression est donné par :

$$v = u_{ij} + w_j \left[z_j e \vec{E} - z_j e \nabla_Q \phi_{ij} - K T \nabla_Q \left(\frac{f_{ij}}{n_{ij}} \right) - z_j e \nabla_Q \phi_{ij}(a) \right] \quad (\text{II-12})$$

U_{ij} : vitesse local du solvant au voisinage de l'ion « j », quand il est proche de « i ».

W_j : mobilité de l'ion « j ».

a : distance entre deux proches voisins.

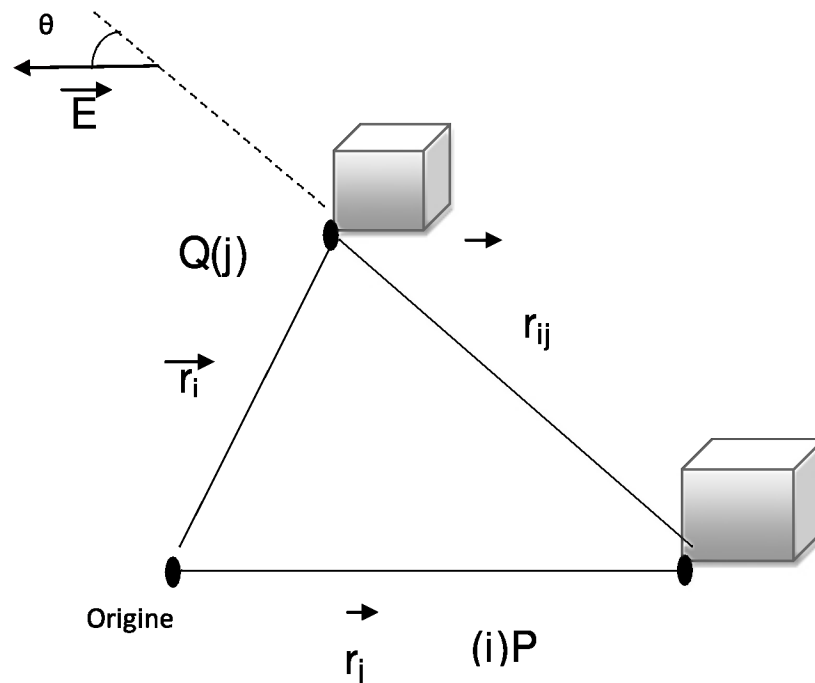


Figure II-3 : Forces mises en jeu

Quatre forces sont mises en jeu :

1 : force due à l'application du champ électrique externe.

2 : force due au potentiel d'interaction de l'ion « i » et celui de son atmosphère ionique au point Q.

3 : force due au potentiel chimique (diffusion)

4 : force due au potentiel d'interaction sur la surface de l'ion « j » ($r = a$), due à son atmosphère ionique.

II-7 Effet d'association [3]

Cet effet apparaît quand la concentration augmente d'une part et aussi quand la constante diélectrique du milieu est faible, d'autre part. Elle fait intervenir les forces d'interaction de courte portée.

En effet, dans le cas des interactions de longues portées (solutions diluées), la valeur de la conductivité molaire se trouve au-dessus de la droite limite de D.H.O figure (II-4) .Par contre dans le cas des interactions de courtes portées (solutions concentrées et faible constante diélectrique), les valeurs de la conductivité se situent au-dessous de la loi limite de D.H.O figure (II-5).

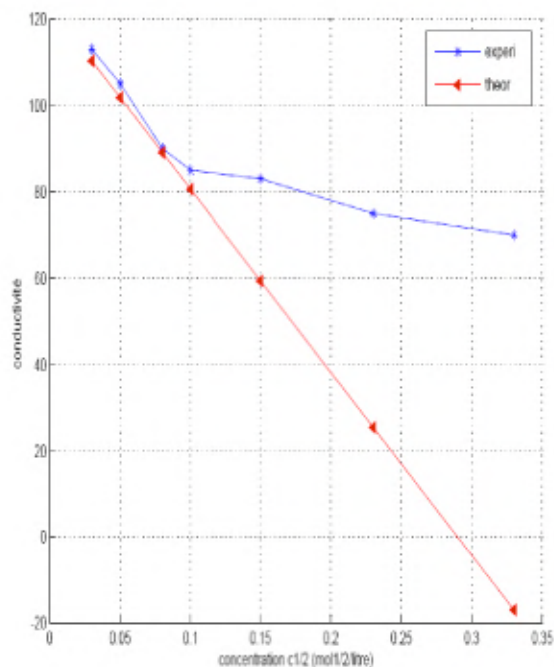


Figure II-4 : la conductivité de Chlore de sodium au dessus de DHO à 25°C

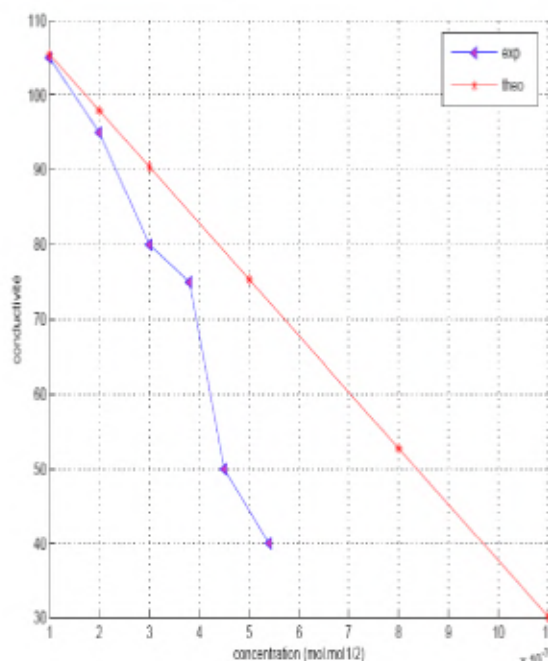


Figure II-5 : la conductivité de Sulfate de Cadmium au-dessous de DHO à 18°C

II-7-1 Association de Bejerum (1926)

Du à l'association ionique dans certains solvants, la courbe de la conductivité est en dessous de la loi limite de D.H.O. Bejerum [28] suggérait la substitution des molécules neutres par des paires d'ions, mais qui ne contribuent pas à la conductivité de la solution. Ces entités forment des paires d'ions et résistent aux collisions avec les molécules du solvant. Leurs énergies électrostatiques d'interaction sont plus grandes que leurs énergies thermiques, résistent aux collisions avec les molécules du solvant.

II-8 Etablissement de nouvelles équations de conductivités

Suite aux travaux antérieurs de D-H-O et tenant compte du phénomène d'association à courte portée, des chercheurs physico-chimique se sont intéressé au problème, et ont établi

des expressions beaucoup compliquées pour la conductivité. En effet, selon l'approche entreprise, l'équation est améliorée et donne des résultats théoriques qui se concordent avec les valeurs expérimentales. Ces nouvelles équations sont citées ci-dessous :

II-8-1 Equation de Fuoss-Krauss (1933) [6]

En 1933, en tenant compte de cette substitution, ce groupe de chercheurs ont combiné les équations précédentes (Arrhenius-Ostwald et D.H.O), ils ont remplacé les molécules neutres d'Arrhénius par les paires d'ions de Bjerrum et proposent l'équation empirique suivante :

$$\Lambda = \gamma (\Lambda_0 - \gamma^{1/2} S \sqrt{c}) \quad (\text{II-13})$$

γ : fraction des ions libres;

Malheureusement cette équation reproduit les valeurs de conductivité mais qui sont juste au-dessous de la droite limite de D.H.O.

II-8-2 Equations de Pitts (1953) [23] et Fuoss-Onsager (1957) [11]

Pour des concentrations modérées, le modèle de D.H.O n'est plus valable, et la déviation tantôt en haut et tantôt en bas ont été obtenus. Pitts attribuait ces disparités à la négligence des forces d'interaction de courte portée. Pour résoudre ce problème, Pitts considère l'ion comme une sphère rigide de rayon « R » et associe à son traitement la distance des deux proches voisins « a ». En 1957, le groupe de chercheurs Fuoss-Onsager est arrivé à la même conclusion de Pitts. Les groupes de chercheurs partent des même hypothèses mais leurs approches mathématiques au problème étaient différentes. Sur la base du modèle de D.H. la vitesse de l'ion « V_i » et celle de la molécule du solvant au voisinage « U_i », quand ils interagissent d'abord « V_i » doit satisfaire l'équation hydrodynamique ainsi les fonctions de distribution « f_{ij} » les potentiels électriques « ϕ_{ij} » satisfont l'équation de Poisson-Boltzmann.

Les « f_{ij} » et « ϕ_{ij} » sont égales à la somme de leurs composantes d'équilibre et leurs composantes perturbées.

Ces dernières sont nées suite à l'application d'un champ électrique externe.

Lors de leurs calculs, les deux groupes utilisent des conditions aux limites constantes différentes. En effet, la dérivée du potentiel perturbé à la surface ($r = a$) est maintenue dans le calcul de F-O mais négligé par Pitts.

II-8-3 Equation de Leist (1955)

D'après la littérature, malgré leurs efforts pour établir l'équation de conductivité, les deux groupes n'avaient pas explicitement établi l'expression finale. Cependant, Leist [26] avait pu introduire une correction de premier ordre aux traitements des deux groupes pour établir finalement l'expression :

$$\Lambda = \Lambda_0 - \left(\frac{\alpha \Lambda_0}{1 + \delta \kappa a} + \beta \right) \frac{\sqrt{c}}{1 + \kappa a} \quad (\text{II-14})$$

Leist [26] considérait l'interaction ionique entre les deux proches voisins (distance a).

En effet, l'ion de référence considéré comme une sphérique de rayon fini, est entouré par une distribution de charge opposée supposée aussi sphérique (K^{-1}).

$$\kappa = \left(\frac{\sum n_i^0 z_i^2 e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r kT} \right)^{1/2} : \text{ Est l'inverse du rayon de l'atmosphère ionique.}$$

$$\text{Si } a = 0 \quad \Rightarrow \quad \Lambda = \Lambda_0 - S\sqrt{c} \quad (\text{D.H.O}) \quad (\text{II-15})$$

Cette équation pouvait être considérée comme la première correction de la loi D.H.O. Cette équation pouvait être obtenue par les 2 groupes si les termes linéaires à « q » ont été tenus en compte. Mais ce n'était pas le cas, parce qu'à ce stade, il devient artificiel de séparer les termes de relaxation et d'électrophorèse. La variable adimensionnelle « q » représente le rapport entre l'énergie électrostatique et l'énergie thermique.

II-8-4 Equation de Pitts actualisée

Pitts [24] avait refait de nouveau ses calculs mais cette fois-ci, il avait introduit les termes linéaires à « q^2 ». Il avait finalement établi l'équation de la conductivité

$$\Lambda = \Lambda_0 - A + B - \Lambda_0[C + D] + E \quad (\text{II-16})$$

- Λ_0, A, B donnent l'équation de Leist.
- B donne l'effet d'ordre supérieur de la vitesse locale due à la perturbation du potentiel électrostatique ionique.

- D représente les contributions d'ordre supérieur du potentiel et de la fonction de distribution asymétrique dans l'équation de continuité.
- E provient de l'expression de la mobilité dans l'équation de continuité.

Les fonctions incluses dans cette équation ont été évaluées par Pitts pour $0.02 < Ka < 0.5$. Fuoss et Onsager ont commencé leur raisonnement en supposant que :

$$\Lambda = (\Lambda_0 - \Lambda_e) (1 + \Delta X/X) \quad (\text{II-17})$$

Où Λ_e est la conductivité due à l'effet électrophorétique. Dans cette équation les effets de relaxation et d'électrophorèse sont considérés séparés même au delà des contributions de 1^{er} degré de la conductivité. Donc, seulement $\Delta X/X$ (effet de relaxation) est calculé par Fuoss et Onsager, en négligeant les effets dus aux potentiels et fonction de distributions asymétriques ioniques. L'expression de $\Delta X/X$ est obtenue par une série d'approximations successives donnant des termes d'ordre différent qui contribue au champ de relaxation. F-O ont aussi utilisé des conditions aux limites.

II- 9 Différences entre les approches de Pitts et Fuoss-Onsager [3]

Les différences entre P et F-O sont :

- L'effet du potentiel asymétrique sur la vitesse locale du solvant au voisinage de l'ion de référence, a été négligé par F.O (asymétrie du potentiel).
- F.O ont utilisé la condition aux limites de la perturbation à la distance $r = a$, tandis que P suppose que cette dernière cesse.

En 1969, les trois de chercheurs physico-chimique (Pitts-Tabor-Daly) ont analysé les approches présentées ci-dessus, et ont conclu que les disparités dues aux différentes conditions aux limites, sont petites mais ont une influence sur la réduction de l'interaction ionique telle que conçu dans l'approche de Pitts par rapport à F.O. Souvent, Pitts requière une petite valeur de « a » contrairement à F.O.

- La troisième différence entre les deux groupes de chercheurs réside dans l'expression de la vitesse de l'ion V_{ij} , dans laquelle F.O ajoutent un terme lié à l'effet d'asymétrie de l'atmosphère ionique sur l'ion.

En effet, Pitts impose que la vitesse du milieu s'annule à $r = R$ (rayon hydrodynamique), tandis que F-O considèrent que la composante radiale de la vitesse ionique relative est nulle à $r = a$ (rayon de contact). Dans ce cas, Fuoss et Accassina [3] ont égalisé les rayons hydrodynamiques et de contact. Il semble improbable que la condition $R = a$ est valide. Le rayon hydrodynamique « R » est un paramètre spécifique pour chaque ion formant un électrolyte. Il est obtenu à partir de la conductivité molaire en utilisant la loi de Stokes. Le rayon de contact « a » est une distance de collision caractérisant l'électrolyte. Dans l'ensemble, les résultats expérimentaux ne montrent aucune égalité du type $R = a$.

En 1958, Fuoss et Onsager [28] avaient amélioré leur expression initiale du champ de relaxation. Du moment que l'atmosphère ionique se déforme par le déplacement de l'ion central, il y a plus d'anions (cations) derrière a cation central (anion) que en avant. Les collisions sont donc plus fréquentes en arrière qu'en avant un ion central. Ceci résulte d'une augmentation de la vitesse de l'ion central. Ce phénomène a peu d'effet sur la conductance contribuant les termes linéaire à la concentration.

En 1965, Valleu avait émis des doutes sur la réalité de ce phénomène. Après, En 1967, l'équation de F-O avait été modifiée par Fuoss et Hsia [30], qui avaient recalculé le champ de relaxation, en tenant uniquement des termes qui avaient été négligés au paravent.

Les équations théoriques de conductance peuvent être exprimées, en général par :

$$\Lambda = \Lambda_0 - \frac{\alpha \wedge_0 c^{1/2}}{(1 + \kappa a)(1 + \frac{\kappa a}{\sqrt{2}})} - \frac{\beta c^{1/2}}{1 + \kappa a} + G(\kappa a) \quad (\text{II-18})$$

Où $G(Ka)$ est une fonction compliquée. Dans le but de simplifier l'analyse de résultats expérimentaux, on employait souvent l'équation :

$$\Lambda = \Lambda_0 - S\sqrt{c} + Ec \ln c + J_1 c - J_2 c^{3/2} \quad (\text{II-19})$$

L'équation (II-19) est obtenue à partir de (II-18) en utilisant [12] les développements :

$$\left. \begin{aligned} e^x &= 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \dots \\ \frac{1}{1+x} &= 1 - x + x^2 - \dots \\ E(x) &= -\Gamma - \ln x + x - \dots \end{aligned} \right\} \quad (\text{II-20})$$

Où Γ est la constante d'Euler.

Aussi dans l'établissement de (II-19), il faut négliger les termes de puissances supérieures à $c^{3/2}$. Dans l'équation (II-19), l'équation de S est connue. Le terme « E » est obtenu à partir du développement de l'intégrale exponentielle (II-20) contenue dans G (Ka). « E » dépend des propriétés physiques du solvant et la charge de l'électrolyte.

$$ba = \frac{(ze)^2}{\epsilon_r kT} = 16.7099 \times 10^4 \frac{z^2}{\epsilon_r T} / \text{Å}^\circ \quad (\text{II-21})$$

$$\kappa = 50.2916 \frac{z\sqrt{c}}{(\epsilon_r T)^{1/2}} / \text{Å}^{\circ-1} \quad (\text{II-22})$$

$$E = E_1 \Lambda_0 - E_2 \quad (\text{II-23})$$

$$E_1 = \frac{(\kappa ab)^2}{24c} = \frac{2.9457 \times 10^{12} \times z^6}{(\epsilon_r T)^3} / \text{mol}^{-1}/\text{I} \quad (\text{II-24})$$

$$E_2 = \frac{\kappa b \beta}{16c^{1/2}} = 4.33244 \frac{\times 10^7 \times z^5}{(\epsilon_r T)^2 \eta} \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-2} \text{I} \quad (\text{II-25})$$

La présence de « E » dans l'équation (II-19) a l'effet de l'approchement de la loi limite de dessous quand la concentration décroît ; un effet qui est toujours occulté par le terme J_1 . Les termes J_1 et J_2 dépendent des mêmes paramètres comme S et E, mais aussi de la distance des deux proches voisins [12]. Leurs expressions sont les suivantes :

$$J_1 = 2E_1 \wedge_0 \left[\ln \left(\frac{\kappa a}{c^{1/2}} \right) + \Delta_1 \right] + 2E_2 \left[\Delta_2 - \ln \left(\frac{\kappa a}{c^{1/2}} \right) \right] \quad (\text{II-26})$$

$$J_2 = \frac{\kappa_{ab}}{c^{1/2}} \left[4E_1 \wedge_0 \Delta_3 + 2E_2 \Delta_4 \right] - \Delta_5 \quad (\text{II-27})$$

Les différences entre les théories de F-H et Pitts [3,24,25] sont explicitées dans les expressions de Δ_i . En 1966 Kraeft, Kremp et Ebeling [3] avaient approximé l'équation (1) par une équation de la même forme que (2) mais en mettant $J_2 = 0$. La majorité des résultats de conductance avaient été analysés avec les équations de Fuoss-Onsager (1957) et Fuoss-Accassina (1959) [3]. Toutefois, ces deux équations étaient incomplets et dans certains cas

échouaient de reproduire les résultats expérimentaux. Nous présentons uniquement les résultats de Fuoss-Hsia [3,30] et les comparons à ceux de Pitts et Kraeft [3].

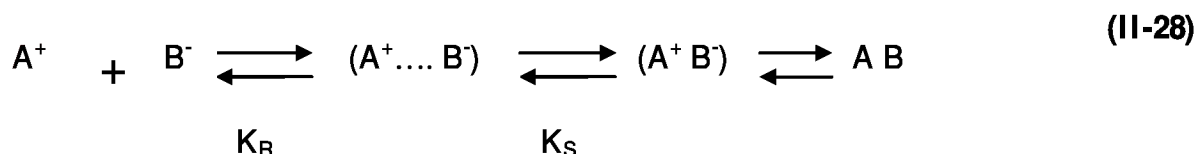
II-10 Modèle de Fuoss (1978) [10, 18, 31]

L'équation de conductivité électrique établie par Fuoss [18] a été employée pour analyser des données expérimentales de la conductivité molaire des solutions électrolytiques sur la base de son modèle de paires d'ions, utilisé généralement comme moyen d'expliquer l'association ionique dans les solutions non aqueuses, utilisant des solvants de haute constante diélectrique. En raison d'une interaction électrostatique, Bjerrum [28] a mis en évidence l'association ionique et a dérivé l'expression de la distance de séparation entre deux ions de charges opposées considérés comme une paire. Sur cette base que Fuoss a proposé en 1978, son modèle de paire d'ion dans lequel il a regroupé les ions dans deux catégories :

- les paires de contact notées ($A^+ B^-$).
- les paires séparées par les molécules de solvant notées ($A^+ \dots B^-$).

II-10-1 Regroupement des ions

Fuoss a tenu compte de cet effet et a établi un modèle relatif au regroupement des ions sous forme de paires selon le processus diffusionnel suivant :



Dans la théorie de Fuoss, les interactions d'ion-ion et d'ion-solvant entrent par deux paramètres réglables qui sont :

- R_G le rayon de Gurney : est le rayon de la partie sphérique du solvant qui englobe et qui peut être modifiée par la présence de l'ion.
- α est une fraction définie en classifiant chaque ion l'importance de r .

Le Terme de relaxation est donné par l'équation suivante :

$$\Delta X = \Delta X_E + \Delta X_V \quad (II-29)$$

ΔX_E : champ de relaxation électrostatique due aux interactions de longues distances.

ΔX_V : champ de relaxation hydrodynamique du à la perturbation ionique par le courant d'électrophorèse.

Ainsi le Terme de relaxation électrostatique est déterminé comme suit :

$$\frac{\Delta X_E}{X} = \frac{-l}{3(1+\sqrt{2})(1+t)(1+t\sqrt{2})} + \frac{l^2}{3} \ln t + 4l^2 FH2 + 8l^3 FH3 \quad (\text{II-30})$$

$$FH2 = 0.13842 - 0.25289t + 0.16281t^2 - 0.044868t^3 \quad \text{pour } 0 \leq t \leq 0.4 \quad (\text{II-31})$$

$$FH2 = 0.13558 - 0.23739t + 0.14034t^2 - 0.0415838t^3 \quad \text{pour } 0.4 \leq t \leq 0.8$$

$$FH3 = 0.008469 - 0.29776t + 0.045001t^2 - 0.026344t^3 \quad \text{pour } 0 \leq t \leq 0.4 \quad (\text{II-32})$$

$$FH3 = 0.0067047 - 0.017767t + 0.0182691t^2 - 0.0068686t^3 \quad \text{pour } 0.4 \leq t \leq 0.8$$

Le Terme de relaxation hydrodynamique est donné par :

$$\frac{\Delta X_V}{X} = \left[\frac{\beta_0 C^{\frac{1}{2}} \gamma^{\frac{1}{2}}}{\Lambda_0} \right] \left(\frac{\beta K}{16} \right) [H2(t) - 2 \ln t] \quad (\text{II-33})$$

le Terme de l'électrophorèse hydrodynamique est donné par équation :

$$\frac{\Delta \Lambda_e}{\Lambda_0} = \frac{\beta_0 C^{1/2} \gamma^{1/2}}{\Lambda_0} \left[\frac{1}{1+t} + \frac{t \ln t}{4} + t H1 \right] \quad (\text{II-34})$$

$$\beta_0 = \frac{F e \kappa}{3 \pi \eta C^{1/2}} = \frac{2 F e t}{3 \pi \eta C^{1/2}} \quad (\text{II-35})$$

On remplace β_0 dans $\frac{\Delta \Lambda_e}{\Lambda_0}$ on obtient :

$$\frac{\Delta \Lambda_e}{\Lambda_0} = -W t \left[\frac{1}{1+t} + \frac{t \ln t}{4} + t H1 \right] \quad (\text{II-36})$$

$$\text{Avec } W = \frac{2 F e \gamma^{1/2}}{\Lambda_0 3 \pi \eta \beta} \quad (\text{II-37})$$

$$H1 = 0.19295 - 0.18508t - 0.32106t^2 + 0.40243t^3 \quad \text{pour } 0 \leq t \leq 0.4 \quad (\text{II-38})$$

II-10- 2 Constante d'équilibre K_R

Consiste à la formation et la séparation des paires séparé par des solvants SSP, et processus de diffusion.

$$K_R = \frac{(1-\alpha)(1-\gamma)}{c \cdot \gamma^2 \cdot f_{\pm}^2} \text{ SSP} \quad (\text{II-39})$$

$$\text{Avec : } f = \exp \left(\frac{-\beta \kappa}{2(1+\kappa R)} \right) \quad (\text{II-40})$$

$$\gamma = 1 - \frac{\gamma^2 4\pi N_0 R^3 c}{3(1-\alpha)} \exp \left[\frac{\beta/R}{1+R(8\pi\beta N_0 \gamma c)^{1/2}} \right] \quad \beta = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r K T} \quad (\text{II-41})$$

II-10-3 La constante d'équilibre K_s

Elle décrit la formation et la séparation des paires de contacts CP

$$K_s = \frac{\alpha(1-\gamma)a_{p'}}{(1-\alpha)(1-\gamma)a_p} \quad (\text{II-42})$$

$a_{p'} = a_p = 1$ (Pas d'interaction entre les dipôles et les ions libres).

$$K_s = \frac{\alpha}{1-\alpha} \dots \dots \text{CP} \quad (\text{II-43})$$

II-10-4 La fraction des paires séparées

Les espèces qui contribuent aux processus de conduction sont les ions libres et les paires d'ions séparées par les molécules de solvant :

$$\text{Donc} \quad P = \gamma + (1-\alpha) \cdot (1-\gamma) = 1 - \alpha \cdot (1-\gamma) \quad (\text{II-44})$$

$$P = 1 - \alpha \cdot (1-\gamma) \quad (\text{II-45})$$

II-10-5 Equation de Fuoss de la conductance électrique

L'équation de la conductivité de Fuoss a été établie selon le processus de diffusion est donnée par :

$$\Lambda(c) = P \left[\Lambda_0 \cdot \left(1 + \frac{\Delta X}{X} \right) + \Delta \Lambda_e \right] \quad (\text{II-46})$$

$\Delta \Lambda_e$: l'effet de l'électrophorèse

$\frac{\Delta X}{X}$: L'effet de la relaxation

X: Le champ électrique extérieur.

Les ions qui contribuent aux processus de conduction sont :

- Les ions libres γ .
- Les ions séparés par les molécules de solvants.

$$A = P A_0 \left(1 + \frac{\Delta X_e}{X} + \frac{\Delta X_v}{X} + \frac{\Delta A_e}{A} \right) \quad (\text{II-47})$$

Finalement, on obtient les équations suivantes :

$$A = P A_0 (1 + A_1 + B_1 t^2 + C_1 t^3) \quad (\text{II-48})$$

$$A = -W \frac{1}{1+t} - \frac{1}{3 \left(1 + \frac{1}{\sqrt{2}} \right) (1+t) \left(1 + \frac{t}{\sqrt{2}} \right)} \quad (\text{II-49})$$

$$B = \frac{\ln t}{3} + 4FH_2 + \frac{W}{8} H_2 - WH_1 \quad (\text{II-50})$$

$$C = 8FH_3 \quad (\text{II-51})$$

$$FH_2 = 0.13842 - 0.25289t + 0.1628t^2 - 0.044868t^3 \quad \text{pour } 0 \leq t \leq 0.4 \quad (\text{II-52})$$

$$FH_2 = 0.13558 - 0.23739t + 0.14034t^2 - 0.0415838t^3 \quad \text{pour } 0.4 \leq t \leq 0.8$$

$$FH_3 = 0.0084869 - 0.029776t + 0.045001t^2 - 0.026344t^3 \quad \text{pour } 0 \leq t \leq 0.4 \quad (\text{II-53})$$

$$FH_3 = 0.0067047 - 0.017767t + 0.018269t^2 - 0.006886t^3 \quad \text{pour } 0.4 \leq t \leq 0.8$$

$$H_1 = 0.19295 - 0.18508t + 0.32106t^2 - 0.40243t^3 \quad \text{pour } 0 \leq t \leq 0.4 \quad (\text{II-54})$$

$$H_1 = 0.20742 - 0.31145t + 0.0646t^2 \quad \text{pour } 0.4 \leq t \leq 0.8$$

$$H_2 = -2.6851 + 18.438t - 35.735t^2 + 28.47t^3 \quad \text{pour } 0 \leq t \leq 0.3 \quad (\text{II-55})$$

Voici un tableau qui conclue ces études et la méthode utilisée par ces groupes pour l'étude de la conductivité en fonction de la concentration avec une comparaison entre ces lois empirique.

Années	Auteurs	Théories	Observations	Paramètres
	Modèle d'Arrhenius	$\gamma = \Lambda/\Lambda_0$	Variation de conductivité est due à la fraction des ions libres	γ : fraction d'ion libre
	Loi de dilution d'Ostwald	$c\Lambda^2 = K_{\text{diss}} \Lambda_0^2 (1 - \Lambda/\Lambda_0)$	Variation de conductivité en fonction de la concentration.	K_{diss} : constante dissociation d'équilibre.
	Loi empirique de Kohlraush	$\Lambda = \Lambda_0 - a\sqrt{c}$	Au faible concentration variation de la conductivité en fonction de la concentration	Λ_0 : constante représente la conductivité molaire à dilution infinie
Entre 1923 à 1927	Equation de Debye-Huckel-Onsager	$\Lambda = \Lambda_0 - S\sqrt{c}$	-négligence de l'interaction de courte portée. -Représentation dans les faibles concentrations.	$S = \alpha \Lambda_0 + \beta$ α : relatif à l'effet de relaxation. β : relatif à l'effet d'électrophorèse
1933	Equation de Fuoss-Krauss	$\Lambda = \gamma (\Lambda_0 - \gamma^{1/2} S\sqrt{c})$	-remplacé les molécules neutres d'Arrhénius par les paires d'ions de Bjerrum.	γ : fraction d'ion libre
De 1953 à 1957	Equation de Pitts Fuoss-Onsager	$\Lambda = (\Lambda_0 - \Lambda_e) (1 + \Delta X/X)$	-L'effet du potentiel asymétrique. - Calcul de champ de relaxation.	Λ_e : terme d'électrophorèse.

1955	Leist	$\Lambda = \Lambda_0 - \left(\frac{\alpha \Lambda_0}{1 + \delta \kappa a} + \beta \right) \frac{\sqrt{c}}{1 + \kappa a}$	-Correction due au dimension finie de l'ion. -l'interaction ionique entre les deux proches voisins.	κ : rayon réciproque de l'atmosphère ionique. a : distance entre 2 proches voisins
1967	Fuoss et Hsia	$\Lambda = \Lambda_0 - S\sqrt{c} + E_c \ln c + J_1 c - J_2 c^{3/2}$	- recalcule du champ de relaxation. - Effet asymétrique du potentiel ionique.	J_1 et J_2 dépendent de E de S et de a
1968	Fernandez -Prini	$\Lambda = \Lambda_0 - S\sqrt{c} + E_c \ln c + J_1 c - J_2 c^{3/2} - F \Lambda c$	- variation de a. - conductivité pour les ions volumineux.	F : obtenue a partir de rayon hydrodynamique des ions.
1978	Modèle de Fuoss	$\Lambda = P \Lambda_0 (1 + A_1 + B_1 t^2 + C_1 t^3)$	- basé sur le model de paires d'ion. - A Partir de l'association ionique dérivant La distance entre deux ions de charges opposées.	R_G : rayon de Gurney α : une fraction

Tableau II-1 : Comparaison entre les différentes théories.

II-11 Modèle du pseudo réseau ionique

La théorie classique de Debye et Huckel des solutions électrolytiques a été mieux expliquée avec la modèle du pseudo-réseau ionique [4].

II-11-1 Gosh [34]

Il Fut le premier a proposé qu'un cristal dissous dans l'eau.les ions conserve leur position correspondant à celle du réseau ionique. Dans ce modèle, malgré l'agitation thermique qui détruit l'organisation à grande distance, il subsiste autour de chaque ion de référence un environnement qui proche de celui du cristal.

La combinaison de forces attractives coulombiennes et les forces répulsives (inversement proportionnelles à la distance séparant des ions et agissant relativement à longue distance), permettent de stabiliser le pseudo-réseau ionique afin d'éviter qu'il ne se condense de nouveau en un cristal.

II-11-2 Bahe [35, 36] et Enderby [37]

Il ont observé une solution électrolytique concentrée par diffraction des rayons X et des neutrons. Les spectres obtenus montrent un arrangement cubique des ions en considérant le pseudo réseau ionique applicable sur deux ou trois voisins. Baye a choisi le cubique à face centrés pour des raisons de stabilité. Ruff quand à lui à préféré le cubique centré.

II-11-3 Franck et Thompson [38]

Remarquent qu'un arrangement régulier des ions selon un réseau est thermodynamiquement préférable à des ions entourés d'une atmosphère ionique dans les solutions électrolytiques où la distance de Debye χ^{-1} est inférieure à la distance moyenne entre les ions de charges opposées dans un réseau cubique.

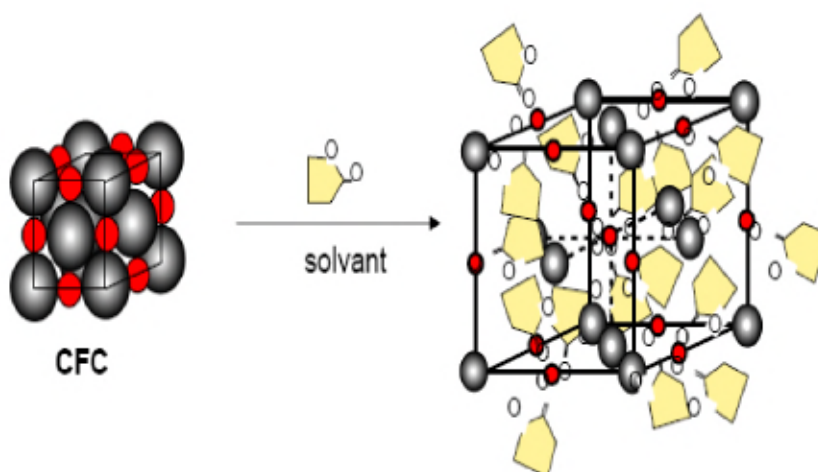


Figure II-6 : modèle du pseudo réseau ionique

II-12 Effet du gradient diélectrique

Les dipôles au voisinage de l'ion subissent le champ ionique et sont moins libres que les dipôles éloignés d'un ion. Ceci implique une constante diélectrique plus faible au voisinage de l'ion que dans le milieu ; d'où l'existence d'un gradient diélectrique. Dans le modèle pseudo-réseau ionique, les ions sont considérés comme des sphères dures chargées positivement

et négativement de même rayon et immergées dans un milieu incompressible non associé, de constante diélectrique ϵ_r et procède un gradient diélectrique au voisinage des ions du à l'effet polarisant du champ électrique [39].

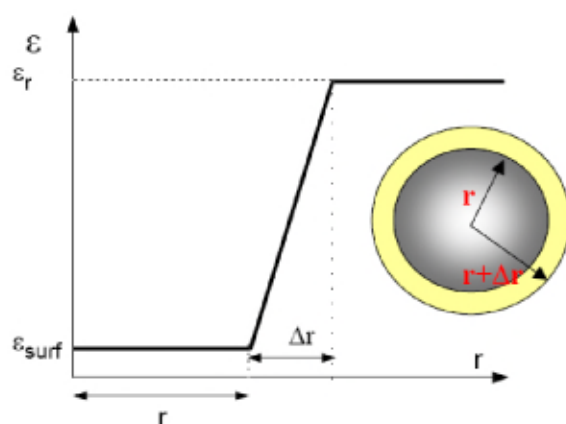


Figure II-7 : Constante diélectrique au voisinage d'un ion

II-13 Variation de la conductivité avec la température

Ci-dessous, nous passons quelques résultats bibliographiques de la variation de la conductivité pour des températures modérées compris entre 5 ° et 60°.

Nous allons maintenant nous intéresser à la variation de la conductivité avec la température. La théorie d'Eyring sur les processus activés est également applicable à la conductivité à condition de se situer à une température bien supérieur à la température vitreuse. Dans le cas de la conductivité, la force agissant sur le déplacement des ions est la force électrique provenant d'un champ électrique appliqué. l'expression de la conductivité molaire selon la théorie d'Eyring [40] est :

$$\Lambda = \frac{FL^2 z_+ z_- e}{h} \exp\left(\frac{\Delta S_A^\ddagger}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_A^\ddagger}{RT}\right) \quad (\text{II-56})$$

Dans cette équation, F est le Faraday, z_+ et z_- les charges de portées par les ions, L la distance moyenne de saut pour un ion, $\Delta S_A^\ddagger$ et $\Delta H_A^\ddagger$ respectivement l'entropie et l'enthalpie d'activation pour la conductivité. Quand on se situe dans un intervalle de température où l'entropie d'activation pour la conductivité est indépendante de la température, la variation de

la conductivité molaire avec la température est parfaitement décrite par la loi de type Arrhenius :

$$\Lambda = A_{\Lambda} \exp\left(\frac{-E_{a,\Lambda}}{RT}\right) \quad (\text{II-57})$$

Où $E_{a,\Lambda}$ (l'énergie d'activation pour la conductivité) s'identifie à $\Delta H_{\Lambda}^{\ddagger}$ introduit précédemment.

En traçant $\ln(\Lambda)$ en fonction de $1/T$ pour des températures variant de 5 à 60°C, nous avons pu déterminer l'énergie d'activation pour la conductivité des différents électrolytes étudiés à des concentrations en sel variant de 0.1 à 1M.

La variation de l'énergie d'activation pour la conductivité avec la concentration en sel peut être modélisée dans la cadre de la théorie du pseudo-réseau ionique. la contribution du sel à l'énergie d'activation pour la conductivité est supposé comme dépendance de la fraction molaire en solution x_i :

$$E_{a,\Lambda} = E_{a,\Lambda}^0 + x_i E_{a,el} \quad (\text{II-58})$$

où $E_{a,\Lambda}^0$ est la contribution du solvant pur quand les interactions coulombienne ne sont pas présentes et représente ainsi les interactions dipôle-dipôle. le seconde terme de l'équation II-58 représente la contribution de sel et $E_{a,el}$ l'énergie molaire relative aux interactions ioniques. En utilisant comme approximation $x_i = V_m C$ ou V_m est le volume molaire du solvant, nous pouvons réécrire l'équation (II-58) :

$$E_{a,\Lambda} = E_{a,\Lambda}^0 + V_m E_{a,el} C \quad (\text{II-59})$$

Nous allons maintenant déterminer l'expression de l'énergie d'activation molaire relative aux interaction inter ionique $E_{a,el}$:

Soit U l'énergie électrostatique d'interaction entre un anion et cation et d la distance moyenne entre l'anion et le cation :

$$U = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r d} \quad (\text{II-60})$$

Considérant Z comme le nombre d'ions dans une maille de sous réseau de cations et d'anion et a comme le paramètre du réseau cubique (distance anion-anion ou cation-cation), le nombre de cellules élémentaires dans un volume V de solution est donné par $n_{cell} = V/a^3$ et le nombre d'ions (anion et cation) à une concentration C en sel est égal à $VN_A C$.

Puisque $n_{\text{cell}}Z = VN_A C$ et $n_{\text{cell}} = V/a^3$, on déduit une relation reliant le paramètre de maille à la concentration en sel :

$$a = \sqrt[3]{\frac{Z}{N_A C}} \quad (\text{II-61})$$

Pour un réseau cubique à face centrées $d=a/2$ et $Z=4$, on a alors l'énergie électrostatique E_p du réseau ionique qui est égale à :

$$E_p = \frac{-e^2 |Z_A Z_B| M}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r d} \quad (\text{II-62})$$

Avec $Z_A = Z_B = 1$ les charges portées respectivement par A et B.

Pour une mole d'ions on a alors :

$$U = \frac{-N_A e^2 M}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r d} = \frac{-2N_A^{4/3} e^2 M}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r Z^{1/3}} C^{1/3} \quad (\text{II-63})$$

En prenant $E_{a,el} = |U|$, l'équation II-11 peut être réécrite selon :

$$E_{a,el} = E_{a,el}^0 + \frac{2N_A^{4/3} e^2 M V_m}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r Z^{1/3}} C^{4/3} \quad (\text{II-64})$$

Cette relation linéaire en $C^{4/3}$ est vérifiée qualitativement. Sa pente est indépendante de la nature du sel dont sa valeur théorique est $500 \text{ J.M}^{-4/3}$ pour $M = 1.74$ et $Z=4$. L'énergie d'activation pour la conductivité à dilution du solvant soit 10.7 J.M^{-1} . Cette énergie représente les interactions d'une mole d'ions non chargés. D'après la littérature, la valeur de la pente expérimentale est différente de celle calculée théoriquement, mettant en évidence l'absence des interactions ion-dipôle [4].

II-14 Etude de la conductivité aux basses températures

II-14-1 Introduction

Pendant son refroidissement, un liquide quelconque, peut parvenir à la température de fusion T_i en évitant de cristalliser, à condition que la vitesse de refroidissement soit suffisamment élevée et d'autant, plus facile que le liquide est plus visqueux. L'expérience montre que la cristallisation n'est pas une transformation qui affecte uniformément tout le volume d'un liquide mais plutôt le développement progressif d'un réseau ordonné à partir de germes discrets.

Depuis Tammann, on distingue deux étapes dans le processus de cristallisation au-dessus de la température de fusion [44]: au cours de la première étape, qu'on appelle germination, ou nucléation ou incubation, des agrégats d'atomes qui peuvent être ordonnés s'édifient à la faveur de l'agitation thermique, ces agrégats peuvent soit régresser et disparaître, soit croître jusqu'à une taille critique; ils ne se disparaissent plus et ne peuvent qu'accroître. On les appelle alors des germes ou embryons. Les germes précurseurs du cristal ont une structure périodique, mais contrairement au cristal ils ne présentent pas une forme polyédrique particulière.

La formation des germes peut être facilitée au contact des parois des creusets ou à la surface d'impuretés solides. On parle alors de nucléation hétérogène. En absence de ces sources d'intubation artificielle, on dit que la nucléation est homogène. Les germes sont très petits et ne peuvent être détectés directement. On détermine habituellement leur concentration par une expérimentation complexe consistant à effectuer un traitement thermique à la température choisie. L'échantillon est trempé pour figer les germes et réchauffé à une température où les germes peuvent grossir jusqu'à une taille observable sans varier en nombre la fréquence de nucléation (c'est-à-dire le nombre de germes produits par unité de temps dans l'unité de volume) est obtenue en divisant la concentration des germes par la durée du traitement à la température de germination. La seconde étape, c'est la croissance cristalline qui s'opère à partir des germes existants par captation des atomes du liquide à l'interface liquide-germe. Si aucun germe ne se forme, la croissance cristalline ne peut se produire et la substance reste liquide. Même s'il existe des germes, il arrive qu'ils n'aient pas le temps de se développer et qu'ils restent très petits en occupant qu'une infime partie du système, ce qui les rend impossibles à détecter. Dans ce cas également, on dira qu'on a toujours affaire à un liquide.

Pour estimer dans quelles conditions un liquide, pendant le refroidissement, évite la cristallisation, on calcule la fréquence de nucléation et la vitesse de croissance cristalline en fonction de la température, puis on combine les valeurs obtenues pour en déduire la fraction volumique occupée par les cristaux à la suite d'un traitement thermique.

II-14-2 Genèse de l'état vitreux [44, 47]

Les verres sont constitués des verres d'oxydes, suivant leur mode de préparation classique, la première étape consiste à mélanger l'ensemble des matières premières qui constituent le « mélange vitrifiable » et à les porter à une température où elles se convertissent en un mélange liquide homogène d'oxyde fondu. Ce liquide visqueux est appelé le « précurseur » du verre. La seconde étape consiste à refroidir le liquide afin de le porter à une température telle que la viscosité convienne aux opérations de formage, en évitant toute cristallisation. Celle-ci est en effet l'ennemie du verrier; elle affecte la température et réduit la résistance mécanique, elle est d'autant plus facile à éviter que la viscosité à T_L est élevée, que le refroidissement est rapide et que le liquide ne contient pas de germes de nucléation. Pratiquement, la viscosité du liquide qui alimente les dispositifs industriels de formage doit être comprise entre 100 et 1000 Pa.s.

Dans le réservoir et le canal d'alimentation de ces installations les températures doivent dépasser T_L , car le liquide y est en contact avec des parois solides (céramiques ou alliages réfractaires) susceptibles de fournir des germes de nucléation.

II-14-3 La dévitrification

Au dessus de T_L , en présence de germes de nucléation des cristaux croissent à une vitesse qui augmente d'abord avec le degré de surfusion puis, comme la viscosité s'accroît sensiblement lorsque la température s'abaisse, la vitesse de cristallisation passe par un maximum, diminue et finit par s'annuler (figure II-8). Lorsqu'on connaît les vitesses de cristallisation en fonction de la température, on peut déterminer « une vitesse critique de refroidissement » permettant d'éviter de dépasser un taux donné de cristaux.

Les verriers nomment « dévitrification », le phénomène de croissance des cristaux bien qu'il n'affecte que le liquide surfondu, non encore transformé en verre. Quoique son énergie soit supérieure à celle contenue dans au moins une phase cristalline, ce liquide est « métastable » car son énergie est minimale par rapport à celle des autres liquides de même température. Au

dessous d'une certaine température ou plutôt au dessus d'une viscosité généralement comprise entre 10^5 et 10^6 Pa.s, le liquide surfondu ne se cristallise plus. Il devient alors possible de déterminer expérimentalement ses propriétés.

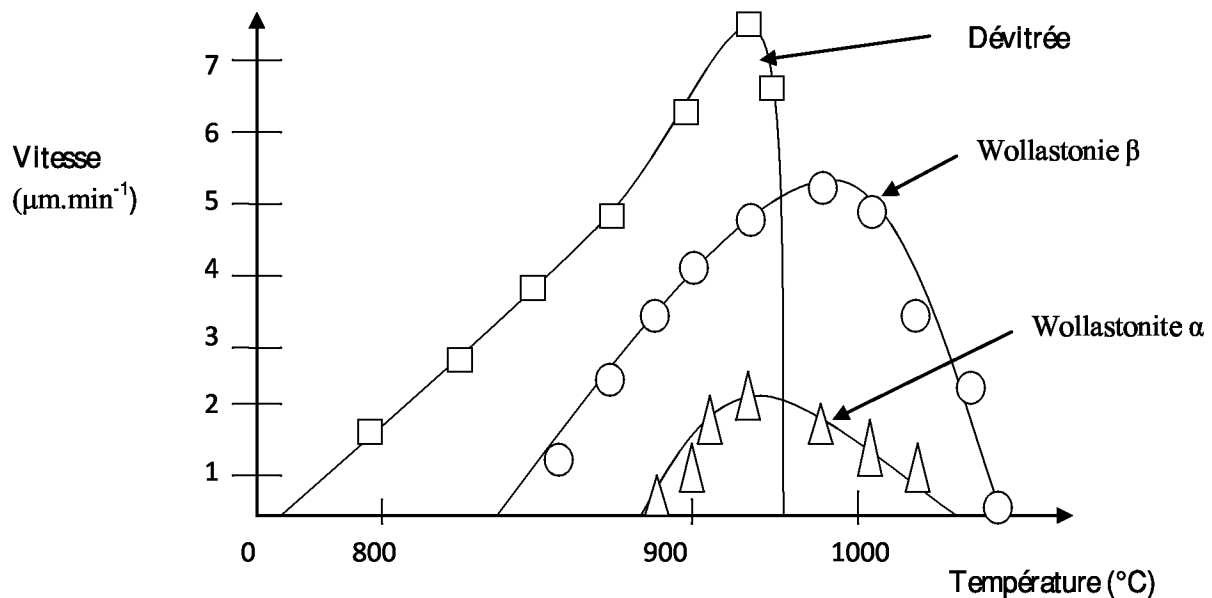


Figure I1-8 : vitesse de croissance des wollastonites α et β est de la dévitree dans une composition silico-sodo-calcique

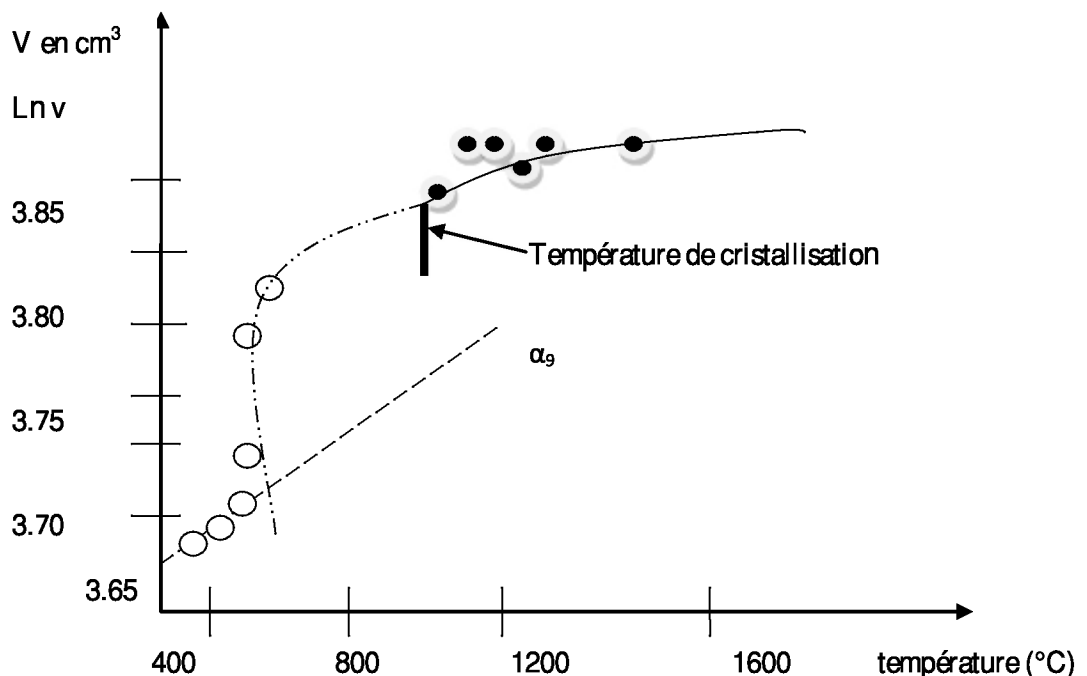


Figure II-9 : variation du volume molaire du verre de B_2O_3 en fonction de la température

En général, Lorsqu'une propriété du liquide surfondu est étudiée en fonction de la température, on constate que les valeurs se situent dans le prolongement de celles mesurées au-dessus de T_L (figure III-9), qu'ils s'agissent d'une propriété variant de façon quasi linéaire comme le volume, on suivant une loi Arrhinus comme la conductivité électrique.

La température de cristallisation ne se traduit donc pas par une discontinuité entre les propriétés du liquide stable et celles du liquide surfondu, par contre, un changement de comportement d'importance apparaît à plus basse température : c'est la transition vitreuse.

II-14-4 La transition vitreuse

Le phénomène de la transition vitreuse est bien illustré par l'évolution du volume en fonction de la température (figure II-10) montre schématiquement l'exemple d'un liquide suffisamment visqueux à T_L pour franchir cette température sans cristalliser. On voit sur cette figure que le volume au-dessus de T_L se situe d'abord dans l'extrapolation des valeurs qu'il prend au-dessus de T_L . Mais à la température T_G où la viscosité atteint environ 10^{12} Pa.s, il y a diminution significative de la pente de la courbe de variation qui devient proche de celle que présente le solide cristallisé.

En revanche à cette température T_G , on n'observe pas de changement brutal du volume comme c'est le cas lorsqu'il ya passage de l'état liquide à l'état solide. Ceci montre qu'il n'y a pas de variation structurale au passage de T_G .

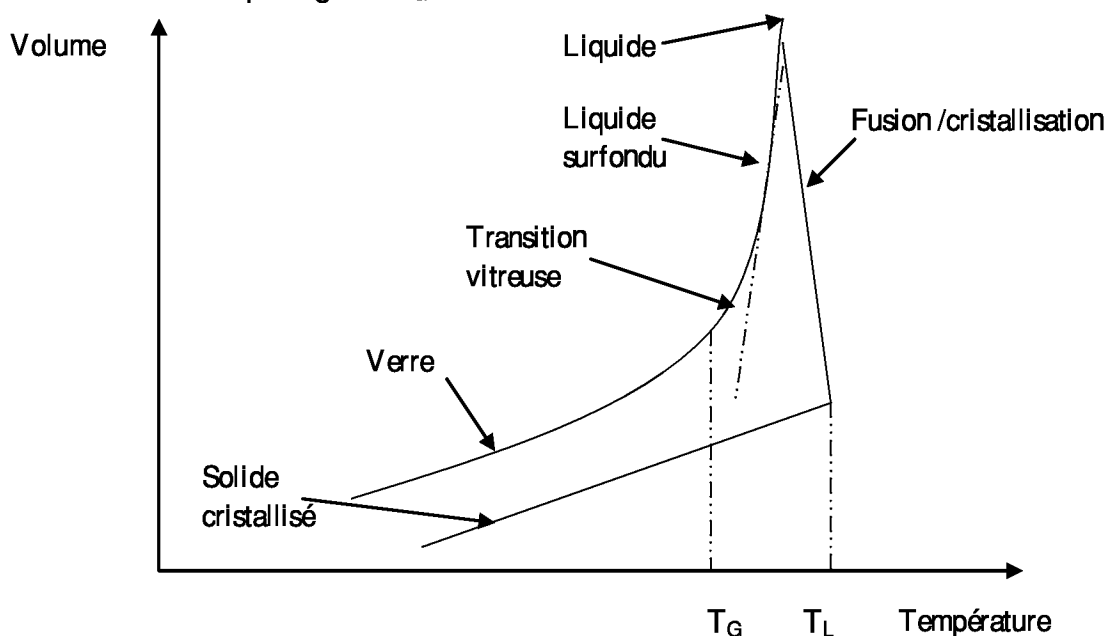


Figure II-10 : Genèse de l'état vitreux

La substance obtenue au-dessus de T_G , possède la structure d'un liquide mais les propriétés du solide : c'est le verre. La transition vitreuse s'observe aussi en suivant les variations, en fonction de la température, de l'indice de réfraction, l'enthalpie, la conductivité électrique. On constate, systématiquement, à T_G un changement de la pente de la courbe représentative de la propriété en fonction de T . Pour bien comprendre la transition vitreuse [46], il faut rappeler trois notions essentielles :

- Un liquide est caractérisé par sa structure c'est-à-dire un arrangement moléculaire propre à chaque température et d'autant plus compact que la température est basse.
- Le temps de mise en équilibre de la structure d'un liquide à une température donnée, qu'on appelle « temps de relaxation » ou plus correctement « temps de retard » est proportionnel à la viscosité.
- La transition vitreuse se produit lorsque la structure n'a plus le temps de suivre la variation de température.

En première approximation, on peut considérer que la transition vitreuse ait lieu lorsque la viscosité est de l'ordre de 10^{12} Pa.s ; ce qui correspond à un temps de relaxation [46] structurale de l'ordre de 10^3 s. Mais la notion de temps de relaxation implique que T_G doit s'abaisser lorsque la vitesse de refroidissement diminue. En effet, un examen plus attentif montre que la transition vitreuse se produit à une viscosité d'autant plus élevée, c'est-à-dire à une température d'autant plus basse, que le refroidissement (ou le chauffage) est lent. Par conséquent, la transition vitreuse pour un liquide donné, contrairement à un véritable changement d'état, ne se produit pas à une température immuable, mais varie selon la vitesse de refroidissement dans un domaine de température qu'on appelle l'intervalle de la transition vitreuse ou domaine de transition figure (II-11). Le liquide surfondu est en équilibre à chaque température dans l'intervalle de la transition vitreuse, on appelle d'ailleurs « le liquide d'équilibre ». Ses propriétés sont indépendantes de son passé thermique. En revanche un verre est, au point de vue thermodynamique, un système hors-équilibre. Ses propriétés dépendent, quoique marginalement, de son passé thermique.

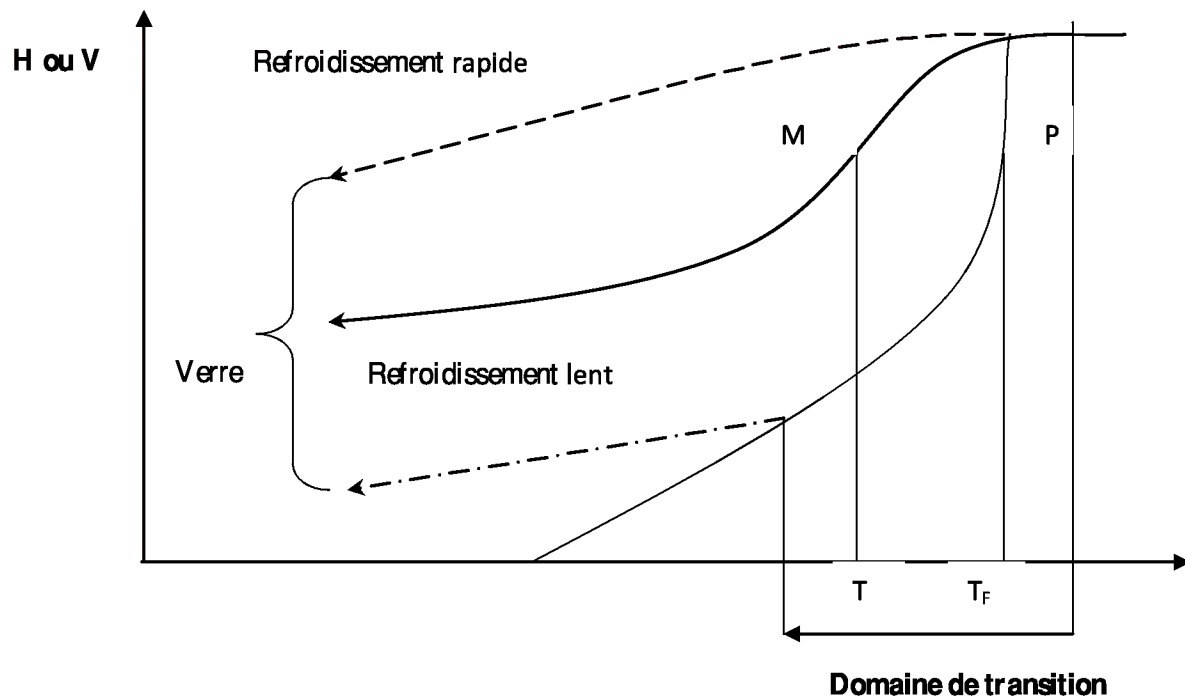


Figure II-11 : représentation schématique du domaine de transition vitreuse et de la température fictive T_F d'un verre.

Une substance est dite « surfondue » lorsqu' elle reste à l'état liquide au dessous de sa température de fusion. Sous certaines conditions opératoires, l'eau pure peut être surfondue jusqu'à -40°C . Les différents états de liquide sont représentés sur la figure (II-12) suivante :

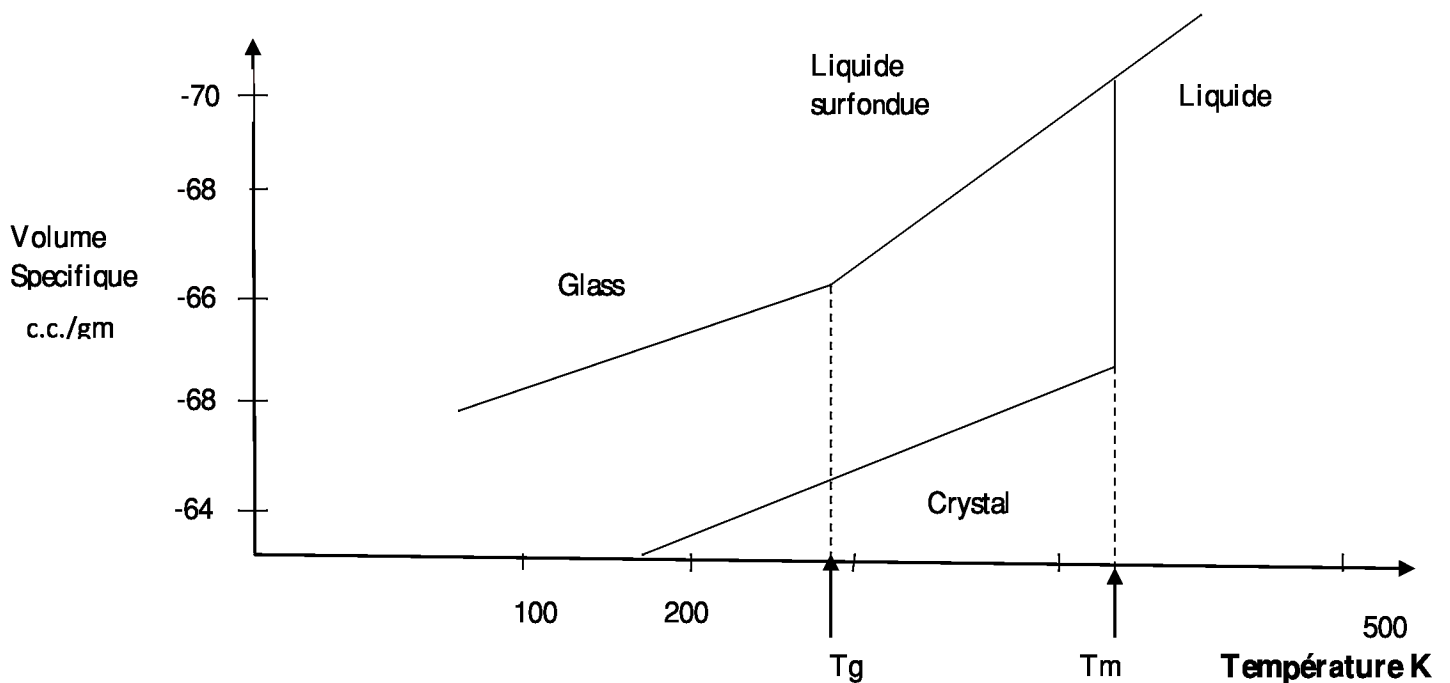


Figure II-12: Volume spécifique/température pour glycérol (Kauzmann, 1948)

T_m : température d'équilibre de cristallisation.

T_g : température de transition à l'état solide.

Les importants facteurs qui déterminent l'état surfondu sont :

- La vitesse et la méthode de refroidissement.
- La forme de la molécule.
- La viscosité au point de fusion.

La molécule ne peut pas être facilement en état surfondu suivant sa forme symétrique ; elle a besoin d'être en rotation et en transition à basse énergie convenable pour pouvoir se cristalliser. Les molécules ayant des formes complexes se cristallisent difficilement; si le refroidissement est rapide au dessous du point de fusion, la viscosité augmente et le réarrangement nécessaire à la formation de cristallisation est long et le matériau reste à l'état liquide.

Nous citons ci-dessous, la conductivité électrique du glycérol et sa solution correspondante KCl-glycérol dans le domaine de température (50.6°C et -89.1°C) [33]. Le temps de relaxation diélectrique dans le solvant pure est aussi déterminé entre -78.1°C et -91.0°C, celle de la solution, entre -77.5°C et -89.1°C.

Les deux équations utilisées pour décrire la dépendance de la propriété de transport de la température sont :

- Equation de Loi de puissance : $\ln y = A + \frac{B}{T^n}$ (II-65)

- Equation de Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) : $\ln y = A + \frac{D}{T-T_0}$ (II-66)

où y est la valeur de propriété de transport (viscosité, temps de relaxation, mobilité, etc) dans la température absolue T . les paramètres empiriques A , B , n , C , D et T_0 sont obtenus par le lissage des différentes équations de transport aux courbes expérimentales. Nous avons choisi les données expérimentales de la conductivité électrique de la solution KCl dans le glycérol entre 184 K et 323 K. Bien que ces valeurs ne sont pas très étendu, ils sont intéressant pour indiquer l'augmentation de temps de relaxation avec la l'augmentation de la concentration, contrairement aux solutions aqueuses où le temps de relaxation se réduit.

II-14-5 Quelques anciens travaux

La viscosité du glycérol pure a été mesurée par plusieurs travaux. Nous citons Piccerelli et Litovitz (1957), McDuffie et Kelly (1972), Slie et Madigirsky(1968) qui utilisent l'expression suivante :

$$\ln y = A' + \frac{B'}{T^3} \quad (II-67)$$

et Carpenter et Al. (1967) qui utilisent l'équation de VTF :

$$\ln y = A'' + \frac{B''}{T - T_0} \quad (II-68)$$

Auteurs	A'	B'	A''	B''	Domaine de température °C
Piccerelli et Litovitz	-6.228	2.202 10 ⁸	-	-	-6 à +40
Mc Duffie et Kelly	-6.346	2.252 10 ⁸	-	-	-10 à +10
Abras et Mullen	-6.32	2.257 10 ⁸	-	-	0 à 100
Slie et Madigorsky	-6.227	2.204 10 ⁸	-	-	0 à 250
Carpenter et Al	-	-	-13.132	2738.7	-42 à 30
Segur Et Oberstar	-6.235	2.247 10 ⁸	-	-	0 à 100

Tableau II-2 : les valeurs de A', B', A'', B'' et T₀ pour différents domaines de températures.

Le tableau suivant contient les valeurs de A', B', A'', B'' et T₀ pour les différents travaux avec leurs domaines de température mesurée.

Bartoli et Al. (1968) ont mesuré la conductivité, la viscosité et le temps de relaxation diélectrique de la solution NaCl-glycérol entre la température 30°C à -50°C, ils ont fait un lissage de leurs données avec l'équation de VTF avec $T_0 = 123.7^\circ\text{K} + 10^\circ\text{K}$.

Davidson et Cole(1951) ont lissé le temps de relaxation du glycérol pure entre -40°C et -75°C, par l'équation VTF avec à $T_0 = 132^\circ\text{K}$.

L'équation devient :

$$\ln \tau_0 = -33.14 + \frac{2201.1}{T-132} \quad (\text{II-69})$$

τ_0 : est en seconde et T est la température absolue.

$$\ln \frac{k}{x} = A'' + \frac{B''}{T-T_0} \quad (\text{II-70})$$

k est en $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$

$$A'' = 14.754 \pm 0.365 \quad (\text{II-71})$$

$$B'' = 2.803 \cdot 10^3 \pm 0.759 \cdot 10^3 \text{ K} \quad (\text{II-72})$$

$$T_0 = 119 \pm 1.3 \text{ K} \quad (\text{II-73})$$

Le lissage des données selon la loi T^n donne

$$\ln \frac{k}{x} = A' - \frac{B'}{T^n} \quad (\text{II-74})$$

Pour une valeur fixe de n et par l'analyse des moindres carrés, on trouve les bonnes valeurs de A' et B' . Pour la valeur de n prise entre 2.8 et 4.0, on obtient à $n = 3.3$ les valeurs correspondantes suivantes pour A' et B' :

$$A' = 5.888 \pm 0.069 \quad (\text{II-75})$$

$$B' = 10.173 \cdot 10^8 \pm 0.030 \cdot 10^8 \text{ K}^{3.3} \quad (\text{II-76})$$

On comparant avec les données de viscosité, pour $n = 3$ les valeurs de A' et B' devient:

$$A' = 7.621 \pm 0.098 \quad (\text{II-77})$$

$$B' = 2.211 \cdot 10^8 \pm 0.008 \cdot 10^8 \text{ K}^3 \quad (\text{II-78})$$

Les valeurs de la transition vitreuse obtenues avec les trois paramètres physiques, conductivité électrique, viscosité et temps de la relaxation diélectrique, sont similaires si on considère les erreurs expérimentales. Ceci nous indique que ces trois paramètres physiques sont contrôlés par le même processus fondamental de transport. En plus, l'addition d'un électrolyte à un solvant organique n'altère pas la dépendance de sa conductivité électrique de la température, par rapport à sa viscosité et son temps de relaxation diélectrique.

III-1 Analyse des résultats de loi empirique de Debye-Huckel-Onsager

Dans ce chapitre, nous analysons les données expérimentales de la conductivité électrique des solutions électrolytes selon la loi limite de Debye-Huckel-Onsager. Les électrolytes forts se solubilisent et se dissocient totalement en donnant une conductivité électrique élevée. Il s'avère que pour une concentration inférieure à 0.01 mol/l, les résultats expérimentaux de la conductivité électrique molaire, sont reproductibles théoriquement avec l'équation D.H.O.

Les conductivités molaires sont calculées par la loi limite de D.H.O suivante :

$$\Lambda = \Lambda_0 - S_0 \sqrt{C} \quad (III-1)$$

$$\text{Avec } S = \alpha_0 \Lambda_0 + \beta_0$$

Pour propylène de carbonate PC à 25°C :

Les expressions des effets de relaxation et d'électrophorèse sont données par :

$$\alpha = \frac{N^{1/2} e^3}{12(1 + \sqrt{2}) \pi (\epsilon_0 \epsilon_r K T)^{3/2}} \Rightarrow \alpha = 0.0098$$

$$\beta = \left(\frac{2e^6 N^3}{9\pi^2 \epsilon_0 \epsilon_r K T \eta^2} \right)^{1/2} \Rightarrow \beta = 7.4172 \times 10^{-5}$$

Avec :

$$\epsilon_r = 64.4 \quad \text{constante diélectrique.}$$

$$\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \quad \text{permittivité du vide.}$$

$$K = 1.38 \times 10^{-23} \quad \text{constante de Boltzmann}$$

$$\eta = 2.530 (\text{cP}) \quad \text{viscosité dynamique}$$

$$\kappa = \left(\frac{2 \times 10^3 e^2 C^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k T} \right)^{1/2} = 0.46 \times 10^{-2} \text{ C} \quad (\text{rayon réciproque de Debye})$$

$$e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$$

$$N = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (\text{nombre D'Avogadro})$$

Par conséquent, la conductivité à dilution infinie a été déduite par extrapolation en supposant une variation linéaire de la conductivité ; l'intersection de la droite avec l'axe de conductivité (Λ) donne la valeur de Λ correspondant à $C=0$.

Nous obtenons les valeurs de Λ_0 suivantes pour les électrolytes suivants figure III-1, 2, 3, 4 :

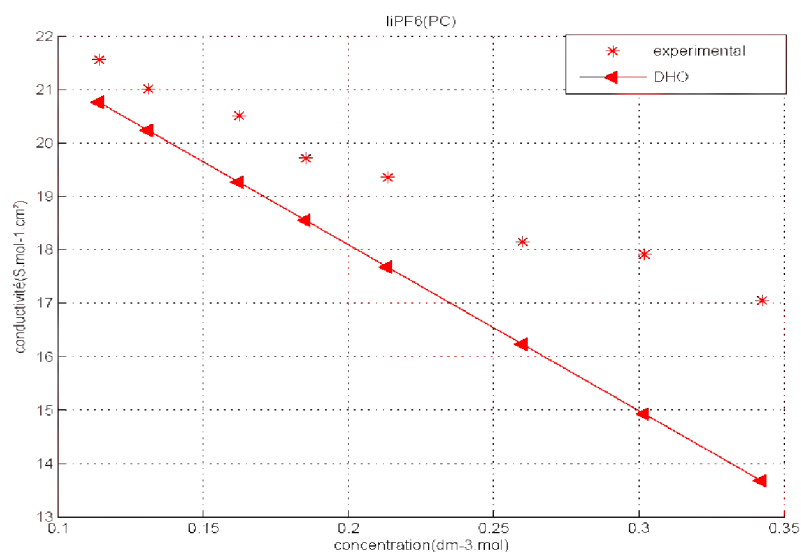


Figure III-1 : application de D-H-O sur LiPF6 (PC)

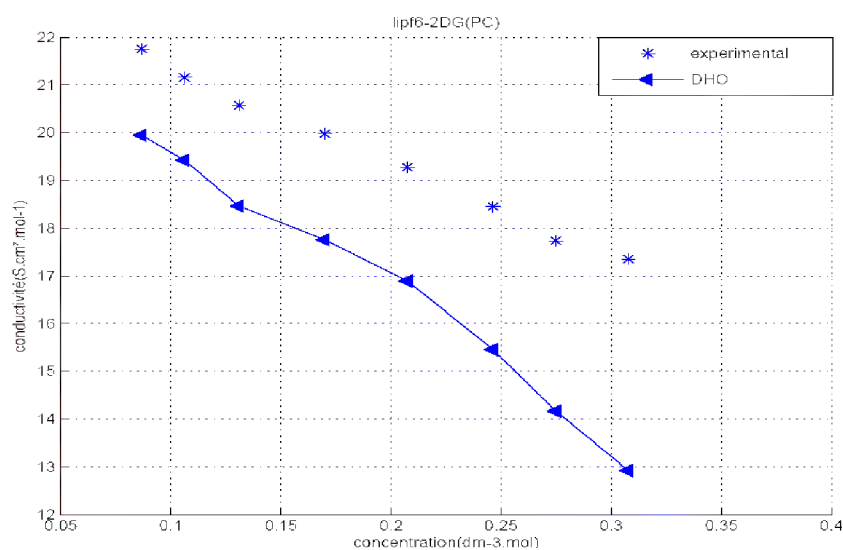


Figure III-2 : application de D-H-O sur LiPF6-2DG (PC)

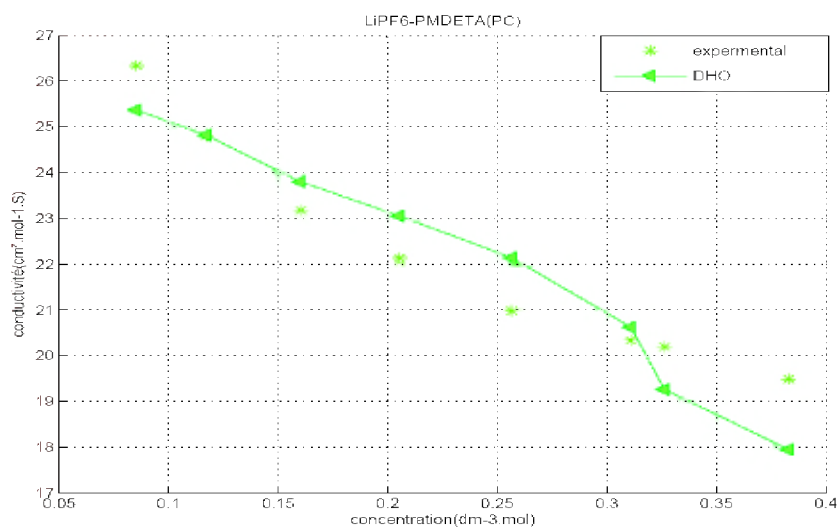


Figure III-3 : application de D-H-O sur LiPF6-PMDETA (PC)

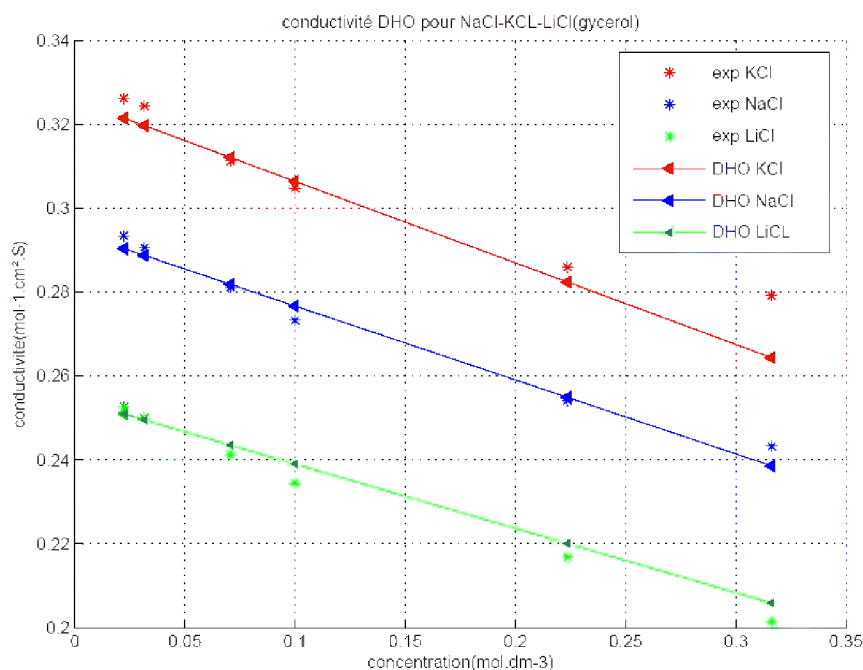


Figure III-4 : application de D-H-O sur NaCl-KCl-LiCl (glycérol)

$\Lambda_0 \text{LiPF}_6(\text{PC}) = 24.2990 \text{ cm}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Lambda_0 \text{LiPF}_6 \cdot 2\text{DG}(\text{PC}) = 23.4562 \text{ cm}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$,
 $\Lambda_0 \text{LiPF}_6 \cdot \text{PMDETA}(\text{PC}) = 29.0693 \text{ cm}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Lambda_0 \text{LiCl}(\text{glycérol}) = 0.2544 \text{ cm}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $\Lambda_0 \text{KCl}(\text{glycérol}) = 0.3258 \text{ cm}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Lambda_0 \text{NaCl}(\text{glycérol}) = 0.2943 \text{ cm}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $\Lambda_0 \text{KCl}(\text{eau}) = 148.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Lambda_0 \text{NaCl}(\text{eau}) = 125.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{S} \cdot \text{mol}^{-1}$.

D'après ces résultats nous voyons que le terme de relaxation $\alpha_0 \Lambda_0$ est toujours supérieur à celui d'électrophorèse β_0 . Ceci explique que l'effet de relaxation joue un rôle important sur le déplacement des ions à faibles concentrations (soit $C < 0.01 \text{ Mol/l}$). Nous remarquons aussi que la loi limite D.H.O reproduit les valeurs expérimentales jusqu'à une certaine concentration. Donc la loi limite est valable dans le domaine de faibles concentrations. Dépassé une certaine concentration, la courbe expérimentale commence à dévier de la droite limite. la courbe expérimentale est au dessus de la droite limite de D.H.O cela est dû aux interactions de longues portées (solutions diluées : faible concentration et grande constante diélectrique).

Le résultat le plus intéressant de cette étude est la valeur du rayon ionique effectif de Stokes en comparaison avec le rayon cristallographique. Nous rappelons que le rayon effectif peut être obtenu en utilisant la formule empirique du produit de Walden à savoir $\eta \Lambda^0 = \text{Cte}$. Cette

constatation met en relief l'importance de l'interaction ion-molécule durant la diffusion de l'ion dans le solvant, plutôt que l'interaction ion-ion..

III-2 \$ SSCHWACHÉquation de Pitts et Fuoss ±Hsia pour la mesure de la conductivité

L'équation originale de Fuoss et Onsager est modifiée par Fuoss et Hsia, qui ont recalculé le champ de relaxation en associant à leurs traitements théoriques la distance des deux proches voisins « a ». Ils obtiennent donc l'expression de la conductivité électrique suivante

$$\Lambda = \Lambda_0 - \frac{\alpha \wedge_0 c^{1/2}}{(1 + \kappa a)(1 + \frac{\kappa a}{\sqrt{2}})} - \frac{\beta c^{1/2}}{1 + \kappa a} + G(\kappa a) \quad (\text{III-2})$$

G(k) est une fonction compliqué à manipuler. En effet, pour faciliter l'analyse des résultats expérimentaux, cette équation peut être approximée par l'équation équivalente suivante:

$$\Lambda = \Lambda_0 - S\sqrt{c} + E_1 c + E_2 c^{3/2} \quad (\text{III-3})$$

C : est la concentration molaire mol.m⁻³

E_i(x) = - Γ -lnx + x -..... Γ : constante d'Euler's

E est la fonction exponentielle intégrale qui est contenue dans la fonction G(x). Elle dépend des propriétés physiques de l'électrolyte utilisé. (Voir annexe).

$$E = \Lambda_0 E_1 - E_2$$

$$E_1 = (Kab)^2 / 24c = 2.94257 \times 10^{12} Z^6 / (\epsilon_r T)^3 \text{ mol}^{-1} \cdot l$$

$$ab = (Ze)^2 / \epsilon_r kT = 16.7099 \times 10^4 Z^2 / (\epsilon_r T) \text{ A}^\circ$$

$$E_2 = Kab\beta / 16\sqrt{c} = 4.33244 \times 10^7 Z^5 / (\epsilon_r T)^2 \eta \text{ S.cm}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot l$$

$$b = \frac{(ze)^2}{a\epsilon_r kT} ;$$

b: est la distance de Bjerrum.

a : distance entre deux proches voisin.

Λ₀ conductivité à dilution infini est obtenue par extrapolation linéaire

$$S = \alpha \Lambda_0 + \beta = 0.98315 \times 10^{-5} \text{ (pour LiPF}_6 : \Lambda_0 = 0.00243 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{S.m}^2)$$

avec α = 0.0097 ; β = 7.4744 × 10⁻⁵

Rayon de Debye :

$$K = \sqrt{\frac{2e^2 c_s^0}{\epsilon_0 \epsilon_r kT}} \quad K \text{ est l'inverse de rayon de Debye}$$

$$Cs^0 = C \text{ mol/l} \times \text{nombre d'Avogadro} \times 10^3$$

$$\epsilon_0 : \text{permittivités du vide} = 8.8510^{-12} \text{ F/m}$$

$$\epsilon_r : \text{constante diélectrique PC} = 64.4$$

$$K : \text{constante de Planck} = 1.38 \times 10^{-23}$$

$$T : \text{température en } ^\circ\text{K} = 298^\circ\text{K}$$

$$K^{-1} = 2.757 \times 10^{-10} / \sqrt{c} = 2.757 / \sqrt{c} \text{ } ^\circ\text{A}$$

Expressions de J_1 et J_2

Bien que toutes les théories proposées par les différents chercheurs, donnent les mêmes expressions pour les termes « S » et « E », les expressions des termes J_1 et J_2 sont toutefois différentes. Ces dernières sont exprimées en fonction des Δ_j dues aux approches faites par Pitts et Fuoss-Hsia. Nous citons ci-après ces expressions :

$$J_1 = 2E_1 \wedge_0 \left[\ln \left(\frac{\kappa a}{c^{1/2}} \right) + \Delta_1 \right] + 2E_2 \left[\Delta_2 - \ln \left(\frac{\kappa a}{c^{1/2}} \right) \right]$$

$$J_2 = \frac{\kappa_{ab}}{c^{1/2}} \left[4E_1 \wedge_0 \Delta_3 + 2E_2 \Delta_4 \right] - \Delta_5$$

$$\Delta_1 = \frac{1}{b^3} \left[2b^2 + 2b - b \right] + 0.90735 = 2.0834 \longrightarrow b = 2.824$$

$$\Delta_2 = \frac{22}{3b} + 0.01420 = 27.0067 \longrightarrow b = 3.6808$$

$$\Delta_3 = \frac{0.9571}{b^3} + \frac{1.1187}{b^3} + \frac{0.1523}{b} = 14.1736 \longrightarrow b = 0.47546$$

$$\Delta_4 = \frac{1}{b^3} \left[0.5738b^2 + 7.0572b - \frac{2}{3} \right] - 0.6461 = 3.5386 \longrightarrow b = 1.3218$$

$$\Delta_5 = \frac{E_2}{\Lambda_0} \left[\frac{4}{3b} - 2.2194 \right] = -0.8587 - 2.2194 E_2 \beta / \Lambda_0 \quad \longrightarrow \quad b = -1.5527 + E_2 \beta / \Lambda_0$$

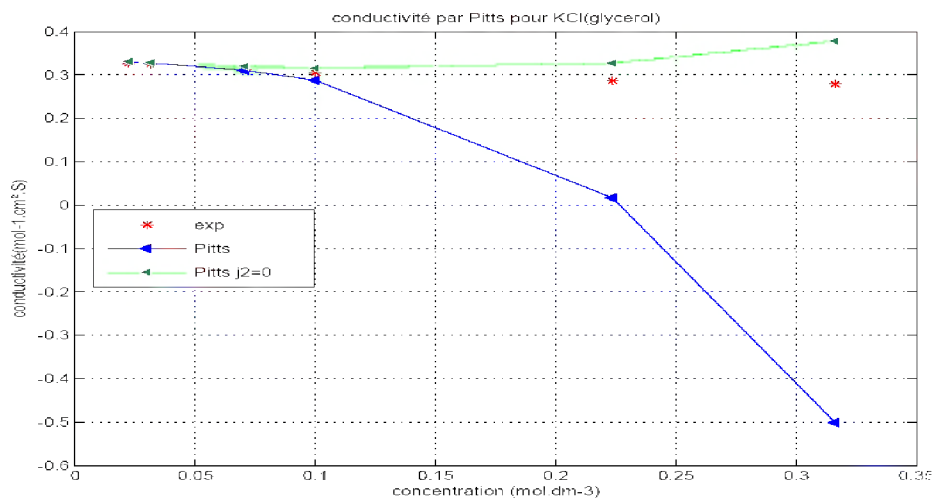


Figure III-5 : application de Pitts sur KCl (glycérol)

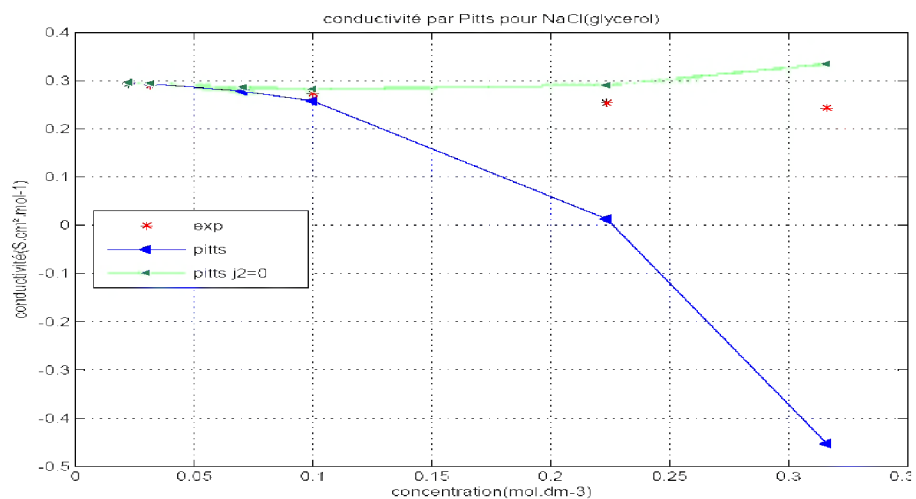


Figure III-6 : application de Pitts sur NaCl (glycérol)

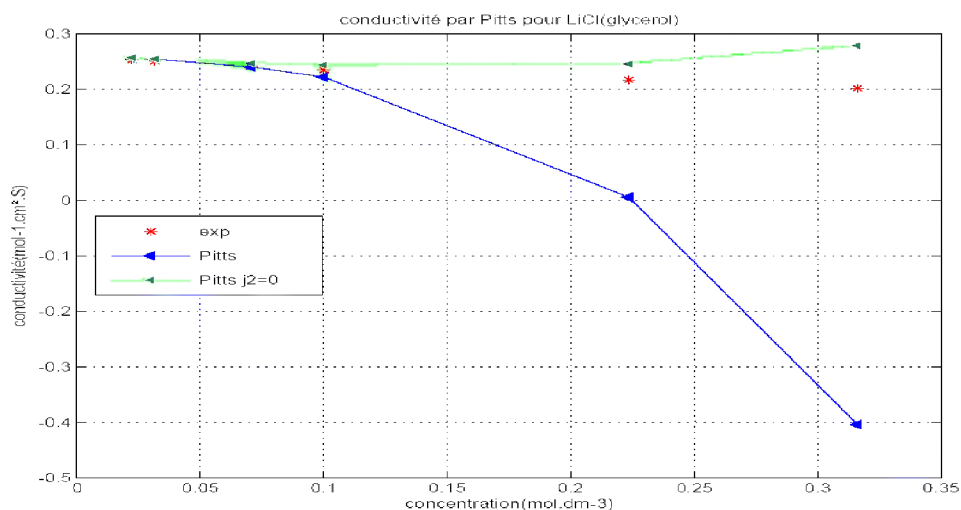


Figure III-7 : application de Pitts sur LiCl (glycérol)

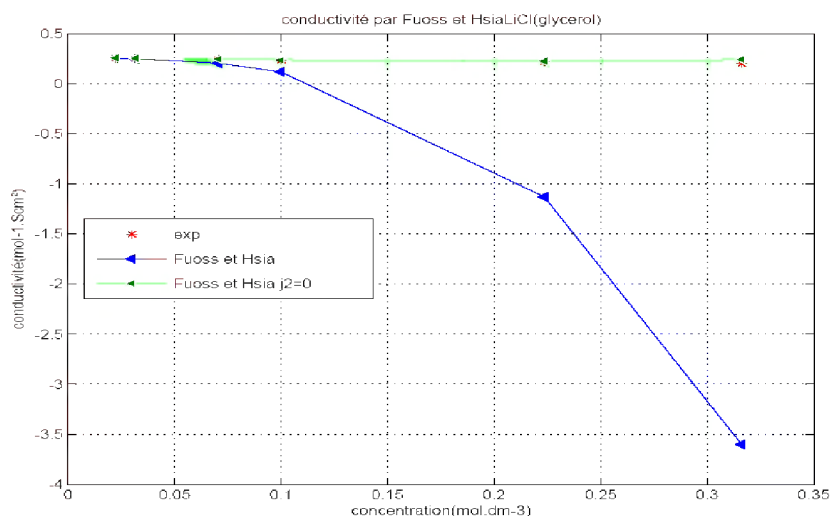


Figure III-8 : application de Fuoss-Hsia sur LiCl (glycérol)

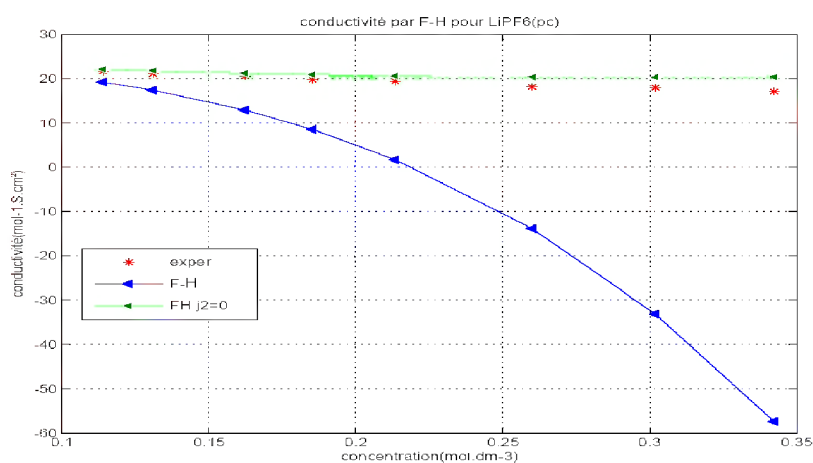


Figure III-9 : application de Fuoss-Hsia sur LiPF6 (PC)

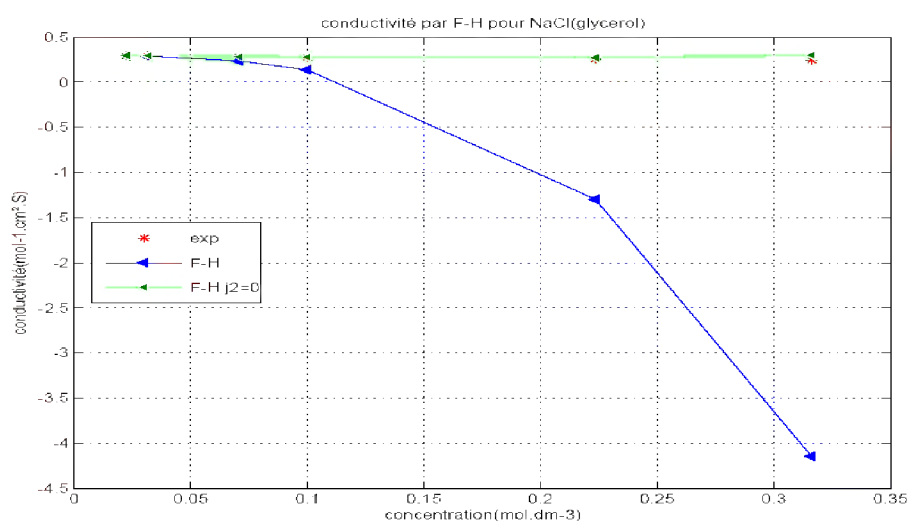


Figure III-10 : application de Fuoss-Hsia sur NaCl (glycérol)

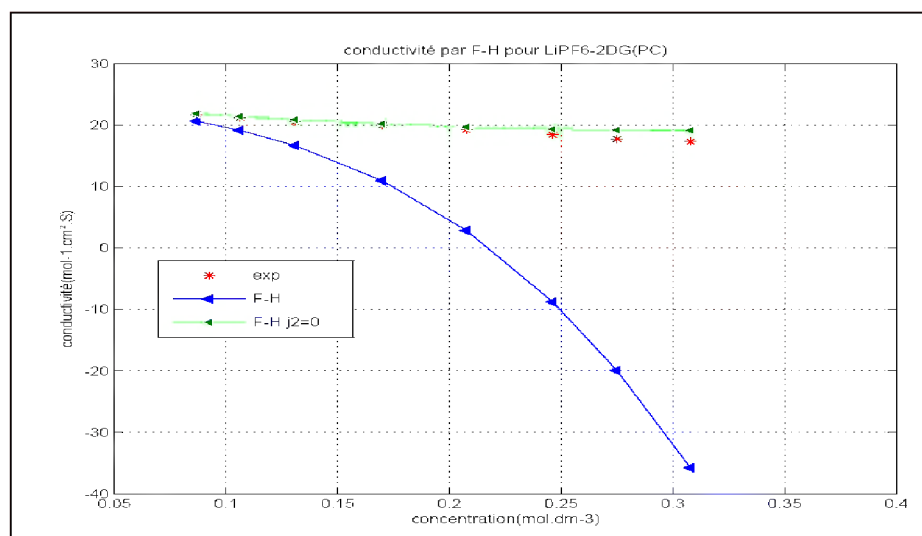


Figure III-11 : application de Fuss-Hsia sur LiPF6-2DG (PC)

Analyse des résultats:

Pour plus de détails sur les valeurs de Δ_j pour Pitts et Fuoss-Hsia voir annexe.

On remarque que La conductivité Λ_0 à 25°C pour KCL et NaCL est plus faible dans le glycérol (0.299-0.33 SI) que celle dans l'eau (150.087-126.55 SI).

Alors que Dans le formamide cette différence n'est pas remarquable lorsque le sel se diffère d'un électrolyte à autre (variation de cation (LiCL, NaCL (26.153-27.221)) tableau III-1 et 2.

Les équations dérivées par Fuoss-Hsia et Pitts ont été comparées en utilisant les données de la littérature de la conductivité d'un solvant de grande constante diélectrique, où les sels des électrolytes sont totalement désassociés par solvant (par exemple le propylène de carbonate ($\epsilon_r = 64.4$)). L'équation de Pitts est plus satisfaisante que celle de l'équation donnée par Fuoss et Hsia. La distance (a) entre les deux proches voisins est petite dans les sels complexes et volumineux. L'équation de F-H est préférée dans l'analyse de données de conductivité pour les électrolytes associés et dissociés.

En outre, Pitts exige que la partie du potentiel asymétrique disparaisse lorsque $r = a$, où la force de relaxation est calculée et les deux conditions électrostatiques sont les continuités classiques du potentiel et le champ à $r = a$.

Pour les sphères rigides dans le continuum, seulement le comportement radial disparaît où le vecteur de vitesse disparaît à la surface de l'ion. Pitts donne généralement des petites valeurs de (a) par rapport à celle de F-H ; cela est dû à l'équation de continuité.

Les valeurs de Λ_0 et (a) sont calculées par les deux équations de Pitts et de Fuoss-Hsia en utilisant les deux termes de J_1 et J_2 . Dans certains cas, avec $J_2=0$ l'équation de conductivité est capable de représenter les données expérimentales figure III-5,6,7,8 ,9,10,11. Sur les tableaux suivant, nous regroupons tous les résultats obtenus :

électrolytes	κ cP	η	κ_0 (S.cm ² .mol ⁻¹)	κ_0^* (S.cm ² .mol ⁻¹)	κ_F (mol.l ⁻¹)	α (A°)	J1 (S.cm ² .mol ² .l)	J2 (S.cm ² .mol ² .l)
LiCl (glycérol)	910	42.7	0.257	0.2570	0.0995	1.61	1.59	21.28
KCl (glycérol) T=21.98°	910	42.7	0.277		0.3528	1.65	1.79	24.01
NaCl (glycérol)	910	42.7	0.299	0.299	0.0995	1.60	1.84	24.69
KCl (glycérol)	910	42.7	0.335	0.333	0.0995	1.73	2.14	27.74
NiCl₂ (glycérol)	910	42.7	0.394	0.3935	0.498	0.99	1.86	32.49
NiCl₂ (EG)	16.84	40.7	13.32	13.1	0.0991	0.86	98.35	10921
LiPF₆-2DG (PC)	2.53	64.4	24.332	24.43	0.1061	1.89	43.02	316.65
LiPF₆ (PC)	2.53	64.4	25.156	25.02	0.1042	3.15	55.16	327.36
LiPF₆-PMDETA (PC)	2.53	64.4	33.026	28.11	0.1395	4.95	97.81	476.46
Bu₄NI (Formamide)	3.31	109.4	23.77	23.55	0.0994	1.86	6.24	22.36
Bu₄NBr (Formamide)	3.31	109.4	24.05	24.002	0.1054	1.99	6.53	22.63
Pr₄NI (Formamide)	3.31	109.4	25.07	24.85	0.0605	1.33	6.44	30.01
Pr₄NBr (Formamide)	3.31	109.4	25.23	25.29	0.0675	2.70	9.47	30.18
LiCl (Formamide)	3.31	109.4	26.275	26.153	0.0324	2.47	9.51	31.44
Et₄NI (Formamide)	3.31	109.4	27.86	27.747	0.0838	2.27	9.66	33.34
Et₄NBr (Formamide)	3.31	109.4 5	28.17	28.191	0.1089	2.57	10.35	33.71
KCl (Formamide)	3.31	109.4	29.62	29.877	0.0691	3.62	12.60	35.44
CsCl (Formamide)	3.31	109.4	31.14	31.091	0.0552	4.24	14.07	37.26
NaCl (eau)	0.89	78.3	126.55		0.0995	2.96	144.82	683.14
KCl (eau)	0.89	78.3	150.087	149.6	0.0995	3.00	172.53	809.65

Tableau III-1 : κ et κ_0 des électrolytes dans le formamide et le glycérol à 25°C

Electrolytes	κ cP	η	κ_0 (S.cm ² .mol ⁻¹)	κ_0^* (S.cm ² .mol ⁻¹)	κ^F (mol.l ⁻¹)	α (A°)	J1 (S.cm ² .mol ⁻² .l)	J2 (S.cm ² .mol ⁻² .l)
LiCl (glycérol)	910	42.7	0.26	0.257	0.0995	1.27	1.23	121.72
KCl (glycérol) T=21.98°	910	42.7	0.28		0.3528	1.57	1.36	129.34
NaCl (glycérol)	910	42.7	0.30	0.299	0.0995	1.54	1.46	140.55
KCl (glycérol)	910	42.7	0.34	0.333	0.0995	1.63	1.69	156.85
NiCl₂ (glycérol)	910	42.7	0.39	0.397	0.498	0.95	2.14	1492.6
NiCl (EG)	16. 84	40.7	13.25	13.1	0.0991	0.85	80.11	61477
LiPF₆-2DG (PC)	2.5 3	64.4	24.33	24.43	0.1061	1.75	39.04	1789.2
LiPF₆ (PC)	2.5 3	64.4	25.16	25.02	0.1042	3.23	47.11	1849.3
LiPF₆- PMDETA (PC)	2.5 3	64.4	33.03	28.11	0.1395	5.54	76.56	2428.5
Bu₄NI (Formamide)	3.3 1	109.4	23.79	23.55	0.0994	1.64	5.29	160.74
Bu₄NBr (Formamide)	3.3 1	109.4		24.002	0.1054			
Pr₄NI (Formamide)	3.3 1	109.4	25.07	24.85	0.0605	1.09	3.88	169.47
Pr₄NBr (Formamide)	3.3 1	109.4	25.24	25.29	0.0675	2.55	7.50	170.61
LiCl (Formamide)	3.3 1	109.4	26.28	26.153	0.0324	2.30	7.35	177.62
Et₄NI (Formamide)	3.3 1	109.4	27.87	27.747	0.0838	2.07	7.31	188.39
Et₄NBr (Formamide)	3.3 1	109.4	28.17	28.191	0.1089	2.41	8.089	190.45
KCl (Formamide)	3.3 1	109.4	29.63	29.877	0.0691	3.63	10.55	200.28
CsCl (Formamide)	3.3 1	109.4	31.14	31.091	0.0552	4.39	12.09	210.50
NaCl (eau)	0.8 9	78.3	126.48		0.0995	3.11	123.77	3859.3
KCl (eau)	0.8 9	78.3	150.065	149.6	0.0995	3.07	145.63	4578.6

Tableau III-2 : κ des électrolytes aux différents électrolytes à T=25°C

Rmq : * représente le λ_0 dans la littérature.

III-3 Calcul par la méthode de Fuoss

Nous utilisons les polynômes d'interpolations établis par Fuoss sur la base de son modèle de paires d'ions (1978). Nous avons travaillé avec la valeur de la conductivité molaire à dilution infinie Λ_0 obtenue graphiquement par l'extrapolation en utilisant la loi limite de Debye-Huckel-Onsager : en effet pour chaque électrolyte et pour chaque concentration, nous avons utilisé une méthode simple qui consiste à varier la valeur de R_G (rayon de Gurney), en fixant la valeur de (α) . Après nous fixons R_G et varions α pour calculer la fraction des ions libres (γ) et les autres paramètres tels que la conductivité molaire (Λ) figure III-12, la fraction des ions participant au processus de conduction (P) et la constante d'association (K_A). La valeur calculée est comparée à celle mesurée, pour chaque valeur de R_G et (α) , en cherchant l'écart quadratique minimum. La recherche de minimum se fait par les deux équations suivantes :

$$\sigma^2 = \frac{\sum \{\Lambda_j(cal) - \Lambda_j(EXP)\}^2}{n-2} \quad (III-4)$$

$$\sigma(\%) = \frac{100\sigma}{\Lambda_0}$$

- n étant le nombre de données expérimentales ou le modèle de Fuoss est valable.
- Λ_0 la conductivité molaire à dilution infinie.

LES RAYONS IONIQUES

Dans le modèle de Fuoss, nous utilisons le rayon de Gurney. Ce rayon d'interaction demeure le paramètre clé de cette étude. Pour ce faire nous avons utilisé trois types de rayons ioniques cités dans la compilation de Horvath. Nous citons entre autres le rayon cristallographique, le rayon solvaté (hydraté) et le rayon de stockes.

Rayon cristallographique

Les rayons des cations métalliques peuvent être déterminés par des mesures de diffraction des rayons X (DRX). LES spectres d'analyses de ces derniers nous permettent une estimation du rayon cristallographique.

Rayon solvaté :

Etant immergé dans une solution, le cation métallique est entouré de molécules du solvant. Donc le rayon du cation est moyennement estimé à partir du nombre de molécules qui l'entourent. La chimie de coordination est mieux approprié pour estimer ce rayon solvate/hydraté. D'après la littérature, sa valeur est la plus élevées.

Rayon de Stokes :

C'est un rayon hydrodynamique qui est calculé à partir de la conductivité ionique molaire en utilisant la loi de Stokes. Sa valeur est comprise entre celle du rayon cristallographique et hydraté.

III-4 Calcul par la méthode de Casteel-Amis

Dans ce modèle, on utilise l'équation empirique de Casteel-Amis pour reproduire les valeurs expérimentales de la conductivité spécifique :

$$\kappa = \kappa_{\max} \left(\frac{c}{c_{\max}} \right)^a \exp \left[b(c - c_{\max})^2 - \frac{a}{c_{\max}} (c - c_{\max}) \right] \quad (\text{III-5})$$

ou C la concentration et $C_{\max}$ la concentration correspondant à la conductivité spécifique maximale $\kappa_{\max}$. Après fitting des données expérimentales de l'équation III-4, les constantes a et b sont déterminées par la méthode des moindres carrés.

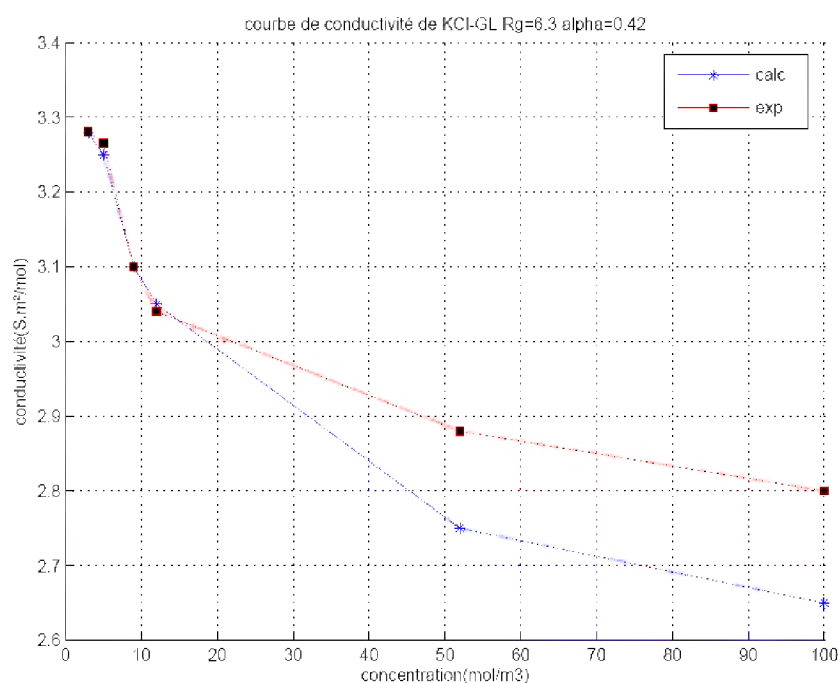


Figure III-12 : conductivité dans KCl-Gl pour Rg=6,3 alpha=0,42 selon la méthode de Fuoss.

III-5 Modèle du pseudo-réseau ionique

La théorie pseudo réseau ionique est un modèle permettant d'expliquer les variations de la conductivité des électrolytes à des concentrations allant de 0.1M à 1.5M.

L'expression de D-H-O est valable pour des solutions électrolytiques diluées.

Murphy et Smith ont proposé l'expression d'une distance similaire à la longueur de Debye qui dans le modèle du pseudo-réseau est proportionnelle à la racine cubique de la concentration en sel. par contre, Davanathan a ajouté un terme en racine carré de la concentration en sels similaire à celui de Debye et Huckel.

La longueur réciproque de l'atmosphère ionique $\chi = \left(\frac{2.10^3 e^2 C}{\epsilon_0 \epsilon_r K T} \right)^{1/2}$ peut être remplacée Par le paramètre χ_L de modèle du pseudo-réseau ionique : $\chi_L = M(2000NC)^{1/3}$

Avec M est la constante de de Madelung qui est égale à 1.7476 pour un système cubique à face centrées.

On obtient une expression de la conductivité molaire valable pour les solutions électrolytiques concentrées.

$$\Lambda = \Lambda'_0 - (S_1 \Lambda'_0 + S_2) \chi_L^{1/3}$$

$$S_1 = \frac{0.293 e^2}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon_r k T}$$

$$S_2 = \frac{N_A e^2}{\pi \eta}$$

Λ'_0 est obtenue en extrapolant à dilution infinie de la droite $\Lambda = f(C^{1/3})$ lors que Λ_0 est obtenue par extrapolation à dilution infinie de $\Lambda = f(C^{1/2})$. Le terme électrophorétique S_2 est une fonction inverse de la viscosité. La viscosité augmente avec la concentration en sel mais le terme S_2 est très petit devant le terme $S_1 \Lambda_0$, la pente de $\Lambda = f(C^{1/3})$ reste indépendante de la concentration en sel. Ainsi, la conductivité molaire est proportionnelle à la racine cubique de la concentration en sel dans les électrolytiques concentrées.

$$\Lambda = \Lambda_0 - S' C^{1/3}$$

On applique cette expression sur certains électrolytes :

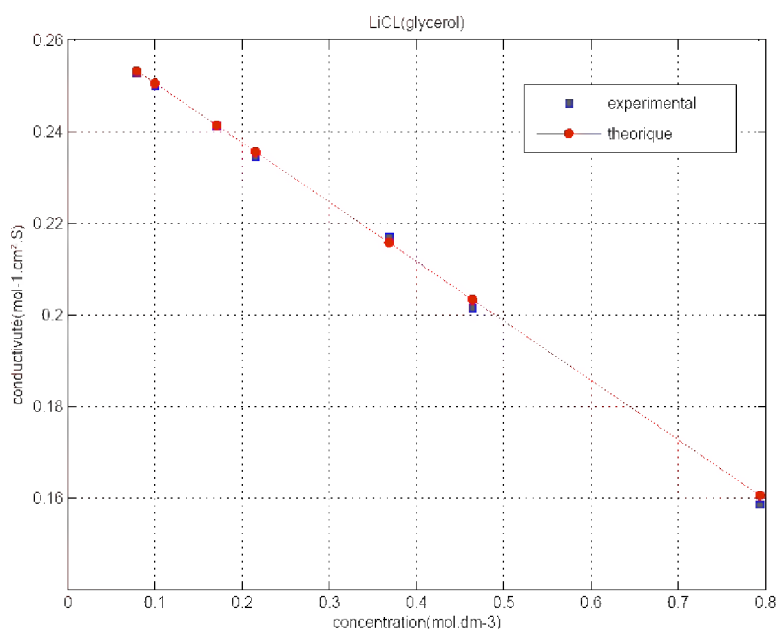


Figure III-13 : conductivité dans LiCl (glycérol) selon le modèle du pseudo

La conductivité molaire suit la loi linéaire prévue par le modèle du pseudo-réseau ionique figure III-13. On peut remarquer que les électrolytes à base LiPF₆ sont les plus conducteurs que les autres électrolytes comme LiBF₄ malgré sa faible viscosité sans doute à cause des paires d'ions qui sont plus nombreuses. Les valeurs des pentes calculées S_{cal} expérimentales sont proches. Les différences observées peuvent être expliquées par le fait que nous ne tenons pas compte de l'existence des paires d'ions et d'autres interactions comme les interactions ions-dipôles dans le modèle pseudo-réseau ionique.

$$\Lambda = \Lambda_0 - S' C^{1/3} \quad (\text{III-6})$$

S_{cal} représente la pente calculée $\mathcal{M}$ représente la valeur optimisée de la pseudo-constante de Madelung.

Pour le calcul de S_{cal} , nous avons utilisé la constante de Madelung d'un réseau cubique à face centrée $\mathcal{M}=1.74$. cependant, il n'y a pas de raison particulière pour que les ions adoptent un réseau cubique à face centrée et la constante $\mathcal{M}$ peut être considérée comme un paramètre ajustable, en utilisant les données expérimentales, nous avons ajusté les valeurs de $\mathcal{M}$. elle varie entre 1.5 et 2.4 avec une valeur moyenne de 2.0, qui est proche de 1.74 correspondant au réseau cristallin cubique à face centrée.

Ci-dessous quelques exemples :

LiPF₆(PC) on trouve la constante de Madelug = 2.1145

LiPF₆-2DG(PC) on trouve la constante de Madelug = 2.3318

LiPF₆-PMDETA(PC) on trouve la constante de Madelug = 2.4168

III-6 Estimation de la valeur

Le rayon d'interaction utilisé dans le calcul a été estimé géométriquement pour cela, nous avons utilisé différents figures géométriques (sphère, cube, ext.....)

Modèle sphérique

Volume occupé :

$$\frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{M}{N_A \rho} \Rightarrow r^3 = \frac{3M}{4\pi N_A \rho}$$

Modèle cubique

$$r^3 = \frac{M}{N_A \rho} \Rightarrow r^3 = \frac{M}{N_A \rho}$$

Avec :

ρ : densité volumique : $\rho = \frac{m}{v}$

m : masse d'une maille : $m = \frac{M}{N_A}$

N_A : nombre d'Avogadro

Application

$N_A : 6,022137 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Volume de la maille : a^3

Volume occupé pour cubique face centrée : $2 * (\frac{4}{3}\pi r^3)$

Masse d'une maille : masse de deux atomes $2 * m = 2 * \frac{M}{N_A}$

Densité volumique : $2 * m/a^3$

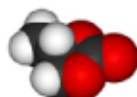
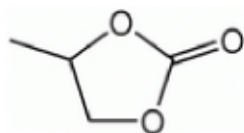
Propylène de carbonate :

Propriété :

Formule moléculaire : **C₄H₆O₃**

Masse molaire : 102.09 g/mol

Densité : 1.205 g/mL



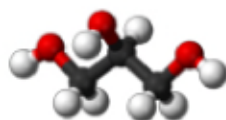
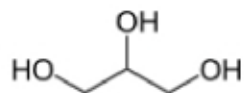
Glycérol :

Propriété :

Formule moléculaire : **C₃H₅(OH)₃**

Masse molaire : 92.09382 g/mol

Densité : 1.261 g/cm³



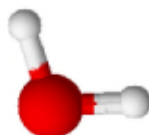
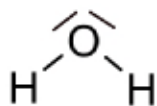
eau :

Propriété :

Formule moléculaire : **H₂O**

Masse molaire : 18 g/mol

Densité : 997.13 Kg/m³



Volume et masse de chaque solvant

Eau :

Volume = masse /densité volumique

$$\text{Masse} = \text{masse molaire}/\text{nombre d'Avogadro} = 18 \cdot 10^{-3} / 6.023 \cdot 10^{23} = 2.9885 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\text{Volume} = 2.9885 \cdot 10^{-26} / 997.13 = 3 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$$

Pour un modèle cubique :

$$a = \text{racine cubique de volume} = 3.1072 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Pour un modèle sphérique :

$$R^3 = (3 \cdot \text{volume}) / (4 \cdot \pi) = 7.162 \cdot 10^{-30}$$

$$R = 1.9276 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Glycérol :

Volume = masse /densité volumique

$$\text{Masse} = \text{masse molaire}/\text{nombre d'Avogadro} = 92.09382 \cdot 10^{-3} / 6.023 \cdot 10^{23} = 15.2904 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\text{Volume} = 15.2904 \cdot 10^{-26} / 1.261 = 12.1256 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$$

Pour un modèle cubique :

$$a = \text{racine cubique de volume} = 4.9496 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Pour un modèle sphérique :

$$R^3 = (3 \cdot \text{volume}) / (4 \cdot \pi) = 2.8948 \cdot 10^{-29}$$

$$R = 3.0705 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Propylène de carbonate :

Volume = masse /densité volumique

$$\text{Masse} = \text{masse molaire}/\text{nombre d'Avogadro} = 102.09 / 6.023 \cdot 10^{23} = 16.9500 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\text{Volume} = 16.9500 \cdot 10^{-26} / 1.205 = 14.0664 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$$

Pour un modèle cubique :

$$a = \text{racine cubique de volume} = 5.2007 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Pour un modèle sphérique :

$$R^3 = (3 \cdot \text{volume}) / (4 \cdot \pi) = 3.3581 \cdot 10^{-29}$$

$$R = 3.2262 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

III-7 Conductivité électrique en fonction de la température

Les solutions électrolytiques sont essentielles pour les batteries, piles et accumulateurs à base de lithium, même dans le cas des batteries à base de polymères de lithium. Les électrolytes liquides sont largement employés par incorporation dans la matrice polymérique connus par les gels polyélectrolytes. Il est connu que le polymère à faible quantité n'influe pas sur la conductivité de la solution électrolytique contenue dans le gel de polymère. La stratégie de recherche pour les propriétés des solutions électrolytiques est de développer un algorithme pour rapidement passer en revue les solvants et électrolytes potentiels en optimisant les compositions des solutions électrolytiques pour finalement proposer le design optimum de la batterie à lithium. La conductivité électrique et la viscosité de la solution électrolytique sont les propriétés physiques les plus importantes à connaître. En outre, la dépendance de ces deux paramètres de la température est particulièrement important pour le développement de ces batteries/accumulateurs/piles de lithium, surtout à basses températures (navettes spatiales) et à hautes températures (zones chaudes-Sahara).

III-7-1 Partie expérimentale

Pour compléter l'étude, nous avons fait des essais avec des solutions électrolytiques simples des sels de chlorure de potassium (KCl) et d'hydroxyle de lithium (LiOH), pour des concentrations variant de 0.01 mol/l jusqu'à 0.1 mol/l et des températures variant de 2.5 ° C à 35° C. Nous avons utilisé le conductimètre de marque Hanna et un bain thermostaté pour fixer la température. La solution électrolytique est mise dans un flacon en verre, suspendue par un support métallique, placé à l'intérieur du bain. A l'intérieur de la cellule, nous plaçons un thermomètre digital pour relever sa température réelle. La température se stabilise, en général, au bout de 10 minutes.

III-7-2 Interprétation des résultats

Comme il est représenté par la figure III-14, la conductivité électrique d'une solution aqueuse d'hydroxyle de lithium croît en fonction de la concentration, d'une part, et aussi en fonction de la température. Toutefois, de 2.5 ° C à 25 ° C, la différence n'est pas significative. Il serait plus intéressant de faire des investigations vers les basses températures. Ce travail est en cours de réalisation avec une autre étudiante qui travaille sur la même thématique.

Par ailleurs, nous pouvons appliquer l'équation empirique de Vogel-Tamman-Fulcher, pour trouver l'énergie d'activation, la conductivité électrique correspondante et la température de transition vitreuse T_0 . Sa forme logarithmique est donnée par l'expression suivante :

$$\ln \kappa = \ln A - E_a/R(T - T_0) \quad \text{(III-7)}$$

κ est la conductivité électrique (S.m^{-1}) ; A est un paramètre de lissage qui a la dimension de la conductivité ; E_a est aussi un autre paramètre de lissage représentant l'énergie d'activation (J mol^{-1}) ; R est la constante des gaz parfaits (J K^{-1}) ; T est la température (K) et finalement T_0 peut être associée à la température de transition vitreuse (K).

Les valeurs de ces paramètres peuvent être obtenues en faisant le lissage des données expérimentales à cette équation empirique. Ceci peut être réalisé avec la méthode des moindres carrés.

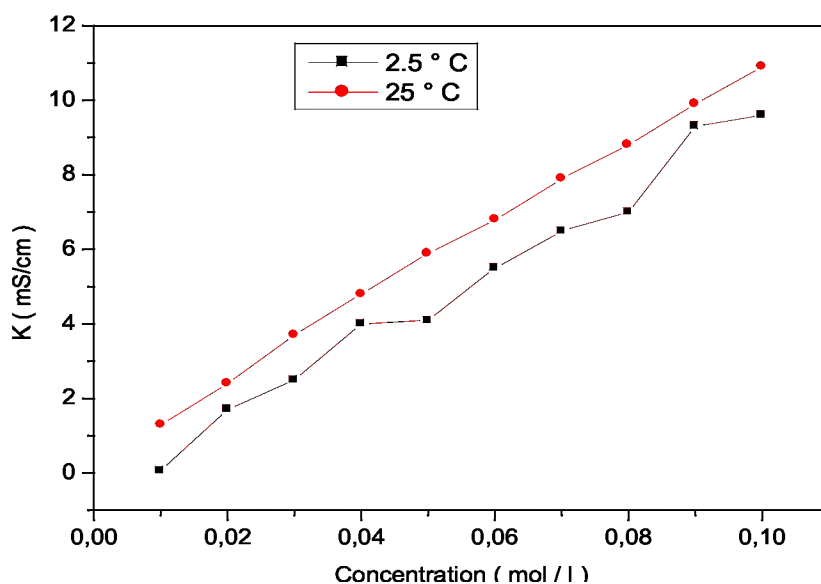


Figure III-14 : Conductivité K (mS/cm) en fonction de la concentration (mol/l) à deux températures : 2.5°C et 25°C .

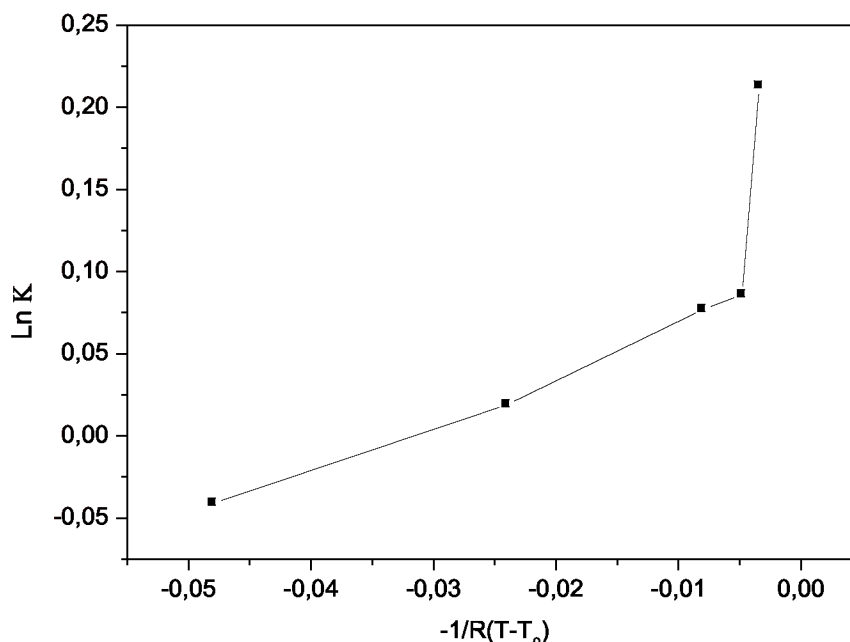


Figure III-15 $\ln \kappa$ de la solution d'hydroxyle de lithium en fonction de la température selon la loi empirique de Vogel-Tamman-Fulcher.

En attendant faire l'étude complète, nous commençons par supposer une température de transition vitreuse (soit $T_0 = 273$ K) et déduire les valeurs de E_a et A de la solution d'hydroxyle de lithium 0.1 mol/l. Comme il est montré sur la figure III-15, la courbe de la fonction $\ln \kappa = f[-1/R(T-T_0)]$ est composé de deux droites de pentes différentes. La première droite donne ($E_a = 2.9696$ J mol⁻¹ et $A = 11.0$ mS) et la deuxième droite donne ($E_a = 90.71429$ J mol⁻¹ et $A = 16.8$ mS). Au vu de ces résultats, nous constatons que la pente de la droite influence beaucoup la valeur de l'énergie d'activation. En revanche, les valeurs de conductivité électrique demeurent moins sensibles. Cette étude nécessite une investigation plus approfondie.

Ce travail est articulé sur l'étude des propriétés physico-chimiques du transport d'électrolytes et sur leurs utilisations dans les piles, batteries et accumulateurs au lithium. Nous avons étudié la conductivité en fonction de la concentration, nature du sel et de la température.

Il s'avère à travers cette étude que la conductivité électrique est un paramètre essentiel dans l'élaboration des piles et batteries à base du lithium. Notre travail a été basé sur les équations de la conductivité citées dans la littérature. Concernant la loi empirique de Debye-Huckel-Onsager, nous retenons que les résultats expérimentaux de la conductivité molaire, sont reproductibles théoriquement avec l'équation D.H.O, dans le domaine de faible concentration $C < 0.1 \text{ mol/l}$. Toute fois, pour des concentrations modérées, nous faisons appel au modèle des paires d'ions proposé par Fuoss. Les valeurs de la constante d'association expliquent l'interaction ion-solvant et ion-ion. Dans le domaine de validité du modèle de Fuoss, il s'avère que la viscosité n'a pas une influence notable. Ainsi l'analyse des données avec la loi empirique de Casteel-Amis permet de cerner l'électrolyte le plus énergétique c'est-à-dire ayant la grande conductivité et en même temps la plus faible concentration.

A Partir de l'étude des électrolytes concentrés, nous avons pu valider un modèle théorique décrivant les propriétés de transport (conductivité, viscosité et énergie d'activation) des électrolytes concentrés. Le modèle pseudo-réseau ionique basé sur les interactions Coulombiennes, a permis d'établir de nouvelles relations entre les énergies d'activation pour la conductivité, la viscosité et la concentration molaire en sel de l'électrolyte. Son extension à l'énergie d'activation pour la conductivité met en évidence une dépendance en $C^{4/3}$ de cette grandeur. IL apparait utile pour prévoir les variations de la conductivité des électrolytes organiques utilisé dans les piles et accumulateurs au lithium avec la concentration en sel et la température.

L'étude des courbes de la variation de la conductivité est due de la manière prépondérante à l'augmentation très rapide de la viscosité qui elle-même est liée à la formation du quasi réseau ionique. Ce travail nous a permis de mieux comprendre les interactions qui ont lieu au sein des électrolytes intéressant de part leurs propriétés physico-chimiques et électrochimiques à températures ambiantes.

Par ailleurs, l'étude de la conductivité à basses températures est aussi en cours d'étude. Les deux équations les plus utilisées pour décrire la dépendance de la température des propriétés de transport dans le solvant hydroxylé glycérol par exemple sont: La loi de puissance et équation de Vogel-Tammann-Fulcher(VTF). Des conclusions intéressantes peuvent être

obtenues en faisant un fit des données expérimentales à ces équations empiriques. Elles nous permettent de bien comprendre le transport au sein de ces électrolytes.

Nous projetterons, dans le proche avenir, de monter le dispositif expérimental qui permet de mesurer ces propriétés de transport à basses de températures. Ceci nécessite l'utilisation de l'impédance mètre qui vient d'être acquis dans le laboratoire des propriétés de la matière condensée au sein du département de Physique.

Nomenclature

a	distance entre deux proches voisin
b	$(ze)^2 / a\epsilon_r kT$
α	coefficient de relaxation
β	coefficient d'électrophorèse
q	$(ez)^2 \kappa / \epsilon_r kT$
μ	Moment dipolaire (D)
a	Distance anion-cation dans le pseudo-réseau ($a=d/2$)
A_i	Charge d'un ion
C	Concentration en sel (mol.L ⁻¹)
C_{max}	Concentration pour laquelle la conductivité est maximale (mol.L ⁻¹)
D	Distance entre deux dipôles
D	Distance cation-cation dans le pseudo-réseau
e	Charge élémentaire ($e=1,6.10^{-19}$ C)
$E_{a,d}$	Énergie molaire relative aux interactions ion-dipôle
$E_{a,\Lambda}$	Énergie d'activation pour la conductivité (kJ.mol ⁻¹)
0	Énergie d'activation pour la conductivité à dilution infinie (kJ.mol ⁻¹)
F	Faraday (1 F = 96500 C)
h	Constante de Planck ($h=6,626.10^{-34}$ J.s)
k	Constante de Boltzmann ($k=1,38.10^{-23}$)
K_{PI}	Constante d'association
M	Constante de Madelung
M	Molarité (mol.L ⁻¹)
N_A	Nombre d'Avogadro ($N_A=6,02.10^{23}$ molec.mol ⁻¹)
q	Distance de Bjerrum
Q	Charge du dipôle
R	Constante des gaz parfaits ($R=8,31$ S.I.)
R_i	Rayon cristallographique d'un ion
R_{is}	Rayon de l'ion solvaté
S'	Pente expérimentale de $\Lambda = f(C^{1/3})$
S'_{calc}	Pente théorique de $\Lambda = f(C^{1/3})$
T	Température (K ou °C)
T_0	Température de transition vitreuse (K)
U	Énergie potentielle
V	Volume perturbé par le gradient diélectrique
V_0	Volume partiel à dilution infinie
V_h	Volume molaire hydrodynamique
V_i	Volume molaire du sel solvaté
V_m	Volume molaire du solvant
W	Produit de Walden
Z	Multiplécité de la maille ou de la pseudo-maille
Λ	Conductivité molaire (S.cm ² .mol ⁻¹)

Λ_0	Conductivité molaire à dilution infinie dans le modèle de Debye et Hückel (S.cm ² .mol ⁻¹)
Λ_0'	Conductivité molaire à dilution infinie dans le modèle du pseudo-réseau ionique (S.cm ² .mo)
χ	Longueur réciproque de Debye
χ_L	Distance moyenne anion-cation
ϵ_r	Constante diélectrique
ϵ_{surf}	Constante diélectrique à la surface de l'ion
ϵ_0	Permittivité du vide ($\epsilon_0=8,85.10^{-12}$ C ² .J ⁻¹ .m ⁻¹)
η	dynamique (cP)
η_0	Viscosité dynamique du solvant sans sel (cP)
κ	Conductivité spécifique (mS.cm ⁻¹)

Annexe

Type d'accumulateur Pole+ pole-	Tension Théorique (pratique) (V)	Capacité massique théorique (pratique) (Ah /Kg)	Capacité volumique théorique (pratique) (Ah /dm ³)	Energie massique théorique (pratique) (Wh/Kg)	Energie volumique théorique (pratique) (Wh/dm ³)	Nombre de cycle
Plomb acide Pb/PbO ₂	2.1 (2.0)	120 (18)	240 (58)	252 (35)	454 (70)	50-500
Nickel Cadmium Cd/NiOOH	1.35 (1.2)	181 (29)	517 (83)	244 (35)	695 (100)	>500
Nickel métal Hydruce MH/NiOOH	1.35 (1.2)	178 (63)	570 (200)	240 (75)	668 (240)	≈ 500
Lithium ion	4.1 (4.1)	100 (37)	270 (98)	410 (150)	1013 (400)	>500
Lithium dioxyde de manganèse Li/MnO ₂	4.1 (3.0)	286 (40)	894 (88)	1001 (120)	3131 (265)	50-200
Lithium oxyde de vanadium Li/V ₂ O ₅	3.5 (2.8)	142 (122)	400 (342)	496 (342)	1396 (963)	≈ 200

Tableau1 : Comparaison des caractéristiques de différents accumulateurs [4]

Solvant	T _F (°C)	T _E (°C)	ε _r	η (cP)	μ(D)	D.N	A.N
Acétonitrile(AN)	-45.7	81.8	38.0	0.345	3.94	14.1	18.9
γ-Butyrolactone(BL)	-42.0	206.0	39.1	1.751	4.12	-	-
diéthylether(DEE)	-116.2	34.6	4.3	0.224	1.18	19.2	3.9
1.2-Diméthoxethane(DME)	-58.0	84.7	7.2	0.455	1.07	24.0	-
Diméthylsulfoxyde(DMSO)	18.4	189.0	46.5	1.991	3.96	29.8	19.3
1.3 Dioxalane(DOL)	-95.0	78.0	6.8[a]	0.580	-	-	-
Carbonate d'éthylène(EC)	39-40	248.0	89.6[b]	1.860[b]	4.80	16.4	-
Methylformate(MF)	-99.0	31.5	8.5[c]	0.330	1.77	-	-
2-Methyltétrahydrofurane	-	80.0	6.2	0.457	-	-	-
Carbone de propylène(PC)	-49.2	241.7	64.4	2.530	5.21	15.1	18.3
Sulfonale(S)	28.9	287.3	42.5[a]	9.870[a]	4.7	14.8	19.3
Tetrahydrofurane(THF)	-108.5	65.0	7.25[a]	0.460[a]	1.71	20.0	8.0
Dimethyl Carbonate(DMC)	3.0	90.0	3.12	0.585	-	-	-
Diethyl Carbonate(DEC)	-43.0	127.0	2.82	0.750	-	-	-
Diglime(DG)	-64.0	162.0	6.25	0.98	-	-	-

Tableau2: propriétés physico-chimique de solvant à 25°C[4]

T_F : température de fusion.

T_E : température d'ébullition.

μ : moment dipolaire.

η : viscosité dynamique

ϵ_r : permittivité relative

D .N et A.N : respectivement le nombre accepteur et le nombre donneur de Guttmann.[a] : à 30°C ;[b] : à 40°C ;[c] :à 20°C.

C/mol .dm ⁻³	$\Lambda(\text{KCl})\mu\text{Sm}^2\text{mol}^{-1}$	$\Lambda(\text{NaCl})\mu\text{Sm}^2\text{mol}^{-1}$	$\Lambda(\text{LiCl})\mu\text{Sm}^2\text{mol}^{-1}$
0.0005	32.62	29.34	25.27
0.001	32.43	29.06	25.00
0.005	31.12	29.11	24.12
0.01	30.47	27.33	23.45
0.05	28.06	25.41	21.69
0.1	27.92	24.32	20.14
0.5	26.28	20.18	15.85

Tableau-3 : conductivités molaires de KCl, NaCl et LiCl dans glycérol

C/mol .dm ⁻³	$\kappa/(\text{mScm}^{-1})$	$\Lambda/(\text{Scm}^2.\text{mol}^{-1})$	C/mol .dm ⁻³	$\kappa/(\text{mScm}^{-1})$	$\Lambda/(\text{Scm}^2.\text{mol}^{-1})$
13.004	0.2804	21.56	7.5544	0.2804	21.75
17.162	0.3606	21.01	11.286	0.3606	21.16
26.315	0.5396	23.17	17.154	0.3529	20.57
34.321	0.6769	19.72	28.890	0.5771	19.98
45.535	0.8816	19.36	43.099	0.8304	19.27
67.611	1.227	18.15	60.684	1.119	18.45
91.156	1.634	17.92	75.625	1.342	17.74
117.18	1.997	17.05	94.784	1.616	17.35
249.23	4.125	16.55	113.65	1.917	16.87
498.50	5.625	11.28	140.63	2.320	16.50
744.60	6.125	8.226	171.55	2.751	16.04
998.50	6.000	6.009	273.19	4.243	15.03

Tableau 4: conductivité de LiPF₆(PC)

Tableau 5 : conductivité de LiPF₆-2DG(PC)

C/(103 mol dm ⁻³)	κ /(mS cm ⁻¹)	Λ /(S cm ² mol ⁻¹)
7.2902	0.1919	26.33
13.732	0.3406	24.80
15.681	0.5951	23.17
42.188	0.9335	22.13
65.862	1.382	20.98
96.676	2.044	20.33
106.44	2.149	20.19
146.82	2.860	19.48
237.45	4.104	17.28
365.01	5.428	14.87
498.46	6.625	13.29
588.99	7.035	11.94
747.69	7.688	10.28
996.92	8.125	8.150

C/ (mol /m ³)	Λ /(mS m ² mol ⁻¹)
100.10	0.675
50.00	0.756
20.00	0.859
10.01	0.934
4.99	1.015
3.033	1.068
2.004	1.109
1.001	1.155

Tableau 7 : conductivité molaire de NiCl₂ dans EG

Tableau 6 : conductivité LiPF₆-PMDETA dans PC

Théorie	$\square_1$	$\square_2$
P	$2/b+1.7718$ (2.7718)	$8/b+0.01387$ (4.01387)
F-H	$1/b^3[2b^2+2b-1]+0.90735$ (2.2824)	$22/3b +0.01420$ (3.6808)
	$\square_3$	$\square_4$
P	$1.2929/b^2 +1.5732/b$ (1.1098)	$8/b^2 + 1.4073/b$ (2.70365)
F-H	$0.9571/b^3 + 1.1187 /b^2 +$ $0.1523/b$ (0.47546)	$1/b^3[0.573b^2+7.0572b-2/3]-$ 0.6461 (0.6461)
	$\square_5$	-
P	0	-
F-H	$E_2\beta / \Lambda_0[4/3b - 2.2194]$ (- 1.5527 $E_2\beta/\Lambda_0$)	-

Tableau8: montrant les expressions pour les termes de $\square_j$ pour les équations de F-H et Pitts[3]

Equations de Pitts Fuoss et Hsia

La conductivité équivalente Λ d'électrolyte symétrique est décrite par l'équation symbolique :

$$\Lambda = \Lambda_0(1 - \alpha_0 c^{1/2}) - \beta_0 c^{1/2} = \Lambda_0(1 + \Delta x/x) + \Delta \Lambda^0$$

le traitement classique de Δx et de $\Delta \Lambda^0$ de D-H-O débute avec l'intégration de l'équation de continuité :

$$\text{div}_1(f_{ij} v_{ij}) + \text{div}_2(f_{ji} v_{ji}) = 0$$

f_{ji} donne la probabilité des résultats simultanément d'anions d'espèces j dans un volume dv_1 et d'anions i dans dv_2 .

V_{ji} vitesse de l'ion i dans dv_2 et convenablement pour f_{ij}, v_{ij} .

Fuoss et Hsia décrit le comportement du modèle primitive (sphère rigide charge on continuum) .il est dérivé du model ou les ions sont des points chargés entouré par des sphères de rayon égal au moitié de distance de bjerrum $e^2/2\epsilon kT$.

Alternativement le model est chargé par des sphères de diamètre a entouré par une coquille rigide d'épaisseur $(q-a)/2$. La justice d'équation ne donne pas en général une unique solution pour les paramètres ou apparaît les coefficients de c et $c^{3/2}$ termes de la fonction de conductivité.

L'effet d'électrophorèse et de relaxation sont généralement utilisé dans les termes de concentration (αc) des ions libres dans les solutions.

Le terme de relaxation

$$\frac{\Delta X}{X} = S_1(\alpha c)^{1/2} + (E_1 - E_2/\Lambda_0)\alpha c \ln(\alpha c) + \sigma_1(\alpha c) + \sigma_3(\alpha c)^{3/2} + O c^2$$

Le terme de Fuoss et Hsia

$$\Lambda^0 = S_2(\alpha c)^{1/2} - E_2 \alpha c \ln(\alpha c) + \sigma_2(\alpha c) + \sigma_4(\alpha c)^{3/2} + O c^2$$

Le nouveau terme de relaxation pour Onsager est :

$$\Lambda_0 \Delta X/X$$

$$\Lambda_0 \frac{\Delta X}{X} = \Lambda_0 S_1(\alpha c)^{1/2} + \Lambda_0 (E_1 - E_2/\Lambda_0)\alpha c \ln(\alpha c) + \Lambda_0 \sigma_1(\alpha c) + \Lambda_0 \sigma_3(\alpha c)^{3/2} + \Lambda_0 O c^2$$

$$S' = \Lambda_0 \frac{\Delta X}{X} + \Lambda^0$$

$$S' = (\Lambda_0 S_1 + S_2) (\alpha c)^{1/2} + (\Lambda_0 E_1 - 2 E_2) \alpha c \ln(\alpha c) + (\Lambda_0 \sigma_1 + \sigma_2) \alpha c + (\Lambda_0 \sigma_3 + \sigma_4) (\alpha c)^{3/2} + (\Lambda_0 O c^2 + O) c^2$$

La conductivité molaire hypothétique complètement dissocié Λ_c est comme suit:

$$\Lambda_c = \Lambda_0 - S (\alpha c)^{1/2} + E \alpha c \ln(\alpha c) + J_1 \alpha c + J_2 (\alpha c)^{3/2}$$

$$S = \Lambda_0 S_1 + S_2$$

$$E = \Lambda_0 E_1 - 2 E_2$$

$$J_1 = \Lambda_0 \sigma_1 + \sigma_2$$

$$J_2 = \Lambda_0 \sigma_3 + \sigma_4$$

Enfin l'expression de la conductivité molaire est donnée sous la forme suivante :

$$\Lambda = \alpha (\Lambda_0 - S (\alpha c)^{1/2} + E \alpha c \ln(\alpha c) + J_1 \alpha c + J_2 (\alpha c)^{3/2})$$

D'où :

- α : est le degré de dissociation entre les ions libres et les paires d'ions = Λ/Λ_c
- E_1 : le terme électrostatique = $2.944226 \times 10^{12} z^6 / (\epsilon T)^3$
- E_2 : le terme hydrodynamique = $0.433204 \times 10^8 z^5 / (\epsilon T)^2 \cdot \eta^{-1}$
- $S_1 = 0.82043 \times 10^6 z^3 / (\epsilon T)^{3/2}$
- $S_2 = 82.484 \times 10^{-5} z^2 / (\epsilon T)^{1/2} \cdot \eta^{-1}$
- $\sigma_1 = 2 E_1 \left[\frac{2b^2 - 2b - 1}{b^3} + 0.9074 + \ln (0.50290 \times 10^{12} z (\epsilon T)^{-1/2} a) \right]$
- $\sigma_2 = E_2 \left(\frac{35}{3b} + \frac{2}{b^2} - 2.0689 - 4 \ln (0.50294 \times 10^{12} \times z (\epsilon T)^{-1/2} a) \right)$
- $\sigma_3 = E_1 (0.50290 \times 10^{12} \times z (\epsilon T)^{-1/2} a (0.6094 + \frac{4.4748}{b} + \frac{3.8284}{b^2}))$
- $\sigma_4 = E_2 (0.50290 \times 10^{12} \times z (\epsilon T)^{-1/2} a (-1.3693 + \frac{34}{3b} - \frac{2}{b^2}))$
- b : est la distance de Bjerrum = $\frac{z^2 e^2}{\epsilon K T} = 16.709 \times 10^{-6} z^2 (\epsilon T)^{-1} a^{-1}$

Remarque

Les données de conductivité sont analysées par groupes de chercheurs, en site:

- Equation de Fuoss et Onsager (1965) :

$$\Lambda = \Lambda_0 - S C^{1/2} + E' C \ln(6 E_1' C) + L C$$

$$S = \alpha \Lambda_0 + \beta_0, \quad E' = E_1' \Lambda_0 - E_2',$$

$$E_1' = 2.942 \times 10^{12} / (DT)^3,$$

$$E_2' = 0.4333 \times 10^8 / \eta (DT)^2, \quad L = L_1 + L_2(b),$$

$$ab = \beta = e^3 / D k T$$

$$L_1 = 3.202 E_1' \Lambda_0 - 3.420 E_2' + \alpha \beta_0$$

$$L_2(b) = 2 E_1' \Lambda_0 h(b) + 44 E_2' / 3b - 2 E' \ln b$$

$$h(b) = (2b^2 + 2b - 1) / b^3$$

Equation de conductivité de Fuoss et Hsia (1965) puis modifié par Fernandez-Prini (1969) :

$$\begin{aligned}
 A &= A_0 - SC^{1/2} + EC \log C + J_1 C - J_2 C^{3/2} \\
 E &= E_1 A_0 - E_2, \quad E_1 = 2.3026(\kappa^2 a^2 b^2 / 24C), \\
 E_2 &= 2.3026(\kappa a b \beta_0 / 16C^{1/2}), \quad J_1 = \delta_1 A_0 + \delta_2 \\
 J_2 &= \delta_3 A_0 + \delta_4 \\
 \delta_1 &= [(\kappa a b)^2 / 24C][1.8147 + 2 \ln(\kappa a / C^{1/2}) + 2h(b)] \\
 \delta_2 &= \alpha \beta_0 + \beta_0(\kappa a / C^{1/2}) - \beta_0[(\kappa a b) / 16C^{1/2}] \\
 &\quad \times [1.5337 + (4/3b) + 2 \ln(\kappa a / C^{1/2})] \\
 \delta_3 &= [b^2(\kappa a)^3 / 24C^{3/2}][0.6094 + (4.4748/b) + (3.8284/b^2)] \\
 \delta_4 &= [\beta_0(\kappa a b)^2 / 24C][2h(b) - 1.9384] + \alpha \beta_0(\kappa a / C^{1/2}) \\
 &\quad + [\beta_0(\kappa a)^2 / C] - [\beta_0 b(\kappa a)^2 / 16C][1.5405 + (2.2761/b) \\
 &\quad - (\beta_0^2 \kappa a b / 16A_0 C^{1/2})[(4/3b) - 2.2194]
 \end{aligned}$$

Bibliographie

- [1]: B. Trémillon, école sup. de physique et de chimie indus.Parie (ESPCI). Et G.Durand, école centrale de Paris, « Technique de l'ingénieur ».électrochimie-préliminaire à l'étude de l'électrolyse, pj 16 02-11.
- [2]: B. Tremillon, école sup. de physique et de chimie indus, « Technique de l'ingénieur ». Conduction électrique dans les liquides, pD2430-4-5 et 6.
- [3]: A.K Covington and T. Dickinson (editor), *Physique Chemistry of Organic Solvent system*, Plenum Press, London and New York (1973).
- [4]: A. Chagnes, *propriétés de transports dans les électrolytes*, Univ. François Rabelais Tours ; 2002.
- [5]: D.Guyomard, L'Actualité Chimique (Juillet 1999) 10-18.
- [6]: D .C. Champeney and F.ould Kadour. School of mathematics and physics, university of East Anglia, Norxich, NR47J, UK.P.247
- [7]: M.C. Blanco, D.C. Champeney, and M. Kameche, *physic.chi.liq.* 1987.
- [8]: Alasadair M. Christie and Colin A. Vincent, school of chemistry of st. Andrews, five KY 16 9ST, Scotland.
- [9]: *Data base and model of electrolyte solutions for lithium battery*, Suojiang Zhang, Akio Tsuboi, Hiroaki Nkata,Takeshi Ishikawa.Mitsubishi Chemical Corporation, DERC,Mizushima Plant, Kurashiki, Okayama 712-8054,Japon.
- [10]: D.C. Champeney and F.Ould Kaddour.School of mathematics and physics, university of East Anglia, Norxich, NR47J, UK.P.247.
- [11]: R.M. Fuoss and L.Onsager, *J.phys.chem.*,(1975),61,p.668.
- [12]: J. Brthel, H;J. Gores, *pure APPL. Chem.*57 (1985) 1071.
- [13]: S.Leroy,H.Martinez,R.Dedryvere, D.Lemordant and D.Gonbeau, *Influence of the lithium salt nature over the surface film formation on a graphite electrolyte in Li-ion batteries*, Univ. de Pau, Helioparc Pau Pyrenees, 2006.
- [14]: *Nouvelles voies dans les accumulateurs Lithium et les électrolytes des batteries direction de la recherche technologique CEA centre de Grenoble CLEFS CEA – N°50/51-HIVER 2004-2005.*
- [15]: *Étude ~~HOIQUHDFHOKLP~~ PpWO*électrolyte polymère fondu et Gélifié. Thèse doctorat de polytechnique d'Anna Teyssot (janvier 2005).

[16]: M. Boilllot , *validation expérimentale d'outils de modélisation d'une pile à combustible*  , institut national polytechnique de Lorraine, 2005.

[17]: C. Chauvin, *utilisation d'anions à fonction sulfate dans des*             , institut national polytechnique de Grenoble, 2005.

[18]: Raymond M. Fuoss, the journal of physical chemistry, Yale university, new Haven, Connecticut 06520, 1978, VO.82, N°22, P2427-2440, 1978.

[19]: M.Kameche, R. Bouamrane, Z.Derriche et Carmen Blanco de Maria, Depar. Phys. Faculté des sciences, U.S.T.M.B, Depar. De quimica.Fisica, universidad de Santiago de Compostela, Espagne.

[20]: L. Onsager, physics. Z.,1927.

[21]: P. Debye and E.Huckel, physik.Z. , 24, 185(1923).

[22]: J.E. Prue and P.J. Sherrington, trans. Fraday Soc., 57, 1795(1961)

[23]: E.Pitts, Proc.Roy.Soc., 217A, 43(1953).

[24]: E. Pitts, B.E. Tabor and J. Daly, Trans. Frady Soc., 65,849 (1969).

[25]: R. Fernandez-Prini and J.E, Z.phys. Chem. (Leipzig), 228, 373 (1965) .

[26]: M. Leist, Z.phys. Chem. (Leipzig), 205, 16 (1955) .

[27]: R. Fernandez-Prini and J.E. Prue, Trans. Fraday Soc., 62, 1257 (1966).

[28]: N. Bjerrum, Kgl. Danske. Videnskab. Selskab. Mth-fys. Medd., 7, 9 (1926).

[29]: L. Onsager, Chem.Soc.,Rev.13, 73(1958).

[30]: Raymond M. Fuoss and Kai-Li Hsia. association of 1-1 salt in water.

Sterling Chemistry laboratory, yale university, april 24 1967.

[31]: H. Chibani,                                                      Univ. Usto, 2004.

[32] :                              , cours de chimie du solide C122.

[33]:                           By D.C. Champeney and F.Ould Kaddour , School of Mathematique and Physics, University of East Anglia, Norwich NR4 7TJ, England.

[34]: J.C. Gosh, J.Chem.Soc, 113 (1918) 449-707[35]: L.W. Bahe, J.Phys.Chem 76 (1972) 1062.

[36]: L.W. Bahe, J.Phys.Chem , 76 (1972) 1608.

[37]: J.E. Enderby, G.W. Neilson, Adv.Phys. 29 (1980) 323.

[38]: H.S. Franck, P.T. Thompson,                Ed.W.J. Hamer, J. Wiley, N.Y. (1959) 113.

[39]: I.Ruff, Chem.Soc.Faraday Trans 2, 23 (1977) 1859.

- [40]: S.Glasstone, K.J. Laidler, H.Eyring, *The Theory of Rate Processes*, Mc Graw Hill, New-York (1941).
- [41]: *Nano-informatique et Intelligence Ambiante - Inventer l'Ordinateur du XXI^e siècle*, Londres, Hermes Science, 2007, p190 p. (ISBN 2-7462-1516-0).
- [42]: *Re-engineered battery material could lead to rapid recharging of many devices*. Elizabeth A. Thomson, News Office.
- [43]: BE Japon numéro 514 (18/09/2009) - Ambassade de France au Japon / ADIT
- [44]: *liquide surfondu : verre, science et technologie*. James Barton et Claude Guillemin ; 2005-EDP science.
- [45]: Doremus R.H. *Glass Science*, p.161. Wiley and Sons (1973).
- [46]: Barton J.L. *la relaxation diélectrique de quelque verre ternaires silice, Oxyde alio-terreux*, *Verres refract.* 20. 328-334 (1966).
- [47]: Tomozawa M., *Phase separation in glasses*, in: *Treatise on materials science and technology : glass*, II, vol. 17, Tomozawa M., Doremus Rh., Eds., Academic press, New-York (1979)