



**HAL**  
open science

# Nouveaux aérogels métalliques, polymériques et hybrides

Maribel Touron

► **To cite this version:**

Maribel Touron. Nouveaux aérogels métalliques, polymériques et hybrides. Physique [physics]. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2022. Français. NNT : 2022GRALI042 . tel-03772562

**HAL Id: tel-03772562**

**<https://theses.hal.science/tel-03772562>**

Submitted on 8 Sep 2022

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

### DOCTEUR DE L'UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : 2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil,  
Electrochimie

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

### Maribel TOURON

Thèse dirigée par **Jean-Pierre SIMONATO**, Ingénieur de  
recherche CEA  
et co-encadrée par **Caroline CELLE**, Université Grenoble Alpes  
et **Jérôme FAURE-VINCENT**, Université Grenoble Alpes

préparée au sein du **Laboratoire CEA Liten**  
dans l'**École Doctorale I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux,  
Mécanique, Environnement, Énergétique, Procédés,  
Production**

## Nouveaux aérogels métalliques, polymériques et hybrides

## New metallic, polymeric and hybrid aerogels

Thèse soutenue publiquement le **15 mars 2022**,  
devant le jury composé de :

**Monsieur Daniel BELLET**

PROFESSEUR, Grenoble INP, *Président du jury*

**Madame Vanessa FIERRO**

DIRECTRICE DE RECHERCHE, Université de Lorraine, *Rapporteuse*

**Monsieur Arnaud BRIOUDE**

PROFESSEUR, Université de Lyon 1, *Rapporteur*

**Madame Laurence VIGNAU**

PROFESSEUR, Université de Bordeaux, *Examinatrice*

**Monsieur David MUÑOZ-ROJAS**

DIRECTEUR DE RECHERCHE, Grenoble INP, *Examineur*

**Monsieur Jean-Pierre SIMONATO**

INGENIEUR HDR, Université Grenoble Alpes, *Directeur de thèse*





*À mon grand-père.*



# REMERCIEMENTS

Je devais avoir 11 ou 12 ans la première fois que l'idée d'ajouter mon grain de sable à la montagne des connaissances scientifiques m'a effleurée l'esprit. Cette idée floue à l'époque a pu se concrétiser pendant ces trois années de thèse autour de ce sujet qui m'a tant passionnée. Je n'aurais pu imaginer à l'époque qu'une thèse pouvait parfois ressembler à des montagnes russes avec des hauts et des bas. Mais contrairement à Sisyphé, monter ce grain de sable qu'a été ma thèse au sommet du mont doctorat n'a pas été un calvaire grâce à mes encadrants Jean-Pierre Simonato, Caroline Celle et Jérôme Faure-Vincent. Je vous remercie chaleureusement de votre confiance, de l'autonomie que vous avez su m'accorder et de votre présence restée inchangée malgré les déménagements et changement de postes. Je vous remercie aussi de tout ce que j'ai pu apprendre à vos côtés. Chacun d'entre vous a su participer au juste équilibre de notre équipe. Jean-Pierre, ton exigence et tes remarques, certes parfois dures, ont su apporter une amélioration appréciable à la qualité de mes écrits. Caroline, tu as été un véritable modèle, par ta passion de la recherche, ta grande disponibilité malgré tes nouvelles fonctions, tes conseils, tes encouragements et ton appui scientifique et humain. Jérôme, merci pour ta bonne humeur et tes blagues qui tombent toujours bien et ta maîtrise du transport électronique. Je conserve précieusement la multitude de conseils que vous m'avez donnés autant lors des expériences et du traitement des données que lors de la rédaction.

Je remercie également les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ces travaux et pour les discussions intéressantes que nous avons pu avoir durant la soutenance.

Produire des connaissances scientifiques est une activité éminemment collective qui ne s'arrête pas aux bornes de l'encadrement. Une bonne partie des travaux du chapitre 3 n'aurait pu être menée à bien sans la disponibilité et l'accueil chaleureux de Laurent Orgéas au 3SR Lab. Je le remercie particulièrement pour son enrichissante collaboration et son expertise des propriétés mécaniques des mousses.

Je souhaite remercier toutes les personnes avec qui j'ai partagé de riches moments au laboratoire avec en premier Florence Masse. La synthèse des aérogels de nanofils d'argent n'aurait pu être faite sans nanofils d'argent. Je la remercie de m'avoir fourni en quantité suffisante pour tenir pendant 3 ans. Je te remercie également de m'avoir enseigné la synthèse et la purification des lots de fils. Ensuite, je n'ai pas été la seule à manipuler ces aérogels au laboratoire. Leslie Castillo, je te remercie chaleureusement d'avoir accepté ce stage et d'avoir fait preuve de ténacité sans faille surtout face à la délicatesse des aérogels. Je te remercie pour la confiance que tu m'as accordée et pour le travail d'équipe enrichissant. Je remercie également Lucie Rivet pour avoir vaillamment repris le flambeau des synthèses de nanofils et d'aérogels.

Je souhaite remercier particulièrement Jean-Frédéric Martin pour nous avoir ouvert

---

les portes au monde merveilleux des batteries lithium à Leslie, Lucie et moi. Merci pour m'avoir enseigné les techniques d'analyses, le traitement des données obtenues et pour m'avoir fourni en électrodes.

Un merci spécial à David Aradilla qui devait faire partie de l'encadrement mais qui en a été empêché par l'éloignement géographique et les complexités de la vie en temps de COVID. Je te remercie pour nos discussions téléphoniques, ton soutien et tous les encouragements que tu as su m'envoyer malgré la distance.

Pascale Chenevier et Philippe Azais, je vous remercie d'avoir participé à mon CSI et pour les discussions enrichissantes que j'ai pu avoir avec vous. Ces rites de passages annuels m'ont permis de prendre du recul sur les résultats expérimentaux et de mieux définir mes axes de recherche pour la suite. Votre regard extérieur et avisé m'a été d'une aide précieuse.

Je souhaite également remercier, pour le temps accordé à mes aérogels, Jean-François Colin à la DRX et Elise Gutel au MEB en salle anhydre. Je remercie également Guillaume Nonglaton et Caroline Desvergne qui m'ont permis d'utiliser le lyophilisateur de leur laboratoire le temps que le nôtre soit livré.

Je remercie également Claire Villevieille et Pascale Chenevier pour avoir monté le sujet de stage de Leslie et pour la confiance en moi. Merci également à Amélie Revaux pour m'avoir permis d'accéder à son laboratoire pour réaliser des tests de résistance mécaniques préliminaires lorsque le sujet n'était pas encore complètement défini et pour m'avoir permis de mieux aborder les tests de résistance mécanique lors de nos discussions.

Je remercie également l'ensemble des équipes des laboratoires impliqués : le LSIN devenu LVME et le LM pour leur accueil dans leurs équipes.

Merci à Camille pour avoir partagé ce bureau 346. Nous n'avons pas échangé nos aérogels par contre nous avons partagé nos joies et frustrations du quotidien de thésardes. La découverte d'une tendance lors du traitement de données est toujours plus agréable lorsqu'elle peut être partagée en si bonne compagnie. Je te remercie de m'avoir présenté les Clémences et les Flos, que je remercie également d'avoir illuminé mes pique-niques du midi surtout lors de la rédaction.

Au terme de ce parcours, je remercie enfin celles et ceux qui me sont chers et que j'ai quelque peu délaissés ces derniers mois pour achever cette thèse. Leurs attentions et encouragements m'ont accompagnée tout au long de ces années. Je suis redevable à mes amis, mes parents et Arthur, pour leur soutien moral et leur confiance indéfectible dans mes choix. Enfin, j'ai une pensée toute particulière à mon grand-père, parti avant la soutenance, mais dont la fierté et son dur labeur ont su me donner le courage de me lancer dans cette aventure.

C'est finalement grâce à toutes ces belles rencontres que je tourne la page de ces trois années de thèse le cœur léger, aussi léger que mes aérogels.

# RÉSUMÉ

S. S. Kistler a découvert une nouvelle classe de matériaux ultralégers à propriétés remarquables en 1931, les aérogels. Depuis, une large gamme de composition a été étudiée afin d'obtenir des propriétés uniques comme la légèreté ou la conductivité électrique.

Ces travaux de recherche se concentrent sur de nouveaux aérogels fabriqués à partir de nanofils d'argent et de polymères. Le principe de synthèse utilisée dans ces travaux est basé sur l'assemblage de nanofils unidimensionnels pour constituer un réseau tridimensionnel (3D). L'organisation dans l'espace des éléments solides de l'aérogel est due au procédé de cryodessiccation.

Les propriétés morphologiques, électriques et mécaniques de ces aérogels sont caractérisées afin d'apporter une meilleure compréhension de la relation entre paramètres de synthèse et propriétés finales.

Les structures uniques obtenues présentent une très grande porosité (supérieure à 98 %), de très faibles densités (quelques  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) ainsi qu'une conductivité électrique élevée (des centaines de  $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ ) pour une résistance mécanique élevée (supérieure à la dizaine de kPa) malgré la haute porosité.

L'intérêt applicatif de ces matériaux est exploré. D'une part, les caractérisations électromécaniques des aérogels sont étudiées en vue d'élaborer un capteur piézorésistif (des variations de résistance électrique de 20 % pour des déformations de 50 % sont maintenues sur cent cycles). D'autre part, des caractérisations électrochimiques sont effectuées afin d'utiliser les aérogels synthétisés en tant qu'anodes de batteries lithium métal. Une première démonstration en tant qu'électrode a été réalisée en vue d'une intégration future en batterie tout solide.

**Mots clefs :** aérogel conducteur, nanofils d'argent, polymères, hybrides, piézorésistivité, batteries lithium métal





# ABSTRACT

S. S. Kistler discovered a new class of ultralight materials with remarkable properties in 1931 : the aerogels. Since then, a wide range of compositions has been studied to obtain unique properties such as lightweight or electrical conductivity.

This research work focuses on new aerogels made from silver nanowires and polymers. The synthesis principle used in this work is based on the assembly of one-dimensional nanowires to form a three-dimensional (3D) network. The organization in space of the solid elements of the aerogel is due to the freeze-drying process.

The morphological, electrical and mechanical properties of these aerogels are characterized to provide a better understanding of the relationship between synthesis parameters and final properties.

The unique structures obtained present a very high porosity (higher than 98 %), a very low density (a few  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) as well as a high electrical conductivity (hundreds of  $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ ) for high mechanical strength (higher than ten of kPa) despite the high porosity.

The applicative interest of these materials is explored. On the one hand, electromechanical characterizations of aerogels are studied to develop a piezoresistive sensor (electrical resistance variations of 20 % for deformations of 50 % are maintained over a hundred cycles). On the other hand, electrochemical characterizations are carried out to use the synthesized aerogels as anodes of lithium metal batteries. A first demonstration as an electrode has been performed in view of future integration in solid-state batteries.

**Keywords :** conductive aerogel, silver nanowires, polymers, hybrids, piezoresistivity, lithium metal batteries



# Liste d'abréviations

1D	unidimensionnel
2D	bidimensionnel
3D	tridimensionnel
AgNF	nanofils d'argent
CMC	carboxyméthylcellulose
CNC	nanocristaux de cellulose (pour <i>cellulose nanocrystals</i> en anglais)
CNF	nanofibrilles de cellulose (pour <i>cellulose nanofibrils</i> en anglais)
CNT	nanotube de carbone (pour <i>carbon nanotube</i> en anglais)
CO <sub>2</sub> -SC	CO <sub>2</sub> supercritique
CP	cryoprotectant
CuNF	nanofils de cuivre
CVD	dépôt chimique en phase vapeur (pour <i>chemical vapor deposition</i> en anglais)
d	densité
DMSO	diméthylsulfoxyde
EC	efficacité coulombique
EG	éthylène glycol
EM	éponge métallique
FC	fibres de carbone
FF	facteur de forme (ou $a_r$ pour <i>aspect ratio</i> en anglais)
HPMC	hydroxypropylméthylcellulose
IPA	isopropanol
Li-m	lithium métal
LIB	batteries lithium-ion (pour <i>lithium ion battery</i> en anglais)
MEB	microscope électronique à balayage
MM	mousse métallique
MWCNT	nanotube de carbone multiparois (pour <i>multi-wall carbon nanotube</i> en anglais)
NP	nanoparticule
NRL	latex de caoutchouc naturel (pour <i>natural rubber latex</i> en anglais)
PA	polyacétyle
PANF	nanofibres de polyacrylonitrile (pour <i>polyacrylonitrile nanofibers</i> en anglais)
PANI	polyaniline
PDMS	polydiméthylsiloxane
PEDOT	poly(3,4-éthylènedioxythiophène)
PEDOT:PSS	mélange de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) et de poly(styrène sulfonate)

PI	polyimide
PLA	acide polylactique
PPy	polypyrrole
PS	polystyrène
PSS	polystyrène sulfonate
PT	polythiophène
PU	polyuréthane
PVA	alcool polyvinylique
PVD	dépôt physique en phase vapeur (pour <i>physical vapor deposition</i> en anglais)
PVDF	poly(fluorure de vinylidène)
PVDF-HFP	poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène)
PVP	polyvinylpyrrolidone
$R_{2P}^{1cm}$	résistance deux pointes mesurée à 1 cm ( $\Omega$ )
rGO	oxyde de graphène réduit (pour <i>reduced graphene oxide</i> en anglais)
SEI	Interface solide-électrolyte (pour <i>solid electrolyte interphase</i> en anglais)
SWCNT	nanotube de carbone monoparois (pour <i>single-wall carbon nanotube</i> en anglais)
tBuOH	tert-butanol

# Table des Matières

<b>Remerciements</b>	<b>iii</b>
<b>Résumé (Français/English)</b>	<b>v</b>
<b>Liste d'abréviations</b>	<b>ix</b>
<b>Introduction Générale</b>	<b>1</b>
<b>1 Etat de l'art des matériaux poreux électriquement conducteurs</b>	<b>5</b>
1 Procédés de fabrication des matériaux poreux . . . . .	6
2 Les différentes voies d'élaboration permettant la conduction électrique dans les réseaux 3D poreux . . . . .	27
3 Intégration des réseaux 3D poreux électriquement conducteurs . . . . .	37
4 Conclusions du chapitre 1 . . . . .	48
<b>2 Élaboration et caractérisation d'aérogels à base de nanofils d'argent</b>	<b>51</b>
1 Synthèse polyol des nanofils d'argent en quantité . . . . .	52
2 Synthèse des structures 3D conductrices de type aérogel . . . . .	56
3 Caractérisations des structures et des propriétés électriques et mécaniques des aérogels . . . . .	61
4 Conclusion du Chapitre 2 . . . . .	73
5 Faits marquants du chapitre 2 . . . . .	74
<b>3 Propriétés morphologiques, électriques et mécaniques d'aérogels d'AgNF et composites AgNF et polymères</b>	<b>75</b>
1 Aérogels conducteurs uniquement constitués d'AgNF . . . . .	76
2 Aérogels conducteurs composites AgNF et polymères . . . . .	90

## TABLE DES MATIÈRES

---

3	Conclusions du chapitre 3 . . . . .	128
4	Faits marquants du Chapitre 3 . . . . .	131
<b>4</b>	<b>Perspectives d'élaboration d'anodes de batteries lithium métal</b>	<b>133</b>
1	Cyclabilité du lithium dans les aérogels d'AgNF et composites d'AgNF :CMC	134
2	Fonctionnement des aérogels préliithiés en tant qu'anode de batterie lithium métal . . . . .	159
3	Conclusion du chapitre 4 . . . . .	163
4	Faits marquants du chapitre 4 . . . . .	164
	<b>Conclusion</b>	<b>165</b>

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les matériaux poreux sont des matériaux solides dans lesquels sont dispersés des gaz. En comparaison des matériaux massifs, ils présentent des propriétés extraordinaires notamment en termes d'isolation thermique et phonique, de légèreté, mais aussi de filtration et d'activité chimique par l'augmentation de leurs surfaces spécifiques. Les comportements mécaniques et électriques sont également grandement modifiés. Ces matériaux permettent l'économie de matière et l'allègement des structures puisque la majeure partie du volume du matériau est constituée d'air ou de gaz. Ils permettent ainsi d'utiliser moins de matériaux, souvent critiques tout en constituant un matériau allégé.

Il existe un lien direct entre la porosité d'un matériau (rapport volumique entre les pores et le volume total) et ses propriétés physiques tel que présenté schématiquement sur la Figure 1.

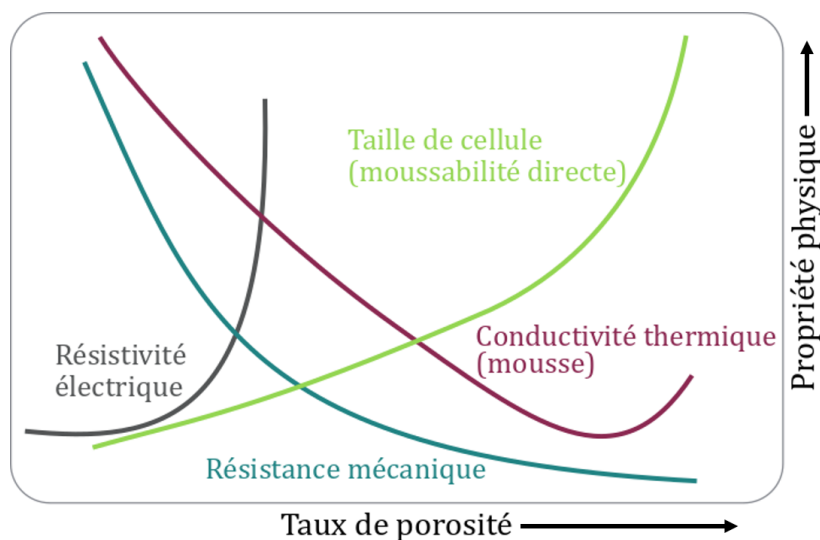


FIGURE 1 – Variation d'une large gamme de propriétés physiques d'une mousse métallique en fonction de son taux de porosité. La nature du matériau, la taille des pores, la connectivité et la distribution des pores affectent les propriétés du matériau poreux et peuvent être utilisées pour modifier davantage ses caractéristiques. Aucune distinction n'est faite dans ce graphique entre la porosité ouverte et fermée. Image reproduite à partir de [1].

Ainsi, tout matériau poreux est soumis à ces variations de propriétés : augmentation de la résistance électrique et diminution de la résistance mécanique lorsque la porosité augmente. Pour une même composition, il y a donc un compromis à trouver entre résistance mécanique et résistance électrique. Néanmoins, en plus de la composition du matériau



poreux, il est possible de modifier ses propriétés physiques par le mode de synthèse en jouant sur la structuration des pores (dispersion et taille des pores). Ces leviers permettent de modifier, parfois de plusieurs ordres de grandeur, ces propriétés physiques.

Parmi les matériaux poreux il est possible de distinguer les mousses sèches/solides des éponges par leur différence de structure cellulaire. Ainsi, une mousse sèche ou solide provient d'une mousse liquide constituée de bulles de gaz finement dispersées dans un liquide. Dans une mousse les bulles sont sphériques et disjointes. Alors qu'une éponge est constituée de deux réseaux continus : un réseau solide dit percolant et un réseau de gaz ou d'espace vide qui est également interconnecté. Par conséquent, les éponges sont plus facilement compressibles puisque le gaz qu'elles contiennent peut s'échapper de la structure solide. Deux catégories de matériaux obtenus par séchage se distinguent parmi les éponges : les aérogels et les cryogels. Les aérogels sont synthétisés par séchage supercritique alors que les cryogels sont synthétisés par lyophilisation également appelée cryodessiccation (de *freeze-drying* en anglais) car il s'agit de solidifier le solvant puis de le sécher par sublimation. Malgré cette distinction qui peut être faite entre aérogels et cryogels en fonction de leurs procédés de synthèse, les structures obtenues sont proches et le terme *aérogel* est le plus couramment utilisé. Ainsi, par souci de cohérence avec la communauté scientifique nous utiliserons également le terme *aérogel*.

Samuel S. Kistler a découvert les aérogels en 1931 en séchant par procédé de séchage supercritique un gel [2]. Un intérêt grandissant a été porté sur cette nouvelle classe de matériaux depuis les années 70, principalement du fait de ses grandes performances d'isolation thermique et phonique. Depuis, une grande gamme d'aérogels carbonés ou métalliques a vu le jour. Aérogels et cryogels présentent les porosités les plus importantes atteignables pour des éponges au sens strict du terme. Même si la structure des aérogels est dictée par la structuration du gel en solution alors que celle des cryogels est dictée par la formation des cristaux de solvant, les propriétés finales sont proches. De nombreuses applications très diverses sont visées par le développement de ces nouveaux matériaux allant du stockage de l'énergie aux catalyseurs et systèmes de filtration en passant par l'élaboration de capteurs de pression, l'isolation thermique et phonique et le blindage électromagnétique.

Dans un aérogel, certaines des propriétés sont dues à la porosité comme la compressibilité, mais d'autres propriétés peuvent être acquises par la nature des éléments constitutifs. Ainsi, la conduction électrique peut être atteinte en structurant des éléments conducteurs électriques. Parmi ces éléments nous distinguons : les polymères conducteurs et les particules conductrices. Ces particules conductrices électriques sont souvent des nanoparticules pour alléger les structures et peuvent être des nanoparticules carbonées (comme les nanotubes de carbone ou le graphène) ou des nanoparticules métalliques (comme les nanofils métalliques). Des aérogels composites alliant des nanoparticules conductrices et une matrice polymère isolante peuvent également présenter de faibles résistances électriques à condition que le taux de charge en particule conductrice soit suffisant pour former un réseau percolant dans la matrice. Ce réseau percolant de nanoparticules permet aux électrons de circuler au sein du matériau au travers d'un réseau continu de nanoparticules conductrices tout en étant peu limité par la présence de la matrice polymère. La formation d'un réseau percolant est atteignable à plus faible taux de charge pour les particules à fort facteur de forme (rapport entre la longueur et le diamètre de la particule). Ainsi, les nanofils et nanotubes constituent les meilleurs candidats pour atteindre des niveaux de conduction électrique élevés à plus faibles taux de charge et donc à plus faibles densités d'aérogel.

La synthèse de nanofils métalliques et en particulier des nanofils d'argent (AgNF) et

de cuivre (CuNF) est maîtrisée au laboratoire autant en petits qu'en grands volumes. Des applications optoélectroniques impliquant transparence et conduction électrique ont également été développées. En effet, quatre thèses ont été effectuées au laboratoire sur ces sujets. Elles ont notamment permis l'acquisition des connaissances nécessaires à la compréhension et au contrôle de la synthèse, de la purification, des mécanismes physiques en jeu et des applications dans le plan. De plus, des projets d'industrialisation de la production de nanofils d'argent ont vu le jour au laboratoire. C'est dans ce contexte de maîtrise de la synthèse et des applications diverses que s'inscrivent ces travaux de thèse. Nous cherchons à explorer la troisième dimension afin de développer de nouvelles applications. Il s'agit en effet d'explorer le volume en élaborant des structures tridimensionnelles (3D) à partir des nanofils d'argent unidirectionnels (1D) tout en s'appuyant sur les connaissances acquises au laboratoire sur les applications bidimensionnelles (2D).

Ainsi, ce projet de recherche est amont mais avec une volonté forte d'exploration et de compréhension des propriétés des matériaux synthétisés pour ouvrir vers de nouvelles applications d'intérêt. Les applications visées en première intention, le stockage de l'énergie électrique dans une batterie lithium et le capteur piézorésistif, sont volontairement très différentes afin de montrer la grande diversité d'applications envisageables et donc montrer la grande versatilité de ces matériaux.

L'objectif de ce manuscrit est d'apporter une meilleure compréhension des structures et des propriétés physiques des aérogels 3D poreux contenant des AgNF 1D afin de présenter l'intérêt de ces nouveaux matériaux. Nous cherchons ainsi à évaluer leurs potentialités pour une application mécanique en tant que capteur piézorésistif et pour une application électrochimique en tant qu'électrode de batterie Li-m.

Nous cherchons ainsi à obtenir des aérogels de quelques dizaines de  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  soit environ 10 fois moins dense que le polystyrène expansé et présentant de hautes conductivités électriques supérieures à la centaine de  $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Pour l'application capteur piézorésistif, nous cherchons à obtenir un matériau compressible de module d'Young au moins de l'ordre du kPa avec une bonne récupération de forme après compression. Cet ordre de grandeur s'apparente à la résistance à la compression de la peau ou d'un muscle relâché [3] alors que l'argent massif a un module de compression de 83 GPa. Nous cherchons de surcroît que cette variation de forme implique une variation de résistance électrique d'au moins une dizaine de pourcents par rapport à la valeur de résistance électrique initiale. Pour l'application batterie Li-m, nous cherchons à obtenir une électrode dans laquelle le Li puisse être déposé et retiré facilement sur une centaine de cycles sans perte d'efficacité coulombique. Nous souhaitons également montrer que les réseaux 3D de nanofils d'argent permettent d'augmenter la durée de vie des batteries Li-m notamment en limitant la formation de dendrites. Dans cet objectif de performances, nous présenterons dans ce manuscrit en quatre chapitres les résultats obtenus lors de ces travaux de thèse.

Le **Chapitre 1** est consacré à une revue de l'état de l'art. Les différentes voies de synthèse de matériaux poreux et conducteurs électriques sont présentées et comparées. Nous justifierons ainsi notre choix de voie de synthèse par lyophilisation de dispersions d'AgNF. Un soin particulier est accordé à la comparaison des propriétés de résistance mécanique, de résistance électrique et de stabilité électrochimique des aérogels.

Le **Chapitre 2** présente les matériaux et méthodes utilisés. Du fait du changement de dimension et des grandes porosités des aérogels, les méthodes de caractérisation classiques ont dû être adaptées. L'objet de ce chapitre est donc de présenter les problématiques rencontrées lors des caractérisations et les solutions techniques apportées pour obtenir des

résultats fiables et des informations intéressantes.

Le **Chapitre 3** se focalise sur les résultats et notamment sur les propriétés morphologiques et de résistances électrique et mécanique des aérogels. Les propriétés de résistance électrique ont été étudiées à deux échelles : à l'échelle macroscopique de l'aérogel et à l'échelle du transport électronique. Cette dernière permet d'évaluer la participation de la structuration de l'argent en aérogel et des contacts interobjets sur le transport des électrons. Les aérogels uniquement constitués d'AgNF sont présentés dans un premier temps alors que les aérogels composites AgNF et polymères le sont dans un second temps. L'hybridation est utilisée afin d'améliorer les propriétés mécaniques des aérogels. Différents polymères ont été utilisés, en particulier des polymères isolants électriques comme les dérivés de cellulose et principalement la carboxyméthylcellulose (CMC), mais aussi un polymère conducteur électrique : le mélange de polymères poly(3,4-éthylènedioxythiophène) et sulfonate de polystyrène (PEDOT:PSS) a été utilisé. La synergie entre la matrice polymère et les AgNF a été étudiée. L'application visée dans ce chapitre est le capteur piézorésistif. Dans cet objectif, des tests électromécaniques encore jamais effectués sur des aérogels composites ont été réalisés. Le vieillissement en compression a pu être étudié sur une centaine de cycles pour montrer l'intérêt de cette application.

Le **Chapitre 4** constitue une ouverture sur une autre application : les batteries lithium métal. L'aérogel est utilisé en tant que support lithiophile dans l'objectif de réduire la formation des dendrites. Des tests préliminaires en demi-cellule et en cellule complète avec une électrode de supercondensateur et une cathode de lithium-fer-phosphate (LFP -  $\text{LiFePO}_4$ ) ont été réalisés.

La conclusion générale rappelle les grands résultats et ouvre sur des perspectives pour continuer à explorer les potentialités de ces matériaux.

# Etat de l'art des matériaux poreux électriquement conducteurs

Dans le cadre de l'élaboration de matériaux poreux électriquement conducteurs, l'objectif de ce premier Chapitre est d'identifier les différentes voies de synthèse de tels matériaux, d'identifier leurs propriétés et leurs applications principales afin de situer l'état de l'art et le contexte dans lequel s'inscrivent ses travaux de thèse. Les points détaillés dans ce chapitre sont les suivants :

- Description des différentes méthodes de synthèse de matériaux poreux
- Présentation des éléments permettant aux matériaux poreux d'acquérir la propriété de conduction électrique
- Présentation des applications de ces matériaux poreux et conducteurs électriques

## Sommaire du chapitre

<b>1</b>	<b>Procédés de fabrication des matériaux poreux . . . . .</b>	<b>6</b>
1.1	Structuration de la matière en réseaux tridimensionnels . . . . .	6
1.2	Séchage des réseaux tridimensionnels formés et obtention de matériaux poreux solides . . . . .	22
<b>2</b>	<b>Les différentes voies d'élaboration permettant la conduction électrique dans les réseaux 3D poreux . . . . .</b>	<b>27</b>
2.1	Matériaux poreux constitués de phases continues électriquement conductrices . . . . .	27
2.2	Matériaux poreux constitués de nanoparticules conductrices . . . . .	30
2.3	Matériaux hybrides conducteurs : phases continues et nanoparticules . . . . .	32
<b>3</b>	<b>Intégration des réseaux 3D poreux électriquement conducteurs . . . . .</b>	<b>37</b>
3.1	Capteurs piézorésistifs : variations de résistance électrique lors de compressions . . . . .	37
3.2	Conducteurs étirables : à la recherche d'absence de variation de résistance électrique . . . . .	40
3.3	Stockage de l'énergie électrique dans des batteries au lithium métallique . . . . .	40

3.4	Autres applications potentielles . . . . .	48
3.5	Propriétés de transport électronique à basse température . . . . .	48
4	<b>Conclusions du chapitre 1</b> . . . . .	<b>48</b>

---

## 1 Procédés de fabrication des matériaux poreux

Un matériau poreux est constitué d'une phase gazeuse dispersée dans une matrice solide constituant un réseau percolant, c'est-à-dire continu et réparti dans tout le volume du matériau. Il existe de nombreuses méthodes pour fabriquer des matériaux poreux. Ces procédés peuvent être divisés en deux étapes principales. La première est la formation d'un réseau percolant tridimensionnel (3D), autour de bulles de gaz directement ou bien indirectement autour d'un matériau solide ou même par réaction chimique. Cette étape définit la structure finale du matériau. Puis, une seconde étape permettant la solidification du réseau formé qui assure la tenue mécanique du matériau final. L'objet de cette partie est de faire état des différents procédés permettant l'obtention de matériaux poreux, qu'ils soient polymériques, métalliques ou bien céramiques.

### 1.1 Structuration de la matière en réseaux tridimensionnels

La première étape du procédé de fabrication d'un matériau poreux est la structuration de ce dernier en réseau 3D, nécessaire pour former les pores. Chaque procédé d'organisation implique des structures différentes. Cette organisation peut être faite à partir du matériau réparti soit autour de bulles de gaz, pour les procédés de moussabilité, soit autour de moules structurants. Ces derniers imposent au matériau une organisation dans l'espace à la manière d'une empreinte positive ou négative. Certains principes de fabrication sont applicables aux différentes classes de matériaux alors que d'autres tirent profit de propriétés spécifiques des matériaux fabriqués.

#### 1.1.1 Par formation des pores en insérant du gaz : moussabilité directe ou indirecte

Les procédés de moussabilité permettent la formation d'un réseau 3D solide formé autour d'une phase gazeuse. Ces bulles de gaz piégées constituent les pores fermés du matériau. Lorsque ces bulles sont intégrées alors que le matériau est à l'état liquide, le procédé est dit de **moussabilité directe**. Les bulles de gaz inerte peuvent être intégrées par simple agitation mécanique, par injection ou bien par réactions chimiques. Des films liquides stabilisés par des agents stabilisants séparent les bulles de gaz entre elles. Ces agents sont nécessaires pour limiter et ralentir les phénomènes de coalescence et de drainage qui entraînent l'effondrement de la mousse liquide. Puis finalement, la mousse est solidifiée afin de figer la structure poreuse ainsi formée.

Un exemple tiré de la vie courante de fabrication d'un matériau poreux par moussabilité directe par agitation mécanique est les œufs montés en neige, l'augmentation d'aire spécifique entre les phases liquides et gazeuses dénature les protéines de l'œuf et crée des agrégats. Ainsi, l'ovomucine forme un film insoluble stabilisant la mousse. Des réactions de polymérisation permettent également de stabiliser la mousse (conalbumine et l'ovalbumine dans le cas du

blanc d'œuf). [4] Ainsi, les blancs montés en neige sont obtenus par moussabilité directe de polymères stabilisés par des molécules organiques en dispersion dans de l'eau. La meringue est le matériau poreux obtenu en séchant les blancs d'œufs montés en neige.

Le principe de fabrication est le même pour les métaux. Des mousses métalliques (MM) peuvent être fabriquées par injection de gaz. Le procédé ainsi qu'un exemple d'une mousse d'aluminium ainsi fabriquée sont présentés sur la Figure 1.1a.

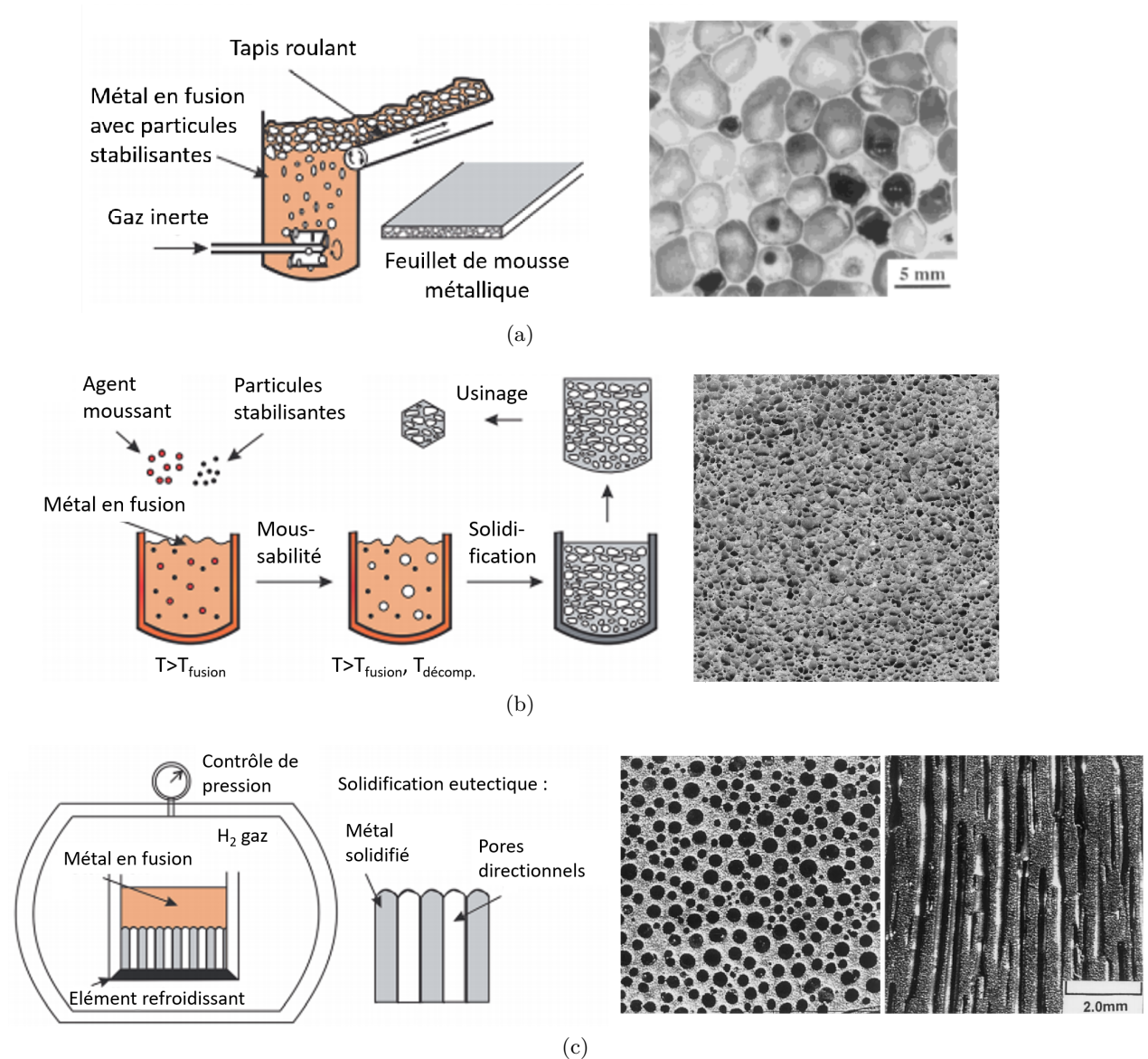


FIGURE 1.1 – Fabrication de mousses métalliques par moussabilité directe : (a) par injection de gaz à partir d'une source externe, schéma [5] et cliché MEB d'une mousse d'Al [6], (b) par formation des bulles de gaz par réactions chimiques d'agents moussants dans la matrice liquéfiée, schéma [5] et cliché au microscope optique d'une mousse d'Al avec  $TiH_2$  comme agent moussant (échelle du cliché MEB :  $80 \times 80 \text{ mm}^2$ ) [7] et (c) par solidification eutectique atmosphère de  $H_2$  sous pression, schéma et cliché au microscope optique de coupes (gauche) transversale et (droite) longitudinale d'une mousse métallique de Cu ainsi fabriquée [8].

Les bulles de gaz peuvent également être formées par réactions chimiques d'agents moussants dans le matériau alors à l'état liquide. Un exemple de mousse polymère ainsi fabriquée

est la mousse d'acide polylactique (PLA) avec de l'azodicarbonamide ( $C_2H_4O_2N_4$ ) [9]. Ce dernier se décompose en  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  et  $NH_3$  à  $40^\circ C$  lorsque mélangé à des activateurs comme l'oxyde de zinc, l'urée ou le naphthalène [10]. Pour les métaux, l'agent moussant le plus utilisé est l'hydruure de titane ( $TiH_2$ ). A  $680^\circ C$ , le  $TiH_2$  se décompose en libérant du dihydrogène, ce qui forme les bulles dans la matrice métallique. La Figure 1.1b présente un schéma du procédé de fabrication et une mousse d'aluminium obtenue à partir de  $TiH_2$ .

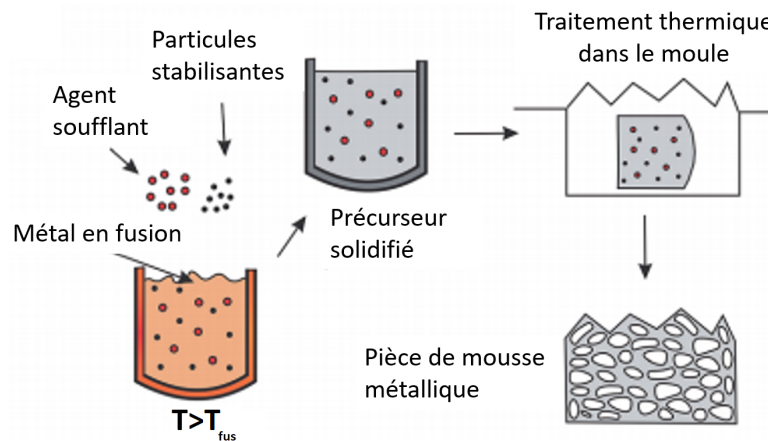
Certains métaux forment des eutectiques avec du dihydrogène ( $H_2$ ). Ainsi en les fondant sous atmosphère de  $H_2$  sous pression est obtenue une fonte homogène de métal chargé en  $H_2$ . Lors du refroidissement, le système passe par une transition de phase. Des bulles de  $H_2$  se forment alors que le front de solidification avance dans la fonte. Le contrôle des paramètres de température et de pression permet de piéger les bulles ainsi formées dans le métal solidifié et donc de former des pores. Ces pores sont généralement allongés selon la direction de solidification. Le schéma de ce procédé et un exemple de structure type observée au microscope optique en coupes transversale et longitudinale d'une mousse métallique ainsi obtenue sont présentés sur la Figure 1.1c. Ce procédé est caractérisé par une grande dispersion de tailles de pores du fait de la coalescence possible lors de la formation des bulles de gaz. Il est applicable à certains métaux et alliages mais aussi à des céramiques [7].

Une fois les bulles intégrées à la formulation liquide, le matériau est solidifié par séchage, par cristallisation ou bien encore par frittage en fonction des propriétés du matériau utilisé.

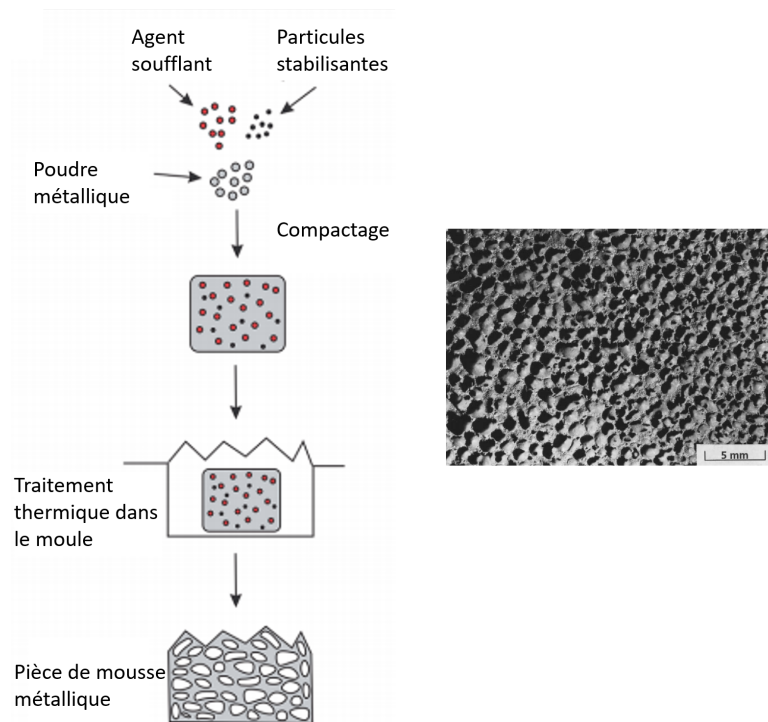
Si le matériau n'est pas cassant et peut être structuré une fois solide, alors il est possible de former les pores dans le matériau à l'état solide. On parle alors de procédés de **moussabilité indirecte**. C'est le cas des métaux selon les procédés présentés sur la Figure 1.2. Un agent soufflant est utilisé pour former les pores. Le distinguo entre agents moussant et soufflant est fait ici car il n'y a pas de formation de mousse liquide (c'est-à-dire constituée d'un film liquide séparant les bulles de gaz entre elles) puisque les pores sont formés lorsque la matrice est solide.

Le mélange des agents soufflants et du métal est fait soit par compactage des poudres soit par mélange à l'état fondu. Puis, la formation des bulles de gaz a lieu lors d'un traitement thermique produisant une expansion du matériau solide et la formation des pores. Le  $TiH_2$  est l'agent le plus couramment utilisé en métallurgie, mais il est également possible d'utiliser de l'hydruure de zirconium ( $ZrH_2$ ) ou des carbonates pour les aciers tels que le carbonate de strontium ( $SrCO_3$ ). [7]. Une MM de plomb obtenue par moussabilité indirecte d'une poudre métallique compacte est présentée sur la Figure 1.2b.

Les principes de fabrication par moussabilité sont également applicables aux mousses de géopolymères, c'est-à-dire à base de polymères inorganiques isolants composés principalement de silice ou alumine. [11, 12] Ce sont de très bons isolants électriques et ne sont donc pas l'objet de la thèse.



(a)



(b)

FIGURE 1.2 – Schématisations de la fabrication de mousses métalliques par moussabilité indirecte : (a) par mélange des agents soufflants et du métal ou de l'alliage métallique en phase liquide et (b) par compactage des poudres et cliché optique d'exemple d'une mousse de plomb compactée puis soufflée avec du  $TiH_2$  en tant qu'agent soufflant. [13]

Les densités de ces MMs varient de  $200$  à  $900 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  en fonction du procédé de fabrication et du métal utilisés [7, 14]. En effet, l'insertion de pores diminue la densité des matériaux. Le procédé de moussabilité permet d'alléger les métaux d'un facteur 10 environ par rapport au métal utilisé. Par exemple, l'alliage d'aluminium AL6106-T6 non poreux est de densité égale à  $2700 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Alors que les mousses de ce même alliage sont de densités allant de  $200$  à  $300 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Les densités de ces matériaux restent élevées en comparaison à celles présentées dans la suite de cette partie 1 qui sont de l'ordre de la dizaine de  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ . En effet, la limite de porosité maximale des mousses métalliques est de 60 % alors qu'elle peut atteindre 99,9 % [15] en formant un réseau 3D de nanofils métalliques (voir partie 1.1.3 et partie 1.2.2).



Tous ces procédés possèdent une limite de porosité maximale. Par exemple, les mousses métalliques sont limitées à 60 % de porosité maximale. En revanche, les mousses polymériques peuvent atteindre jusqu'à 90 % de porosité par moussabilité directe. Face à cette limite de porosité maximale des mousses métalliques, d'autres procédés de fabrication de matériaux poreux sont à explorer.

### 1.1.2 Par utilisation d'un moule sacrificiel positif ou négatif

La porosité d'un matériau peut lui être imposée par un moule qui sera par la suite retiré. Le principe est de structurer le matériau à la façon d'une empreinte positive ou négative. Dans le premier cas, la structure poreuse du moule est répliquée. Alors que dans le second cas, le moule occupe l'espace des pores (voir schématisation sur la Figure 1.3). Dans le cas particulier du cryomodelage (*freeze-templating* en anglais) le moule est fabriqué *in situ*. C'est en se formant en présence du matériau qu'il impose son empreinte négative.

Tous ces éléments structurants sont complètement retirés à la fin du procédé. Afin de retirer totalement le moule, les pores du matériau sont nécessairement ouverts.

Distinguons les moules positifs, initialement poreux dont leur porosité est répliquée par le matériau final, des moules négatifs autour desquels le matériau poreux final est formé et dont la porosité est due à l'espace occupé par le moule. Une schématisation de ce concept de moule positif et négatif est présentée sur la Figure 1.3.

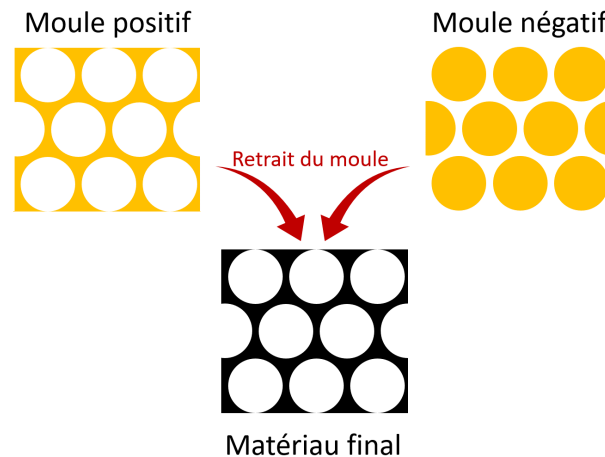


FIGURE 1.3 – Schématisation du principe de fabrication d'un matériau poreux par moule positif ou négatif.

#### – Moules positifs

Un exemple d'utilisation de moule positif est l'utilisation de modèles solides poreux permet de reproduire la porosité de la structure carbonée poreuse utilisée. Le modèle est ensuite retiré par traitement thermique ou dissolution. Ainsi il est possible d'utiliser des mousses de polymères [16], de carbone [17], ou même des coraux [18], des os [19] ou du bois [20-22]. Parmi ces modèles positifs et poreux, l'utilisation de matériaux naturels permet de profiter de la complexité et de la diversité des matériaux naturels structurés par des millions d'années d'évolution. Un exemple de complexité des structures naturelles est la

*Luffa Cylindrica* présentée sur la Figure 1.4.a-b. qui peut être utilisée comme moule positif pour constituer une céramique macrostructurée présentée sur la Figure 1.4.c-d. [23]

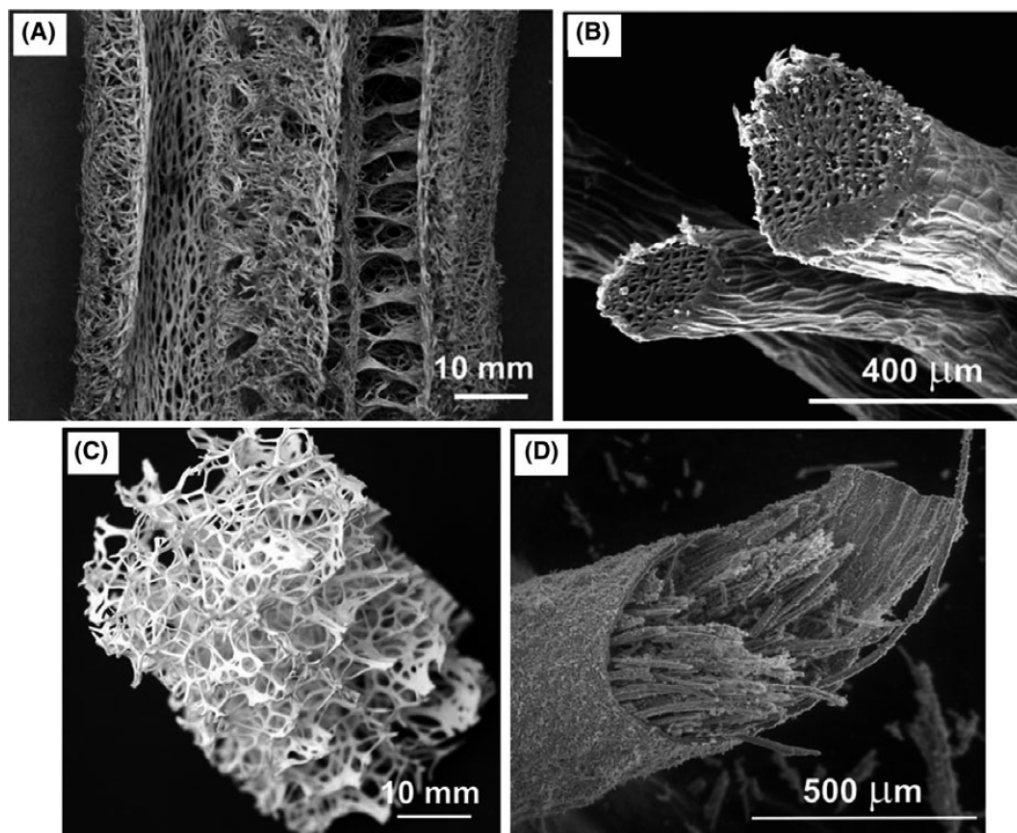


FIGURE 1.4 – (a-b) Images MEB de coupes de *Luffa Cylindrica* utilisée comme moule sacrificiel positif pour la synthèse de (b-c) macrostructures zéolites hiérarchiques par imprégnation du moule par une solution précurseur. [23]

Les moules poreux utilisés sont soit imprégnés de solutions de précurseurs (Figure 1.4) soit recouverts en surface par l'élément à structurer. Les méthodes de recouvrement utilisées dépendent de la nature du matériau déposé et de celle du moule. Dans le cas de la fabrication de mousses métalliques, l'électrodépôt par galvanoplastie d'une épaisse couche métallique est appliquée lorsque le moule est conducteur électrique ou dont la surface a été rendue conductrice après dépôt physique en phase vapeur (PVD) d'éléments conducteurs [24]. Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) directement d'une couche épaisse de métal permet également de recouvrir uniformément le moule [16]. La Figure 1.5a est un schéma explicatif de ce procédé de fabrication. Les moules les plus couramment utilisés pour ces techniques sont des mousses de polyuréthane (PU) [5, 7] et sont retirées par traitement thermique. Les arêtes de l'éponge synthétisée sont parfois creuses comme pour l'éponge de nickel montrée sur la Figure 1.5b.

Ces méthodes de fabrication par recouvrement de surface de moule permettent le contrôle précis de l'épaisseur du dépôt et les éponges obtenues présentent de grandes uniformités et de hauts degrés de porosité. Par exemple la mousse de PU recouverte de Ni présentée sur la Figure 1.5b présente une porosité allant de 70 à 98 % [24]. Néanmoins ces procédés sont très coûteux ce qui limite leur intérêt applicatif.

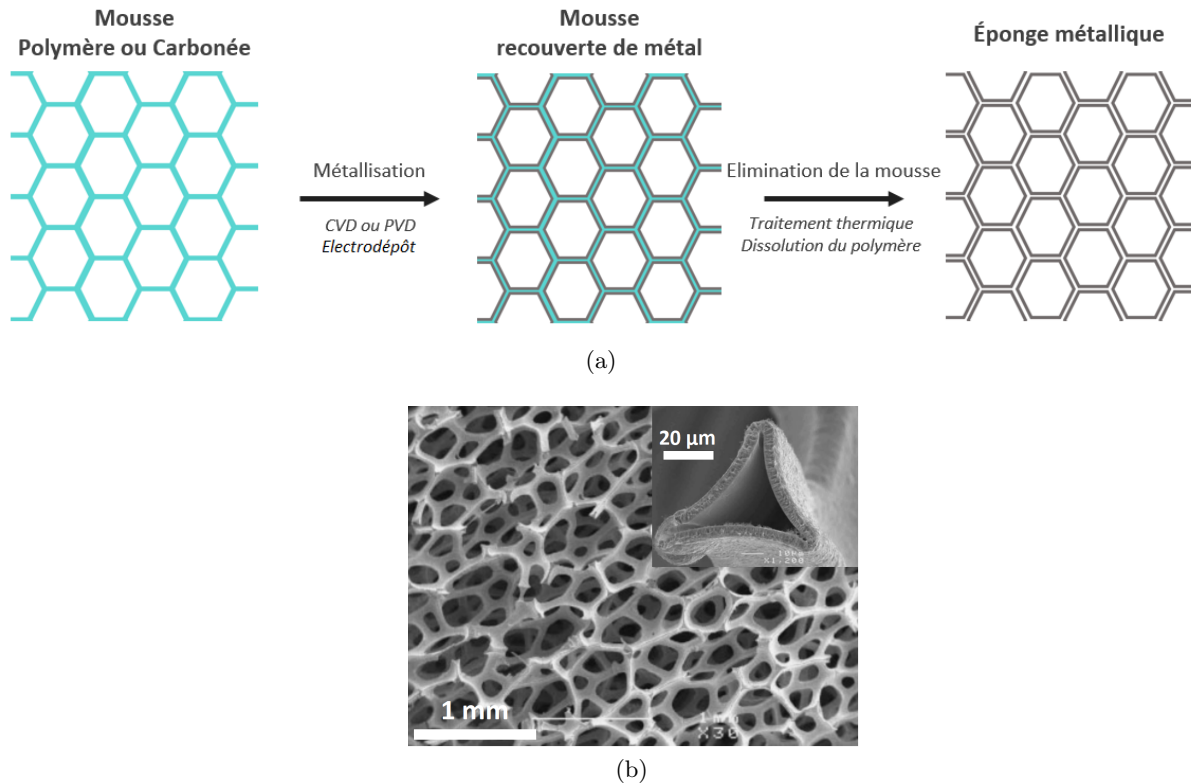


FIGURE 1.5 – (a) Schéma de fabrication d'une éponge métallique à partir d'un moule positif, poreux et solide par recouvrement de sa surface et (b) Images MEB d'une éponge de nickel fabriquée par CVD sur une mousse de polyuréthane après traitement thermique. Dans l'encart, arête fracturée de cette même éponge à plus fort grossissement. [16]

– *Moules négatifs*

Les moules négatifs sont non poreux et occupent l'espace des pores. Selon ce principe, des éponges métalliques (EM) [5, 25] ou céramiques [26] sont fabriquées en occupant les interstices avec des cristaux solubles tel que des sels [25, 27, 28], du sucre [29] ou de l'urée [30]. D'autres éléments tels que des carbonates [31, 32], des argiles [7], des céramiques [33] et même des polymères [34, 35] peuvent être utilisés à condition de pouvoir être retirés sans endommager le matériau structuré.

Les méthodes de retrait du moule négatif sont la dissolution par solvants ou acides ou la décomposition par traitement thermique. De façon à être efficacement retirées, les particules utilisées doivent former un réseau percolant. C'est-à-dire qu'elles doivent être en concentration suffisante par rapport à l'espace qu'elles occupent pour former un réseau continu au cœur du matériau. La Figure 1.6a présente la schématisation du procédé d'obtention d'EMs à partir de particules dispersées dans la poudre métallique avant frittage. Un exemple d'éponge de titane obtenue par remplissage d'espace de pores par des cristaux de chlorure de sodium (NaCl) est présenté sur la Figure 1.6b.

L'avantage de ce procédé de fabrication est le contrôle précis de la taille des pores du matériau qui est donnée par la taille des particules. Mais les porosités maximales sont limitées à 80 % alors que les autres procédés présentés par la suite permettent d'atteindre jusqu'à 98 % de porosité [7]. De plus, la régularité de la dispersion des pores est contrôlable. Pour cela il faut que les particules occupant l'espace de pores soient uniformément réparties.

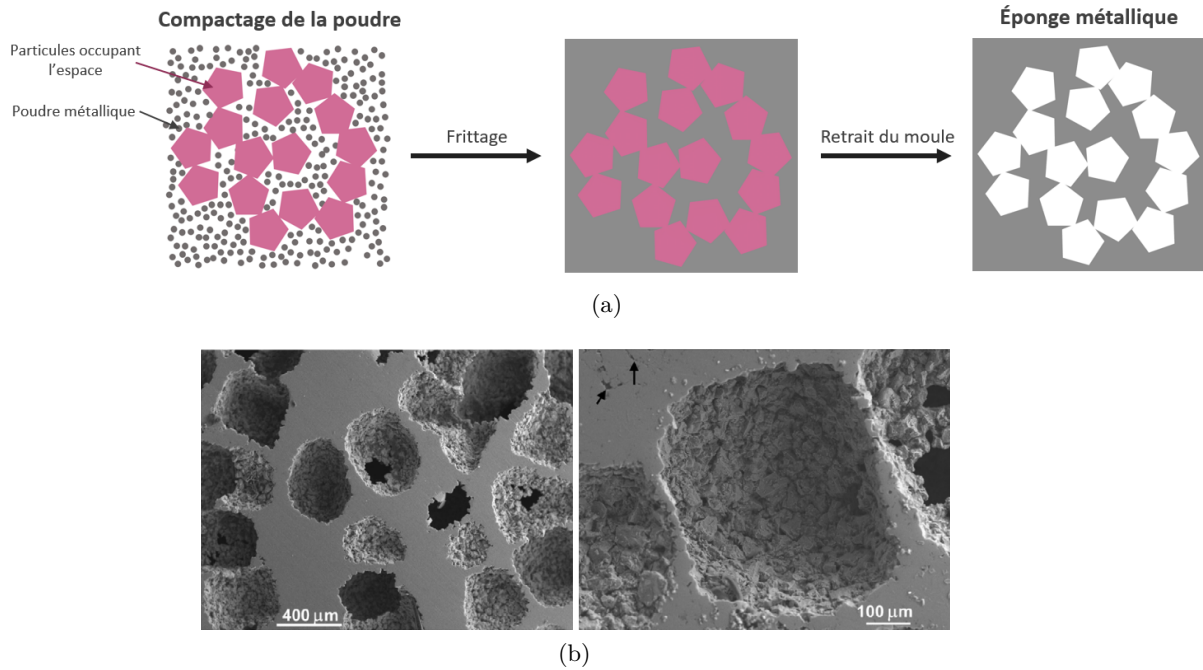


FIGURE 1.6 – (a) Schéma de fabrication d'une éponge métallique à partir d'un réseau de particules occupant l'espace des pores et (b) Clichés MEB d'une éponge de titane obtenue par occupation d'espace des pores par des cristaux de NaCl. [25]

Ainsi, lorsque le moule est composé de sphères monodisperses auto-assemblées en réseaux 3D (matériaux dit opales ou cristaux colloïdaux), alors les structures obtenues peuvent être très régulières [34, 36]. Le schéma du procédé de fabrication est présenté figure 1.7a. Un exemple avec une éponge de nickel est présenté figure 1.7b. Comme le dépôt des colloïdes se fait par voie électrochimique, l'EM synthétisée est un film poreux d'épaisseur limitée à plusieurs micromètres d'épaisseur.

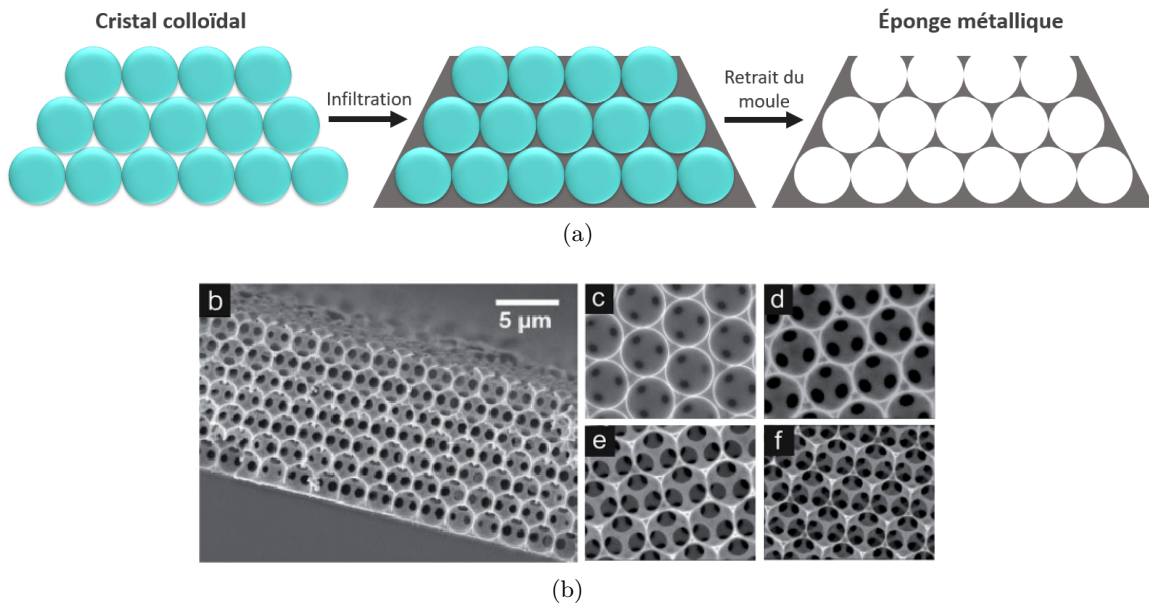


FIGURE 1.7 – (a) Schéma de fabrication d'une éponge métallique à partir d'un cristal colloïdal et (b) Clichés MEB de différentes éponges de nickel obtenues à partir d'un même cristal colloïdal [5].

Une autre méthode d'organisation des éléments occupant l'espace de pore est d'utiliser une mousse de polymère (souvent du PU) en tant que moule négatif. La mousse de polymère est remplie par une céramique avant d'être retirée par traitement thermique. Ensuite, la céramique est utilisée en tant que moule positif pour le matériau final. Ce procédé est schématisé sur la Figure 1.8a. L'éponge obtenue est donc une reproduction de la mousse initiale. La différence avec la méthode de reproduction d'une mousse poreuse par recouvrement de sa surface (moule positif). Les arêtes de l'éponge sont pleines et non pas creuses. Un exemple d'EM ainsi obtenue est présenté sur la Figure 1.8b [37].

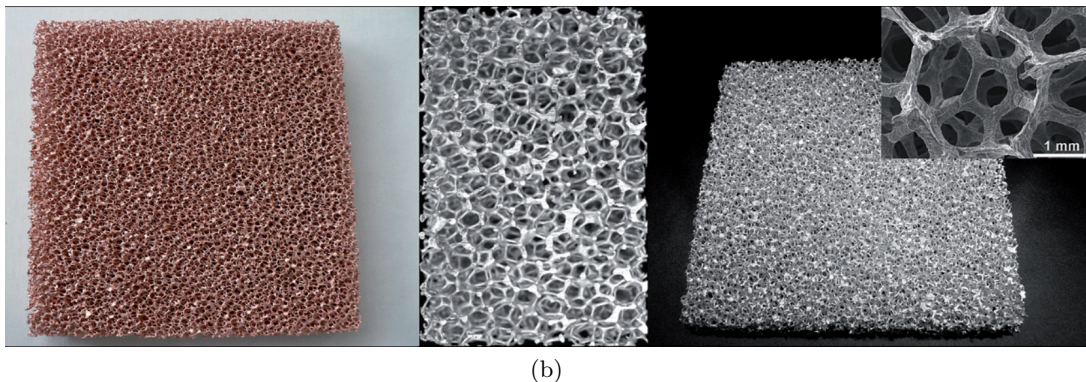
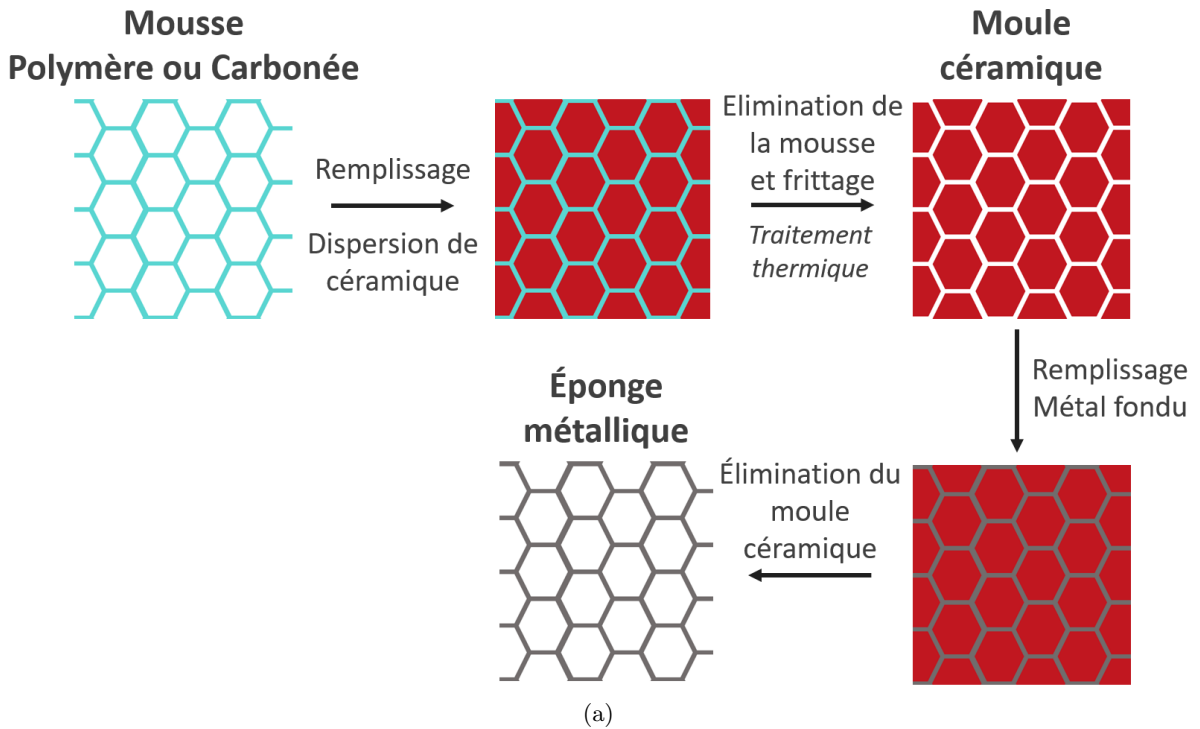


FIGURE 1.8 – (a) Schéma du procédé de fabrication d'une éponge métallique à partir d'éléments non poreux occupant l'espace (la céramique) organisés par un matériau poreux initial (une mousse) et (b) photographies et clichés MEB de mousses d'aluminium obtenues à partir d'un moule céramique lui-même obtenu à partir d'une mousse de polymère [37].

Les moules solides présentés jusqu'à présent sont préparés en amont de la synthèse du matériau poreux. Un moule peut être créé *in situ* lors du procédé de synthèse du matériau poreux. En effet, lors du procédé de cryodessiccation également appelé lyophilisation (*freeze-drying* en anglais), le moule structurant la matière est formé lors de la première étape du procédé.

Le procédé de lyophilisation a lieu en deux étapes. La première est la cristallisation à basse température du ou des solvants et la seconde la sublimation de cette phase solidifiée (voir partie 1.2.2 pour plus de détails sur la sublimation). Ce procédé de séchage est couramment utilisé dans l'industrie alimentaire pour transformer certains aliments comme des légumes, des viandes ou les œufs ou encore pour obtenir le café instantané [38] mais aussi dans l'industrie pharmaceutique pour conserver des cellules ou protéines ou pour la formulation de certains médicaments tels que l'ibuprofène [39]. Le recours à la cryodessiccation permet de conserver les structures solides des aliments ou tissus qui restent inchangées lors de la reconstitution avec de l'eau.

En plus de permettre le séchage de solutions, la cryodessiccation permet de structurer de nouveaux matériaux poreux à partir d'une dispersion en solution. La matière dispersée est ségréguée autour des cristaux de solvant solidifiés et peut former un réseau percolant tridimensionnel en fonction de leur concentration [40]. Le moule est donc fabriqué *in situ*, lorsque la température de l'échantillon est abaissée sous la température de solidification du solvant. En effet, le matériau poreux ainsi obtenu est une réplique négative des cristaux formés. Cette étape de structuration est dite "cryomodélage" (*freeze-templating* en anglais) du fait des basses températures souvent utilisées. Le solvant le plus largement utilisé est l'eau, mais d'autres solvants comme le tert-butanol (tBuOH) [41], le camphène ou le phénol sont également utilisés [42]. Les matériaux structurés peuvent être des polymères [43] des céramiques [44], des métaux [45] ou des composites de ces derniers [46-48]. La condition sur ces matériaux est qu'ils doivent être dispersables dans le solvant puis ségrégués lors de la cristallisation de ce dernier. La Figure 1.9 schématise la fabrication d'un cryogel.

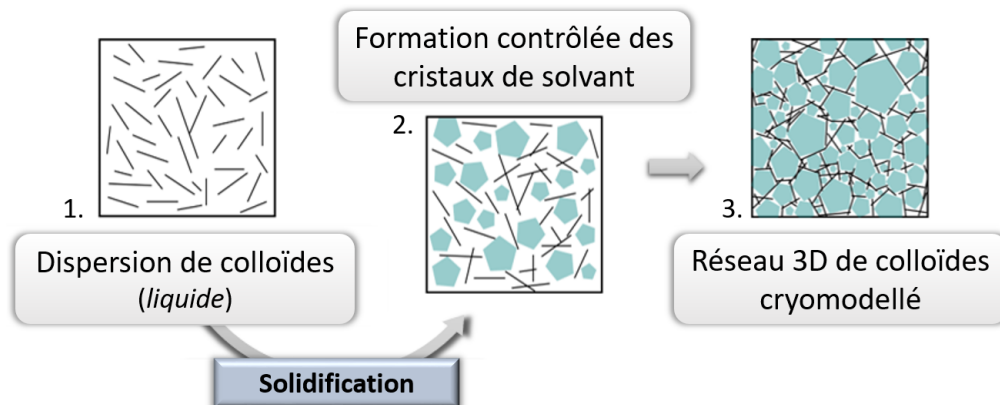


FIGURE 1.9 – Schématisation du procédé de cryodessiccation d'une suspension colloïdale de particules à haut facteur de forme (FF ou  $a_r$  pour *aspect ratio* en anglais).

Ainsi, cette méthode de fabrication de matériaux poreux implique des phénomènes physiques allant de la cristallisation à la ségrégation.

Le contrôle de la formation des cristaux de glace et de la ségrégation des éléments solides permet le contrôle des propriétés du cryogel (le matériau poreux obtenu en fin de procédé de cryodessiccation). [49] Ce contrôle peut se faire en jouant notamment sur la composition du système solidifié et sur les conditions de refroidissement (vitesse, direction, gradient de température). Un large panel de structures est alors envisageable [40, 50].

En fonction de leurs dimensions, les colloïdes sont ségrégués différemment et peuvent s'auto-assembler en structures caractéristiques. Par exemple des nanoparticules (NP) à haut facteur de forme (FF ou  $a_r$  pour *aspect ratio* en anglais) telles que des nanofils ont tendance à former des chaînes lorsque la cinétique de solidification est suffisamment lente pour le permettre [45].

La chimie du système peut être modifiée par l'ajout d'espèces chimiques telles que les cryoprotectant (CP). Ces additifs modifient le diagramme de phase de l'eau. Des sels tels que le NaCl ou bien du saccharose sont utilisés en tant que CP [51]. Des composés organiques tels que le tBuOH ou le diméthylsulfoxyde (DMSO) sont également utilisés en tant que CP [52]. L'ajout de composés organiques en tant que CP modifie la structure de l'eau, résultant localement à une structure comparable à celle de l'eau chauffée, c'est-à-dire que localement leur température de solidification diminue. Ce qui permet de conserver des cellules à basses températures sans observer de solidification ou de former des cristaux de glace de structures différentes. De plus des CPs tels que le glycérol et le méthanol ségrègent l'eau en clusters à toutes concentrations. Ces formations permettent d'éviter la formation de cristaux de glace et permettent d'éviter l'expansion qui entraîne des dommages aux cellules [52]. Pour la synthèse de matériaux par cryomodelage, l'utilisation de CPs permet donc de créer de nombreux clusters d'eau et donc de plus petits pores [53]. Mais la compréhension des phénomènes induits par l'ajout de CPs et d'autres impuretés reste à faire encore aujourd'hui [40].

Une autre voie de structuration par la formulation initiale est de rajouter une phase qui ne contienne pas d'éléments solides dans la dispersion initiale pour obtenir une double porosité. Cette phase rajoutée peut être de même composition chimique mais à l'état solide avant la solidification de l'ensemble de la solution ; par exemple, des billes de glace rajoutées à une dispersion aqueuse de nanofils d'argent [54]. Ou bien à l'état liquide sous forme d'émulsion qui ne disperse pas les éléments solides à structurer ; par exemple une émulsion de cyclohexane dans une dispersion aqueuse de nanofils d'argent [55]. Dans les deux cas ces phases démunies d'éléments à structurer créent une échelle supplémentaire de porosité au matériau final.

En plus de la composition de la solution solidifiée, les conditions de solidification influent aussi sur la structuration. Ainsi, l'application d'une direction de refroidissement permet des solidifications unidirectionnelles [48, 56-59] et au contraire un refroidissement anisotrope permet des structures anisotropes [53] (voir les Figures 1.10a et 1.10b respectivement). La solidification d'une suspension colloïdale par le bas débute par la formation de germes, ce sont les nucléations initiales, s'ensuit alors une étape de croissance des cristaux. Après un temps transitoire, la cinétique de croissance et les morphologies restent sensiblement les mêmes. Il est donc possible de modifier la structure des cristaux en modifiant la nature de la surface du moule [51].

Le phénomène de surfusion, c'est-à-dire la différence entre la température de solidification et la température de nucléation effective affecte également la géométrie des pores [50]. Les pores formés sont plutôt de type cellulaire que de type lamellaire. C'est-à-dire d'organisation aléatoire en opposition à des croissances ordonnées et directionnelles.

La solidification du solvant de dispersion utilisée en tant que moule permet de structurer un très large panel de compositions et d'obtenir de nombreuses dimensions et formes de pores. Elle peut également être couplée à l'impression 3D lorsque la solution est déposée sur un substrat refroidi. Les matériaux ainsi fabriqués présentent une grande liberté de formes [60, 61]. En revanche, la sédimentation des particules dispersées peut occasionner des problématiques de gradients de compositions dans les matériaux fabriqués.

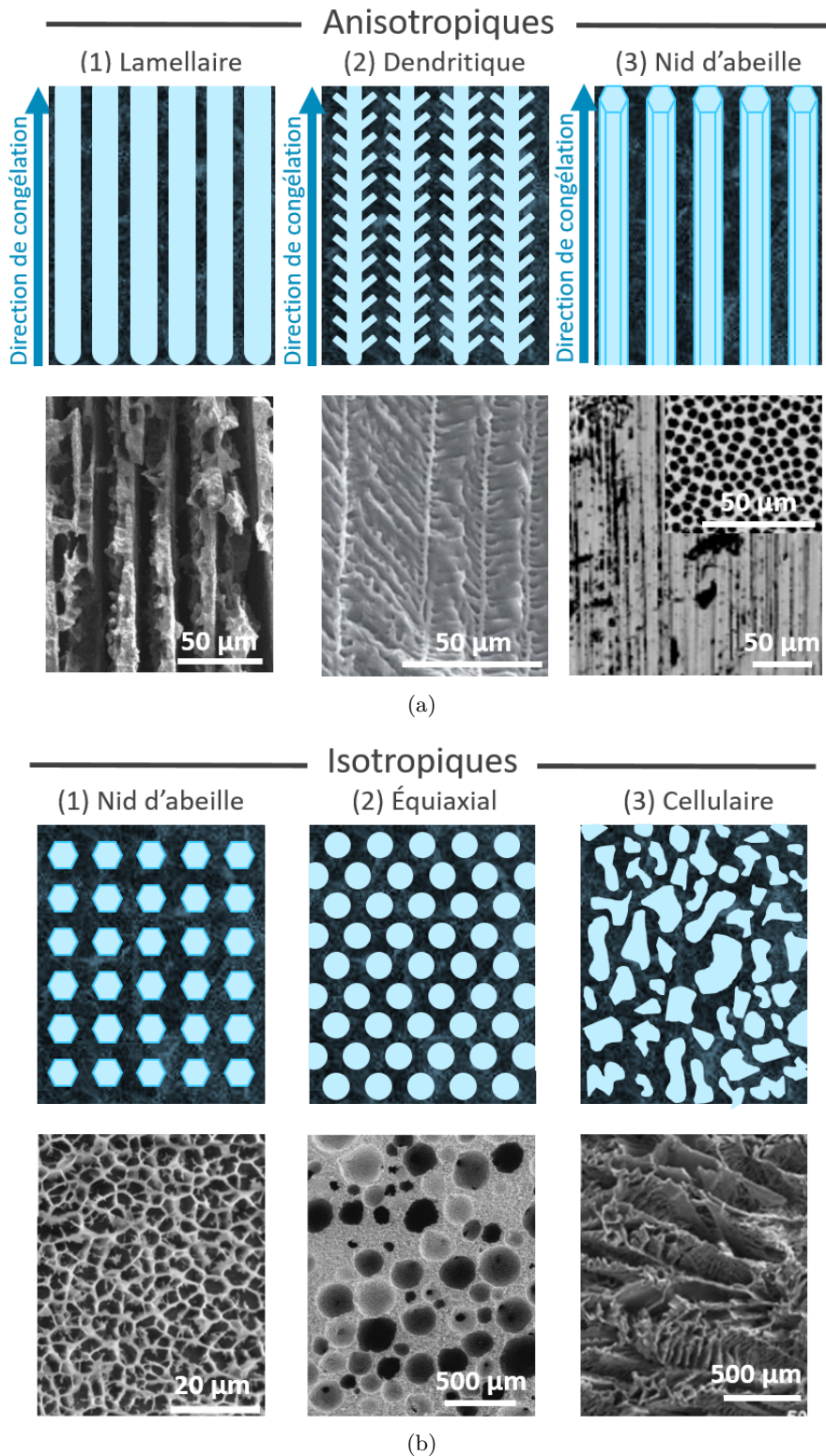


FIGURE 1.10 – Structures types obtenues par cryodessiccation avec au-dessus schématisation de la structure et en dessous exemple de structure tirée de la littérature. (a) Structures anisotropes obtenues en appliquant une direction de refroidissement : (1) structure lamellaire, exemple avec alumine:PVA et saccharose comme CP [51], (2) structure dendritique, exemple d'un cryogel de latex de poly(styrène-acrylique) [62] et (3) structure en nid d'abeilles allongé, exemple d'un cryogel d'acétate de zirconium [63] et (b) structures isotropes : (1) structures nid d'abeilles, exemple d'un cryogel de gel de silice [64], (2) structure équiaxiale, exemple d'un cryogel de mousse d'une dispersion de particules de silice [65] et (3) structure cellulaire, exemple d'un cryogel de PVA [66].



### 1.1.3 Formation de réseaux en solution par réaction de gélification sans utiliser de moule

La gélification désigne la formation d'un réseau 3D solide étendu dans le volume de solution. En raison de la tension superficielle exercée par la structure solide, le liquide contenu dans les pores du gel ne s'écoule pas. Il existe plusieurs procédés de gélification dont le plus largement décrit est le procédé sol-gel (contraction de "*solution*" et "*gélification*").

Le procédé sol-gel permet la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux à partir de précurseurs en solution. Ebelmen en 1845 a réalisé la première polymérisation par procédé sol-gel de l'acide silicique [67]. La Figure 1.11 schématise le procédé sol-gel. Avant d'être à l'état de gel, le système est constitué de colloïdes (oligomères, macromolécules dispersées et des monomères) en solution. Puis, des réactions chimiques entre ces colloïdes permettent la formation d'un réseau solide 3D dans le milieu liquide. Ces liaisons chimiques assurent la cohésion mécanique du matériau. Ainsi, le gel est rigide et ne présente pas de viscosité macroscopique malgré le solvant piégé dans le réseau. Le temps de gel (ou point de gel) correspond au temps nécessaire au passage de l'état de "sol" à l'état de "gel". Ces gels peuvent ensuite être transformés par séchage (voir partie 1.2).

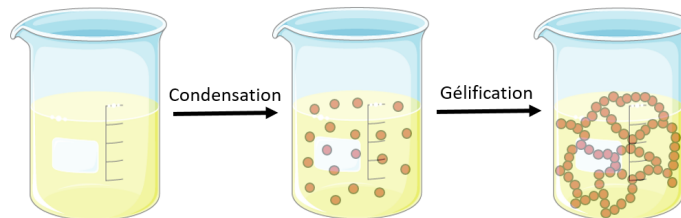


FIGURE 1.11 – Schéma du procédé sol-gel.

La gélification est possible **sans réaction chimique**. La tenue du gel est alors assurée soit par interactions physiques soit par séparation de phases.

Dans le cas de la gélification par **interactions physiques**, il faut distinguer les interactions entre espèces chimiques et polymères des interactions entre nanoparticules. Par exemple, l'alginate, un polysaccharide biosourcé, gélifie lorsque des liaisons physiques se forment entre des ions calcium et deux chaînes de polymères [68]. Les chaînes de polymères reliées entre elles par ces ions calcium constituent le réseau 3D du gel.

Un réseau 3D de nanoparticules 1D ou 2D (nanofils, nanotubes ou nanofeuillets tels que le graphène ou le  $\text{MoS}_2$ ) peut former un gel dont la tenue est assurée par les interactions interparticules. Dans ce cas, lorsque la concentration en particules atteint une valeur limite, les particules s'imbriquent les unes dans les autres ce qui stoppe l'écoulement du solvant et entraîne la formation d'un gel, comme schématisé figure 1.12a. Donc en principe, un gel peut être facilement fabriqué à partir de presque n'importe quel matériau, notamment les suspensions colloïdales de nanofils/nanotubes 1D ou de nanofeuillets 2D. Le procédé de gélification est donc simplifié car aucun agent de réticulation spécifique n'est à ajouter au système. Une plus large gamme de compositions est donc possible. [69] En pratique il suffit de partir d'une dispersion colloïdale et d'évaporer le solvant pour augmenter la concentration en nanoparticules jusqu'à atteindre la concentration permettant la gélification. Cette concentration limite est décrite par S. Mi Jung *et al.* [69] à partir de la théorie de Doi et Edwards [70] qui décrit le comportement de molécules bâtonnets en suspension. Le comportement dynamique des nanofils (ou nanotubes) dans une suspension dépend de la concentration et du FF des nanofils. Ainsi, sur la base du degré d'interaction des particules et du volume exclu d'un nanofil, une suspension peut être classée en quatre régimes de

concentration : dilué, semidilué, concentré isotrope et liquide cristallin (voir figure 1.12b). Ainsi, considérons une suspension de  $n$  nanofils par unité de volume (de longueur  $L$  et de diamètre  $d$  et donc un FF  $a_r = L/d$ ) par unité de volume. Sa concentration en nanofils en fraction volumique ( $\phi$ ) est décrite équation 1.1 [71].

$$\phi = \frac{\pi n L d^2}{4} = \frac{\pi n L^3}{4 a_r^2} \quad (1.1)$$

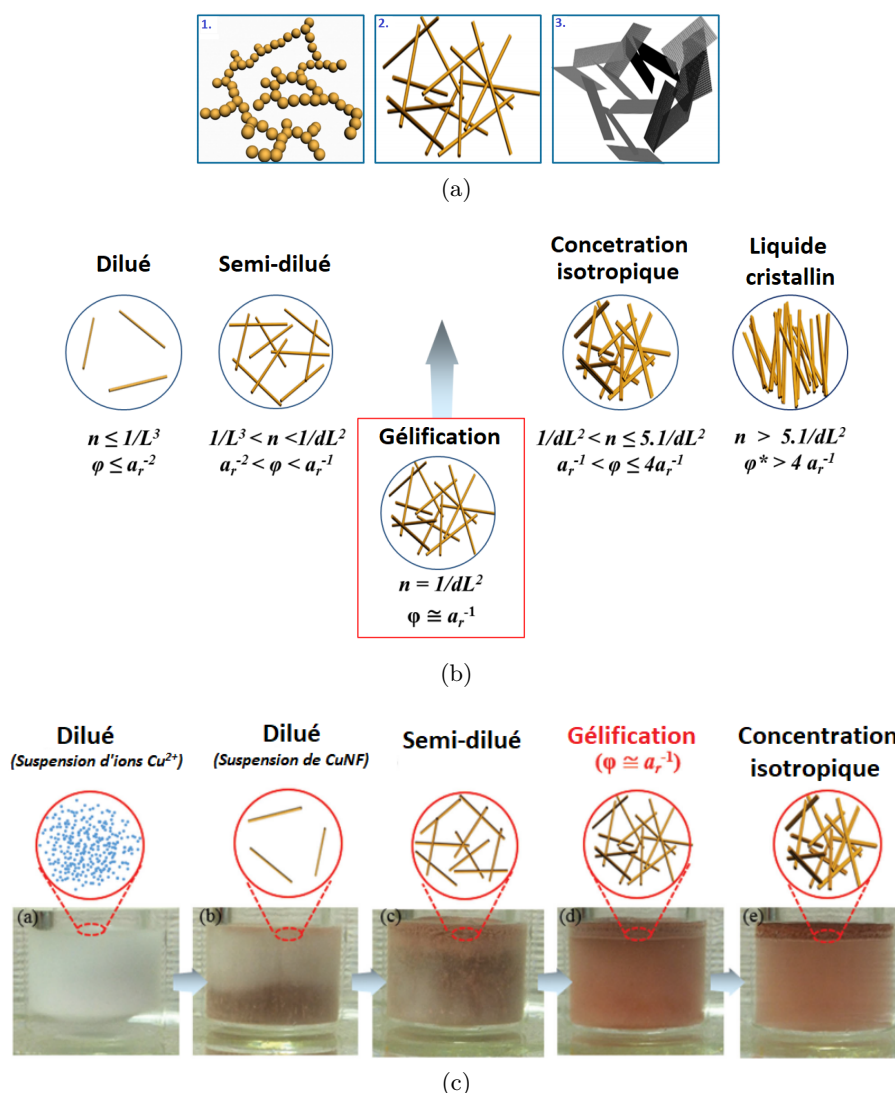


FIGURE 1.12 – (a) Schémas de gels constitués de : (1) nanoparticules sphériques (2) nanoparticules 1D (nanofils ou nanotubes) et (3) nanofeuillets 2D. La tenue du réseau de nanoparticules sphériques est assurée par liaisons covalentes alors qu'elle est assurée par des forces de Van der Waals pour les réseaux de nanofils et nanofeuillets et (b) schématisation des quatre régimes de concentration d'une dispersion de nanofils : solution diluée, semi-diluée, concentrée isotrope et liquide cristallin. La concentration des suspensions est décrite par la fraction volumique  $\phi$ , elle-même liée au FF  $a_r = L/d$  où  $d$  est le diamètre des fils et  $L$  leurs longueurs et  $n$  est le nombre de nanofils par unité de volume de solution. La gélification a lieu à la transition entre la solution semi-diluée et la solution concentrée isotrope. La concentration de gélification est  $\phi_{gel} = a_r^{-1}$ . (c) Exemple d'hydrogel de nanofils de cuivre formé par croissance *in situ* des nanofils jusqu'à ce que  $\phi_{gel} > a_r^{-1}$  [15].

Lorsque la concentration de la suspension de nanofils augmente, le mouvement de rotation de chaque nanofil est inhibé par d'autres nanofils. Une interaction de contacts physique entre les nanofils apparaît. Alors, si la concentration augmente encore, la suspension de nanofils forme un réseau continu et 3D de nanofils en raison de la formation de liaisons physiques par forces de Van der Waals au point de contact entre les nanofils. Il y a donc gélification lors de la transition du régime semi-dilué au régime concentré isotrope. La concentration de gélification est  $\phi_{gel} = a_r^{-1}$  quand  $n = 1/dL^2$ .

Une autre façon d'atteindre ce point de gel sans passer par l'évaporation du solvant est de faire croître les nanofils directement dans la solution. Selon l'équation 1.1, si la longueur des nanofils augmente, la fraction volumique augmente. Par conséquent, le point de gel peut être atteint. La Figure 1.12c schématise cette voie de synthèse avec l'exemple d'un hydrogel de CuNF [15]. La densité d'un aérogel d'AgNF de  $FF = 121$  ainsi obtenu vaut  $88 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  [69]. En suivant cette loi, Qian *et al.* [45] avec des AgNF de  $FF = 785$  devraient obtenir des aérogels de densités minimales égales à  $13 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Or, en utilisant le procédé de lyophilisation ils parviennent à atteindre une densité 2,7 fois inférieure égale à  $4,8 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Ainsi, grâce à la structuration des AgNF par la croissance des cristaux de glace (voir partie 1.1.2) la tenue du réseau d'AgNF peut être faite à densité volumique plus basse.

La gélification sans réaction chimique peut également être induite par **séparation de phases**. A ce jour, aucun consensus clair ne se dégage dans la communauté scientifique mais deux mécanismes principaux sont présentés : la séparation de phases liquide-liquide et la séparation de phases liquide-solide (schématisé sur la Figure 1.13a).

Ainsi, certains affirment que dans un système ternaire la séparation de phases liquide-liquide est induite par une séparation de phases entre le solvant et le non-solvant du polymère semi-cristallin. Ainsi une phase est riche en polymère et en bon solvant alors que l'autre est pauvre en polymère car riche en non-solvant. Or, la phase riche en polymère est de concentration suffisante pour que ce dernier cristallise partiellement. Ces cristallisations partielles constituent le réseau 3D solide du gel alors que la phase pauvre en polymère constitue les pores du gel.

La température est souvent utilisée pour initier la séparation des phases puisque la solubilité des polymères dépend de la température [72].

Mais cette explication de séparation de phases liquide-liquide ne convient pas aux systèmes binaires composés d'un seul solvant et d'un polymère tel que l'hydrogel d'alcool polyvinylique (PVA). En effet, dans un système binaire la séparation de phases liquide-liquide et la cristallisation ne peuvent avoir lieu qu'à l'eutectique (existence de trois phases simultanément). Alors, la séparation de phases serait plutôt liquide-solide et initiée par décomposition spinodale [73]. Cette instabilité thermodynamique cause la formation de fluctuations de compositions dans la solution ce qui permet la formation d'amas qui s'agrègent spontanément. Pour le PVA, ces amas initient la cristallisation partielle du polymère et donc la gélification. Une fois la cristallisation commencée, les séparations de phases liquides-liquides aux proximités des germes cristallisés sont possible et accélèrent le processus [74].

Selon cette théorie, le PVDF-HFP en solution dans de l'acétone (solvant) et de l'éthanol (non-solvant) devrait gélifier par séparation de phases liquides-liquides puisque le PVDF-HFP en solution dans l'acétone seule ne précipite jamais. Pourtant d'après Cardea *et al.* [75-77], la gélification a lieu par séparation de phases solide-liquide dans la zone de gélification montrée sur la Figure 1.13b. Ce processus est schématisé sur la Figure 1.13a.

Les aérogels obtenus à partir de ce procédé par Cardea *et al.* après séchage au CO<sub>2</sub> supercritique présentent des porosités comprises entre 86 et 95 % [75].

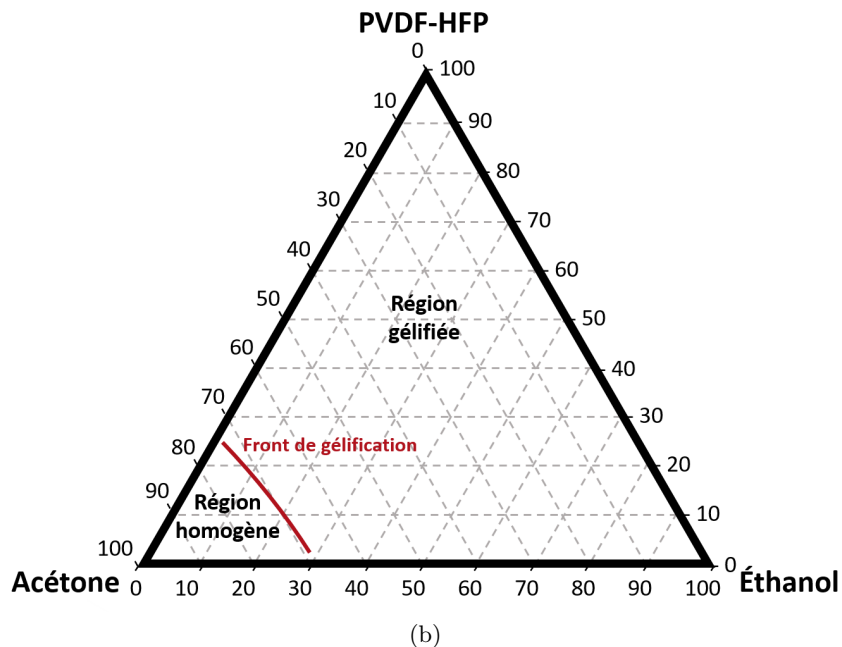
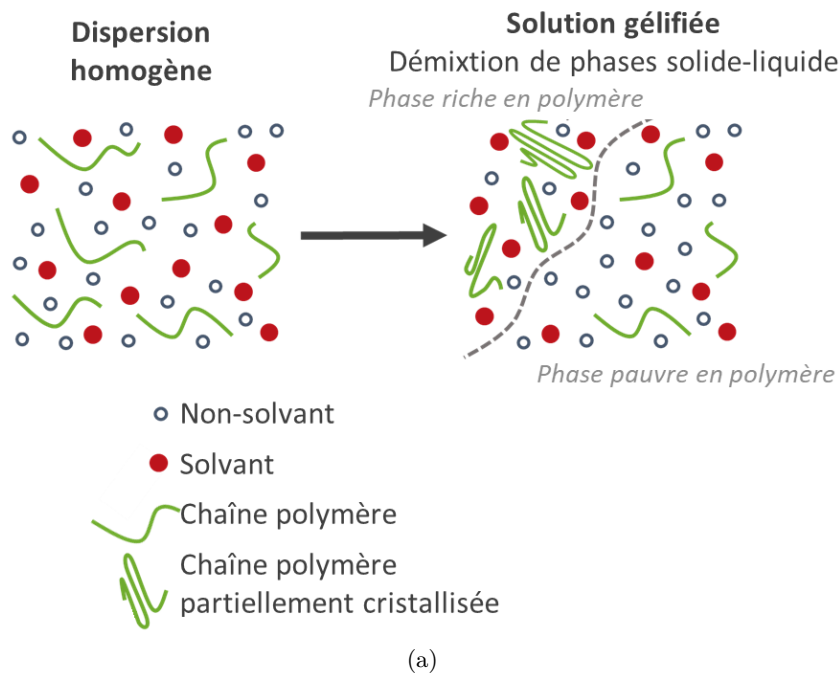


FIGURE 1.13 – (a) Schéma du procédé de gélification par séparation de phases solide/liquide et cristallisation partielle d'un polymère semi-cristallin en présence de deux solvants et (b) diagramme de phases du système ternaire PVDF-HFP:acétone:éthanol à 25°C et pression atmosphérique avec ligne de gélification à partir de laquelle le système est gélifié à cette température. La ligne de gélification dépend de la température.[75]

### 1.1.4 Concept de percolation dans le volume

En 1957, J. M. Hammersley étudiait pour la première fois le phénomène de percolation [78]. Dans ces premiers travaux, la percolation est limitée à l'écoulement d'un fluide à travers d'un lit immobile. Il s'agit donc de la transmission d'un site à un autre par le biais de liens et ce concept peut donc être étendu à d'autres domaines. Lorsque les liaisons actives permettant le transfert de l'information sont présentes en quantité supérieure à un seuil critique alors, l'information « percole » – *i.e.* elle est transmise sur une grande distance. En revanche, en dessous de cette valeur seuil, la transmission est impossible et l'information reste confinée. Cette notion de percolation peut être appliquée à la propagation d'une épidémie. En effet, les personnes contaminées servent de milieu de propagation, lorsque les échanges sont autorisés alors la maladie peut se propager lentement à l'ensemble de la population alors que lorsque les échanges sont limités voire impossibles alors la maladie est bloquée. Dans le cas du transport électronique, il s'agit de dispersions d'éléments conducteurs dans un milieu isolant, comme des nanoparticules dispersées dans un polymère isolant. La formation de chemins de conduction macroscopique est assurée à partir d'une concentration suffisante en particules. Les facteurs déterminants démontrés dans de nombreuses études sont la densité d'objets et leur morphologie. Ainsi, des particules à grand facteur de forme permettent la percolation à plus faible densité [79, 80].

La formation d'un réseau 3D poreux et conducteur électrique est liée au concept de percolation. En effet, la percolation électrique est recherchée dans l'air pour les matériaux métalliques ou polymériques conducteurs (matière conductrice vs. porosité) ou dans une matrice polymère et dans l'air pour les matériaux composites (matière conductrice vs. matrice isolante vs. porosité).

Une fois les réseaux d'éléments constituants solides formés en solution (solidifiée ou gélifiée), les solvants doivent être retirés afin d'obtenir un matériau poreux.

## 1.2 Séchage des réseaux tridimensionnels formés et obtention de matériaux poreux solides

Nous avons vu dans la partie précédente 1.1 qu'il était possible de suivre plusieurs voies de structuration des matériaux pour former des réseaux 3D solides. Certaines voies de fabrication, comme la moussabilité d'un métal fondu permettent d'obtenir directement un matériau poreux. Mais d'autres voies nécessitent un séchage pour conserver la structure préalablement formée. Le matériau poreux synthétisé est un cryogel. Les gels formés en solution subissent de fortes contractions lors de séchages à températures et pressions ambiantes ce qui entraîne également l'effondrement de la structure. Le matériau synthétisé, un xérogel, présente alors de faibles porosités. Ces gels doivent être séchés alors que le solvant n'est plus à l'état liquide. Donc, après solidification du solvant ou après passage à l'état supercritique. Dans le premier cas il s'agit également d'un cryogel, dans le second il s'agit d'un aérogel.

### 1.2.1 Séchage lent des phases liquides piégées dans les gels : synthèse de xérogels

La gélification est la formation d'un réseau 3D en solution (voir partie 1.1.3). Quel que soit le procédé de formation du gel, celui-ci emprisonne des gouttes de solvant. Ces gouttes

peuvent sécher par évaporation. Le liquide se transforme en gaz à une vitesse finie et la quantité de liquide diminue. Ces gouttes exercent des forces de capillarité des parois du gel vers leurs centres. Or, selon la loi de Laplace (équation 1.2) et en supposant les pores du gel sphériques, ces forces augmentent lorsque la taille de goutte diminue suivant la relation suivante :

$$\Delta p = p_i - p_0 = \frac{2\gamma}{R_{th}} \quad (1.2)$$

Où  $\Delta p$  est la surpression de la goutte,  $p_i$  est la pression dans la goutte et  $p_0$  la pression du milieu extérieur,  $R_{th}$  le rayon théorique de la goutte dans les pores du gel et  $\gamma$  la tension superficielle.

Si  $\gamma = 0,02 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$  (valeur type pour les solvants organiques) et que  $R_{th} = 10 \text{ nm}$  (dans un gel, les pores font en général de 1 à 10 nm) alors l'équation 1.2 donne  $\Delta p = 4 \text{ MPa}$  et pour le cas particulier de l'eau où  $\gamma = 0,072 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$  et une même taille de pores, la pression générée vaut alors 7,2 MPa. Comme les parois du gel sont délicates, ces forces les déforment ou les cassent au cours du séchage et la perte de volume est importante. La perte de volume entre le gel initial et le xérogel est d'un facteur de 8 à 10. Par conséquent, la perte de porosité est également importante [81].

Les conditions de séchage ne sont donc pas à négliger au moment de la synthèse de matériaux poreux de faibles densités à partir de gels. Il faut donc éviter les tensions superficielles induites par la phase liquide lors du séchage. Deux modes de séchage sont donc possibles : la cryodessiccation (partie 1.2.2) ou le séchage supercritique (partie 1.2.3).

### 1.2.2 Séchage par sublimation des solvants solidifiés (cryodessiccation ou lyophilisation) : synthèse de cryogels

Nous avons vu dans la partie 1.1.2 qu'il était possible de former des réseaux 3D de colloïdes en suspension en cristallisant le solvant dans lequel elles sont dispersées. Puisque le solvant est à l'état solide, le seul séchage envisageable permettant d'éviter l'effondrement de la structure formée est la sublimation (sur la Figure 1.14). En effet, toute fusion totale ou partielle entraîne la perte définitive de l'organisation obtenue.

Si le solvant d'un gel n'est pas compatible avec la cryodessiccation, il est parfois possible de procéder à un échange de solvant par bains successifs [82].

Le procédé de séchage par cryodessiccation se divise en 3 étapes principales : la congélation (voir partie 1.1.2), la lyophilisation primaire et la lyophilisation secondaire. La Figure 1.14c schématise l'évolution des températures des plateaux et d'un échantillon et la pression de la chambre dans un lyophilisateur à plateaux lors d'une cryodessiccation.

La lyophilisation primaire débute lorsque la pression dans la chambre est abaissée au-dessous de la pression du point triple du solvant alors que la température de l'échantillon est basse. La sublimation du solvant débute, comme c'est une réaction endothermique, la température de l'échantillon est abaissée à ce moment. Lors de cette étape, la température de la chambre augmente entraînant la sublimation du solvant. Lorsque la température de l'échantillon est égale à celle de la chambre, la lyophilisation est terminée.

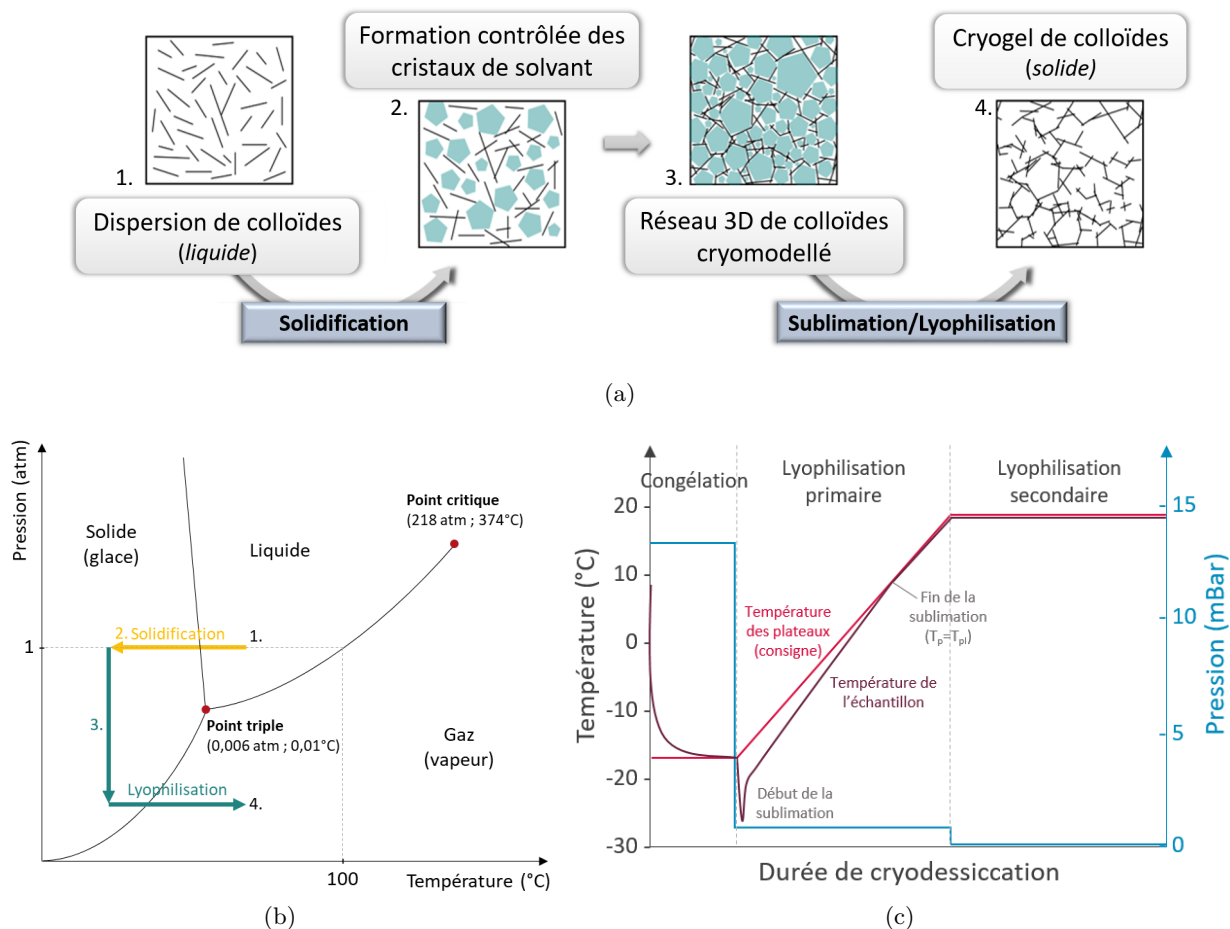


FIGURE 1.14 – (a) Schéma du procédé de cryodessiccation complet : de la structuration des éléments par la glace au retrait du moule par sublimation, (b) diagramme de phases de l'eau avec représentation des transitions de phases impliquées dans la cryodessiccation : la congélation suivie de la lyophilisation par sublimation et (c) schéma de l'évolution des températures des plateaux et d'un échantillon et de la pression dans la chambre d'un lyophilisateur à plateaux lors des trois étapes constituant le procédé de cryodessiccation : la congélation, la lyophilisation primaire et la lyophilisation secondaire.

La lyophilisation secondaire est la dernière étape et permet de retirer les traces de solvant adsorbées aux surfaces du matériau à température ambiante et à plus basse pression encore. La durée totale du procédé varie de plusieurs heures à plusieurs jours en fonction des consignes de températures, mais aussi de la quantité de solvant à sublimer.

### 1.2.3 Séchage supercritique des solvants piégés dans les réseaux gélifiés : synthèse d'aérogels

Un aérogel au sens strict est un gel (voir partie 1.1.3) duquel a été retirée la phase de solvant liquide initialement localisée dans les interstices du réseau tridimensionnel poreux et solide et remplacée par de l'air suivant une technique de séchage préservant la structure 3D. Dans la littérature, nombre de cryogels sont dénommés aérogels alors qu'il n'y a pas eu de gélification et que la glace en a modifié la structure 3D. Par soucis de cohérence avec la littérature, la distinction entre aérogels et cryogels ne sera pas faite dans ce manuscrit et

seul le terme *aérogel* sera utilisé pour désigner nos matériaux indépendamment du procédé de synthèse utilisé.

En 1931, les premiers aérogels sont synthétisés par S. S. Kistler [2], suivant un procédé sol-gel puis un séchage supercritique. Les premiers travaux sur les aérogels concernaient principalement ceux à base de silice ( $\text{SiO}_2$ ). C'est uniquement à partir des années 70 que les aérogels connaissent un regain d'intérêt et que l'on voit émerger de nombreuses compositions différentes : organiques (par exemple résorcinol-formaldéhyde [83], PU, polystyrène (PS), ...), inorganiques (par exemple  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , ...), carbonés (nanotube de carbone (CNT), graphène, carbone), biosourcés (dérivés de cellulose, chitine, protéines, ...) [84].

La conservation du réseau 3D lors de l'étape de séchage est critique et la qualité de l'aérogel en dépend. Comme décrit dans la partie précédente (1.2.2) il est nécessaire d'éviter le séchage du solvant de la phase liquide à gazeuse car cela entraînerait l'effondrement des structures. En effet, le séchage d'une phase liquide contenue dans des pores d'un réseau solide induit des tensions superficielles. Au cours du séchage, la taille des gouttes diminue. Ce qui cause l'augmentation des tensions superficielles. Ces forces sont exercées des parois vers le centre des gouttes et causent de fortes contractions du réseau solide. Le matériau obtenu est de faible porosité et appelé xérogel. Le séchage supercritique permet d'éviter les tensions de surface entre le solvant et les parois des gels.

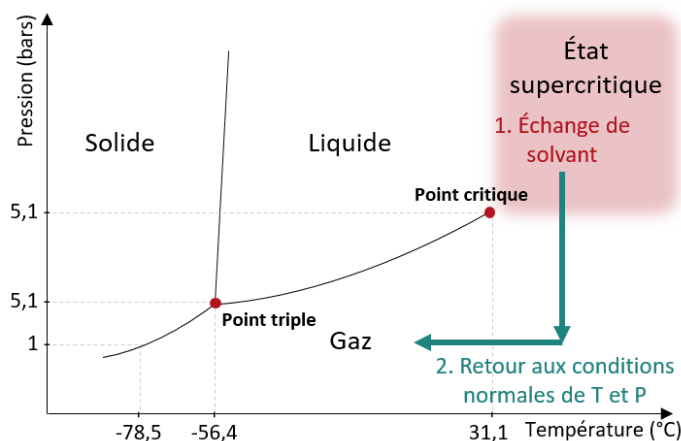


FIGURE 1.15 – Diagramme de phases du  $\text{CO}_2$  avec emphase en jaune sur la plage de conditions de température et de pression où le  $\text{CO}_2$  est à l'état supercritique.

Des solvants comme l'éthanol peuvent être séchés suivant ce procédé [69], mais il peut être coûteux voire impossible d'atteindre l'état de fluide supercritique pour d'autres. Par exemple, le point critique de l'eau est à  $374^{\circ}\text{C}$  et 218 atm. Au contraire, le point critique du  $\text{CO}_2$  est plus facilement atteignable ( $31,1^{\circ}\text{C}$  et 5,1 bar) comme montré sur le diagramme de phases du  $\text{CO}_2$  Figure 1.15. Cette accessibilité à bas coût de l'état supercritique du  $\text{CO}_2$  en a fait le solvant le plus largement utilisé pour la synthèse d'aérogels dans la littérature. Un balayage des gels par du  $\text{CO}_2$  supercritique permet d'échanger le solvant contenu dans les pores du gel par du  $\text{CO}_2$ . Lorsque tout le solvant est remplacé par du  $\text{CO}_2$ , alors la pression de la chambre est abaissée et le gel ne contient plus que du  $\text{CO}_2$  gazeux. Les pores du gel n'ont pas été altérés lors du séchage et le matériau obtenu est un aérogel. Si le solvant contenu dans les pores du gel n'est pas soluble dans le  $\text{CO}_2$  supercritique, un échange de solvant préalable est nécessaire. Pour cela le gel est plongé dans plusieurs bains du solvant souhaité.

Très largement utilisé pour obtenir des aérogels à partir de structures gélifiées, le séchage par  $\text{CO}_2$  supercritique est également applicable à des matériaux cryomodelés [53].



Finalement, le séchage supercritique est très souvent appliqué aux réseaux formés par gélification car ce mode de séchage permet de conserver la structure du gel. Mais la cryodessiccation peut également être appliquée à ces structures gélifiées. Les Figures 1.16.a-c. sont des clichés MEB de gels de CuNF formés par interactions interparticules et ayant été séchés selon les trois modes de séchage présentés dans cette partie : séchage à température et pression ambiantes, cryodessiccation (congélation puis sublimation du solvant) et séchage supercritique. Dans le premier cas, la structure 3D est perdue et seul un dépôt plan de CuNF est observable, comme discuté en partie 1.2.1. Dans le second cas, la structure 3D est conservée et l'on observe deux échelles de porosité : celle imposée par le gel et le réseau de CuNF et celle imposée par le moule de glace formé lors de la congélation. Ces pores supplémentaires ne sont pas observables sur le cliché de l'aérogel puisque le séchage supercritique permet de passer directement du gel au matériau poreux sans passer par l'étape forcément structure qu'est la congélation.

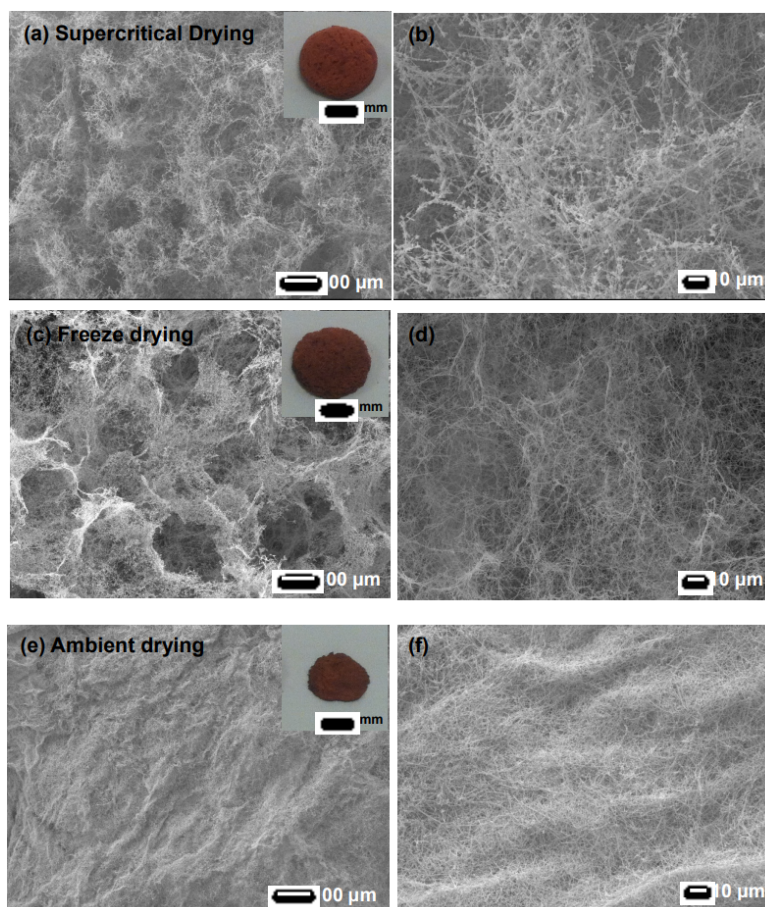


FIGURE 1.16 – Clichés MEB de réseaux de CuNF gélifiés par interactions interparticules et séchés suivant les trois modes de séchage présentés : (a) séchage à température et pression ambiantes, (b) cryodessiccation et (c) séchage supercritique. La cryodessiccation implique une étape préalable de congélation du solvant contenu dans le gel de CuNF. Cette étape structurante supplémentaire est la cause de la différence d'organisation entre le gel séché par cryodessiccation et le gel séché par séchage supercritique. Le séchage à température et pression ambiante a causé l'effondrement du réseau 3D formé lors de la gélification. [15]

Ainsi, seuls les séchages supercritiques et par lyophilisation permettent l'obtention de matériaux présentant de grandes porosités. La formation du réseau solide doit être créée avant séchage pour le séchage supercritique alors que lors du séchage par lyophilisation,

la congélation entraîne la formation du réseau solide. Il est donc possible de synthétiser des aérogels sur une plus large gamme de compositions par lyophilisation que par séchage supercritique à condition que les solvants soient compatibles avec le procédé.

## 2 Les différentes voies d'élaboration permettant la conduction électrique dans les réseaux 3D poreux

Nous avons vu dans la partie précédente (partie 1) qu'il existait de nombreuses voies de synthèse des matériaux poreux et de nombreuses compositions possibles. La porosité de ces matériaux permet d'obtenir de larges surfaces spécifiques déployées et d'alléger les structures. Or, certaines applications comme le stockage de l'énergie électrique requièrent des matériaux électriquement conducteurs. La propriété de conduction électrique peut être due à la nature du matériau ou des matériaux composants le réseau solide ou alors ajoutée en fin de procédé soit par traitement de surface ou alors par imprégnation du matériau poreux. Dans tous les cas, la faible quantité de matière solide et conductrice des matériaux poreux implique des résistances élevées en comparaison au matériau originel dans une organisation spatiale dense. Ainsi, des mousses métalliques de cuivre ou de nickel d'une densité de 4% ont des conductivités électriques qui représentent environ 1% de celles des métaux de base [24].

Mais, de meilleures conceptions électriques sont atteignables pour les matériaux poreux en jouant sur les compositions et leur organisation spatiale. L'objet de cette partie est de décrire les différentes compositions possibles pour obtenir la conduction électrique et d'en discuter les avantages et inconvénients.

L'ensemble des propriétés des matériaux cités dans cette partie sont recensées dans la Table 1.1 à la fin de la partie.

### 2.1 Matériaux poreux constitués de phases continues électriquement conductrices

Les phases continues conductrices peuvent être de natures distinctes. On distingue par exemple les phases continues métalliques comme les mousses et éponges métalliques présentées en partie 1.1. et les phases continues de polymères intrinsèquement conducteurs comme le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT:PSS).

#### – Phases continues métalliques

Les matériaux poreux dont le réseau solide 3D est constitué d'une phase continue métallique sont fabriqués soit suivant des procédés métallurgiques soit suivant des procédés électrochimiques, comme discuté plus largement dans les parties 1.1.1 et 1.1.2. Ces procédés sont très différents et donc les matériaux obtenus le sont également. Ainsi, les mousses et les éponges fabriquées à partir de métal fondu ou de poudres métalliques compactées présentent des tailles de pores millimétriques et des épaisseurs d'arêtes pouvant aller de la dizaine à la centaine de microns ; alors que les éponges obtenues par voie électrochimique (structuration du moule colloïdal puis électrodépôt, voir 1.7) forment des pores microniques et des arêtes submicroniques.

Comme les arêtes sont constituées de phases continues métalliques, ces mousses et éponges présentent les meilleures conductivités électriques. Pourtant, la plupart des applications des mousses et éponges métallurgiques ne requièrent pas de bonnes conductivités électriques. En effet, on peut les retrouver autant dans des applications d'allègement des structures que d'absorption d'énergie et de vibrations. Comme les EMs présentent des pores ouverts, se distinguent d'autres applications du fait de cette interconnectivité qui permet à d'autres milieux tels que les liquides ou les gaz de passer à travers le matériau. Ces applications sont de contrôle thermique, de blindage électromagnétique et d'absorption acoustique principalement. Mais dès lors que les pores sont plus petits, comme pour les éponges fabriquées électrochimiquement, alors d'autres applications sont possibles : électrodes, filtres et catalyses. [5] Or, la synthèse de ces derniers est complexe et implique de nombreuses étapes [34, 36].

– *Phases continues polymériques*

Les aérogels de polymères conducteurs présentent les propriétés ordinaires des aérogels en même temps que d'excellentes propriétés de conduction électrique. [85]

En plus d'être peu denses, les mousses et éponges de polymères sont simples à fabriquer, bon marché et présentent une large gamme de porosités possibles. La grande majorité des polymères sont d'excellents isolants électriques et d'autant plus sous forme de mousses et éponges, où l'air contenu dans les pores augmente leurs propriétés isolantes. Mais il existe des polymères intrinsèquement conducteurs électriques présentant des conductivités électriques [86]. Certains de ces polymères peuvent être poreux.

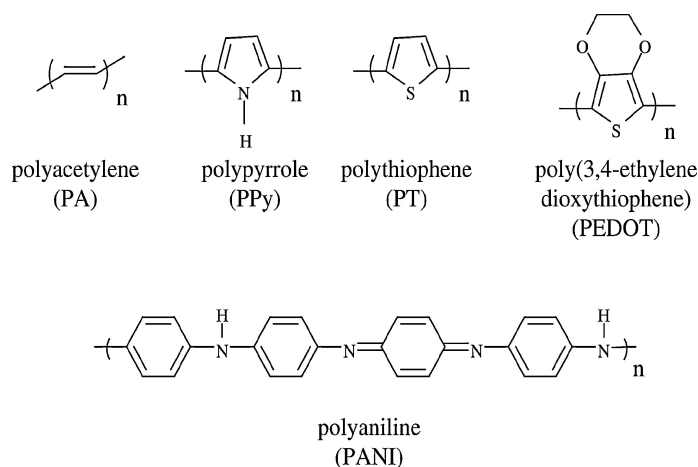


FIGURE 1.17 – Structures chimiques de polymères conducteurs classiques [87].

La caractéristique électronique commune des polymères conducteurs purs est un système de liaisons  $\pi$ -conjuguées formé par la superposition des orbitales  $p_z$  des atomes de carbone. Dans certains systèmes, l'orbitale  $p_z$  des atomes d'azote fait également partie du réseau conjugué, notamment dans la polyaniline (PANI) [86]. Les structures chimiques de polymères conducteurs classiques sont présentées sur la Figure 1.17.

La conduction électrique est permise grâce au dopage, de type  $n$  (donneur d'électron, par exemple Na, K, Li) ou de type  $p$  (accepteur d'électrons, par exemple  $\text{PF}_6$ ,  $\text{BF}_4$ , Cl). Cet ajout de charges permet de créer des niveaux d'énergie supplémentaires qui se superposent avec la bande de valence, initialement pleine et la bande de conduction, initialement vide.

La bande de conduction ainsi devenue accessible, le polymère est alors conducteur. Ainsi, une large gamme de conductions est possible, pouvant varier de  $10^1$  à  $10^4$  S·cm. En revanche, cette conductivité électrique décroît lorsque sa température diminue.

Le procédé de synthèse de ces polymères conducteurs peut modifier jusqu'à quatre ordres de grandeur leurs conductions électriques. En effet, la nature du solvant et des vapeurs de solvant modifie la structure du polymère et par conséquent ses propriétés de conduction. [88]

Tous les polymères ne peuvent être facilement fabriqués par moussabilité ou par des moules pour former des pores. C'est le cas de la PANI, ce polymère conducteur d'intérêt pour des applications électrochimiques est souvent déposé sur des supports poreux pour augmenter l'interface entre le polymère et l'électrolyte. Ainsi des supports tels que des mousses métalliques (de zinc principalement [89]) et des mousses et éponges polymères (mousses de PU, de PVA [90], aérogels de cellulose) ou des éponges carbonées [91] sont utilisés. A ce jour, la voie de structuration en réseau 3D par gélification suivie d'un séchage supercritique n'est que peu explorée [92, 93] et la cryodessiccation est inexistante dans la littérature pour ce polymère.

Le PEDOT a été découvert en 1988 par Jonas, Heywang et Werner Schmidtberg et breveté comme nouveau type de polymère conducteur aux niveaux de conduction électrique prometteurs lorsque dopé [88]. Le PEDOT est un meilleur conducteur que la PANI et la PPy (entre 300 et 500 S·cm<sup>-1</sup> contre 0,1 et 5 S·cm<sup>-1</sup> et 10 et 50 S·cm<sup>-1</sup> respectivement et non poreux). [94]

Le PEDOT est également favorisé lors de l'élaboration de matériaux poreux polymères et conducteurs du fait de la facilité de mise en forme. Ainsi mousses, cryogels et aérogels de PEDOT et de PEDOT :PSS sont largement décrits dans la littérature. [95-97] Ainsi un exemple d'aérogel de PEDOT obtenu par séchage supercritique présente une conductivité électrique de 0,1 S·cm<sup>-1</sup> [95]. Le PEDOT :PSS est commercialisé depuis 1980 en dispersion stable dans l'eau. Cependant, la faible solubilité du PEDOT est la principale limite à la fabrication de matériaux poreux. Le polystyrène sulfonate (PSS) a alors été utilisé pour augmenter la solubilité du PEDOT. Cependant, cet ajout peut réduire la conductivité du PEDOT. [94] Néanmoins comme la mise en forme est ainsi facilitée, de nombreux matériaux poreux ont été élaborés à partir de PEDOT:PSS. Ces aérogels et cryogels présentent tout de même de bonnes conductivités électriques. [95-97]

Mais ces matériaux poreux polymères sont de stabilité limitée notamment lorsqu'ils sont utilisés en tant qu'électrodes [98]. Ainsi, pour augmenter la stabilité électrochimique des matériaux poreux conducteurs électriques, des hybrides polymères/métal de phases continues ont été étudiés.

#### – *Phases continues composites métal-polymère*

Les matériaux poreux à phases continues de compositions hybrides sont élaborés en utilisant une mousse polymère ou métallique en tant que matrice initiale puis recouverte ou imprégnée de métal ou de polymère. Cette hybridation permet de tirer profit des propriétés d'intérêt de chacun des matériaux utilisés.

Ce principe de fabrication a par exemple été appliqué pour fabriquer des électrodes de supercondensateur à partir de PANI électrodéposée sur une mousse de nickel [89].

Dans l'objectif d'obtenir des structures poreuses et électriquement conductrices, il est possible de fabriquer des mousses puis de les recouvrir d'une fine couche métallique par CVD [16]. Mais cette méthode est coûteuse.

Finalement, les matériaux poreux électriquement conducteurs constitués de phases continues métalliques présentent souvent des conductivités électriques élevées pour des matériaux poreux, mais sont en contrepartie souvent denses ou chères à synthétiser. En revanche, les matériaux poreux constitués de phases continues polymériques ont l'avantage d'être rendus poreux par moussabilité. Mais les polymères conducteurs présentent des conceptions électriques insuffisantes.

Ainsi, nous cherchons des systèmes permettant l'obtention de petits pores et de procédé peu complexes tout en conservant de bonnes conceptions électriques. Les phases continues ne correspondent pas à ces exigences. Qu'en est-il des réseaux solides 3D de particules électriquement conductrices ?

## 2.2 Matériaux poreux constitués de nanoparticules conductrices

Un réseau 3D de nanoparticules conductrices est également conducteur électrique. Nous avons vu en partie 1.1.2 et 1.1.3 qu'il était possible d'organiser les nanoparticules en réseaux 3D quelles que soient leurs formes suivant les mécanismes de gélification et par congélation de dispersions. Nous avons également vu que ces organisations dans l'espace pouvaient être séchées pour obtenir des matériaux solides (parties 1.2.2 et 1.2.3).

Les nanoparticules considérées comme éléments constituants ont de grands FF et sont principalement les nanofils métalliques [45, 69, 99] et les nanoparticules carbonées telles que le graphène [42], les fibres de carbone [100, 101] et les CNT [102, 103]. Des composites de ces particules conductrices ont également été étudiés [59, 60, 104, 105]. Les aérogels constitués de nanofils métalliques et en particulier des AgNF présentent les meilleures conductivités. Par exemple, Sung Mi Jung *et al.* [69] ont comparé les conceptions électriques d'aérogels obtenus par séchage supercritique des gélifications d'AgNF, de SWCNT et de graphène à la concentration de gélification des dispersions et ont obtenu des conductivités égales à  $3 \cdot 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $91 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  et  $273 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  respectivement. En effet, les AgNF étant plus conducteurs électriques que les MWCNT et le graphène, la structure 3D composée de ces particules présente de meilleures conceptions électriques. Ces aérogels présentent en contrepartie de plus grandes densités ( $88 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$  et  $13 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$  dans le même ordre).

Comme discuté dans la partie 1.1.4, les particules à fort FF permettent la percolation à plus faible densité que des particules sphériques par exemple. Ce concept de percolation peut être extrapolé à la tenue du matériau grâce à la cohésion des particules entre elles permise à plus faible densité lorsque celles-ci présentent de grands FF. Ainsi de très faibles densités sont atteignables. Par exemple les plus faibles densités atteintes pour des aérogels conducteurs sont obtenues pour un aérogel de CNT à  $2,7 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$  [69] et pour un aérogel de CuNF à  $4,6 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$  [99]. Les conductivités électriques rapportées pour ces deux aérogels restent élevées malgré la grande porosité et valent  $90 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ .

Un des paramètres permettant de modifier la conductivité électrique des matériaux est la distribution des pores. De plus gros pores induisent des parois plus denses en particules conductrices dans lesquelles la conduction électrique est favorisée. En effet Jae Young Oh *et al.* [54] ont obtenu des aérogels présentant une conductivité égale à  $4200 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  avec

des AgNF de longueurs comprises entre 5 et 15  $\mu\text{m}$  en ajoutant des billes de glace à la dispersion d'AgNF avant congélation pour créer une double porosité avec de plus gros pores dispersés parmi de plus petits pores. Alors qu'avec des nanofils de mêmes longueurs et un taux de charge en AgNF similaire mais sans ajout de billes de glace, Huai-Ling Gao *et al.* [106] n'atteignent que  $2150 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ .

Les résistances de contact des jonctions interparticulaires limitent les performances de ces matériaux 3D par rapport aux matériaux à phases continues métalliques. Ainsi, Fang Qian *et al.* [45] ont gagné 2-3 ordres de grandeur de conductivité électrique entre des aérogels d'AgNF avant et après traitement thermique. Le traitement thermique induit le frittage localisé des AgNF ce qui optimise la jonction [80]. Même sans traitement, les matériaux poreux constitués de nanoparticules conductrices présentent de meilleures conceptions que les matériaux poreux constitués de phases continues polymériques.

Ainsi, les aérogels de nanofils métalliques se distinguent par de très hautes conductivités électriques pour des densités plus élevées par rapport aux aérogels carbonés. Néanmoins, le graphène et les nanotubes de carbones présentent un coût de fabrication non négligeable et impliquent l'utilisation de solvants souvent toxiques. Parmi les nanofils métalliques, l'intérêt s'est porté sur les AgNF plutôt que sur les CuNF car ces derniers s'oxydent à l'air et sont donc moins stables.

#### – Synthèse des nanofils d'argent

Depuis les années 2000, de nombreuses voies de synthèse de nanofils métalliques et notamment nanofils d'argent et de cuivre ont été explorées. Parmi ces méthodes se distingue la croissance assistée par des membranes poreuses [107, 108], par irradiation ultra-violet [109], par voie électrochimique [110] et par procédé polyol en solution [111-113]. Seul le procédé polyol permet à la fois un bon contrôle de la morphologie des nanofils tout en permettant de produire de grandes quantités d'objets. Pour ces raisons, cette méthode s'est imposée ces vingt dernières années.

Le procédé polyol, initialement décrit par Fiévet *et al.*, permet la synthèse de particules métalliques par simple réduction de sels métalliques par un polyol, en général l'éthylène glycol [114]. La synthèse des AgNF par procédé polyol a été décrite par Xia *et al.* [111, 112].

Lors de la synthèse des AgNF, l'éthylène glycol réduit le nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) en présence de polyvinylpyrrolidone (PVP). Le PVP est un agent nucléant et agent encapsulant. En se liant préférentiellement aux faces  $\{100\}$ , le PVP favorise la croissance des faces  $\{111\}$ . La croissance favorisée de ces faces induit la directionnalité de la croissance des fils et permet l'obtention de particules à haut facteur de forme (FF, le ratio entre longueur et diamètre). Le mécanisme de synthèse est schématisé sur la Figure 1.18 [111].

La synthèse des nanofils peut être décomposée en trois étapes : la nucléation, l'évolution du nucléi en germes stables et la croissance des germes. Il est possible de contrôler la forme des nano-objets synthétisés en modifiant la thermodynamique et la cinétique de ces étapes. Parmi les paramètres de synthèse importants ressortent la concentration et la masse molaire du PVP [111]. Les travaux de Djadidi Toybou au laboratoire ont permis de souligner le lien entre nature de co-nucléant ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KBr}$ ) et la température de synthèse aux diamètres et longueurs des AgNF synthétisés [115, 116].

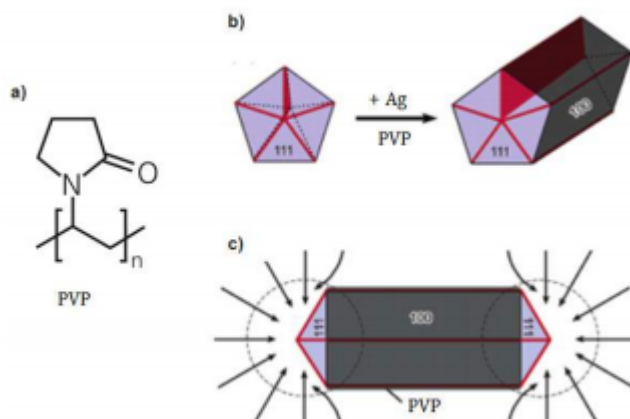


FIGURE 1.18 – a) Formule chimique du PVP et proposition d'un mécanisme de croissance des AgNF avec b) la croissance à partir d'un germe avec en zone grisée le PVP liée aux plans  $\{100\}$  et c) la croissance préférentielle des faces  $\{111\}$  permettant l'obtention d'AgNF. Image tirée de [113].

Dans les aérogels, les nanoparticules ne sont liées entre elles que par interactions interparticules. La nature de ces jonctions peut être modifiée, notamment par traitements thermiques [45] et [117]. Ces traitements thermiques permettent de meilleurs contacts et donc de meilleures conductivités électriques. Mais ne permettent pas une augmentation drastique de la tenue mécanique de ces matériaux. Les modules d'Young en compression restent faibles pour les aérogels de nanofils métalliques dont les valeurs sont inférieures à la centaine de kPa à l'exception des AgNF-A de Fang Qian *et al.* [45] qui atteignent la valeur exceptionnelle de 16,8 kPa pour une densité de  $50 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Afin d'améliorer les résistances mécaniques, l'hybridation est considérée. L'hybridation avec des particules conductrices tels que le graphène permet une légère amélioration du module d'Young 1,43 kPa pour une conductivité de  $4,4\cdot 10^5 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  et une densité de  $122 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  [59]. L'hybridation avec des polymères présente en revanche de plus nettes améliorations.

### 2.3 Matériaux hybrides conducteurs : phases continues et nanoparticules

Trois voies d'hybridation des réseaux poreux nanoparticules et phases continues de polymères sont présentées dans la littérature : l'imprégnation d'une mousse polymère par des nanoparticules, l'imprégnation d'un réseau de nanoparticules par un polymère et la formation du réseau poreux à partir d'une dispersion de polymères et de nanoparticules.

**L'imprégnation d'une mousse polymère** par des nanoparticules est réalisée par immersion d'une mousse polymère dans une dispersion de nanoparticules suivie d'un séchage à pression ambiante. Suivant ce procédé simple, les nanoparticules sont déposées sur les parois de la mousse [118-120]. La quantité d'AgNF déposée augmente avec le nombre de bains d'immersion effectué. Les conductivités atteintes suivant cette méthode sont de  $0,45 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  pour une mousse de latex de caoutchouc naturel après 5 cycles d'immersion dans une solution à  $4 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  [118] et de  $5,2\cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  pour une mousse de PU après 3 cycles d'immersion dans une solution à  $10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  [120].

**L'imprégnation d'un réseau de nanoparticules** par un polymère est réalisée par ajout d'une solution de précurseurs de PDMS à un réseau déjà formé de nanoparticules [54,

55, 101, 121, 122]. Le matériau résultant perd sa porosité et présente donc une densité élevée ( $>965 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ , la densité du PDMS) par rapport aux autres matériaux présentés dans ce chapitre.

**La formation du réseau poreux à partir d'une dispersion de polymères et de nanoparticules** est la voie de synthèse favorisée dans la littérature pour réaliser des matériaux à grandes porosités et conducteurs électriques. Puisque polymère et nanoparticules conductrices sont dispersés en solution, les méthodes de synthèse impliquent une étape de séchage et sont donc la lyophilisation et la gélification suivie d'un séchage supercritique (voir partie 1.2). Le polymère utilisé doit à la fois être compatible avec le procédé de formation du réseau solide (solidification du solvant ou gélification) mais aussi compatible avec la méthode de séchage (lyophilisation ou supercritique). Principalement, la lyophilisation est utilisée pour les polymères dispersibles dans des solvants à base aqueuse et le séchage supercritique pour des polymères dispersibles dans l'acétone et l'éthanol.

Les aérogels hybrides synthétisés par lyophilisation de dispersions aqueuses de graphène, de CuNF ou d'AgNF et PVA [22, 42, 57, 123, 124], d'AgNF et de PU [48, 125], d'AgNF et de nanofibrilles de cellulose (CNF) [104, 105]. Seul un aérogel synthétisé par lyophilisation d'une dispersion organique (DMF) a été étudié et est composé de CNT et de PVDF [82].

Les aérogels hybrides synthétisés par séchage supercritique sont moins courants dans la littérature et sont constitués de PI et AgNF [126] ou de PVDF et oxyde de graphène [76].

L'hybridation des aérogels avec des particules et des polymères permet d'augmenter grandement leurs résistances mécaniques. Comme démontré par Y. Lin *et al.* [42], l'ajout de PVA au graphène dans un aérogel a permis d'augmenter significativement le module d'Young des aérogels de 7 kPa à 550 kPa à densité égale ( $20 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) et pour un ratio massique de 4:1 en graphène :PVA. Les autres aérogels cités présentent tous des modules d'Young supérieurs à la dizaine de kPa et pouvant aller jusqu'à près de 600 kPa pour des densités inférieures à  $50 \text{ millig}/\text{cm}^3$  pour des aérogels hybrides avec des nanofils métalliques et pouvant aller jusqu'à près de 900 kPa pour un aérogel hybride avec du graphène. Rappelons que les aérogels rapportés dans la section précédente ne présentaient que des modules d'Young inférieurs à 200 Pa pour les aérogels de nanofils métalliques à l'exception des aérogels d'AgNF de Qian *et al.* qui présentaient des modules d'Young de 16,8 kPa et les aérogels de graphène qui présentaient des modules d'Young de 7 à 83 kPa.

La Figure 1.19 montre l'augmentation du module d'Young avec l'augmentation de la quantité de polymère (WPU) à densité constante de  $10 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

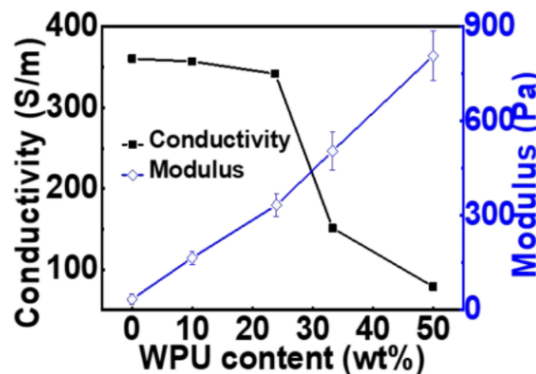


FIGURE 1.19 – Variations de la conductivité et du module d'Young d'aérogels à densité totale fixe de  $10 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  et différents taux de charge en PU dispersé en solution aqueuse (WPU) allant de 0 à 50 wt.% en éléments solides [125].



Alors que la résistance mécanique des aérogels est améliorée par l'hybridation, la conductivité de ces derniers diminue à densité équivalente. Ainsi, sans WPU l'aérogel uniquement constitué d'AgNF présente une conductivité égale à  $350 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  alors qu'à ratio 1 :1 en masse et à densité égale ( $10 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) la conductivité de l'aérogel chute à  $40 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ . Cette diminution est également observée entre un aérogel à  $10 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  synthétisé à partir d'une dispersion d'AgNF ( $70\text{nm} - 55\mu\text{m}$ ) par lyophilisation par F. Qian *et al.* [45] et un aérogel hybride AgNF :CNF à ratio 1 :1 de densité  $6,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  synthétisé à partir d'une dispersion de CNF et d'AgNF ( $50\text{nm} - 50\mu\text{m}$ ). Cette chute de conductivité s'explique par le remplacement d'une partie des particules actives dans la conductivité par du polymère isolant puisque nous comparons à densités équivalentes. A quantité équivalente en AgNF de dimensions comparables, l'ajout de polymère induit également une diminution de la conductivité électrique des aérogels. En effet Z. Zeng *et al.* ont synthétisé un aérogel d'AgNF :WPU à ratio massique 2,8 :10 et à densité égale à  $45 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  soit  $13 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  d'AgNF dont la conductivité est de  $587 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  alors que l'aérogel uniquement constitué d'AgNF synthétisé par F. Qian *et al.* a une conductivité de  $1500 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  à une densité égale à  $10 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Ainsi, sans WPU l'aérogel d'AgNF présente une conductivité près de 3 fois supérieure. Pour ces mêmes aérogels, notons que cette chute de conductivité avec l'ajout de polymère s'est accompagnée d'une augmentation d'environ un facteur 1000 sur le module d'Young (allant de  $0,1 \text{ kPa}$  sans polymère à  $108 \text{ kPa}$ ). Ainsi, à même taux de charge en AgNF, l'ajout de polymère a induit une augmentation de la densité de l'aérogel d'un facteur 3, une diminution de la conductivité d'un facteur 3 mais augmenté le module d'Young d'un facteur 1000. Il s'agit donc de trouver un compromis entre densité, résistance électrique et résistance mécanique. La voie de l'hybridation par synthèse à partir d'un mélange d'un polymère et de nanoparticules semble être la plus adaptée afin d'atteindre de hautes valeurs de conductivités et de résistances mécaniques tout en conservant de faibles densités comme schématisé dans la Figure 1.20.

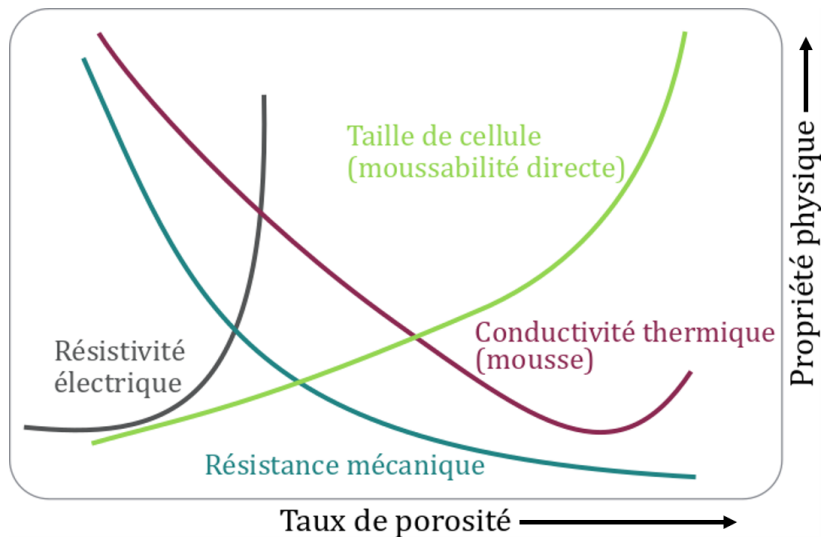


FIGURE 1.20 – Variation d'une large gamme de propriétés physiques d'une mousse métallique en fonction de son taux de porosité. La nature du matériau, la taille des pores, la connectivité et la distribution des pores affectent les propriétés du matériau poreux et peuvent être utilisées pour modifier davantage ses caractéristiques. Aucune distinction n'est faite dans ce graphique entre la porosité ouverte et fermée. Image reproduite à partir de [1].

Les propriétés des aérogels cités dans cette partie sont recensées dans la Table 1.1.

TABLE 1.1 – Méthode de synthèse et propriétés électriques, mécaniques (module d'Young) et morphologiques (porosité et densité) de matériaux poreux conducteurs électriques présentés dans ce chapitre et des matériaux massifs correspondants. Les données des matériaux imprégnés de PDMS sont données avant imprégnation.

Matériau	Dimensions NP (nm - $\mu\text{m}$ )	Méthode de synthèse	Conductivité (S/m)	Porosité (%)	Densité ( $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Module d'Young (kPa)	Réf.
Alliage Al6106-T6 - massif	N/A	N/A	$2,9\cdot 10^7$	0	$2,7\cdot 10^3$	$7\cdot 10^7$	
Duocel® (Al6106-T6)	N/A	Moule négatif de mousse PU	$9,6\cdot 10^5$	89-90	257-287	238-160	[37]
Al alliages - Alporas®	N/A	Moussabilité directe	$2\cdot 10^6$	89-93	200 - 290		[127]
Mousse de PU - nickel	N/A	CVD du Ni	$1,05\cdot 10^5$	80-98	180-1710	$0,12\cdot 5,0\cdot 10^6$	[16]
Cu massif	N/A	N/A	$6,0\cdot 10^7$	0	$9,0\cdot 10^3$	$1,2\cdot 10^8$	
Ni massif	N/A	N/A	$1,4\cdot 10^7$	0	$8,9\cdot 10^3$	$2,1\cdot 10^8$	
Ag massif	N/A	N/A	$6,21\cdot 10^7$	0	$1,05\cdot 10^4$	$8,3\cdot 10^7$	
Ag	N/A	Mousse de mélamine sacrificielle	-	99,7	18,7 - 28,6		[128]
AgNF	70nm - 55 $\mu\text{m}$	Lyophilisation	$5,1\cdot 10^4$	99,5	50	16,8	[45]
AgNF	30nm - 25 $\mu\text{m}$	Supercritique ( $\text{CO}_2$ )	-	>99,8	<20	$<2\cdot 10^{-1}$	[53]
CuNF	60nm - 20 $\mu\text{m}$	Lyophilisation	90 - 176	99,9 - 99,8	4,6 - 15,5	$0,2 - 1,3\cdot 10^{-2}$	[99]
CuNF	80nm - 100 $\mu\text{m}$	Lyophilisation	$1,2\cdot 10^2$	99,9	4,5 - 7,5	1,2	[15]
CuNF	80nm - 100 $\mu\text{m}$	Supercritique ( $\text{CO}_2$ )	-	99,9	4,0	-	[15]
CuNF	80nm - 100 $\mu\text{m}$	Séchage à P et T ambiante	-	99,1	80,3	-	[15]
AgNF	113nm - 14 $\mu\text{m}$	Supercritique (EtOH)	$3\cdot 10^6$	99,2	88	-	[69]
SiNF	41nm - 5,2 $\mu\text{m}$	Supercritique (EtOH)	-	-	24,6	-	[69]
MnO <sub>2</sub> NF	19nm - 8,4 $\mu\text{m}$	Supercritique (EtOH)	91	-	12	-	[69]
SWCNT	-	Supercritique (EtOH)	$2,7\cdot 10^2$	-	2,7	-	[69]
Graphène	-	Supercritique (EtOH)	$9\cdot 10^2$	-	13	-	[69]
Graphène	-	Lyophilisation (phénol camphène)	-	-	20	7,7	[42]
Graphène	-	Lyophilisation (phénol camphène)	-	-	40	82,5	[42]
rGO/MWCNT/SWCNT	-	Lyophilisation (phénol camphène)	-	-	-	-	[42]
Graphène:PVA (4:1)	-	Lyophilisation (phénol camphène)	-	-	20	553	[42]
Graphène:PVA (4:1)	-	Lyophilisation (phénol camphène)	-	-	40	893	[42]
AgNF:GO ou Mxène	30nm - 10 $\mu\text{m}$	Lyophilisation	$8\cdot 10^5$	-	-	-	[60]
AgNF - Graphène (20:2.5)	40nm - 20 $\mu\text{m}$	Lyophilisation	$4,4\cdot 10^5$	60,7	122,4	1,43	[59]
AgNF:carbone	-	Lyophilisation puis recuit	$3,6\cdot 10^2$	-	3,82	-	[129]
AgNF@PDMS	4-15 $\mu\text{m}$	Lyophilisation	$2,2\cdot 10^3$	-	25	-	[106]
AgNF@PDMS	-	Lyophilisation	$6,6\cdot 10^4$	-	50	-	[55]

AgNF (2 wt.%>@PDMS	5-15µm	Lyophilisation	4,2·10 <sup>3</sup>	-	-	[54]
AgNF@paraffine	-	Lyophilisation	1,2·10 <sup>3</sup>	30	-	[58]
Graphene:AgNW@PDMS	-	Lyophilisation	4·10 <sup>3</sup>	-	-	[117]
AgNF:PU (2,8:10)	50nm - 30µm	Lyophilisation	5,9·10 <sup>2</sup>	45	599 (axe z) (autres axes)	[48]
AgNF:PU (2,8:10)	50nm - 30µm	Lyophilisation	1,3·10 <sup>2</sup>	22	-	[48]
AgNF	50nm - 35µm	Lyophilisation	1,4·10 <sup>3</sup>	27,6	3,3·10 <sup>-2</sup>	[125]
AgNF:PU (1:10 vol. 1:1 wt.)	50nm - 35µm	Lyophilisation	3,5·10 <sup>2</sup>	10	8·10 <sup>-1</sup>	[125]
CuNF:PVA (PVA 1 mg/L)	-	Lyophilisation	-	-	20	[124]
AgNF:PVA (1:5)	-	Lyophilisation	1,7·10 <sup>-2</sup>	-	-	[57]
CuNF:PVA (PVA 10 mg/L)	60nm - 20µm	Lyophilisation	83	10	160	[123]
CuNF:PVA (PVA 20 mg/L)	60nm - 20µm	Lyophilisation	29	10	545	[123]
AgNF:CNF	65nm - 14µm	Lyophilisation	1,5·10 <sup>2</sup>	-	-	[104]
AgNF:CNF (1:1)	50nm - 50µm	Lyophilisation	4,2·10 <sup>2</sup>	6,2	-	[105]
AgNF:PI	-	Supercritique (CO <sub>2</sub> )	-	192 - 205	2,77·10 <sup>4</sup>	[126]
CNT:PVDF (1:20)	-	Lyophilisation	71	-	-	[82]
GO:PVDF (60% w/w)	-	Supercritique (CO <sub>2</sub> )	-	87	-	[76]
PEDOT:PSS/AgNF/PUS	-	Imprégnation	3,9·10 <sup>-2</sup>	-	-	[130]
Mousse NRL@AgNF	88nm - 20µm	Imprégnation	5·10 <sup>-1</sup>	-	-	[118]
Mousse PU@AgNF	100nm - 12µm	Imprégnation	5,2·10 <sup>-4</sup>	-	-	[120]

### 3 Intégration des réseaux 3D poreux électriquement conducteurs

Dans cette section, nous présenterons les différentes applications dans lesquels les matériaux poreux conducteurs électriques peuvent être valorisés.

#### 3.1 Capteurs piézorésistifs : variations de résistance électrique lors de compressions

Les matériaux poreux électriquement conducteurs sont constitués d'un réseau solide conducteur électrique et de pores. Lorsqu'une pression est appliquée sur ce matériau, alors de nouveaux chemins de conduction électrique se forment et la résistance électrique diminue. Ce phénomène est observable sur tous les matériaux poreux électriquement conducteurs. Néanmoins, tous les matériaux poreux électriquement conducteurs ne présentent pas de grandes plages de déformations élastiques et donc réversibles lorsque la pression est à nouveau nulle. Ainsi, tous les matériaux poreux ne constituent pas de bons candidats lors de l'élaboration de capteurs piézorésistifs. Un exemple d'une mousse conductrice piézorésistive est présenté sur la Figure 1.21.

Il est possible de distinguer deux types de capteurs piézorésistifs. Le premier fonctionne comme un interrupteur, la résistance électrique est grande lorsqu'aucune pression est appliquée, la conduction électrique étant acquise lors de la déformation. Le second présente une résistance électrique initiale plus faible, cette dernière diminue alors progressivement lorsqu'une pression est appliquée.

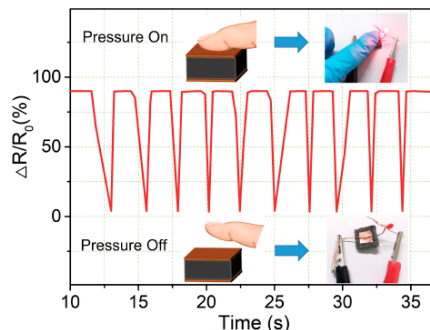


FIGURE 1.21 – Mise en évidence de la propriété de piézorésistivité réversible d'une mousse de caoutchouc de latex naturel (NRL) imprégnée d'AgNF, l'application en tant que capteur est montrée par l'allumage d'une LED [118].

Le développement de capteurs connectés, légers et portables a développé de nouvelles applications pour les matériaux poreux, légers et piézorésistifs. Les applications possibles pour ces capteurs sont le suivi de signaux ou l'activation d'interrupteurs. Les événements qu'il est possible de capter avec des matériaux poreux hautement compressibles et légers sont par exemple le pouls, les mouvements d'articulations (poignets, doigts, coudes, genoux), la course, la marche et les mouvements de bouche liés à la déglutition et au langage. Ces différentes applications nécessitent l'adaptation des propriétés électromécaniques (résistance mécanique, variation de résistance électrique et sensibilité).

La démonstration de l'intégrabilité de ces matériaux ultralégers pour le suivi de mouvements humains est récente dans la littérature (de 2017 à 2022) et uniquement par des

équipes chinoises [100, 131-137]. Précédemment, toutes les intégrations de matériaux poreux étaient effectuées après imprégnation de PDMS pour assurer stabilité et résistance mécanique [101, 122]. Par ailleurs, l'imprégnation d'éponges polymériques est d'intérêt puisque la méthode de *dip coating* est simple à mettre en œuvre et les propriétés mécaniques de la mousse de polymère sont élevées. Un exemple d'intégration d'une éponge commerciale rendue conductrice par l'imprégnation de CNT et d'AgNP a été fait en 2016 sur 2000 cycles à 62 kPa et montrant une variation de résistance électrique de 10 k $\Omega$  à 1 k $\Omega$  [138].

Des tests de vieillissement face à de grands nombres de compression sont réalisés sur les matériaux envisagés pour l'élaboration de capteur de pression. Il s'agit d'appliquer un grand nombre de cycles de compression/décompression à déformation maximale constante ou à contrainte maximale constante. Les propriétés des matériaux poreux piézorésistifs sont recensées dans la Table 1.2.

TABLE 1.2 – Performances des capteurs de pression élaborés à partir de matériaux poreux piézorésistifs. Pour ces tests, la contrainte ( $\sigma$ ) ou la déformation ( $\epsilon$ ) maximales sont fixées et précise, l'autre est déduite par lecture des données présentées dans les publications et signalé par le symbole  $\sim$  dans cette table.

Matériau	Densité (mg·cm <sup>-3</sup> )	Conductivité (S·m <sup>-1</sup> )	Cycles	$\epsilon$ (kPa)	$\sigma$ (%)	$\Delta R/R_0$ (%)	Réf.
CNT@AgNP@éponge	–	–	2000	60	–	90	[138]
AgNF@mousse NRL	–	0,5	150	20	$\sim 3,5$	50	[118]
CuNF-A	6	$5,5 \cdot 10^2$	200	30	$\sim 3 \cdot 10^{-2}$	–	[139]
CuNF-PVA-A	–	–	100	60	$\sim 2$	–	[124]
CuNF-PVA-A	10	$8,3 \cdot 10^3$	10000	$\sim 40$	$4 \cdot 10^{-1}$	–	[123]
SiO <sub>2</sub> -konjac glucomannan-A	–	–	1000	50	$\sim 3$	–	[140]
Graphène-CNT-A	–	–	100	95	$\sim 200$	80	[141]
CuNF-Graphène-A	40	$6 \cdot 10^3$	5	–	5	–	[142]
PANF-CNT-rGO	–	–	1000	20	$\sim 2$	–	[137]
Graphène-SWCNT-A	10	$4 \cdot 10^2$	10000	$\sim 30$	80	28	[103]
CNT-rGO-CNF-A	4,3	–	2000	50	$\sim 8 \cdot 10^{-1}$	50	[100]
MXene-Chitosan-CNT-A	66	–	1000	30	$\sim 8$	30	[135]
Graphène-A	5,1	–	100000	$\sim 60$	3	–	[133]
Graphène-A	–	–	200	50	$\sim 25$	95	[143]
Graphène-moule éponge	–	–	200	10	$\sim 20$	40	[144]
PANF-Graphène-A	–	–	100	95	$\sim 4 \cdot 10^{-2}$	–	[145]
MC-Graphène-A	–	–	20000	35	$\sim 2,2$	–	[146]
Graphène-PI-A	–	$3,7 \cdot 10^2$	300	30	$\sim 25$	38	[147]
rGO-A	–	–	1000	–	*	30	[134]
rGO-CNT-A	7	–	2000	–	$\sim 0,2$	–	[148]
rGO@éponge	–	–	10000	–	2	50	[149]
PANF-GO-MXene-A	–	–	17000	–	$1,25 \cdot 10^{-1}$	20	[150]
rGO-MXene-A	–	–	10000	$\sim 5$	$5,1 \cdot 10^{-1}$	–	[131]
MXene-CNC-A	–	–	2000	50	$\sim 6 \cdot 10^{-1}$	–	[132]
PEDOT:PSS-PI-A	30	1,2	200	50	$\sim 12$	50	[151]
PPyNF-A	15	–	13000	50	$< 1$	15	[136]
BC-chitosan-A@PANI	–	–	60	13	$2,5 \cdot 10^{-1}$	50	[152]
MXene-chitosan@éponge PU	–	–	5000	20	–	10	[153]

\* Dans cette étude, le capteur a été placé dans la chaussure d'un homme de 65 kg.

Les matériaux non imprégnés de PDMS et principalement étudiés depuis 2017 sont principalement constitués de graphène ou des hybrides de graphène avec des polymères ou des particules à fort facteur de forme tels que des CNT ou des CuNF ou même hybridés avec polymère et CNT. Par ailleurs, les plus grandes résistances mécaniques sont atteintes par ces matériaux (voir Table 1.2) avec par exemple un aérogel de graphène et SWCNT de densité égale à  $10 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  présente une variation de résistance électrique de 28 % sur 10000 cycles de compression à une déformation d'environ 30 % pour une contrainte maximale appliquée de 80 kPa. Les autres structures poreuses présentées pour ces applications sont à base de nanofils métalliques seuls ou hybridés par imprégnation d'une mousse ou par lyophilisation avec du PVA sont également présentés. Ces derniers sont testés pour des contraintes maximales intermédiaires pour les hybrides (de l'ordre du kPa) et des contraintes maximales très faibles pour les CuNF seuls (d'environ 30 Pa). Des hybrides polymères et MXène sont également étudiés mais sont testés pour les plus faibles contraintes maximales (de l'ordre de la centaine de Pa).

De plus grandes résistances mécaniques du capteur piézorésistif permettent l'utilisation du capteur sur de plus grandes gammes de contrainte. Néanmoins, de grandes résistances mécaniques entraînent de plus faibles sensibilités et donc une moindre précision du capteur. Les sensibilités des capteurs piézorésistifs ultralégers présentés dans la littérature et leurs gammes de contraintes d'utilisation sont recensées sur la Figure 1.22. L'objectif des travaux de recherche sur les capteurs piézorésistifs est d'augmenter la sensibilité d'une part tout en assurant ou en augmentant la plage de gamme de contrainte.

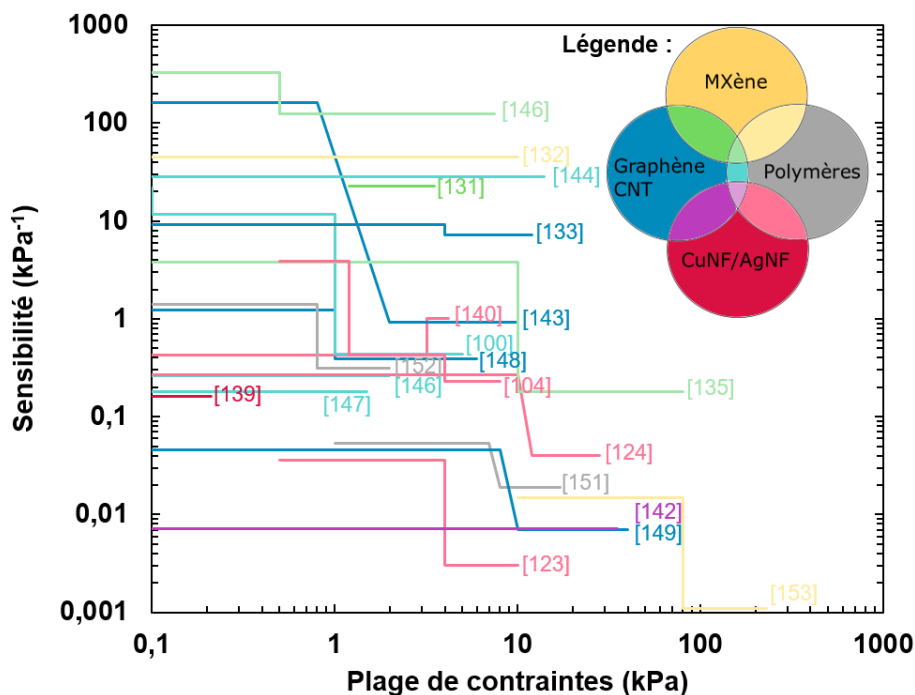


FIGURE 1.22 – Sensibilité des aérogels non imprégnés de PDMS utilisés en tant que capteurs piézorésistifs en fonction de la gamme de contrainte d'utilisation. Les couleurs primaires et le gris correspondent à des compositions pures (rouge pour les nanofils métalliques, jaune pour les MXènes, bleu pour les nanoparticules carbonées et le gris pour les polymères) alors que les couleurs secondaires (vert et violet) et claires (rose, jaune et vert pâle et bleu ciel) correspondent à des compositions hybrides.

Les plus hautes sensibilités sont principalement obtenues par les matériaux composés de CNT et de graphène seuls ou hybrides. Notons que l'hybridation des aérogels de nanofils

métalliques avec des polymères est nécessaire. En effet, elle permet autant l'augmentation de la gamme de contraintes d'utilisation que l'augmentation de la sensibilité du capteur.

### 3.2 Conducteurs étirables : à la recherche d'absence de variation de résistance électrique

Contrairement à la piézorésistivité et aux applications capteurs, lorsque l'étirabilité est recherchée il s'agit d'éviter les variations de résistance sur une déformation donnée. L'application visée est souvent l'électronique imprimée sur des substrats souples pour l'électronique embarquée. Ainsi, afin d'éviter la déformation du réseau conducteur, les matériaux poreux sont imprégnés de PDMS. Des exemples de propriétés de matériaux poreux conducteurs étirables car imprégnés de PDMS sont présentés dans la Table 1.3.

TABLE 1.3 – Performances de matériaux poreux étirables imprégnés de PDMS. Les densités sont calculées avant imprégnation de PDMS.

Matériau	PDMS	Densité ( $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Nombre de cycles	Déformation (%)	Réf.
Bimodal AgNF-A	Oui	20	100	20	[54]
Mousse PU@GO/AgNF	Oui	18	500	40	[121]
AgNF@Graphène	Oui	3,18	100	60	[117]
Mousse PU@CNF/AgNF	Oui	–	5	50	[154]
AgNF-PVA-A	Oui	50	1000	50	[55]
AgNF-PVA-A	Oui	–	1000	60	[125]

### 3.3 Stockage de l'énergie électrique dans des batteries au lithium métallique

Les ventes de batteries lithium-ion (LIB pour *lithium ion battery*) ont augmenté très rapidement dans le monde du fait du développement massif des technologies embarquées et de déplacement. Pourtant, la recherche de performance sur la densité énergétique des batteries commerciales actuelles n'a permis qu'une multiplication par 6 au cours des 150 dernières années. Les densités énergétiques des batteries au plomb de première génération valent  $40 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$  et celles des batteries LIB actuelles valent  $240 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ . En effet, l'augmentation de la densité d'énergie des LIB en densité d'énergie massique (wattheures par kilogrammes) est de 7-8 % par an pour les LIB. Alors que les LIB approchent presque la valeur théorique des matériaux de cathode/anode, en particulier l'anode de graphite, de nouveaux matériaux d'électrode sont très recherchés pour atteindre une densité d'énergie largement supérieure afin de répondre à la demande associée aux véhicules électriques. Conjointement à une demande de performances accrues, une diminution des coûts de production et de l'empreinte environnementale est recherchée et associée à un besoin sécuritaire.

Dans ce contexte, le lithium métal (Li-m) est un matériau d'anode "idéal" qui permettrait d'atteindre des densités d'énergie largement supérieure aux LIB en raison de sa capacité spécifique théorique extrêmement élevée ( $3860 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ), de sa faible densité ( $0,59 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) et de son potentiel électrochimique négatif le plus bas ( $-3,040 \text{ V}$  vs. l'électrode à hydrogène standard). Malheureusement, la croissance incontrôlable de dendrites de Li et l'efficacité coulombique (rapport entre la charge libérée pendant la décharge et la charge effectuée sur

un même cycle) limitée lors du dépôt/retrait du Li inhérent à ces batteries ont empêché leurs applications pratiques au cours des 40 dernières années [155]. Le développement des batteries dites tout solide constituées d'un électrolyte solide permet de limiter les croissances dendritiques et a permis un regain d'intérêt pour les électrodes de Li-m.

Les batteries Li-m, entre autres les batteries Li-soufre (Li-S), les batteries Li-oxygène (Li-O<sub>2</sub>) et les batteries Li-matériaux d'intercalation, indiquent une énorme augmentation de la densité d'énergie théorique par rapport aux LIB actuelles (Li-O<sub>2</sub>, 3505 W·h·kg<sup>-1</sup> ; Li-S, 2600 W·h·kg<sup>-1</sup>). Ainsi, les batteries Li-m sont fortement considérées comme les batteries de nouvelle génération au-delà des LIB. Des problématiques importantes demeurent comme la faible cyclabilité de ces technologies. En effet, alors que les LIB présentent des cyclabilités comprises entre 1500 et 15000 cycles [156], les cyclabilités présentées pour ces technologies sont comprises entre 50 et 600 cycles [155].

Les premières batteries lithium rechargeables contenant des matériaux d'intercalation et du Li-m ont été développées par Stanley Whittingham et John Goodenough en 1973 et en 1979 respectivement. Pourtant, les batteries Li-m n'ont pu être commercialisées depuis en raison de l'instabilité d'une interface Li-m/électrolyte liquide induite par la croissance de dendrites pendant le dépôt/retrait du Li. La croissance des dendrites entraîne plusieurs problématiques critiques (Figure 1.23) : court-circuit, réactions parasites aggravées, évolution du Li mort à partir des dendrites, augmentation de la polarisation et grandes variations de volume. La problématique majeure découle du court-circuit qui entraîne un emballement thermique et constitue un risque d'explosion de la batterie. Ainsi, en plus de causer des problèmes de sécurité impliquent de basses efficacités coulombiques et de faibles durées de vie en nombre de cycles.

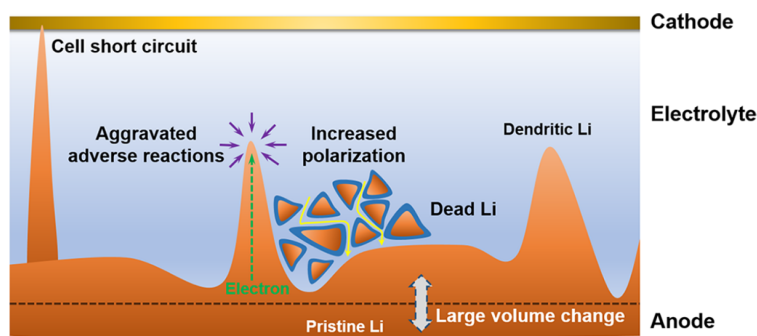


FIGURE 1.23 – Représentation schématique des problèmes rencontrés dans les batteries Li-m : court-circuit, réactions parasites aggravées, augmentation de la polarisation, Li passivé et dendrites. Le cas particulier des courts-circuits dus aux dendrites entraîne un emballement thermique pouvant causer l'explosion de la batterie.

Par conséquent, au cours des 40 dernières années, mais surtout depuis le regain d'activité récent dû au développement des technologies tout solide, des stratégies visant à inhiber la croissance des dendrites ont été explorées. Ces stratégies peuvent être classées en quatre catégories : les alliages LiX (X = Al, B, C, Si, Ag, etc.), la modification des interfaces entre l'électrolyte et l'électrode, les électrolytes solides et la nano-structuration des anodes [155].

Le remplacement du Li métallique par un alliage LiX permet de réduire considérablement les problèmes de dendrites, car le Li est à l'état ionique plutôt que métallique. Malheureusement, les électrodes en alliage ne peuvent survivre qu'à un nombre limité de cycles en raison de variations importantes de volume au cours du cycle. Une électrode de carbone avec un changement de volume de seulement 10 % pendant le fonctionnement a été



proposée par Murphy *et al.* et Scrosati *et al.* En 1991, Sony Corporation a commercialisé la cellule C/LiCoO<sub>2</sub>, ouvrant ainsi la porte au grand succès des LIB dans l'électronique grand public jusque dans les véhicules électriques d'aujourd'hui. Cependant, bien que l'électrode de carbone garantisse en partie un fonctionnement sûr, la capacité est considérablement sacrifiée de 3860 à 372 mA·h·g<sup>-1</sup>.

Le travail sur la structuration et/ou sur la surface de l'anode peut non seulement atténuer de manière significative le changement de volume au niveau de l'électrode pendant les cycles répétés, mais également modifier le dépôt/retrait des ions Li et ainsi supprimer la croissance des dendrites de Li. En effet, la croissance des dendrites est principalement induite par la distribution inhomogène de la densité de courant et des ions Li sur le collecteur de courant. Ainsi, si les ions Li sont répartis uniformément sur la surface de l'anode, le problème de dendrite de Li peut être efficacement supprimé.

La microperforation de feuillets de Li permet de guider le dépôt du Li dans le fond des trous en priorité car le haut présente les plus basses densités de courant. Ainsi la croissance des dendrites est limitée. Ce phénomène de dépôt guidé du Li par gradient de densité de courant est également observé sur les électrodes microperforées et microarchitecturées d'acier inoxydable [157], de Si poreux et de ZnO. Mais ces structurations limitent la capacité de dépôt de Li puisque dès lors que les trous sont remplis l'électrode se comporte comme un dépôt plan et les dendrites se forment et lors d'un grand nombre de cycles de charge-décharge, la structuration est progressivement perdue et des dendrites se forment (Figure 1.24). Wang *et al.* [158] ont montré que des AgNF déposés dans le fond des perforations sur un feuillet de Li permettaient de multiplier par deux la durée de vie de la cellule avec électrode de NMC. Ces structurations montrent l'importance et la possibilité d'effectuer des dépôts localisés au fond, au plus loin de la contre-électrode.

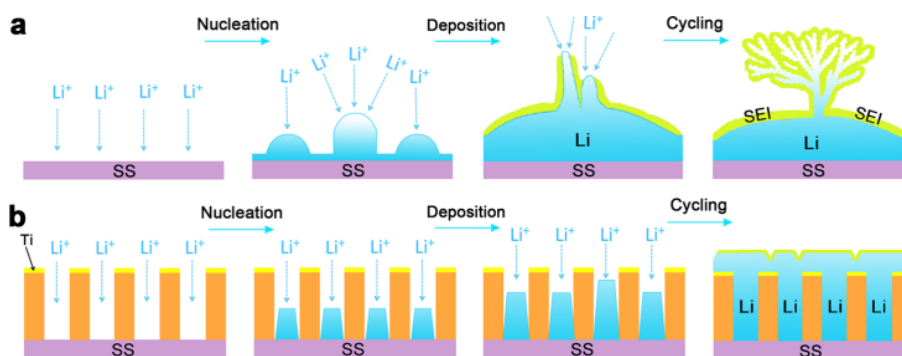


FIGURE 1.24 – Schéma d'anodes de Li avec et sans nanostructuration en nanocanaux alignés verticalement avec représentation des flux d'ions Li<sup>+</sup>. (a) Pour l'électrode 2D non texturée avec croissance de dendrites et (b) une électrode d'acier inoxydable avec des nanocanaux en surface dans lesquels le dépôt a lieu préférentiellement et de manière uniforme en raison d'un flux de Li<sup>+</sup> égal dans chaque pore à l'échelle nanométrique [157].

Le dépôt de Li peut également être guidé en insérant une matrice au niveau de l'anode. Ces matrices poreuses peuvent être isolantes électriques et lithiophiles ou conductrices.

Dans le premier cas, le caractère lithiophile guide le dépôt de Li afin de former un dépôt uniforme. Parmi ces matériaux se distinguent les nanofibres de polyacrylonitrile oxydé, le poly(acrylonitrile) (PAN) dopé N, le graphène dopé N, les matériaux à structure organométallique (MOF), les fibres de verre (GF) fonctionnalisées en surface avec des groupes polaires et les fibres de polyimide avec un revêtement lithiophile de ZnO.

Dans le second cas, la matrice conductrice permet d'augmenter l'aire spécifique de l'électrode et d'utiliser cette surface pour distribuer la densité de courant et ainsi réduire localement la densité de courant de l'anode et permet donc de limiter la croissance des dendrites (Figure 1.25a). Une électrode constituée de graphène à grande surface spécifique de  $1666 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et une conductivité électrique de  $435 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , a permis de réduire localement la densité de courant pour réguler efficacement la morphologie des dépôts de Li et donc supprimer la croissance des dendrites de Li et présente une efficacité coulombique élevée de 93 % à  $0,5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  [155, 159]. Une matrice à haute surface spécifique a un champ électrique à haute intensité qui peut attirer les ions Li qui se déposent ainsi sur la matrice conductrice plutôt que sur la pointe d'une dendrite précédemment formée, retardant ainsi leur croissance. Le champ électrique dans les matrices conductrices de squelette submicrométrique est à peu près uniforme et les charges sont dispersées de manière homogène. Ce qui permet une meilleure répartition du Li-m sur sa surface.

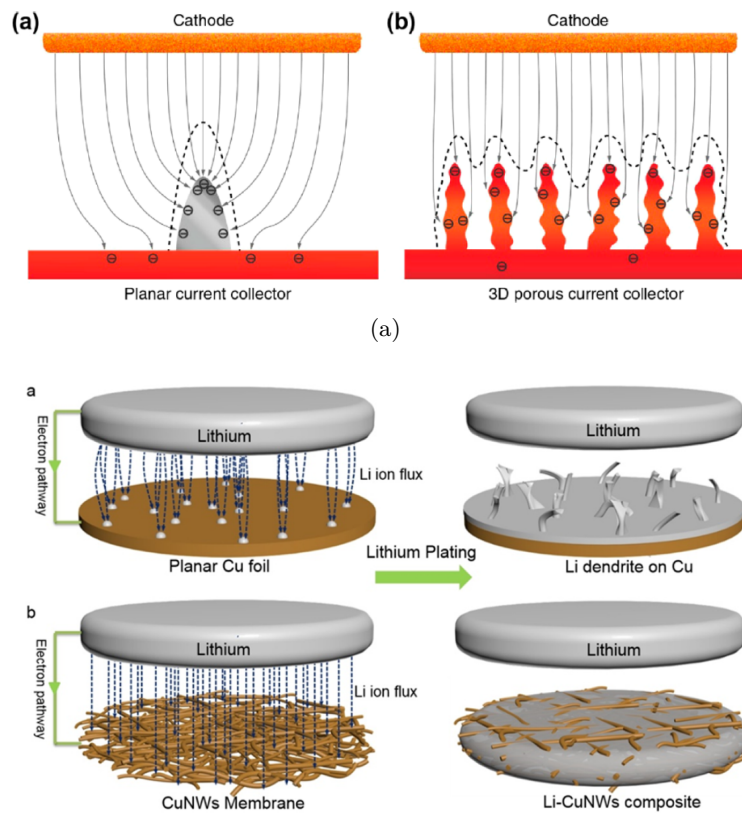


FIGURE 1.25 – Schématisation du dépôt de Li-m sur (a) un collecteur de courant plan et un collecteur de courant poreux 3D – les lignes en pointillé représentent la zone de dépôt du Li – [155] et (b) sur un Cu 2D et sur un réseau de CuNF dans un électrolyte liquide de type carbonate – les lignes en pointillé représentent le flux des ions  $\text{Li}^+$  ; les parties grises sur les collecteurs de courant désignent le Li plaqué. [160]

D'après Xin-Bing Cheng *et al.* [155], la matrice est nécessaire aux anodes de Li-m pour son action double de suppression de la croissance des dendrites Li et de réduction de la variation de volume lors du dépôt/retrait du Li. D'après eux, les matrices conductrices peuvent être utilisées avec des électrolytes solides pour atteindre ainsi de meilleures performances. Lorsque les matrices sont appliquées à l'électrolyte liquide, des additifs d'électrolyte sont nécessaires pour former une SEI stable afin de protéger le Li déposé. Néanmoins, il est important de souligner que la quantité de matrice doit être correctement contrôlée par rapport à la quantité de Li-m insérée dans cette dernière afin de garantir

des densités d'énergie massiques et volumiques spécifiques élevées. En effet, la matrice est un gain de masse et une perte de volume puisqu'il s'agit de matière inerte électrochimiquement. Toujours d'après Xin-Bing Cheng *et al.*, les matrices conductrices constituent très potentiellement la voie permettant d'obtenir une anode de Li-m sûre et efficace après quelques optimisations et adaptations afin d'être combinées à d'autres stratégies, telles que les additifs pour les électrolytes liquides ou les polymères solides.

En plus des matrices de graphène précédemment citées, d'autres supports poreux et conducteurs utilisés dans la littérature et ayant démontré des performances d'intérêt sont des nanotubes de carbone (CNT) [161, 162], des films poreux de carbone [163], du graphène [164-166], des collecteurs de courant 3D en cuivre [167, 168], des nanofils métalliques de Cu [169] et d'Ag [170, 171] et des composites de mousse de Cu plaquée d'AgNP [172], des fibres de carbone plaquées d'AgNP [173, 174] de mousses de Ni plaquées de sphères creuses de carbone [175], de mousses de mélamine imprégnées d'AgNF [176], de graphène-AuNP [177], graphène-AgNP [178, 179] graphène-CNT [180] et graphène-AgNF [59]. Une représentation schématique du dépôt uniforme de lithium sur des CNT guidé par la présence d'AgNP en surface des CNT est présentée sur la Figure 1.26. Ainsi, différentes matrices conductrices ont été étudiées, mais les rôles spécifiques des conductivités électriques, structures de pores et surfaces ne sont pas encore bien compris.

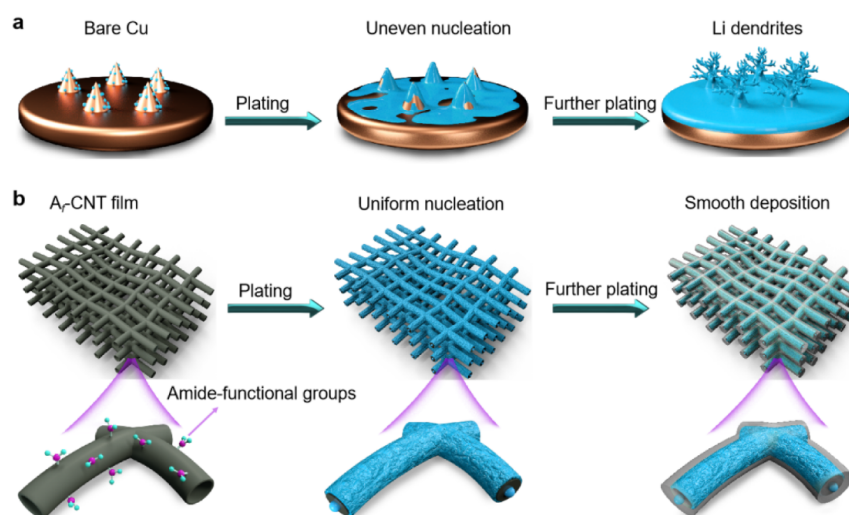


FIGURE 1.26 – Représentation schématique du dépôt du Li-m sur (a) un substrat de Cu 2D et formation de dendrites et (b) un film de CNT fonctionnalisés en surface avec des groupements amine et dépôt uniforme [162].

L'argent pourrait être d'un grand intérêt particulièrement pour l'élaboration de matrices de support du Li-m. En effet, l'argent et le lithium forment l'alliage le plus riche en Li stable thermodynamiquement ( $\text{AgLi}_{12}$ ) et le processus d'alliage et de désalliage a lieu à faible potentiel (0.25-0 V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ), comme montré sur la Figure 1.27. De plus, les réactions en solution-solide entre l'Ag et le Li entraînent des changements de phase ou de structure mineurs lors du processus d'alliage. Par conséquent, seule une faible énergie d'activation est nécessaire pour obtenir une faible hystérésis de tension de charge-décharge [171, 181, 182]. Les travaux de Yong-Gun Lee *et al.* [183] montrent l'intérêt de l'utilisation d'AgNP en composite avec des nanoparticules de carbone pour les batteries tout solide. Ils parviennent ainsi à former des dépôts uniformes de Li sur le collecteur de courant sans utilisation de feuillard de lithium à l'anode en *pouch cells* sur 1000 cycles de charge décharge à une densité de courant de  $3,4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

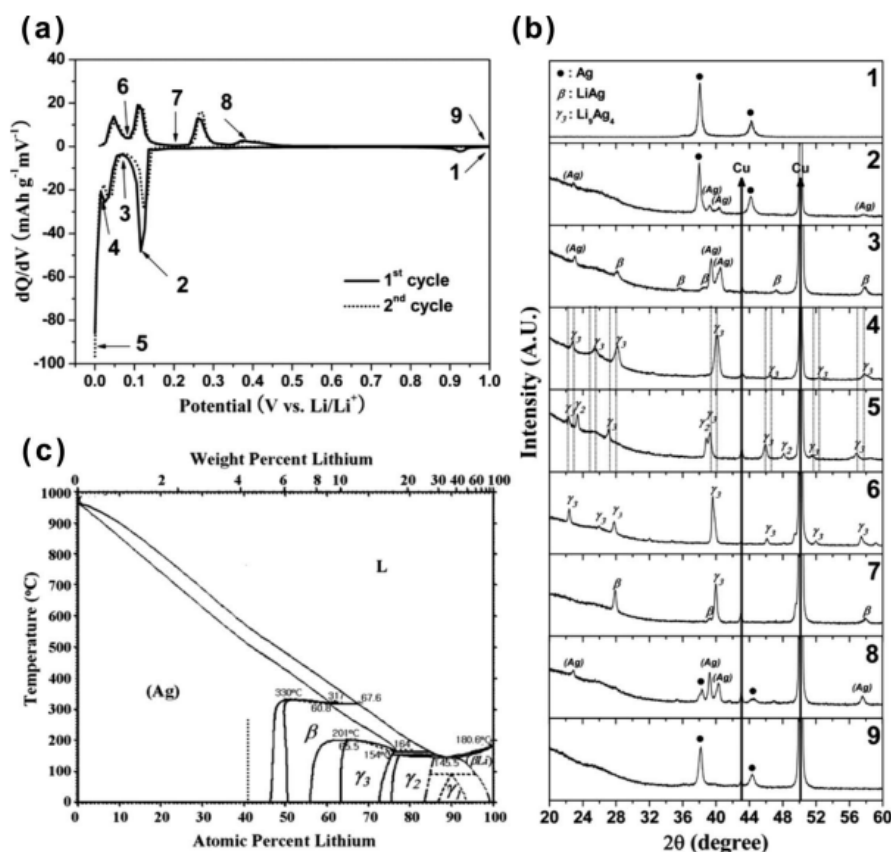


FIGURE 1.27 – Premier cycle de charge/décharge de Li sur une électrode constituée d’AgNP : (a) capacité différentielle, les pics indiquent les potentiels auxquels les phénomènes électrochimiques apparaissent et (b) diffractogramme de DRX *ex situ* à différents potentiels désignés par les chiffres sur le tracé de la capacité différentielle. (c) Diagramme de phase de Ag–Li [184]. Les caractérisations électrochimiques sont réalisés avec 1 M de  $LiPF_6$  dans de l’EC:DEC à 1:1 en volume.

Nous avons vu précédemment que la porosité des électrodes était nécessaire pour atteindre des performances supérieures pour les électrolytes liquides, cela n’est pas vrai pour les électrolytes solides. Ainsi, les AgNF et AgNP pourraient être d’intérêt majeur pour les batteries Li-m. Du fait de leur facteur de forme élevé, les AgNF peuvent former des réseaux conducteurs électriques à plus faible taux de charge. Cette structuration permet la formation d’un champ électrique uniforme et une dispersion homogène des charges sur le réseau 3D ce qui pourrait inhiber la formation de dendrites de Li, conduisant à une couche de dépôt de Li relativement plate et à une meilleure stabilité du cycle de Li [185]. Pourtant, aujourd’hui, encore peu de travaux font état de l’intérêt des AgNF pour les anodes de batteries Li-m. Les AgNF seuls sont utilisés dans deux travaux. La première étude fait état de l’intérêt des AgNF en tant que dépôt plan sur un feuillet de cuivre [171] et la seconde de l’intérêt des AgNF-A [170]. Dans les deux cas, les AgNF servent de support au Li pour constituer une anode composite Li-AgNF avec une cathode de lithium-fer-phosphate (LFP). La formation d’alliages AgLi est observée par DRX pour les AgNF en dépôt plan [171]. La stabilité au cours des cycles est améliorée comparativement à un feuillet de Li avec une cathode de LFP pour ces deux travaux. Une autre étude combine les AgNF à des feuillets de Li préalablement texturés pour réguler le champ électrique et ainsi guider le dépôt et le retrait du Li sur les AgNF et sur le feuillet de Li. Les AgNF sont également utilisés par Xue *et al.* [59] en aérogel composite avec du graphène en tant qu’anode préliée avec une

cathode d'oxyde de manganèse-nickel-cobalt lithié (NMC).

Malgré les stratégies discutées dans cette partie pour stabiliser les anodes de Li-m en inhibant la croissance des dendrites de Li et en améliorant l'efficacité coulombique, de nombreux problèmes critiques persistent et des axes de recherche doivent encore être approfondis. B. Liu *et al.* [185] détachent les huit axes de recherche suivants :

- Une meilleure compréhension de la SEI doit être apportée pour permettre de comprendre clairement le rôle de la SEI pendant le fonctionnement des cellules de Li-m. Sa morphologie, son mécanisme de formation, ses composants et ses propriétés devraient être étudiés et en particulier en mode *in situ*.
- La durabilité des électrolytes doit être encore améliorée. L'électrolyte est considéré comme l'un des éléments les plus importants de la protection du Li-m. Pourtant, la recherche d'électrolytes stables reste un défi pour les batteries Li-m. Pour garantir une efficacité coulombique élevée (>99,9%), le contact entre l'anode et les électrolytes doit être bloqué pour supprimer la dégradation progressive du Li métal lors des cycles. Ainsi, l'électrolyte idéal présenterait un effet "bloquant" fort mais une conductivité ionique élevée et une grande stabilité électrochimique.
- En termes de caractérisation, la plupart des évaluations de la stabilité du Li-m sont effectuées lors de processus répétés de dépôt/retrait dans des cellules de type Li//Li ou Li//Cu, plutôt que dans des cellules complètes avec des électrodes fonctionnelles. Par ailleurs, beaucoup des études actuelles sur la stabilité et les performances en cyclage sont effectuées avec un excès de Li et d'électrolyte, une faible utilisation de la capacité de Li et de faibles densités de courant de charge. Ces conditions de test favorables sont éloignées des conditions réelles d'utilisation visées par l'application. Il faudrait donc évaluer les électrodes en utilisant une quantité limitée de Li, un électrolyte peu concentré, à une capacité surfacique élevée (3-4 mA·h·cm<sup>-2</sup>), et des densités de courant élevées (>1 mA·cm<sup>-2</sup>).
- L'évaluation dans des cellules à plus grande échelle (c'est-à-dire des cellules de grande capacité) est nécessaire pour refléter les conditions réelles d'utilisation.
- Des anodes non dendritiques doivent encore être développées en améliorant les différents composants de la cellule. L'étude de synergies entre tous les composants (anodes, électrolytes et séparateurs) semble nécessaire, plutôt qu'une optimisation des composants individuels.
- Les variations de volume des anodes doivent encore être supprimées. En effet, les modifications morphologiques et l'immobilisation du Li constituent des défis de taille toujours présents pour toutes les anodes développées aujourd'hui, même pour des anodes non dendritiques. L'utilisation de matrices structurées 3D efficaces pourrait répondre à cette problématique. De plus, des méthodes de quantification de Li immobilisé permettraient d'apporter une meilleure compréhension sur son rôle sur la sécurité des batteries Li-m.
- Le contrôle du dépôt de Li sur l'anode par des structurations 2D/3D du collecteur de courant permettrait d'ajuster les épaisseurs de dépôt pour mieux répondre aux exigences des différentes densités d'énergie des applications visées.
- Des méthodes de stabilisation et protection du Li-m simples et peu coûteuses restent encore à développer. Des méthodes *in situ* à faible coût, en une seule étape, lors d'un unique cycle de préparation sont souhaitables.

- La protection du lithium lors des étapes de stockage et de transport avant montage des cellules doit encore être améliorée.

Les travaux effectués dans cette thèse se concentrent sur l'élaboration de matrices structurées 3D poreuses et conductrices électriques. Les propriétés des cellules complètes de ce type citées dans cette section sont recensées dans la Table 1.4.

TABLE 1.4 – Performances de cellules complètes avec anode constituée d'une matrice solide et conductrice servant de support pour le Li dans des batteries Li-m avec électrolytes liquides. Les densités de courants appliquées sont renseignées par rapport à la capacité de la cathode utilisée, la valeur entre parenthèses correspond soit au taux de charge en matériau actif de la cathode soit à la valeur de 1C.

Cellule complète Cellule complète de référence	Nombre de cycles	Densité de courant	Rétention de capacité	Réf.
Li-AgNF-A//LFP	135	1C	76%	
Li//LFP	135	(170 mA·g <sup>-1</sup> )	52%	[170]
Li-CuNF-A//LCO	100	5C	56%	
Li//LCO	100	(0,85 mA·cm <sup>-2</sup> )	44%	[169]
Li-Graphene-AgNF-A//LFP	1000	10C (1550 mA·g <sup>-1</sup> ,	38% (EC 98%)	
Li-Cu//LFP	400	1,5 mg·cm <sup>-2</sup> )	8%	[59]
Li-Graphene-AgNP-A//LFP	300	1C	96% (EC 97%)	
Li//LFP	300	–	81% (EC 77%)	[179]
Li-AgNF-mélatamine-3D//LFP	300	1C	96% (EC 97%)	
Li//LFP	300	(1,5-2,0 mg·cm <sup>-2</sup> )	81% (EC 77%)	[176]
Li-AgNF-2D//LFP	450	1C	94% (EC 99%)	
Li//LFP	150	(2,5 mg·cm <sup>-2</sup> )	dégradée	[171]
AgNF-Li-texturé-2D//NMC	1000	1C	47%	
Li//NMC	500	(1,5-3,5 mg·cm <sup>-2</sup> )	28%	[158]
Li-FC-AgNP-2D//LFP	500	1C	63%	
Li//LFP	500	(170 mA·g <sup>-1</sup> )	18%	[174]
AgNP-Carbone-2D//NMC <i>pouch cell</i>	1000	0,5C (6,8 mA·cm <sup>-2</sup> )	89% (EC 95%)	[183]

La comparaison des performances présentées dans la littérature est complexe car les densités de courant appliquées ne sont pas les mêmes et ne sont pas renseignées suivant les mêmes données (massique, surfacique ou juste taux de charge en élément actif de la cathode). Néanmoins, le système présenté par Xue *et al.* [59] se distingue par des performances hors normes. En effet, la densité de courant appliquée est élevée (10C où 1C = 1550 mA·g<sup>-1</sup>) et pourtant la cellule est stable en efficacité coulombique sur 600 cycles de plus que la référence contenant uniquement du lithium. Cela est permis par la protection des AgNF

par le graphène. Les autres systèmes qui se détachent par leurs bonnes performances sont les cellules contenant des AgNF dans le plan [171] et des AgNF déposés sur un feuillard de Li préalablement texturé [158]. Toutes deux cyclent deux fois plus que la référence de Li-m seul. Les nombres de cycles restent faibles par rapport aux 1500 à 15000 cycles que peuvent effectuer les LIB. La recherche de nouvelles solutions est donc souhaitable pour que les batteries Li-m puissent être commercialisées.

### 3.4 Autres applications potentielles

Les matériaux poreux et électriquement conducteur présentent des propriétés d'intérêt pour d'autres applications en plus des deux citées dans les parties précédentes.

Ainsi, certains matériaux présentent également de grandes oléophilies qui permettent d'absorber des huiles. Dans certains cas, ils présentent même de grandes hydrophobicités, ce qui permet de séparer l'huile qui pénètre les pores du matériau de l'eau qui reste hors du matériau. Cette application est surtout envisagée pour des matériaux carbonés [186, 187] ou des dérivés de cellulose [188, 189] ou des composites polymères hydrophobes et nanoparticules carbonées [82, 137, 190]. En plus de présenter une grande capacité d'absorption liée à leurs grandes porosités, ces matériaux sont compressibles à plusieurs reprises, il est donc ensuite possible de récupérer l'huile puis de réutiliser le matériau.

Le blindage électromagnétique est une propriété acquise du matériau poreux lorsque des nanofils d'argent le constituent [48, 105, 125, 129]. De même le MXene permet au matériau poreux d'absorber les micro-ondes [191]. L'efficacité de l'effet bloquant est par ailleurs améliorée lorsque les structures poreuses sont lamellaires. La lyophilisation est donc une voie de synthèse favorisée pour cette application.

D'autres applications plus anecdotiques des matériaux poreux conducteurs électriques et la capacité pour certaines compositions à fournir un signal électrique en cas de feu et ainsi constituer une alarme à feu [192].

### 3.5 Propriétés de transport électronique à basse température

L'étude du mode de transport des électrons dans les structures poreuses synthétisées lors de cette thèse a été réalisée. Puisqu'il s'agit d'une caractérisation spécifique associée à une petite communauté de recherche, l'étude bibliographique associée sera présentée avant la discussion des résultats obtenus dans la partie 1.2.2.

## 4 Conclusions du chapitre 1

Nous avons vu dans ce chapitre qu'il existait de nombreux procédés de synthèse permettant d'apporter la porosité à des matériaux conducteurs électriques. Ces procédés peuvent être séparés en trois classes : les procédés de moussabilité, l'utilisation de moules positifs et négatifs préexistants et la structuration *in situ* en réseau poreux.

Les procédés de **moussabilités directes ou indirectes** appliqués aux métaux ne permettent pas d'atteindre des porosités élevées (maximum de 60 %) et présentent donc des

densités élevées (entre 200 et 300 mg·cm<sup>-3</sup>). De faibles densités sont atteignables suivant ce procédé uniquement pour des polymères non conducteurs tels que le PP, le PE ou le PI.

Des matériaux poreux existants tels que des mousses polymères obtenues par moussabilité peuvent être utilisés en tant que **moules positifs**. La structure poreuse est recouverte d'une fine couche de métal. La structure poreuse peut ensuite être retirée pour alléger la structure. Les porosités sont plus importantes (jusqu'à 98 %) mais les densités restent encore élevées (au moins égales à 180 mg·cm<sup>-3</sup>).

En opposition aux moules positifs, les **moules négatifs** permettent la formation du matériau poreux en occupant l'espace de pores et doivent être retirés par solubilisation par exemple pour libérer la porosité. Cette méthode peut être utilisée lors de procédés métallurgiques, les densités des matériaux résultant sont donc élevées comme pour le procédé par moussabilité.

La **structuration *in situ*** en réseau poreux se fait suivant deux méthodes : la formation d'un moule négatif par solidification du solvant ou la formation d'un réseau solide par gélification. Puisque ces réseaux sont structurés autour du solvant, ce dernier doit être séché. Or, la structure poreuse ne peut être conservée que si le séchage s'effectue par lyophilisation ou par séchage supercritique. Les matériaux ainsi synthétisés présentent les plus basses densités (jusqu'à 5 mg·cm<sup>-3</sup>) et les plus hautes porosités (jusqu'à 99,7 %). La conduction électrique de ces matériaux est due à la nature du matériau constituant. Ainsi, des polymères conducteurs, des nanoparticules à fort facteur de forme et des composites de polymères isolants et de nanoparticules à fort facteur de forme peuvent être structurés par cette dernière méthode et constituer des aérogels conducteurs électriques (de conductivités pouvant aller jusqu'à 5,1·10<sup>4</sup> S·m<sup>-1</sup> pour un aérogel d'AgNF) à très basses densités. Puisque la lyophilisation ne nécessite pas de gélification préalable, elle est la voie de synthèse la plus utilisée pour obtenir des matériaux très poreux et conducteurs électriques.

Nous avons vu dans cette partie que les applications envisageables pour de tels matériaux étaient très variées telles que : les capteurs de pression piézorésistifs, le stockage de l'énergie électrique dans les batteries lithium métal, le blindage électromagnétique ou bien même la séparation d'huiles dispersés dans des solutions aqueuses.





# Élaboration et caractérisation d'aérogels à base de nanofils d'argent

L'objet de ce chapitre est de présenter les matériaux et méthodes utilisés pour l'élaboration d'aérogels électriquement conducteurs constitués d'AgNF avec et sans polymère pour maîtriser le processus de fabrication dans son intégralité. Les points détaillés dans ce chapitre sont :

- La synthèse des AgNF et l'adaptation du procédé de purification à la synthèse d'aérogels par lyophilisation.
- La synthèse des aérogels constitués d'AgNF ou de polymères et composites.
- Les caractérisations des aérogels synthétisés.

## Sommaire du chapitre

<b>1</b>	<b>Synthèse polyol des nanofils d'argent en quantité . . . . .</b>	<b>52</b>
1.1	Procédé de synthèse des nanofils d'argent . . . . .	52
1.2	Purification de la synthèse : décantation et floculation . . . . .	54
<b>2</b>	<b>Synthèse des structures 3D conductrices de type aérogel . . . . .</b>	<b>56</b>
2.1	Synthèse par lyophilisation d'aérogels uniquement constitués d'AgNF	56
2.2	Synthèse par lyophilisation d'aérogels composites constitués d'AgNF et de polymères . . . . .	59
<b>3</b>	<b>Caractérisations des structures et des propriétés électriques et mécaniques des aérogels . . . . .</b>	<b>61</b>
3.1	Caractérisation morphologique des structures . . . . .	61
3.2	Propriétés électriques . . . . .	64
3.3	Propriétés mécaniques . . . . .	68
3.4	Propriétés électrochimiques . . . . .	70
<b>4</b>	<b>Conclusion du Chapitre 2 . . . . .</b>	<b>73</b>
<b>5</b>	<b>Faits marquants du chapitre 2 . . . . .</b>	<b>74</b>

La Figure 2.1 montre les différentes étapes de la synthèse des AgNF à la caractérisation des aérogels d'AgNF. Chacune de ces étapes est détaillée dans ce chapitre.

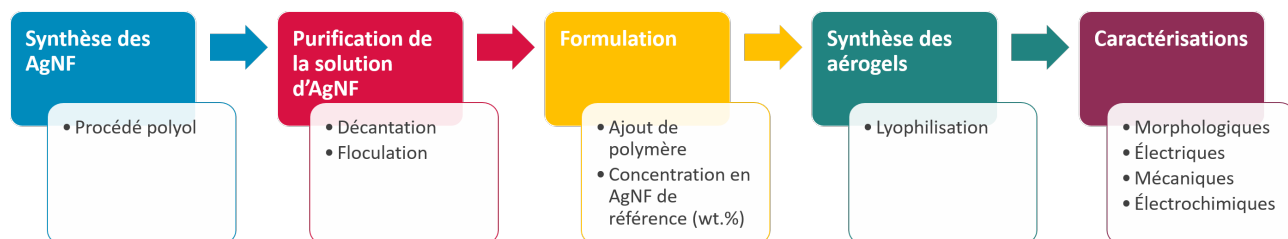


FIGURE 2.1 – Décomposition des étapes suivies de la synthèse des AgNF à la caractérisation des aérogels.

## 1 Synthèse polyol des nanofils d'argent en quantité

Les AgNF sont les éléments constitutifs des aérogels synthétisés dans ces travaux. Un protocole de synthèse d'AgNF était en place au laboratoire dès le début du travail de thèse. Les travaux de thèse de C. Mayousse [113] et de D. Toybou [115] ont permis en particulier la compréhension et le contrôle des paramètres de synthèse et de purification. En effet, les sous-produits et les résidus de synthèse doivent être retirés afin d'atteindre les meilleures propriétés de conduction électrique et de faible densité des aérogels. De plus, d'autres études effectuées au sein du laboratoire ont également permis de produire les AgNF en grandes quantités. Deux procédés distincts de purification étaient couramment utilisés au laboratoire, la décantation et la floculation. Il a été nécessaire de les combiner pour disperser les AgNF dans l'eau afin d'assurer la compatibilité avec le procédé de synthèse des aérogels par lyophilisation. La maîtrise des procédés de synthèse des AgNF nous a permis de nous concentrer sur la synthèse des aérogels.

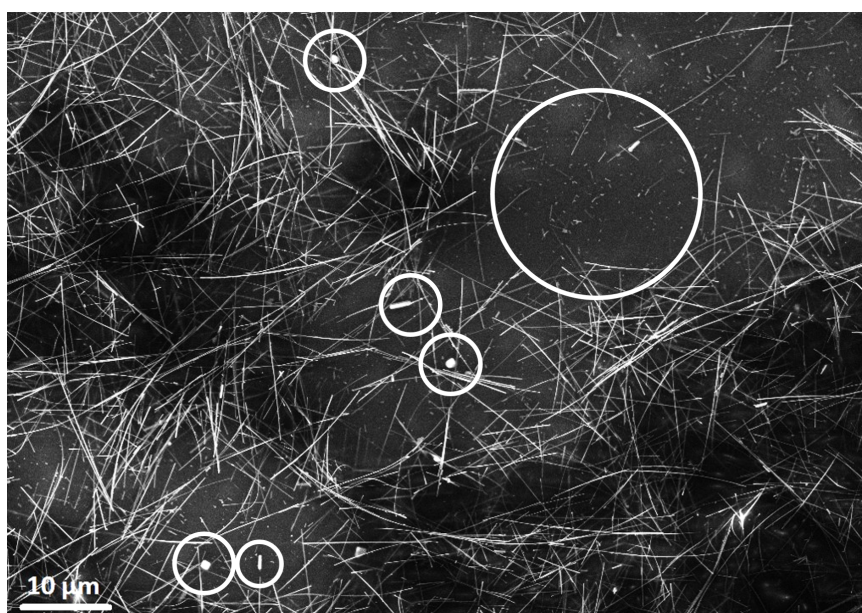
### 1.1 Procédé de synthèse des nanofils d'argent

Il existe plusieurs voies de synthèse des AgNF, la plus couramment présentée dans la littérature est celle par procédé polyol. Le principe de la synthèse polyol est plus largement présenté dans la Section 2.2. Le nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) est réduit par l'éthylène glycol (EG) en présence d'un agent encapsulant (la polyvinylpyrrolidone) et d'un agent nucléant (le chlorure de sodium). Pour un réacteur de 20 L, un mélange A constitué de 0,31 g de NaCl et 109,5 g de PVP 40k dissous dans 4500 g d'EG et un mélange B constitués de 40,5 g d' $\text{AgNO}_3$  dissous dans 2408 g d'EG sont réunis (mélange A ajouté dans le mélange B) en 13 min sous une agitation à 100 rpm. Les ratios massiques entre  $\text{AgNO}_3$  et PVP et entre  $\text{AgNO}_3$  et NaCl sont de 0,37 et 130,77 respectivement pour une concentration théorique en argent de  $3,64 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ . La réaction est faite à  $165^\circ\text{C}$  avec une agitation de 60 rpm.

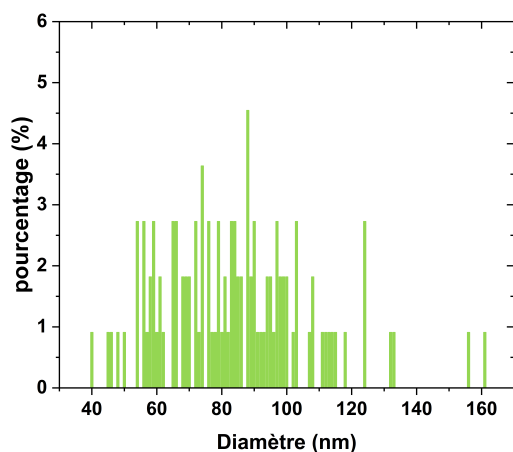
Des études paramétriques ont été faites dans le laboratoire et ont permis de constituer des protocoles permettant d'obtenir des dimensions de nanofils contrôlés. Par la suite, les conditions de procédé ont été adaptées aux grands réacteurs de 20 L ce qui permet de synthétiser environ 60 g d'AgNF (la concentration du brut étant proche de  $3 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Les AgNF principalement utilisés dans les travaux de thèse font  $55\pm 13 \text{ nm}$  de diamètre moyen et  $6,8\pm 3,8 \mu\text{m}$  de longueur moyenne (après purification).

Une fois synthétisés, les AgNF sont stockés dans le solvant de synthèse, l'EG. Cette

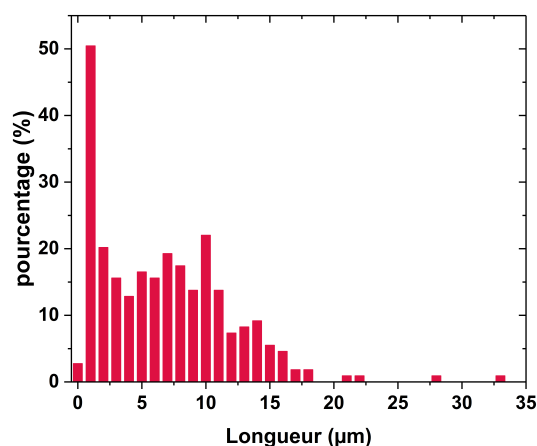
solution est constituée d'un mélange de nanofils et de sous-produits de synthèse de géométries variables, comme montré sur la Figure 2.2a. En plus de sous-produits organiques comme le PVP, ces sous-produits sont également des nanoparticules, des nanobâtonnets, des nanocubes, ou autres. Les travaux effectués au laboratoire et plus largement dans la littérature sur l'optimisation des paramètres de synthèse ne permettent pas d'éviter complètement la synthèse de ces sous-produits. Ainsi, comme la synthèse de ces sous-produits est inévitable, une étape de purification de la solution doit être effectuée. Avant l'étape de purification, les dispersions des longueurs et des diamètres des AgNF sont plus importantes du fait de la présence de nanofils courts et de nanobâtonnets larges. A cette étape, les AgNF mesurent en moyenne  $6,7 \pm 5,1 \mu\text{m}$  de long et  $84 \pm 23 \text{ nm}$  de diamètre. La dispersion des dimensions est présentée sur les Figures 2.2b et 2.2c.



(a)



(b)



(c)

FIGURE 2.2 – (a) Cliché MEB de la solution d'AgNF en fin de synthèse avec présence d'AgNF et de sous-produits de synthèse tels que des nanoparticules de petites et grandes tailles et distributions des dimensions des AgNF contenus dans la solution brute : (b) diamètres et (c) longueurs.

## 1.2 Purification de la synthèse : décantation et floculation

Pour l'optimisation des performances électriques des aérogels de faibles densités, seuls les nanofils doivent être conservés. Dans le cas d'électrodes transparentes, la présence d'autres particules que les nanofils est critique car la transparence est rapidement dégradée. Pour les aérogels, ces particules entraînent une augmentation de la densité sans participer à la tenue mécanique mais une moindre quantité est tolérée par rapport aux électrodes transparentes. L'excès de matière organique doit être retiré pour optimiser les contacts électriques entre les AgNF. De plus, la concentration de la solution doit être multipliée environ par 10 (la solution mère est concentrée à  $3 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  en argent, or la concentration maximale en AgNF étudiée est de 4,0 wt.% soit plus de 13 fois plus concentrée). De plus, tous les solvants ne permettent pas la synthèse d'aérogels par lyophilisation. Enfin, afin de rendre le procédé de synthèse par lyophilisation possible il est essentiel de disperser les AgNF dans un solvant compatible, idéalement l'eau mais des solvants organiques comme le tert-butanol (tBuOH) ou le diméthylsulfoxyde (DMSO) peuvent être utilisés.

Les principales méthodes de purification décrites dans la littérature sont la centrifugation ou la floculation par lavages successifs à l'acétone puis à l'eau. La purification par centrifugation induit des problèmes d'agrégation des AgNF. La purification uniquement par lavages successifs à l'acétone est également insatisfaisante car de nombreuses nanoparticules sont encore observées après 5 lavages. C. Mayousse lors de sa thèse dans notre laboratoire a mis en place un protocole de purification par décantation. La solution mère est laissée à décanter pendant 2 jours dans un cristalliseur de 23 cm de diamètre avec une hauteur de liquide de 2 cm. La viscosité de l'EG permet la séparation des nanoparticules, plus légères, des autres nanoparticules plus lourdes qui décanteront (nanofils et nanocubes principalement). Le surnageant est retiré à la pipette et le décantât récupéré dans du méthanol. S'ensuit alors une seconde décantation de 20 h dans le méthanol. Le méthanol étant plus fluide que l'EG, les nanocubes et nanobâtonnets décanteront plus vite que les AgNF. Ce protocole a été modifié afin de préparer la solution d'AgNF à la lyophilisation. Le décantât de la première décantation dans l'EG est récupéré avec un minimum d'eau. Cette dispersion peut néanmoins contenir des traces d'EG qui empêchent la lyophilisation. Le procédé de purification a donc été adapté à la synthèse d'aérogels par lyophilisation, un schéma des étapes de ce nouveau procédé de purification est présenté sur la Figure 2.3.

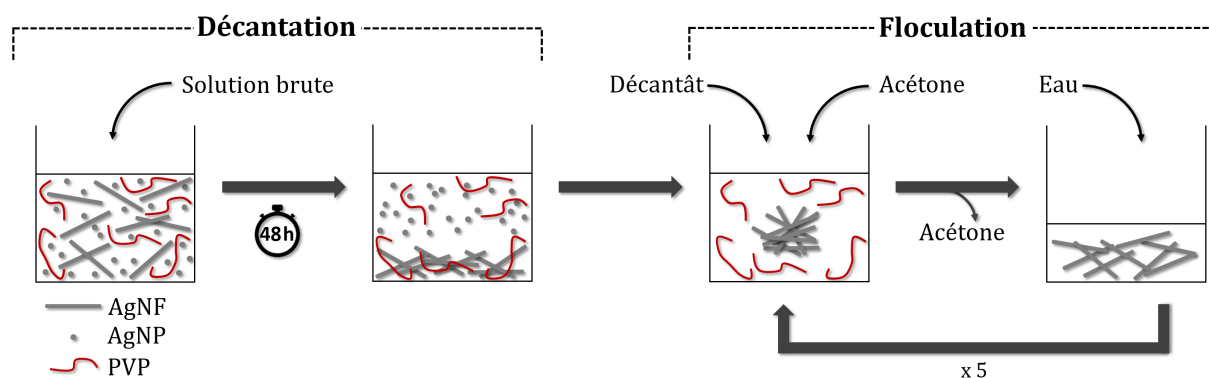


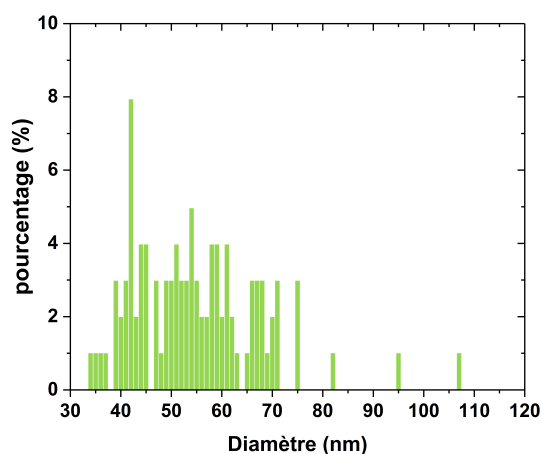
FIGURE 2.3 – Schématisation des étapes de purification de solution d'AgNF.

Après une première décantation dans l'EG, nous avons appliqué trois lavages par floculation à l'acétone afin de retirer les particules résiduelles – *i.e.* nanoparticules et nanocubes – et les résidus organiques comme le PVP et l'EG tout en changeant le solvant

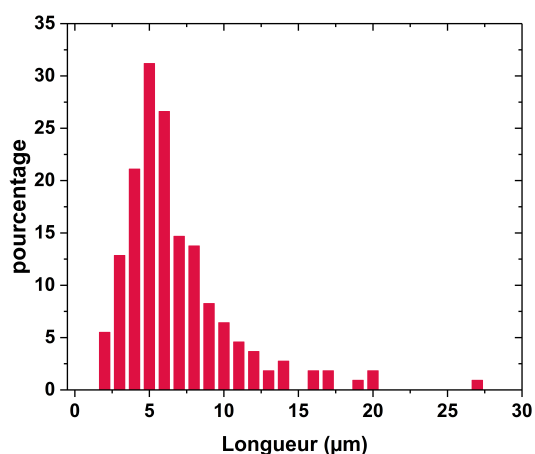
par de l'eau. Finalement, les AgNF sont dispersés préférentiellement dans l'eau à une concentration comprise entre 25 et 75 g·kg<sup>-1</sup>. Un autre avantage de cette seconde étape de purification par floculation est la possibilité de moduler facilement la concentration de la solution finale en fonction de la quantité d'eau ajoutée. Comme le montre la Figure 2.4a, la solution après purification par décantation puis floculation ne présente presque plus que des AgNF. La dispersion des longueurs des AgNF s'est réduite car les dimensions les plus faibles ont été retirées lors de la purification, les longueurs moyennes font alors  $6,8 \pm 3,8 \mu\text{m}$  et les diamètres moyens font  $55 \pm 13 \text{ nm}$  (Figures 2.4b et 2.4c).



(a)



(b)



(c)

FIGURE 2.4 – (a) cliché MEB de la solution d'AgNF après 48h de décantation suivie de 5 lavages par floculation. La solution ne présente quasiment pas de sous-produits. Distributions des dimensions des AgNF contenus dans la solution lavée : (b) diamètres et (c) longueurs.

## 2 Synthèse des structures 3D conductrices de type aérogel

La synthèse d'AgNF de dimensions contrôlées étant maîtrisée au laboratoire, le travail de thèse a pu se concentrer sur la synthèse et les caractérisations des aérogels. Ainsi, un procédé de synthèse reproductible d'aérogels uniquement composés d'AgNF et hybrides AgNF et polymères a pu être mis en place. Une étude paramétrique a également été effectuée sur ces aérogels.

### 2.1 Synthèse par lyophilisation d'aérogels uniquement constitués d'AgNF

Une fois les AgNF dispersés dans l'eau à la concentration voulue, ces solutions peuvent être lyophilisées. Le principe de la structuration et du séchage par lyophilisation est plus largement détaillé dans la Section 1.2.2. La lyophilisation est constituée de deux étapes principales. La première est la solidification du solvant et la seconde le séchage par sublimation du solvant (Figure 2.5a). Il s'agit donc de contourner le point triple du solvant afin de conserver la structure formée autour des cristaux de glace par "cryostructuration" (*freeze-templating* en anglais) suivant le programme de température et de pression présenté sur la Figure 2.5b. L'aérogel ainsi obtenu est autosupporté et poreux comme présenté sur la Figure 2.5c. Un exemple des structures formées par les AgNF par cryostructuration est présenté sur la Figure 2.5d. La cryostructuration peut être modifiée par l'ajout d'espèces chimiques dites "cryoprotectants". Ces espèces peuvent être des sels ou des solvants organiques compatibles avec la lyophilisation. Comme les sels restent dans les aérogels en fin de synthèse, nous avons décidé d'utiliser uniquement un solvant organique, le tert-butanol (tBuOH).

Les paramètres de contrôle du procédé sont :

- La concentration en AgNF avant la lyophilisation (en wt.% dans nos travaux)
- La nature du solvant ou du mélange de solvant à sublimer
- La vitesse de congélation
- La température de début de sublimation du solvant
- Les conditions de lyophilisation (pression, températures, durée du procédé)

Dans cette liste de paramètres, la concentration, l'ajout du cryoprotectant et la vitesse de congélation vont influencer la structuration des AgNF dans les aérogels synthétisés. Alors que la présence de solvants non compatibles avec la lyophilisation, la température de début de sublimation et les conditions de lyophilisation notamment la durée du procédé peuvent induire l'effondrement des structures poreuses.

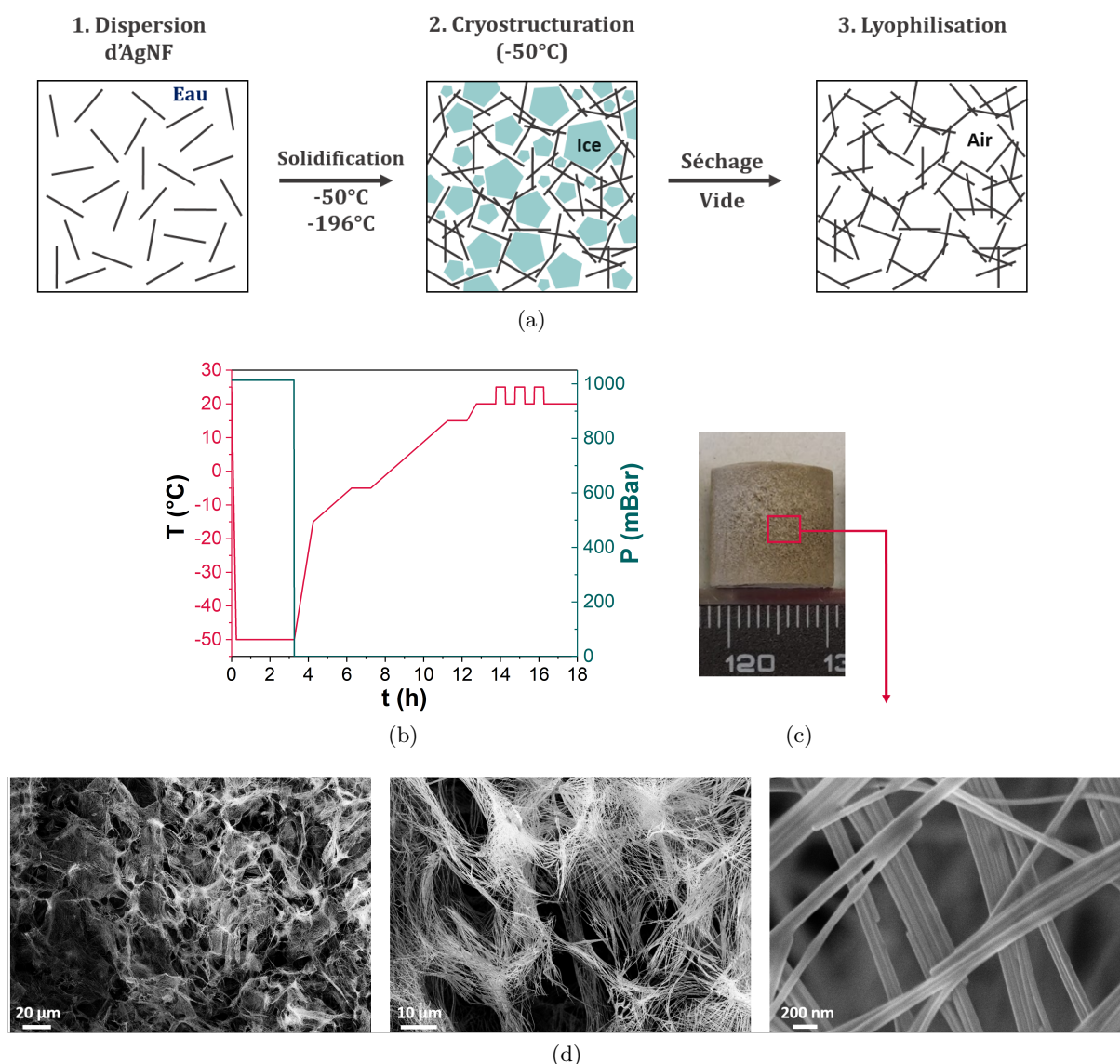


FIGURE 2.5 – (a) Principe de la synthèse d'aérogels uniquement constitués d'AgNF par lyophilisation, (b) programme de température et de pression appliqué aux échantillons lors du procédé de lyophilisation. Aérogels uniquement constitués d'AgNF synthétisés par lyophilisation : (c) photographie optique (échelle en millimètres) et (d) clichés MEB à trois grossissements différents.

Il est important de maîtriser la composition du solvant afin de pouvoir contourner le point triple et afin d'obtenir une cristallisation reproductible d'une dispersion à l'autre. Ainsi, nous avons pu constater que la présence d'EG rendait impossible la lyophilisation car l'EG ne peut être sublimé ou évaporé dans les conditions de température, de pression et de durée du programme de lyophilisation. La présence d'autres solvants tels que l'acétone ou l'éthanol (EtOH) dans l'eau est moins critique que la présence d'EG. Il est tout de même préférable d'utiliser un évaporateur rotatif afin d'éviter l'effondrement des structures poreuses qui peuvent avoir lieu en cas de concentrations importantes en EtOH ou acétone. Ces effondrements de structures poreuses peuvent être des fusions partielles ou dans des cas extrêmes, avec de grandes quantités de solvant organique dans l'eau, des évaporations (liquide-vapeur) sans congélation à  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  laissant un dépôt plan parfois homogène dans le fond des moules. Les propriétés physiques de ces solvants sont présentées dans la Table 2.1. L'acétone et l'éthanol purs ont des températures de fusion et de point triple inférieures



à  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  et ne peuvent donc pas ni se solidifier ni se sublimer dans les conditions de température et de pression du cycle de lyophilisation (Figure 2.5). Lors de mélanges avec l'eau, ces températures peuvent être remontées ce qui peut permettre la lyophilisation. C'est par l'expérience que nous avons constaté que des traces de ces solvants n'induisaient pas l'effondrement des structures poreuses. L'EG peut être solidifié lors du cycle de lyophilisation mais ne peut être sublimé, peut-être car sa pression de vapeur saturante est très faible (3 à 5 ordres de grandeur en moins par rapport aux solvants qu'il est possible de lyophiliser).

TABLE 2.1 – Propriétés physiques des solvants.

	Température de fusion ( $^{\circ}\text{C}$ à $P_{atm}$ )	Ebullition ( $^{\circ}\text{C}$ à $P_{atm}$ )	Point triple ( $^{\circ}\text{C}$ ; mBar)	Pression de vapeur saturante (mBar à $20^{\circ}\text{C}$ )
Eau	0	100	0,01 ; 6,112	23,4
tBuOH	25	83	20 ; 39,7	41
DMSO	18,5	190,85	18,5 ; –	0,594
Acétone	-94,6	56,05	-94,5 ; –	228
EtOH	-114	79	-123 ; 4,3E-6	58
EG	12,69 (pur) -26 (à 40 vol.% dans l'eau)	197,3	– ; –	0,007

Il existe deux types de lyophilisateurs. D'une part les lyophilisateurs à plateaux et d'autre part les lyophilisateurs à robinets manifolds. L'avantage principal des lyophilisateurs à plateaux par rapport à ces derniers est la possibilité de contrôler la température des plateaux sur lesquels sont déposés les matériaux. Ainsi, ce suivi contrôlé en température des plateaux nous a également permis une plus grande reproductibilité. En effet, les remontées en température et les températures de début de lyophilisation dans le cas des lyophilisateurs à robinets manifolds ne peuvent pas être suffisamment contrôlées. Il est donc fréquent d'observer l'effondrement des structures poreuses dans un lyophilisateur à robinets.



FIGURE 2.6 – Aérogels synthétisés dans des moules de différentes formes.

Le contrôle des dimensions des objets fabriqués est permis par la forme du moule. Différentes formes ont été fabriquées pour s'adapter aux différentes caractérisations et applications principalement des cylindres et des parallélépipèdes, des exemples de formes sont présentés sur la Figure 2.6. Des sphères ont également été synthétisées par congélation de gouttes de solution par immersion dans de l'azote liquide. En plus de la forme des moules, la matière de ces derniers est importante pour assurer un bon démoulage de l'aérogel mais aussi pour assurer une tenue en température entre  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  et une résistance aux différents solvants utilisés. Nous avons donc utilisé des moules métalliques recouverts d'une

couche uniforme de polytétrafluoroéthylène (PTFE) usinés sur demande par la société ISOMECA et des cylindres en polyéthylène (PE).

En termes de structuration des nano-objets dans le volume des aérogels, les vitesses de congélation induisent une variation de tailles de cristaux de glace, le contrôle de ces vitesses permet donc d'obtenir les mêmes structures sur chaque lot de même composition (voir Chapitre 3).

Malgré de très faibles densités et des résistances électriques très basses et donc prometteuses, les aérogels uniquement constitués d'AgNF présentent une faible tenue mécanique (voir Chapitre 3). Nous avons donc étudié l'hybridation des aérogels d'AgNF avec des polymères. Nous cherchons donc à pallier la faible tenue mécanique des aérogels grâce à cette autre classe de matériaux.

## 2.2 Synthèse par lyophilisation d'aérogels composites constitués d'AgNF et de polymères

Une matrice polymère a été ajoutée aux AgNF afin d'améliorer les propriétés mécaniques des aérogels. Nous avons utilisé un polymère conducteur et des polymères isolants. Toutefois, pour conserver les propriétés de conduction électrique malgré l'utilisation d'une matrice polymère isolante, nous avons travaillé avec des taux de charge en AgNF permettant la formation de réseau percolant (voir définition au Chapitre 1) dans la matrice polymère.

### – *Choix des polymères*

Les critères principaux de sélection des polymères sont la compatibilité avec le procédé de lyophilisation et la possibilité d'obtenir de bonnes performances électriques. Ainsi, les polymères sélectionnés doivent avoir un effet limité sur les contacts interobjets et être de bons dispersants des AgNF. Les travaux effectués au laboratoire avant le début de la thèse ont permis de faire une première sélection parmi la grande variété de polymères disponibles. Ensuite, nous avons appliqué les critères spécifiques à la lyophilisation et à l'élaboration de capteur de pression et d'électrodes de batteries lithium. En effet, les polymères étudiés devaient présenter de bonnes résistances mécaniques notamment en compression, être stables électrochimiquement et être compatibles avec la lyophilisation. Nous avons ainsi sélectionné :

- des polymères isolants :
  - La carboxyméthylcellulose (CMC)
  - L'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC)
  - Les nanocristaux de cellulose (CNC)
- un polymère conducteur :
  - Le copolymère de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) et de sulfonate de polystyrène (PEDOT :PSS)

Dont les structures sont présentées sur la Figure 2.7.

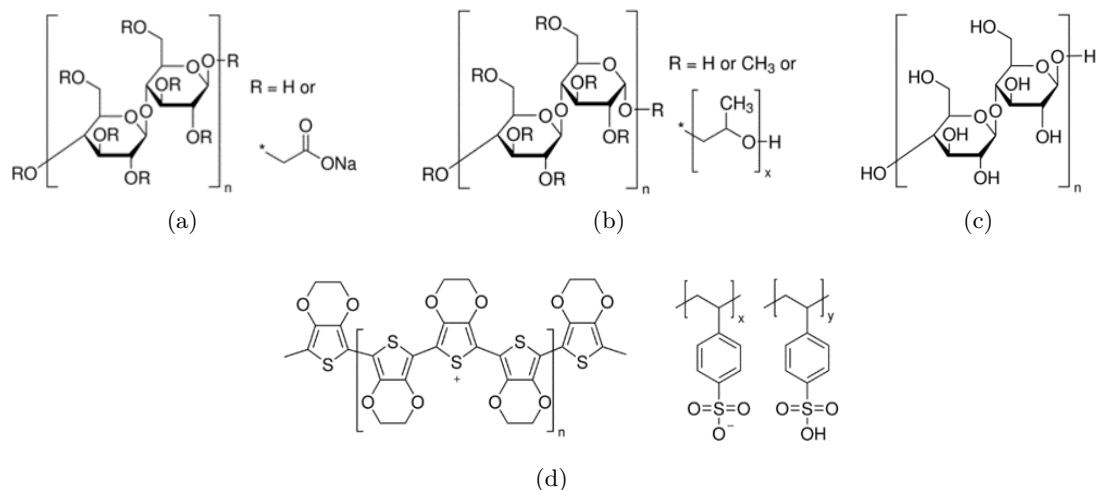


FIGURE 2.7 – Structures moléculaires de : (a) carboxyméthylcellulose (CMC), (b) hydroxypropylméthylcellulose (HPMC), (c) nanocristaux de cellulose (CNC) et (e) copolymère de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) et de sulfonate de polystyrène (PEDOT :PSS).

– *Élaboration d'aérogels composites AgNF et polymères hydrophiles*

Les polymères cités ci-dessus sont tous hydrophiles. Le procédé de synthèse est donc le même pour tous et s'apparente à celui d'aérogels uniquement constitués d'AgNF. Les AgNF dispersés dans de l'eau sont ajoutés à la dispersion aqueuse de polymère avant lyophilisation. Un temps de mise en contact d'une durée de 24 h à température ambiante sans agitation est utilisé pour améliorer la dispersion des AgNF dans la matrice polymère afin d'améliorer les propriétés électriques des aérogels composites (cf. Chapitre 3). Le schéma du protocole est présenté sur la Figure 2.8. Ce mode opératoire est appliqué aux dérivés de cellulose et au PEDOT :PSS. Lors du procédé de séchage par lyophilisation, de nouvelles interactions se créent entre les éléments constitutifs des aérogels. Ces nouvelles interactions peuvent induire une diminution des dimensions entre l'aérogel et le volume de solution initial. Nous quantifions ce retrait sur la diminution du diamètre entre le diamètre de l'aérogel et le diamètre du moule dans le cas des aérogels cylindriques (soit 1,2 cm de diamètre initial et 1,5 mL de solution). Pour les deux polymères étudiés, un retrait faible, de  $-8\%$  sur le diamètre, a été observé.

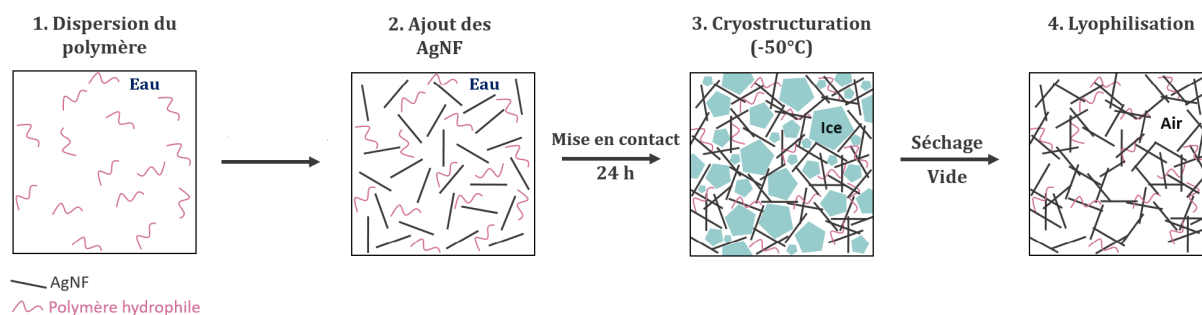


FIGURE 2.8 – Protocole de synthèse d'aérogels composites AgNF et polymères hydrophiles : 1) Dispersion du polymère hydrophile dans de l'eau distillée, 2) ajout des AgNF, 3-4) procédé de lyophilisation.

### 3 Caractérisations des structures et des propriétés électriques et mécaniques des aérogels

Après avoir présenté la synthèse des AgNF et la structuration 3D des aérogels à partir de ces AgNF, nous discuterons dans cette section des méthodes d'observation des structures au cœur des matériaux. La caractérisation des structures est nécessaire à l'évaluation des porosités des aérogels. Puis, nous aborderons les méthodes de caractérisation des propriétés de conduction électrique et des propriétés de résistance mécanique des aérogels. En effet, les aérogels comme de nombreux matériaux poreux présentent une certaine élasticité. L'intérêt des caractérisations mécaniques est de quantifier leurs propriétés mécaniques et leurs propriétés de résistance mécanique en vue d'une utilisation future. Finalement, les méthodes de caractérisation des propriétés électrochimiques des aérogels seront présentées. L'enjeu principal de toutes ces caractérisations est d'assurer que la mesure ou l'observation n'a pas modifié la structure et donc les propriétés des aérogels.

#### 3.1 Caractérisation morphologique des structures

La caractérisation des structures 3D poreuses est nécessaire à l'évaluation des porosités.

– *Microscopie électronique à balayage (MEB)*

Le MEB fournit des images à haute résolution sans pénétrer dans la matière de l'échantillon du fait de l'interaction électrons-matière. Les aérogels sont des matériaux 3D présentant des pores à cœur et pouvant présenter des phénomènes de peau lorsque synthétisés par lyophilisation. Il faut donc atteindre le cœur des aérogels afin de fournir des images fidèles de leurs structures internes. Pour cela, nous avons utilisé deux stratégies différentes.

- La coupe

La première stratégie consiste en une coupe simple effectuée au scalpel. Cette coupe est effectuée à basse température – *i.e.* cryofracture – pour les aérogels à base de PVDF-HFP et à température ambiante pour les aérogels contenant des dérivés de cellulose. Cette méthode de coupe est simple et rapide, mais la coupe peut entraîner des modifications structurelles. Un exemple de cliché MEB obtenu par coupe simple sur un aérogel d'AgNF est présenté sur la Figure 2.9a. Mais l'effet de profondeur de champ empêche la mesure précise des tailles de pores.

- L'imprégnation

La seconde stratégie consiste à imprégner préalablement les aérogels de résine puis à attendre sa réticulation dans le réseau d'AgNF. Deux résines ont été utilisées : de la résine époxy et du polydiméthylsiloxane (PDMS). Une fois le polymère durci, il est possible d'atteindre le cœur du matériau. La présence de la résine empêche l'effet de profondeur de champ et des distributions de tailles de pores peuvent ainsi être évaluées. Des exemples de

cliché MEB obtenus suivant ces méthodes sur des aérogels uniquement constitués d'AgNF sont présentés sur les Figures 2.9b à 2.9d.

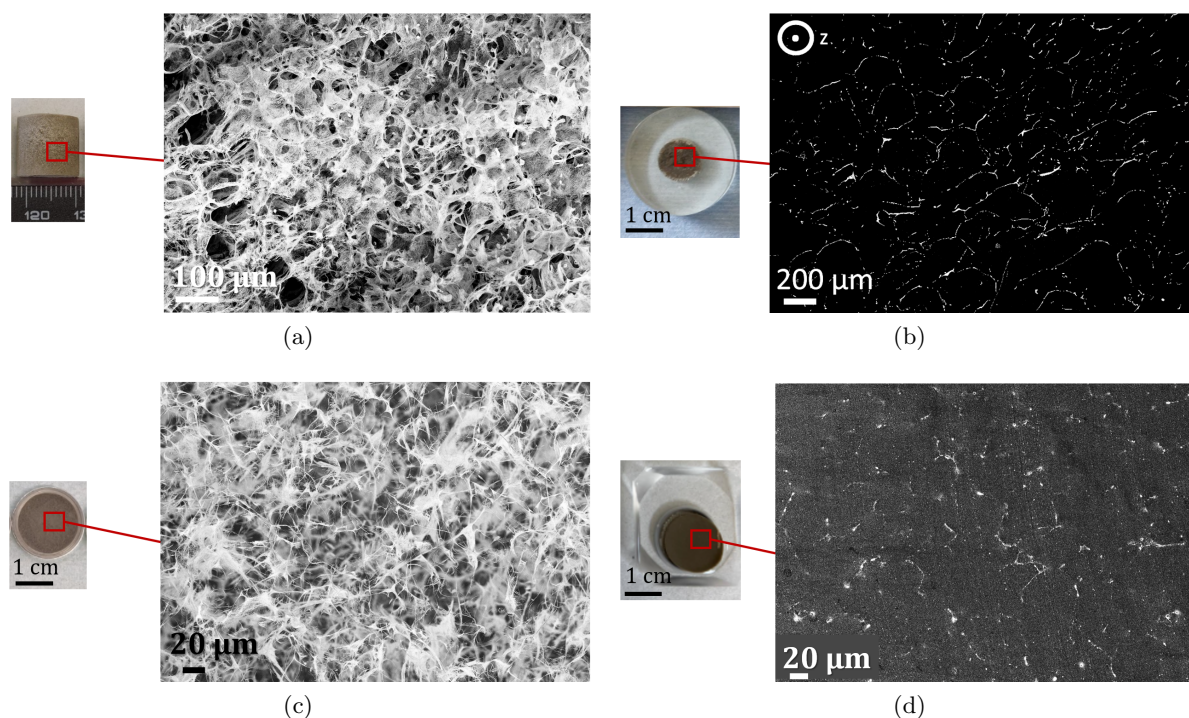


FIGURE 2.9 – Aérogels d'AgNF à 1,0 wt.% cylindriques (1,2 cm de diamètre et 1,5 mL de solution) (a) sans imprégnation par découpe simple et (b) après imprégnation à la résine époxy puis polissage et aérogels d'AgNF à 1,0 wt.% synthétisé dans un capot de pile bouton C2032 (300 µL de solution) (c) sans imprégnation en face avant et (b) après imprégnation avec du PDMS puis découpe simple au scalpel.

L'imprégnation des aérogels à la résine époxy permet d'imprégner autant les aérogels cylindriques (de 1,2 cm de diamètre et 1,5 mL de solution) que des aérogels de plus petites dimensions. L'imprégnation à cœur est rendue possible car effectuée sous vide. Une fois la résine réticulée, le cœur des aérogels est accessible par polissage. Ce procédé est long et ne permet d'observer qu'une seule coupe à la fois.

L'imprégnation des aérogels avec du PDMS simplifie la méthode puisque le cœur des aérogels est accessible par coupe simple. Néanmoins, cette découpe ne peut être parfaitement lisse et les images obtenues présentent des défauts de surface. De plus, l'imprégnation au PDMS est limitée en épaisseur d'aérogel. En effet, les aérogels cylindriques (de 1,2 cm de diamètre et 1,5 mL de solution) ne peuvent être imprégnés que sur 1 mm en surface. Les solvants du PDMS ne permettent pas la mise sous vide de la solution avant réticulation du polymère et la solution avant réticulation est trop visqueuse pour imprégner les pores des aérogels.

Il est impossible de différencier la matrice polymère de l'aérogel de la résine d'imprégnation au MEB. L'intérêt de cette méthode d'imprégnation pour observer les porosités des aérogels est donc limité pour les aérogels composites. Une autre limitation éventuelle est que l'imprégnation – comme la découpe au scalpel – pourrait induire des modifications structurelles.

– Tomographie X

La tomographie par absorption de rayons X est une technique non destructive qui permet la reconstruction d'images *en coupe* d'un échantillon 3D. Les données acquises sont collectées suivant des orientations multiples rendant le cœur de la matière accessible. Les variations d'absorptions radiologiques et les différences de composition sont observables sur l'image numérique calculée et reconstruite mathématiquement à partir de ces données. La microtomographie présente une résolution spatiale de 40  $\mu\text{m}$  et la nanotomographie une résolution spatiale de 0,3  $\mu\text{m}$ . Les diamètres des nanofils d'argent utilisés font 60 nm et sont donc en dessous de la limite de résolution de la nanotomographie. De plus hautes définitions sont atteignables au synchrotron et peuvent atteindre 35 nm. Malheureusement, il est difficile d'avoir accès à de tels instruments. Dans le cas d'aérogels composites, les parois de pores sont plus épaisses et continues et peuvent donc être visualisées par nanotomographie. Ainsi, des images ont pu être faites sur des aérogels composites AgNF-CMC par le Pr. F. Garcia-Moreno du Helmholtz-Zentrum Berlin (Figure 2.10). Notons que la définition de leur tomographie X n'a pas permis l'observation des structures des aérogels uniquement composés d'AgNF.

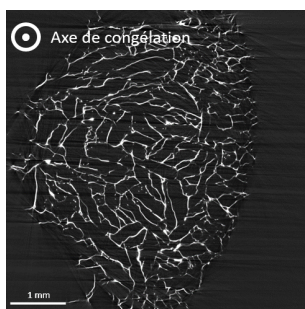


FIGURE 2.10 – Cliché en coupe d'un aérogel composite AgNF:CMC par tomographie X.

– Densité des aérogels

Les densités des aérogels sont calculées suivant la formule suivante :

$$\text{densité}(mg \cdot cm^{-3}) = \frac{m_{\text{aérogel}}}{V_{\text{aérogel}}} \quad (2.1)$$

Où  $m$  et  $V$  sont déterminés par pesée et par mesure des dimensions respectivement.

D'autres méthodes permettent d'accéder aux densités de matériaux poreux notamment la pycnométrie hélium. Mais ces méthodes permettent de mesurer les volumes occupés par le solide – *i.e.* les AgNF et/ou le polymère – et non pas un volume total. La densité calculée est donc la densité du squelette solide de l'aérogel. Or, cette densité est celle des éléments constitutifs donc soit l'argent ou le polymère. La densité macroscopique des aérogels est plus intéressante dans notre cas car elle permet de caractériser les variations du matériau.

– Porosité

Un matériau poreux est constitué d'une structure solide et de pores (vides remplis par des fluides, de l'air dans notre cas). La porosité quantifie le vide contenu dans le matériau poreux. Elle est définie par le rapport entre le volume de vide et le volume total :

$$\phi(\%) = \frac{V_{pores}}{V_{total}} \cdot 100 = \left(1 - \frac{V_{solide}}{V_{total}}\right) \cdot 100 \quad (2.2)$$

Les aérogels synthétisés dans ces travaux présentent des porosités comprises entre 99,6 et 99,9% pour les aérogels d'AgNF pour des concentrations de solutions allant de 0,5 wt.% à 4,0 wt.%. La masse volumique des polymères étant plus faible que celle de l'argent, de mêmes taux de charges en polymère ou en AgNF dans les aérogels composites induisent une diminution de la porosité. Par exemple, à ratio massique AgNF :CMC de 1 :1 les porosités varient de 97,9 et 99,8% pour des concentrations totales allant de 0,5 wt.% à 4,0 wt.%.

### 3.2 Propriétés électriques

L'objectif des travaux de thèse est de synthétiser des matériaux très poreux et conducteurs électriques. La caractérisation de ces propriétés de conduction est incontournable. La fiabilité de cette mesure est un enjeu majeur : il faut pouvoir assurer un bon contact électrique entre les pointes de mesure et l'échantillon malgré la porosité, sans altérer la structure de l'échantillon. Deux méthodes de caractérisation de la résistance électrique ont été utilisées. La première est la mesure macroscopique de la résistance électrique et la seconde est la caractérisation du mode de transport des électrons dans les aérogels par la mesure de la résistance électrique des aérogels à basse température.

#### – Résistance électrique macroscopique

Afin d'éviter toute déformation de l'échantillon par l'application de pression avec les éléments de mesure tout en assurant de bons contacts électriques, la mesure de résistance électrique a été effectuée par mesure 2 points en assurant le contact entre les pointes du multimètre et le matériau avec des gouttes d'eutectique de gallium indium comme montré sur la Figure 2.11.

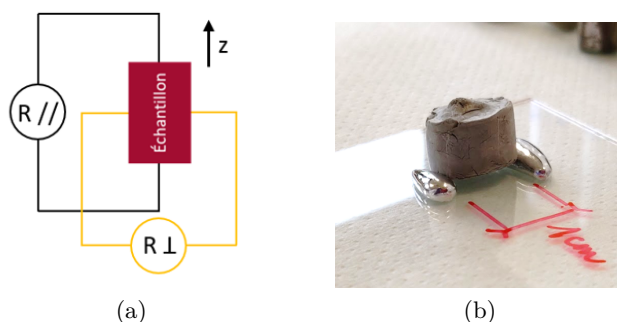


FIGURE 2.11 – (a) Schéma des mesures de résistance électrique 2 points à 1 cm parallèle et perpendiculaire à l'axe  $z$  de l'aérogel (b) exemple d'installation avec deux gouttes d'eutectique de gallium indium espacée de 1 cm avec un aérogel d'AgNF posé sur les gouttes pour la mesure de la résistance électrique perpendiculaire en partie inférieure.

L'eutectique permet d'assurer le bon contact avec l'aérogel. La méthode deux points permet d'éviter toute déformation des aérogels. En effet, le montage utilisé sur les aérogels composites pour les mesures électromécaniques (voir section 3.3) ne peut être utilisé sur les aérogels uniquement composés d'AgNF. Le poids de la reprise de contact de la face

supérieure est suffisant pour effondrer complètement ces aérogels. Afin de pouvoir comparer les aérogels, nous avons donc choisi de comparer les résistances deux pointes à 1 cm plutôt que des résistivités qui ne peuvent être mesurées sur les aérogels uniquement constitués d'AgNF.

#### – Conduction électronique à basse température

Les mesures de conductivité électrique dans la gamme [3 K ; 300 K] sont utilisées pour identifier les mécanismes de conduction mis en jeu dans les matériaux considérés. L'idée est de comprendre la relation structure-propriétés électriques et ainsi d'identifier les paramètres pertinents pour améliorer la conductivité électronique.

Nous cherchons ici à comprendre les phénomènes de conduction électrique dans des réseaux 2D d'AgNF pour appréhender en second temps les mécanismes de conduction électrique dans les aérogels (3D). Les dépôts plans d'AgNF sont des systèmes simplifiés par rapport aux aérogels du fait de l'absence de la troisième dimension. Des mesures à basses températures sur des dépôts plans d'AgNF et des aérogels ont été effectuées. Les AgNF sont déposés par spray sur des substrats de silicium avec 200 nm de SiO<sub>2</sub> isolant. Nous cherchons également à comprendre l'effet de la matrice polymère sur les réseaux d'AgNF, notamment dans le cas de matrices conductrices d'électrons (PEDOT :PSS) et des matrices isolantes (CMC). Les dépôts plans composites sont effectués par séchage de gouttes déposées sur des substrats de silicium avec 200 nm de SiO<sub>2</sub> isolant. Les dimensions des aérogels (2,5 cm×2,5 cm) ont été adaptées afin que l'espacement entre les pointes de mesure électrique soit à une distance suffisante des bords de façon à ne pas induire d'effets de distribution géométrique du courant. Ceci pourrait entraîner des mesures erronées et nécessiterait l'utilisation d'abaques de correction.

La mesure est effectuée par méthode 4 pointes avec reprise de contacts électriques sur les dépôts plans grâce à un dépôt d'or par évaporation au travers d'un masque. Pour les aérogels, la reprise de contact est effectuée par simple perforation avec les 4 pointes du banc de mesure. Des exemples d'échantillons 2D et 3D sont présentés Figure 2.12.

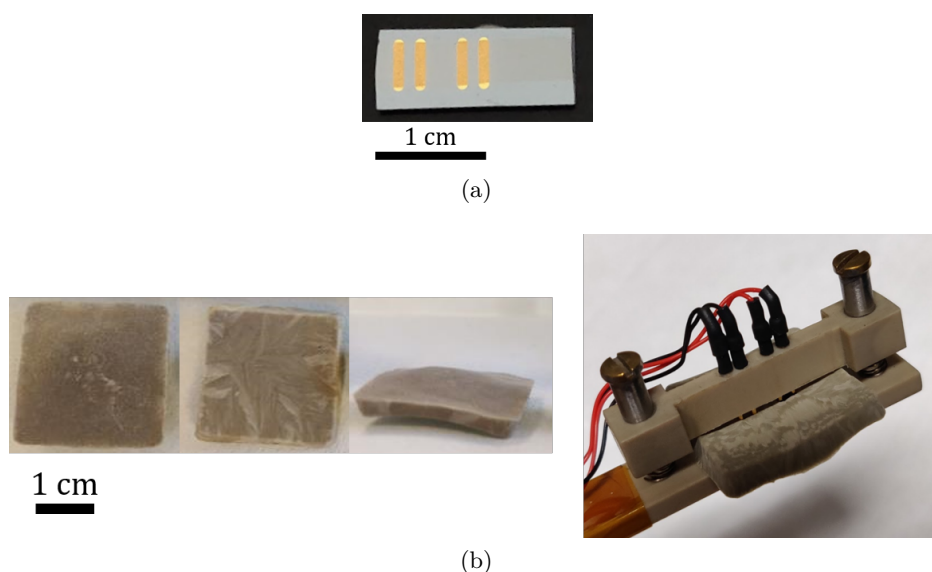


FIGURE 2.12 – Photographies des échantillons pour la caractérisation de conduction à basse température. (a) Dépôt plan d'AgNF avec dépôt d'or pour la reprise de contact et (b) aérogel en face avant, arrière et latérale puis installé sur le banc de mesure.



Les données de résistance ainsi mesurées en fonction de la température sont alors comparées à des modèles mathématiques existants. Comme discuté dans le Chapitre 1, le mode de conduction des électrons dans les AgNF est le même que pour l'argent massif et peut être modélisé par le modèle de Bloch-Grüneisen. En accord avec la littérature, nous avons identifié que le mécanisme dominant dans le PEDOT :PSS est le modèle de saut à distance variable (ou VRH pour *variable range hopping* en anglais) et décrit par le modèle de Mott. Ce modèle de transport électronique est associé aux matériaux désordonnés pour lesquels les états d'énergie sont généralement localisés près du niveau de Fermi.

- Modèle de Bloch-Grüneisen

Selon la règle de Matthiessen et la théorie de Bloch-Grüneisen, la résistivité électrique peut être exprimée par  $\rho = \rho_0 + \rho_{el-ph}$ , où  $\rho_0$  est la résistivité résiduelle qui résulte des diffusions structurales, telles que la diffusion aux joints de grains, la diffusion des impuretés et la diffusion en surface. Cette résistivité résiduelle est essentiellement indépendante de la température et sa valeur est celle de la résistivité électrique lorsque la température est proche du zéro absolu.  $\rho_{el-ph}$  est la résistivité électrique dépendante de la température induite par la diffusion des phonons acoustiques, et peut être exprimée suivant la formule du modèle de Bloch-Grüneisen :

$$\rho_{el-ph} = \alpha_{el-ph} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^n \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{z^5}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})} dz \quad (2.3)$$

où  $\alpha_{el-ph}$  est le coefficient de couplage électron-phonon (en  $\Omega \cdot m$ ),  $\theta_D$  la température de Debye (en K),  $\rho_0$  la résistivité résiduelle (en  $\Omega \cdot m$ ) et  $n$  prend la valeur 5 pour les AgNF comme c'est en général le cas pour les métaux non magnétiques [108, 193, 194]. L'intégrale peut également s'écrire :

$$I(\theta/T) = 120 \cdot \zeta(5) - \sum_{k=1}^{\infty} \exp(-ky) \cdot [y^5 + (5/k)y^4 + (20/k^2)y^3 + (60/k^3)y^2 + (120/k^4)y + 120/k^5] \quad (2.4)$$

où  $\zeta(p) = \sum_{k=1}^{\infty} k^{-p}$  est la fonction zêta de Riemann et  $y = \theta/T$ .

Dans notre cas, nous mesurons la résistance des échantillons et non pas la résistivité. Rappelons que la résistivité est liée à la résistance pour un matériau conducteur plein et homogène (*i.e.* non poreux) et à une température donnée, par la formule suivante :

$$\rho = R \cdot \frac{A}{l} \quad (2.5)$$

où  $R$  est la résistance électrique (en  $\Omega$ ),  $l$  est la longueur de l'échantillon (en m) et  $A$  est la section (en  $m^2$ ).

Les échantillons d'AgNF en dépôt plan ou en aérogel étant poreux, la section et la longueur ne peuvent être calculées directement à partir des dimensions macroscopiques des échantillons. Ces dimensions doivent être recalculées en prenant en considération la porosité.

Néanmoins, il est possible d'obtenir une formule de la résistivité où le seul paramètre pertinent est la température de Debye. Pour le cas particulier de  $n = 5$ , le modèle de Bloch-Grüneisen peut s'écrire :

$$\frac{\rho_{el-ph}(T)}{\rho_{\theta_D}} = \alpha_R \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^5 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{z^5}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})} dz \quad (2.6)$$

où  $\rho_{\theta_D}$  est la résistivité à la température  $T = \theta_D$ . Ainsi, la dépendance à la température de la résistance électrique d'un métal fournit une méthode utile pour estimer sa température de Debye effective. Pour les phonons acoustiques, la valeur de  $\alpha_R$  est de 4,225 [108]. Même lorsqu'il y a une incertitude dans les dimensions physiques des échantillons (qui introduit une incertitude dans la détermination de la résistivité à partir de la résistance), la relation ci-dessus peut être utilisée car :

$$\frac{R(T) - R_{4,2 K}}{R_{\theta_D}} = \frac{\delta R(T)}{R_{\theta_D}} = \frac{\rho_{el-ph}(T)}{\rho_{\theta_D}} \quad (2.7)$$

Ainsi, il est possible d'extraire la température de Debye ( $\theta_D$ ) sans avoir à déterminer les dimensions physiques des échantillons. En revanche, le coefficient de couplage électron-phonon ( $\alpha_{el-ph}$ ) ne peut être déduit à cause de ces dimensions inconnues. Il est tout de même possible de comparer les valeurs de  $\alpha_R$  obtenues à celle des phonons acoustiques dont la valeur est 4,225.

- Modèle de Mott

Lorsque le mode de conduction dominant dans un système est le VRH, sa conductivité électrique suit le modèle de Mott :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-(T_0/T)^{1/(n+1)}} \quad (2.8)$$

où  $\sigma$  est la conductivité électrique,  $T$  la température,  $n$  représente la dimensionnalité du système et  $T_0$  est la température de Mott et dépend de la longueur de localisation des porteurs de charges (trous ou électrons) et de leur densité au niveau de Fermi.

Ainsi, lorsque le transport des charges est effectué dans le plan, alors  $n = 2$  et lorsque le transport des charges est effectué en 3D, alors  $n = 3$ .

Le modèle de Mott peut également s'écrire :

$$\ln(\sigma) = A - B \cdot T^{-1/(n+1)} \quad (2.9)$$

où A et B sont des constantes. Il vient :

$$\frac{d(\ln(\sigma))}{d(\ln(T))} = B \cdot \frac{-1}{(n+1)} \cdot T^{1/(n+1)} = W \quad (2.10)$$

où W est l'énergie d'activation réduite.

Ainsi, une meilleure compréhension des propriétés de transport électrique est obtenue en examinant l'énergie d'activation réduite ( $W$ ). En effet, dans le cas d'isolants, dont le régime de transport est décrit par la loi de Mott, la pente du  $W$  est proportionnelle à  $1/(n + 1)$  et nous permet de remonter à la dimensionnalité du transport.

### 3.3 Propriétés mécaniques

Les aérogels comme de nombreux matériaux poreux présentent une certaine élasticité. L'intérêt des caractérisations mécaniques est de quantifier leurs propriétés mécaniques et leurs propriétés de résistance mécanique en vue d'une utilisation future.

#### – Résistance mécanique à la compression

Des tests de compression uni-axiale ont été réalisés sur des échantillons cylindriques (largeur moyenne  $\approx 11$  mm et longueur initiale moyenne  $\approx 10$  mm) pour caractériser les propriétés mécaniques des aérogels. La vitesse de déformation constante  $|\dot{\epsilon}| = 0,01 \text{ s}^{-1}$  a été appliquée à l'aide d'une machine d'essai électromécanique (Instron 5960, USA) équipée d'un capteur de force de 5 kN. Une décompression à 5 % de la hauteur de l'échantillon a été effectuée afin d'améliorer la précision de la caractérisation du module de Young, suivie d'une compression finale allant jusqu'aux 2/3 de la hauteur totale des échantillons. Une décompression jusqu'à 0,01 N a été effectuée à la fin de la mesure. Un exemple de courbe de contrainte nominale en fonction de la déformation vraie d'aérogels d'AgNF est présenté sur la Figure 2.13b.

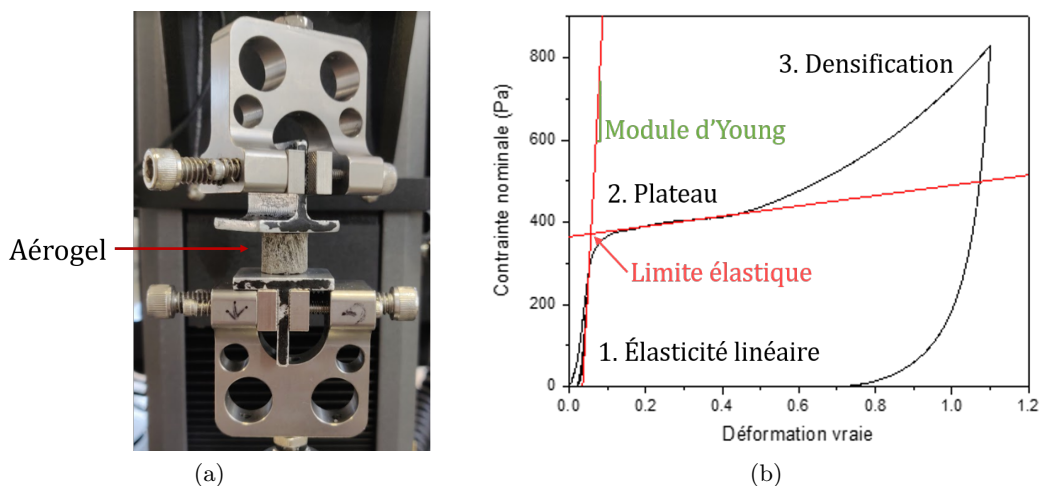


FIGURE 2.13 – (a) Banc de caractérisation de résistance mécanique à la compression avec aérogel composite avant mesure et (b) exemple de courbe de contrainte nominale en fonction de la déformation vraie pour un aérogel composite AgNF-CMC.

Les aérogels d'AgNF et les aérogels polymères synthétisés pour les travaux de thèse présentent des courbes contrainte-déformation typiques des matériaux poreux. Elles présentent d'abord une région d'élasticité linéaire (1) suivie d'un plateau élastique (2) et enfin une densification (3) caractérisée par une forte augmentation de la contrainte résultant de l'effondrement des matériaux. Le module d'Young est la pente de la tangente à la décharge à 5 % de la hauteur de l'échantillon. La limite élastique est la valeur de contrainte nominale

de l'intersection entre la tangente de la zone d'élasticité linéaire et de la tangente du plateau élastique.

#### – Propriétés électromécaniques

L'objectif des caractérisations électromécaniques est d'évaluer les variations de propriétés électriques des aérogels lors de cycles de compression. Cette étude permet d'observer l'évolution des performances électriques sous sollicitation mécanique et leur limite de stabilité. Ces caractérisations sont effectuées uniquement sur des aérogels composites.

Deux caractérisations différentes ont été faites. La première est par l'application de cycles de compressions progressives pour évaluer les variations électriques à différentes forces de compression. La seconde est par l'application de 100 cycles à déplacement maximal constant (1/2 de la hauteur de l'échantillon) pour étudier l'effet du vieillissement sous contrainte mécanique des aérogels.

Ces caractérisations électromécaniques résultent de la collaboration de notre laboratoire et le Pr. L. Orgéas du laboratoire Sols, Solides, Structures, Risques (3SR Lab) de l'UGA. En effet, les connaissances et le matériel nécessaire à la caractérisation électrique étaient fournis par notre laboratoire et les connaissances et le matériel nécessaire à la caractérisation mécanique fournie et localisée au 3SR Lab. Pour ces caractérisations, il faut assurer un bon contact électrique entre l'échantillon et l'alimentation. Les contraintes liées à cette problématique sont : la non-pénétration de l'aérogel par des éléments de reprise de contact, une faible masse de reprise de contact en face supérieure pour ne pas appliquer de force sur l'aérogel, la souplesse de tous les éléments pour éviter d'altérer la mesure et de faibles résistances électriques de contact entre tous les éléments notamment avec l'aérogel poreux par rapport à la résistance électrique de l'aérogel. La Figure 2.14a est un schéma de la solution retenue.

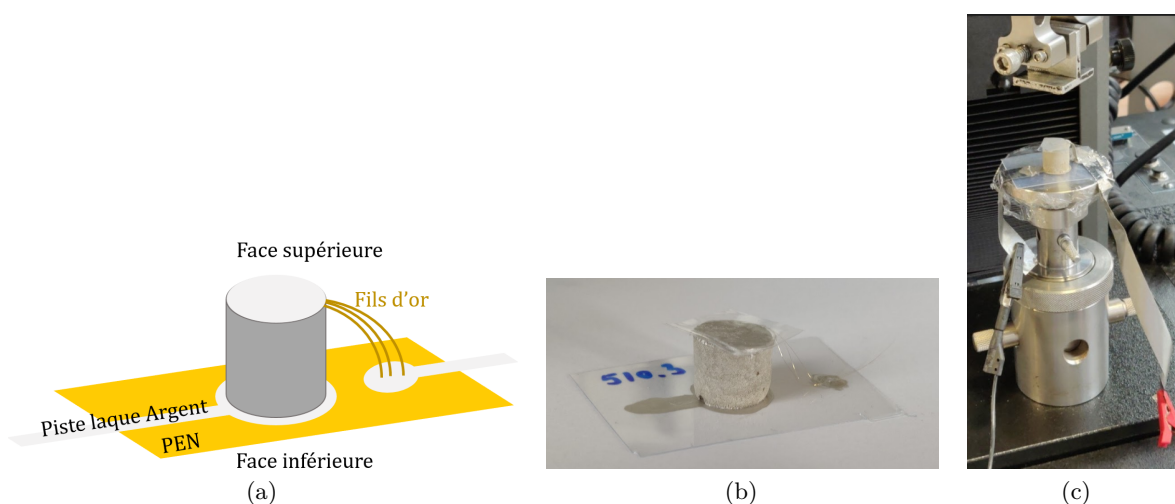


FIGURE 2.14 – Montage de caractérisations des propriétés électromécaniques d'aérogels composites : (a) schéma du montage de reprise de contact en face supérieure et inférieure de l'aérogel (b) montage avec reprise de contact constituée de trois fils d'or de 25 µm de diamètre et (c) installation finale d'un aérogel composite sur le banc de compression relié à une alimentation électrique (hors cadre).

De la laque argent\* est utilisée pour fixer les aérogels sur un substrat de PEN avec une piste en laque argent relié à la face avant d'un adhésif métallique lui-même relié à une alimentation électrique. La face supérieure de l'aérogel a été collée à la laque argent à un substrat de type film flexible entre lesquels une connexion constituée de trois fils d'or de 25  $\mu\text{m}$  permettait la reprise de contact avec une piste de laque argent sur le substrat inférieur. Une photo de ce montage est présentée sur la Figure 2.14b.

L'aérogel est ainsi connecté à une alimentation† en potentiel et en courant. Un potentiel constant a été appliqué pendant les cycles de compression et le potentiel et le courant ont été mesurés pendant 0,02 s avec un intervalle entre chaque mesure de 0,01 s. Le bruit du signal mesuré a été lissé avec la méthode de traitement du signal d'Origin Lab de Savitzky-Golay sur 100 points. La méthode de filtre Savitzky-Golay effectue une régression polynomiale locale autour de chaque point et crée une nouvelle valeur lissée pour chaque point de données.

### 3.4 Propriétés électrochimiques

L'objectif des caractérisations électrochimiques des aérogels d'AgNF et composites AgNF-CMC est d'évaluer leur intérêt pour constituer des anodes 3D de batteries Lithium métal (Li-m) tout solide.

Ces batteries sont d'un grand intérêt car elles présentent la capacité théorique la plus élevée ( $3860 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ ) et un large potentiel électrochimique (3,04 V vs SHE) et donc des densités énergétiques les plus hautes. Les électrolytes solides permettent de limiter la formation de dendrites et donc de réduire les problèmes de sécurité liés à l'utilisation d'électrodes de lithium métal. Néanmoins, l'expansion de volume pendant les cycles de charge-décharge reste important. L'argent pourrait être d'un grand intérêt pour l'élaboration de nouvelles électrodes de batteries Li-m. En effet, l'argent et le lithium forment l'alliage le plus riche en Li stable thermodynamiquement ( $\text{AgLi}_{12}$ )‡ et le processus d'alliage et de désalliage a lieu à faible potentiel (0.25 – 0 V vs Li/Li+). De plus, les réactions topotactiques en solution-solide entre l'Ag et le Li entraînent des changements de phase ou de structure mineurs lors du processus d'alliage. Par conséquent, seule une faible énergie d'activation est nécessaire pour obtenir une faible hystérésis de tension de charge-décharge. Plus particulièrement, des structures 3D poreuses constituées d'AgNF pourraient permettre d'uniformiser les densités de courant en surface de l'électrode et ainsi de limiter la formation de dendrites néfastes au fonctionnement des accumulateurs.

Ainsi, pour explorer l'intérêt des aérogels à base d'AgNF en tant que support de lithium métal dans les batteries, des tests de cyclabilité du lithium en demi-cellules et en montage complet ont été effectués. Ces tests préliminaires ont été effectués avec un électrolyte liquide pour caractériser les matériaux. L'élaboration de batteries tout solide implique de nombreux verrous restant à lever. En effet, au laboratoire la technologie tout solide est encore en développement avec l'étude de compactage de poudres et n'est pas encore transposable à des électrodes nouvelles.

---

\* Laque argent conductrice L200N de Ferro.

† Unité de source/mesure de précision B2902A de Keysight Technologies

‡ Pour le silicium, l'alliage monophasique le plus riche et stable thermodynamiquement est  $\text{Si}_5\text{Li}_{22}$ .

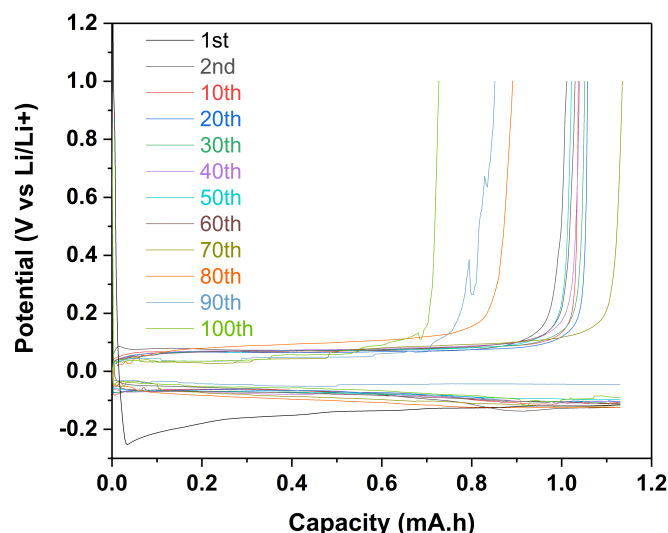
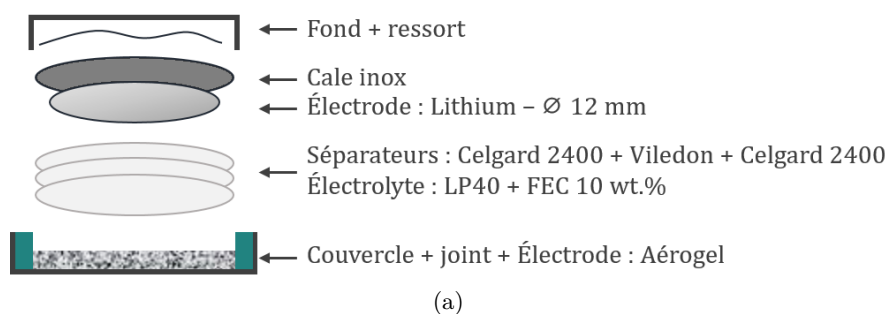


FIGURE 2.15 – Tests en demi-cellule : (a) schéma du montage en pile bouton CR2032 et (b) courbe caractéristique de cyclage galvanostatique des aérogels d'AgNF.

– *Demi-cellules*

Le montage en demi-cellule utilise le matériau étudié en tant que cathode et un feuillard de lithium en tant qu'anode. Les composants du montage en demi-cellule dans une pile bouton sont présentés sur la Figure 2.15a. Dans cette configuration, du lithium du feuillard est déposé puis retiré dans le matériau étudié. Le taux de charge utilisé est de  $1 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$  d'électrode de lithium. Ce montage permet d'évaluer la capacité du matériau à stocker puis fournir du lithium pour un nombre de cycles donné jusqu'à dégradation de la cyclabilité de la demi-cellule, 100 cycles pour ces travaux. En plus des aérogels et de dépôts plans d'AgNF, deux références ont été utilisées : un feuillard de cuivre et un feuillard de lithium. La Figure 2.15b présente une courbe caractéristique de cyclage galvanostatique d'un aérogel d'AgNF sur 100 cycles de charge-décharge. Plusieurs paramètres importants sont à observer. Le premier est la surtension à la première charge. Le surpotentiel est un creux significatif de tension lors du premier dépôt de Li, puis suivi d'un plateau de tension. Le surpotentiel de dépôt du Li dans l'électrode de travail est défini comme la différence entre le bas du creux de tension et la partie plate du plateau de tension. Autrement dit, le surpotentiel est la différence de potentiel entre le potentiel théorique d'oxydoréduction d'une demi-réaction et le potentiel auquel la réaction est observée expérimentalement. Il est donc lié à l'efficacité de la tension d'une cellule. Ainsi, dans notre système l'existence d'un surpotentiel implique que moins d'énergie est récupérée que prévu par l'étude thermodynamique. Puisque l'anode

est un feillard de lithium dans une demi-cellule, alors le surpotentiel est dû à la cathode qui est moins positive et produit moins d'énergie que l'on attend thermodynamiquement. Pour l'exemple donné sur la Figure 2.15b, le surpotentiel calculé est de  $-0,18$  V. Le second paramètre à observer est la présence ou l'absence de plateaux lors de la charge qui peuvent traduire la formation d'alliages (les plateaux sont absents pour cet échantillon). L'analyse de la capacité différentielle ( $dQ/dV = f(V)$ ) permet de mieux rendre compte de la présence de ces plateaux. Sur ce tracé, chaque pic correspond à un évènement électrochimique. Le troisième paramètre est le décalage de la capacité de début de décharge qui traduit la dégradation de la demi-cellule (à partir du cycle 60 pour cet échantillon). Ce dernier est lié à l'efficacité coulombique des demi-cellules qui est extraite des données de cyclage galvanostatique et renseigne sur la stabilité en cyclage de la demi-cellule. Lorsque l'efficacité coulombique atteint 80 %, la demi-cellule est dégradée.

– *Lithiation des aérogels*

Une fois que nous avons vu qu'il était possible d'insérer et de désinsérer le lithium dans des aérogels à base d'AgNF, nous avons lithié ces derniers afin d'en faire des anodes de batteries Li-m. Le montage en pile bouton est identique aux tests en demi-cellules, sauf qu'une seule charge est effectuée. Le taux de charge appliqué est plus faible ( $0,25 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), ce qui permet un dépôt plus homogène. La charge est effectuée jusqu'au court-circuit contrairement au montage en demi-cellule où la charge était limitée à  $1 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$  d'électrode de Li. Le fait de ne pas appliquer de limite en temps ou en capacité nous permet d'atteindre la limite de dépôt du Li dans les aérogels ou la limite de la source de Li.

– *Cellules complètes*

Le montage en cellule complète permet de faire état du comportement du matériau en fonctionnement réel puisque le matériau est désormais support du lithium métal à l'anode. Une étape préliminaire au montage en cellule complète est la préliithiation de l'aérogel (décrite au point précédent). L'aérogel préliithié est récupéré puis monté en cellule complète (Figure 2.16) avec une cathode. La Figure 2.16 présente un schéma du montage en cellule complète.

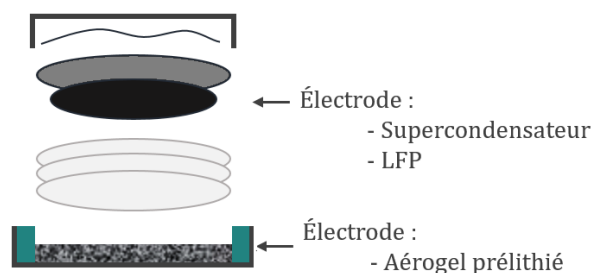


FIGURE 2.16 – Schéma de montage de test en pile complète.

La cathode utilisée dans un premier temps est une électrode de supercondensateur (fournie par Samwha Capacitor Group de capacitance  $1,37 \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) puis dans un second temps, une cathode de lithium-fer-phosphate (LFP -  $\text{LiFePO}_4$ ). L'électrode de LFP correspond à une électrode de fonctionnement réel alors que l'électrode de supercondensateur constitue une première étape vers le montage fonctionnel. En effet, contrairement à l'électrode de LFP, l'électrode de supercondensateur n'est pas lithiée et n'est donc pas source de lithium dans le

montage en cellule complète. Cela permet d'évaluer le cyclage du lithium uniquement fourni par l'aérogel prélié. De plus, l'électrode de supercondensateur présente une capacité spécifique inférieure ce qui permet de faire cycliser moins de lithium dans un premier temps.

## 4 Conclusion du Chapitre 2

Nous nous sommes appuyés sur les connaissances acquises au laboratoire sur la synthèse par procédé polyol en grande quantité et sur les techniques de purification. La synthèse des AgNF étant maîtrisée, nous avons pu nous consacrer à optimiser la synthèse des aérogels et à comprendre les paramètres critiques de la synthèse d'aérogels d'AgNF.

La purification de la solution de synthèse d'AgNF permet d'éliminer sous-produits de synthèse et PVP résiduelle. Le procédé de purification développé pour la synthèse d'aérogels est constitué d'une décantation suivie de lavages par floculation du décantât. Ce procédé permet l'élimination de l'EG et l'échange de solvant par de l'eau.

La synthèse d'aérogels uniquement constitués d'AgNF par lyophilisation de dispersions aqueuses d'AgNF a permis l'obtention de matériaux autosupportés et conducteurs électriques. Différentes formes ont pu être synthétisées par l'utilisation de moules divers.

Des aérogels composites AgNF-polymères et uniquement constitués de polymère ont également été synthétisés. Des aérogels composites avec des dérivés de cellulose et avec du PEDOT :PSS ont été synthétisés par lyophilisation.

L'observation macroscopique de la morphologie des aérogels 3D implique la découpe des échantillons car la surface du matériau n'est pas forcément représentative du cœur du matériau. Or, cette découpe peut altérer les structures. Ainsi, en plus d'observer les aérogels par découpe classique au scalpel, les aérogels ont été imprégnés de résine époxy ou de PDMS afin de figer les structures et observer le cœur des matériaux. Ces méthodes permettent également de s'affranchir de l'effet de champ et ainsi mesurer des diamètres de pores à une coupe donnée. Par ailleurs, la tomographie X est la technique de caractérisation la plus adaptée car elle permet d'observer le cœur des structures sans découpe. Mais les AgNF utilisés font 60 nm de diamètre et de telles définitions ne sont atteignables que dans de grands instruments utilisant le rayonnement synchrotron. Néanmoins, des définitions moins fines ont permis l'observation des aérogels composites AgNF-CMC.

Les caractérisations des propriétés mécaniques et électrochimiques ont été effectuées en vue d'évaluer l'intérêt des aérogels à base d'AgNF pour deux applications distinctes : capteur piézorésistif et support lithiophile pour anode de batteries lithium métal. Les propriétés de résistance à la pression ont donc été effectuées dans un premier temps sur des cycles uniques sur des aérogels uniquement constitués d'AgNF ou de CMC puis sur les composites AgNF-CMC afin de comprendre leurs comportements mécaniques. Puis des cycles de compressions progressives et 100 cycles de compression à déplacement identique seront effectués sur les aérogels composites afin d'évaluer leur intérêt pour l'application capteur. Les propriétés de stabilité électrochimique des aérogels se divisent en deux parties. La première étude est faite en demi-cellule pour évaluer la cyclabilité du lithium métal dans les aérogels. La seconde étude est faite en cellule complète en regard d'une cathode fonctionnelle. Cette dernière permet d'analyser le comportement de l'aérogel lithié en tant qu'anode en fonctionnement réel.



## 5 Faits marquants du chapitre 2

### Éléments clefs

- Synthèse des AgNF en quantité par procédé polyol
- Synthèse d'aérogels d'AgNF et d'aérogels composites d'AgNF et de polymères par lyophilisation de dispersions aqueuses
- Caractérisations morphologiques, électriques, mécaniques, électromécaniques et électrochimiques des aérogels synthétisés
- Les contraintes liées à la caractérisation de ces matériaux très poreux ont été levées.

# Propriétés morphologiques, électriques et mécaniques d'aérogels d'AgNF et composites AgNF et polymères

Ce chapitre s'attache à présenter les résultats expérimentaux sur les propriétés des aérogels conducteurs électriques et de discuter de l'influence du procédé de synthèse sur ses propriétés. Ainsi, les propriétés présentées sont les propriétés morphologiques des structures, les propriétés de conduction électrique et les propriétés de résistance mécanique à la compression. Les points qui vont être détaillés dans ce chapitre sont :

- Les propriétés morphologiques, électriques macroscopiques, de mode de transport des électrons, mécaniques et électromécaniques seront étudiées sur deux systèmes différents : les aérogels uniquement constitués d'AgNF et les aérogels composites AgNF-polymères.
- Une étude paramétrique a été réalisée sur ces deux systèmes afin d'identifier les systèmes les plus prometteurs. Parmi ces paramètres se distinguent la composition de la solution avant lyophilisation (concentration, ratios massiques entre les différents composants, cryoprotectants), la vitesse de congélation, la chimie du polymère utilisé, le temps de mise en contact.
- Les propriétés électromécaniques seront présentées sur le système de meilleure résistance mécanique à faible densité en vue d'élaborer un capteur de pression ultraléger.

## Sommaire du chapitre

<b>1</b>	<b>Aérogels conducteurs uniquement constitués d'AgNF . . . . .</b>	<b>76</b>
1.1	Effet du procédé de congélation de la synthèse par cryodessiccation sur les aérogels d'AgNF . . . . .	76
1.2	Effet du taux de charge en AgNF sur les propriétés des aérogels .	79
1.3	Conclusions sur les aérogels d'AgNF . . . . .	88
1.4	Faits marquants de cette première partie de chapitre sur les AgNF-A	90

<b>2</b>	<b>Aérogels conducteurs composites AgNF et polymères . . . . .</b>	<b>90</b>
2.1	Etude comparative de polymères présélectionnés . . . . .	91
2.2	Aérogels composites AgNF et carboxyméthylcellulose . . . . .	101
2.3	Bilan comparatif des propriétés des aérogels hybrides et positionnement par rapport à la littérature . . . . .	122
<b>3</b>	<b>Conclusions du chapitre 3 . . . . .</b>	<b>128</b>
<b>4</b>	<b>Faits marquants du Chapitre 3 . . . . .</b>	<b>131</b>

---

## 1 Aérogels conducteurs uniquement constitués d'AgNF

Les aérogels uniquement constitués d'AgNF (AgNF-A) constituent le point de départ des travaux de thèse. En effet, il s'agit d'un système simplifié par rapport aux aérogels hybrides. Leur étude a permis d'apporter une meilleure compréhension des liens entre paramètres de synthèse (congélation et taux de charge), les structures et les propriétés électriques et mécaniques. Les propriétés électriques sont étudiées à l'échelle de l'aérogel – *i.e.* macroscopique – et au niveau du mode de transport des électrons.

### 1.1 Effet du procédé de congélation de la synthèse par cryodessiccation sur les aérogels d'AgNF

Les aérogels d'AgNF sont synthétisés par cryodessiccation également appelée lyophilisation. Ce procédé permet de structurer des éléments dispersés dans une solution aqueuse (voir chapitre 2 partie 2.1 pour plus de détails sur la méthode de synthèse utilisée) et se décompose en deux étapes. D'abord, la dispersion est solidifiée, on parle de *cryomodelage* des éléments autour des cristaux de glace formés. Ensuite, le solvant est sublimé lors de la lyophilisation. L'étape de solidification est critique pour la structuration des aérogels synthétisés. Dans cette partie nous présentons la relation entre la congélation, la structure et les propriétés des aérogels uniquement composés d'AgNF. La vitesse de congélation et l'ajout de cryoprotectants, des espèces chimiques modifiant la cristallisation de la glace, ont été utilisés pour obtenir différentes structures de glace. Les structures et les propriétés électriques et mécaniques ainsi obtenues ont ensuite été étudiées et sont présentées sur la Figure 3.1.

#### – Etude de l'effet de la température de congélation

Deux températures de congélation ont été appliquées sur des dispersions d'AgNF à 1,0 wt.% dans l'eau :  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  sur les plateaux du lyophilisateur (congélation verticale et lente) et  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  par immersion des moules dans de  $\text{N}_2$  liquide (congélation radiale et rapide). Une schématisation de ces deux modes de congélation est présentée Figure 3.1.a.

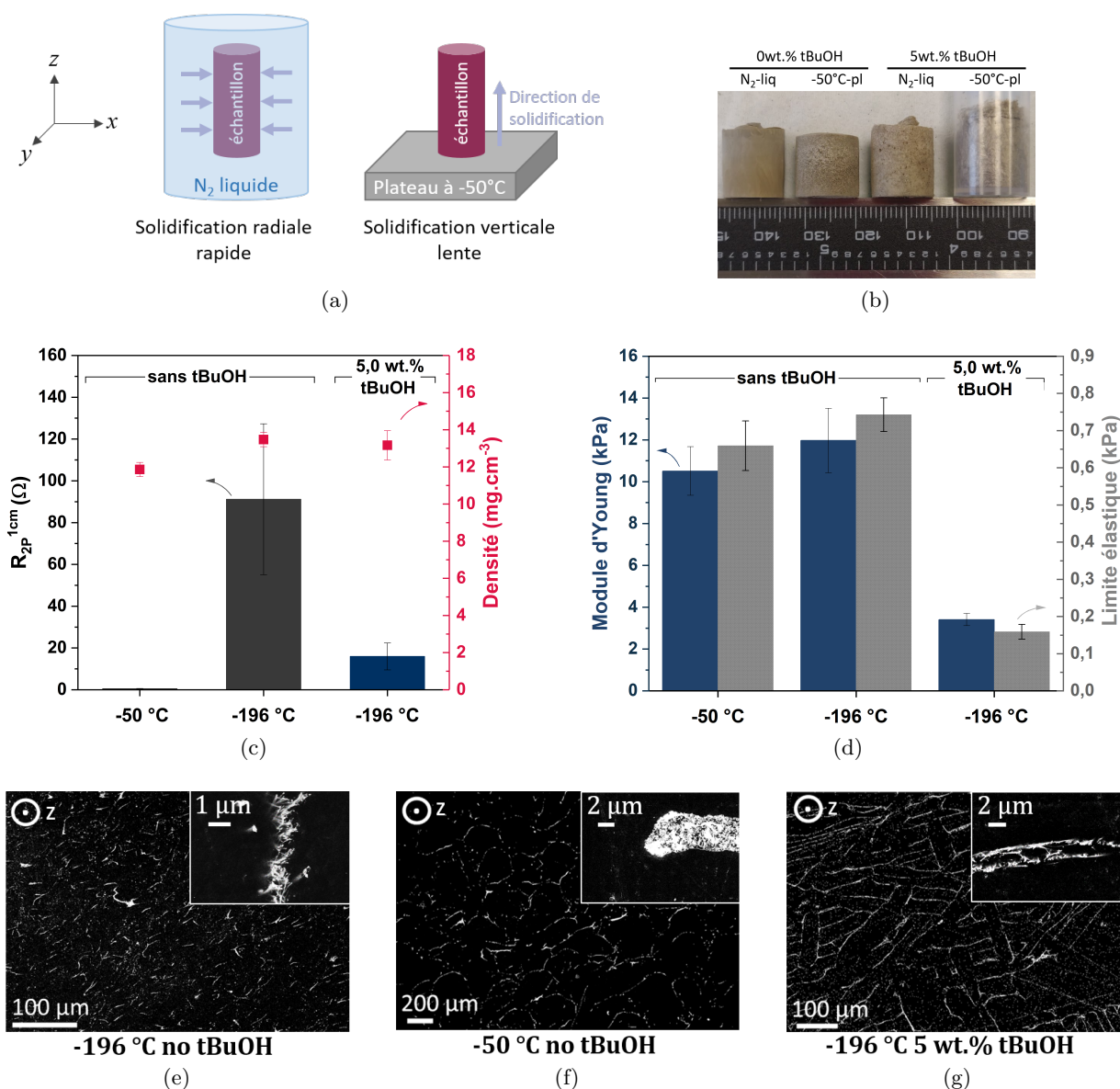


FIGURE 3.1 – Synthèse d'aérogels à base d'AgNF – Caractérisations électriques, mécaniques et morphologiques d'AgNF-A pur à 1,0 wt.%. (a) Schématisation des deux modes de congélation appliqués lors de la cryodessiccation : (gauche) congélation radiale par immersion du moule dans de l'azote liquide et (droite) congélation verticale sur les plateaux à  $-50^{\circ}\text{C}$ , (b) photographies de quatre AgNF-A de gauche à droite congelés à  $-196^{\circ}\text{C}$  sans tBuOH, congelés à  $-50^{\circ}\text{C}$  sans tBuOH, congelés à  $-196^{\circ}\text{C}$  avec 5,0 wt.% de tBuOH et congelés à  $-50^{\circ}\text{C}$  avec 5,0 wt.% de tBuOH, (c) propriétés électriques par mesure  $R_{2P}^{1cm}$  et densité des trois AgNF-A démoulables (d) module d'Young et limite élastique de compression des trois aérogels démoulables, (e-h) morphologie des structures poreuses par imagerie MEB d'AgNF-A imprégnés de résine époxy.

Les densités finales des AgNF-A à 1,0 wt.% d'AgNF sont de  $13 \pm 1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  et ne dépendent ni du mode de congélation ni de l'utilisation de cryoprotectant (Figure 3.1.c.). Cela est dû au faible retrait lors de la lyophilisation. Les dimensions macroscopiques des trois AgNF-A sont les mêmes (Figure 3.1.b.) et pourtant les AgNF contenus dans les aérogels n'occupent pas l'espace de la même façon. Ainsi, en fonction de la vitesse de congélation les pores ne sont pas de mêmes dimensions. En effet, des pores plus gros d'un diamètre moyen de  $242 \pm 50 \mu\text{m}$  sont observables sur la coupe présentée sur la Figure 3.1.f.

pour le refroidissement le plus lent ayant lieu sur les plateaux. Alors que des pores plus petits, de diamètres moyens de  $5\pm 2\ \mu\text{m}$  sont observables sur l'aérogel ayant été congelé plus rapidement par immersion dans l'azote liquide (Figure 3.1.e.).

Les mesures de résistance électrique à 2 points espacées de 1 cm ( $R_{2P}^{1cm}$ ) ont été effectuées suivant l'axe  $z$  et perpendiculairement à l'axe  $z$ . Aucune anisotropie de  $R_{2P}^{1cm}$  n'a été observée pour les deux modes de congélation. Les différences de structuration et de propriétés électriques entre les aérogels sont donc associées à la différence de vitesse de solidification et non à la direction de solidification induite. Dans l'AgNF-A- $-50\ ^\circ\text{C}$ , la résistance électrique à 2 points à 1 cm ( $R_{2P}^{1cm}$ ) est de  $0,5\ \Omega$ , alors qu'elle est de  $86\ \Omega$  pour AgNF-A- $-196\ ^\circ\text{C}$  (Figure 3.1.c.). Lorsque les échantillons sont congelés lentement, la croissance des cristaux de glace est favorisée et des pores plus gros d'un diamètre moyen de  $242\pm 50\ \mu\text{m}$  se forment (Figure 3.1.f.). Lorsque la vitesse de congélation appliquée est plus rapide, la germination des cristallites de glace est favorisée et les pores formés sont moins bien définis et de plus petits diamètres moyens de l'ordre de  $5\pm 2\ \mu\text{m}$  (Figure 3.1.e.). A une même concentration d'AgNF, la densité locale en AgNF dans les parois de pores est plus élevée lorsque l'aérogel a des pores plus gros. Dans ce cas, davantage de chemins électriques se forment, ce qui entraîne la diminution de la résistance électrique.

Par ailleurs, aucun impact significatif de la vitesse de congélation sur les résistances mécaniques n'a été observé pour des mesures effectuées suivant l'axe  $z$ . Les autres directions n'ont pu être mesurées puisque les échantillons sont cylindriques et qu'il est impossible de les découper après lyophilisation pour obtenir des cubes par exemple. De façon surprenante, la densité des parois de pores n'a pas d'effet sur les AgNF-A. AgNF-A- $-50\ ^\circ\text{C}$  et AgNF-A- $-196\ ^\circ\text{C}$  ont un module d'Young et une limite d'élasticité de  $9,4\pm 0,9\ \text{kPa}$ ,  $0,62\pm 0,04\ \text{kPa}$  et de  $12,0\pm 1,5\ \text{kPa}$ ,  $0,74\pm 0,05\ \text{kPa}$  respectivement (Figure 3.1.d.).

– *Etude de l'effet de l'ajout de cryoprotectant*

Un cryoprotectant est utilisé pour éviter la détérioration liée à l'expansion de l'eau glacée lors de la congélation (voir chapitre 1 partie 1.1.2). Dans ces substances, le tert-butanol (tBuOH) est d'intérêt pour la lyophilisation car il peut être sublimé dans les mêmes conditions que l'eau. Par ailleurs le tBuOH est un solvant non toxique. Le tBuOH a été utilisé à 5,0 wt.%. Seul l'aérogel congelé à  $-196\ ^\circ\text{C}$  a pu être étudié car l'échantillon avec tBuOH et congelé sur les plateaux n'a pas pu être démoulé. La Figure 3.1.g. montre la structure lamellaire de AgNF-A-tBuOH- $-196\ ^\circ\text{C}$  avec des pores de longueur moyenne  $133\pm 34\ \mu\text{m}$  et de largeur moyenne  $33\pm 7\ \mu\text{m}$ . De telles lamelles n'ont pas été observées dans l'AgNF-A- $-196\ ^\circ\text{C}$  et sont significativement plus grandes que les pores observés à la même vitesse de congélation. Cette modification de la structure des pores a entraîné des changements sur les propriétés électriques et mécaniques de l'aérogel. La  $R_{2P}^{1cm}$  vaut  $18\ \Omega$  (soit 65 % de moins que sans tBuOH). Comme pour AgNF-A- $-50\ ^\circ\text{C}$ , AgNF-A-tBuOH- $-196\ ^\circ\text{C}$  a des pores plus gros et des parois de pores plus denses, ce qui implique une meilleure connectivité des AgNF entre eux dans ces parois et donc des résistances électriques plus faibles comme schématisé dans la Figure 3.2. De plus, le module d'Young et la limite d'élasticité sont divisés par quatre par rapport aux échantillons non structurés avec tBuOH ( $3,4\pm 0,3\ \text{kPa}$  et  $0,16\pm 0,02\ \text{kPa}$  contre  $12,0\pm 1,5\ \text{kPa}$  et  $0,74\pm 0,05\ \text{kPa}$  pour AgNF-A-tBuOH- $-196\ ^\circ\text{C}$  et AgNF-A- $-196\ ^\circ\text{C}$  respectivement). Ainsi l'ajout de tBuOH induit une perte de résistance mécanique.

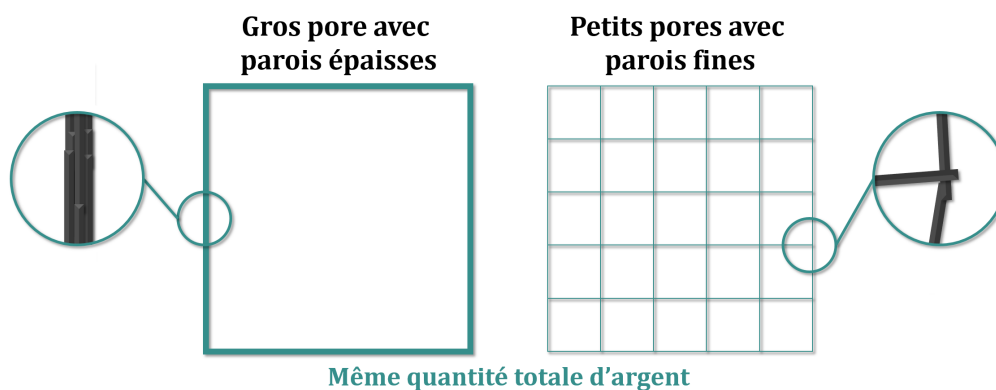


FIGURE 3.2 – Représentation schématique de deux porosités contenant la même quantité d'AgNF mais réparties différemment dans l'espace avec à gauche un seul et unique pore de grande taille (tout l'argent est localisé dans les mêmes parois) et à droite plusieurs pores de plus petite taille et donc de parois plus nombreuses et plus fines. La connectivité des AgNF constituants ces parois est meilleure dans les parois denses que dans les parois plus fines.

Ainsi, à même densité volumique et même composition, l'organisation spatiale des AgNF à l'intérieur de l'aérogel peut être modifiée par les paramètres du procédé. Puisque AgNF-A-50 °C a les meilleures propriétés électriques et mécaniques, les études suivantes sont effectuées par congélation sur les plateaux à -50 °C et sans aucun ajout de tBuOH. Un bilan récapitulatif de l'effet de la vitesse de congélation est présenté sur la Figure 3.3.

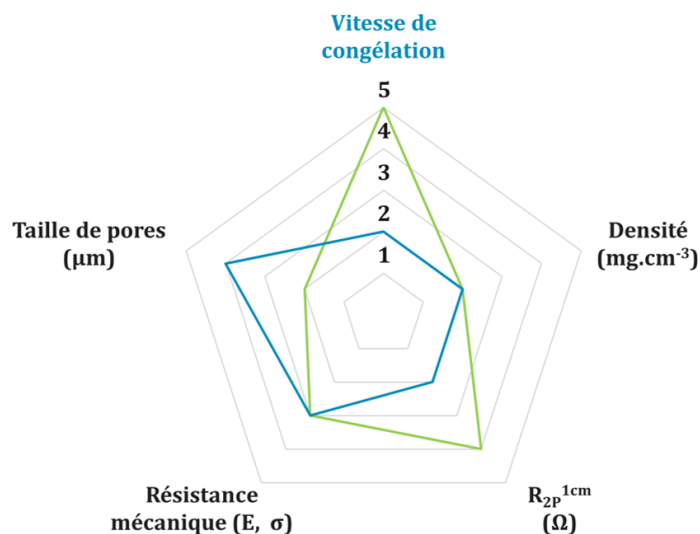


FIGURE 3.3 – Effet d'une congélation rapide et d'une congélation lente sur les propriétés morphologiques, électriques et mécaniques des aérogels d'AgNF.

## 1.2 Effet du taux de charge en AgNF sur les propriétés des aérogels

La section précédente a permis de sélectionner le mode de congélation permettant d'obtenir les meilleures performances électriques et de résistance mécanique à la compression : par solidification lente et verticale induite par les plateaux du lyophilisateur et sans ajout de cryoprotectant. Cette section s'attache à étudier l'influence du taux de charge en AgNF des aérogels sur ses propriétés de résistances électrique et mécanique.

### 1.2.1 Propriétés de résistance électrique macroscopique des aérogels d'AgNF

Les densités et les  $R_{2P}^{1cm}$  mesurées sur une gamme de composition en AgNF allant de 0,5 wt.% à 4,0 wt.% sont présentées Figure 3.4.

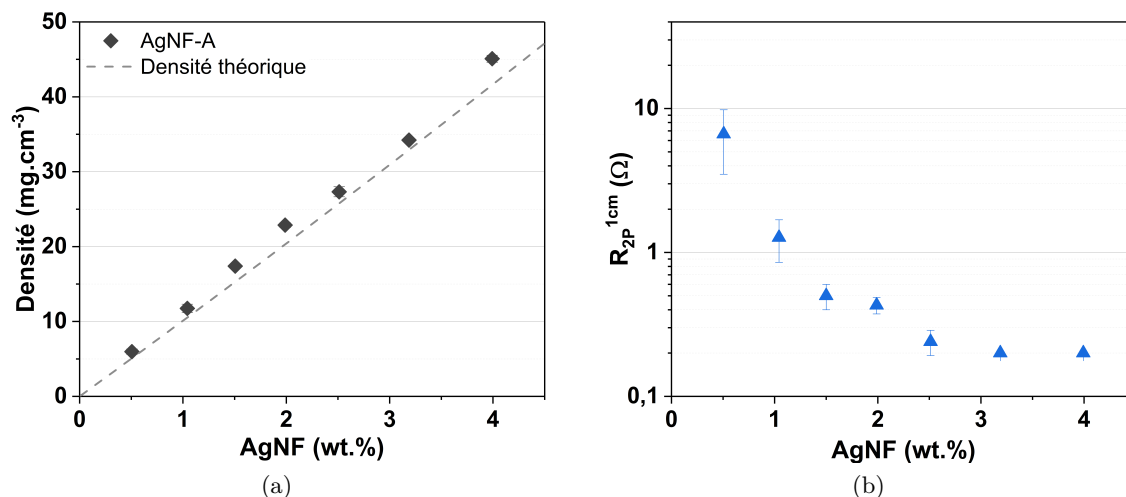


FIGURE 3.4 – (a) Densité des aérogels d'AgNF et (b) la  $R_{2P}^{1cm}$  des aérogels en fonction de la concentration en AgNF.

Les aérogels synthétisés présentent de faibles densités qui augmentent avec la concentration en AgNF. Pour une concentration allant de 0,5 wt.% à 4,0 wt.%, ces densités varient de  $6,3\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  à  $45,1\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  sur cette gamme (Figure 3.4.a.). La densité théorique a été calculée à partir du volume initial de solution et de la masse d'AgNF qu'elle contient. Les densités expérimentales sont proches des valeurs théoriques, le retrait dû au procédé de synthèse est donc limité sur la gamme de composition étudiée. En dessous de 0,5 wt.% d'AgNF, la tenue des aérogels n'est plus assurée car ils ne contiennent pas suffisamment d'AgNF pour former un réseau percolant 3D. Quand le taux de charge en AgNF augmente, la  $R_{2P}^{1cm}$  des aérogels diminue de  $6,7\Omega$  à  $0,2\Omega$  pour des compositions allant de 0,5wt.% à 4,0wt.% (Figure 3.4.b.). Ceci est lié au fait que la porosité de l'aérogel diminue lorsque le nombre d'AgNF augmente dans l'aérogel. Plus de chemins de percolation électrique sont alors possibles dans l'ensemble du volume.

### 1.2.2 Mode de transport des électrons dans les aérogels d'AgNF

En plus des mesures électriques macroscopiques, le mode de transport des électrons dans les réseaux d'AgNF plan – *i.e.* 2D – puis dans le volume – *i.e.* les aérogels – a été caractérisé. La méthode de caractérisation est plus largement décrite Section 3.2. Brièvement, il s'agit de mesurer la conductance des échantillons entre 3 et 300 K et de comparer la variation de la conductance mesurée à celle correspondant à des modèles mathématiques préexistants. Dans cette étude, des réseaux d'AgNF plans (AgNF-2D) et dans le volume (AgNF-3D) ont été comparés à un dépôt plan et massif d'argent (Ag-Film) et sont présentés sur la Figure 3.5. L'idée était d'obtenir des informations à partir des dépôts 2D de façon à mieux interpréter les résultats 3D. L'objectif second était de comprendre les mécanismes de  $R(T)$  pour limiter la variation de résistance électrique (augmentation) dans la gamme de température de fonctionnement des applications visées ( $80\text{ }^\circ\text{C}$  pour les supercondensateurs).

Dans la littérature, les études du transport électronique dans les AgNF sont faites soit sur des AgNF uniques [195-197] soit sur des AgNF isolés les uns des autres par une membrane isolante [108]. Sur ces systèmes, le modèle de Bloch-Grüneisen [198] est applicable sur toute la plage de température (de 3 à 300 K). A notre connaissance, il n'y a pas à ce jour de travaux publiés relatant l'étude de la conduction électrique à basse température pour des réseaux de nanofils (2D ou 3D) et donc sur l'influence que peuvent avoir les contacts interobjets sur le choix du modèle de conduction électrique.

L'échantillon nommé "Ag-Film" est un dépôt d'argent de 1 mm de large sur 60 nm d'épaisseur évaporé par effet Joule sur un substrat de silicium avec 200 nm de SiO<sub>2</sub> isolant en surface formé par traitement thermique préalable. Cet échantillon est de géométrie contrôlée et de même épaisseur qu'un AgNF – *i.e.* 60 nm. Il sert de référence car ne présente pas ni de contacts interobjets ni de porosité.

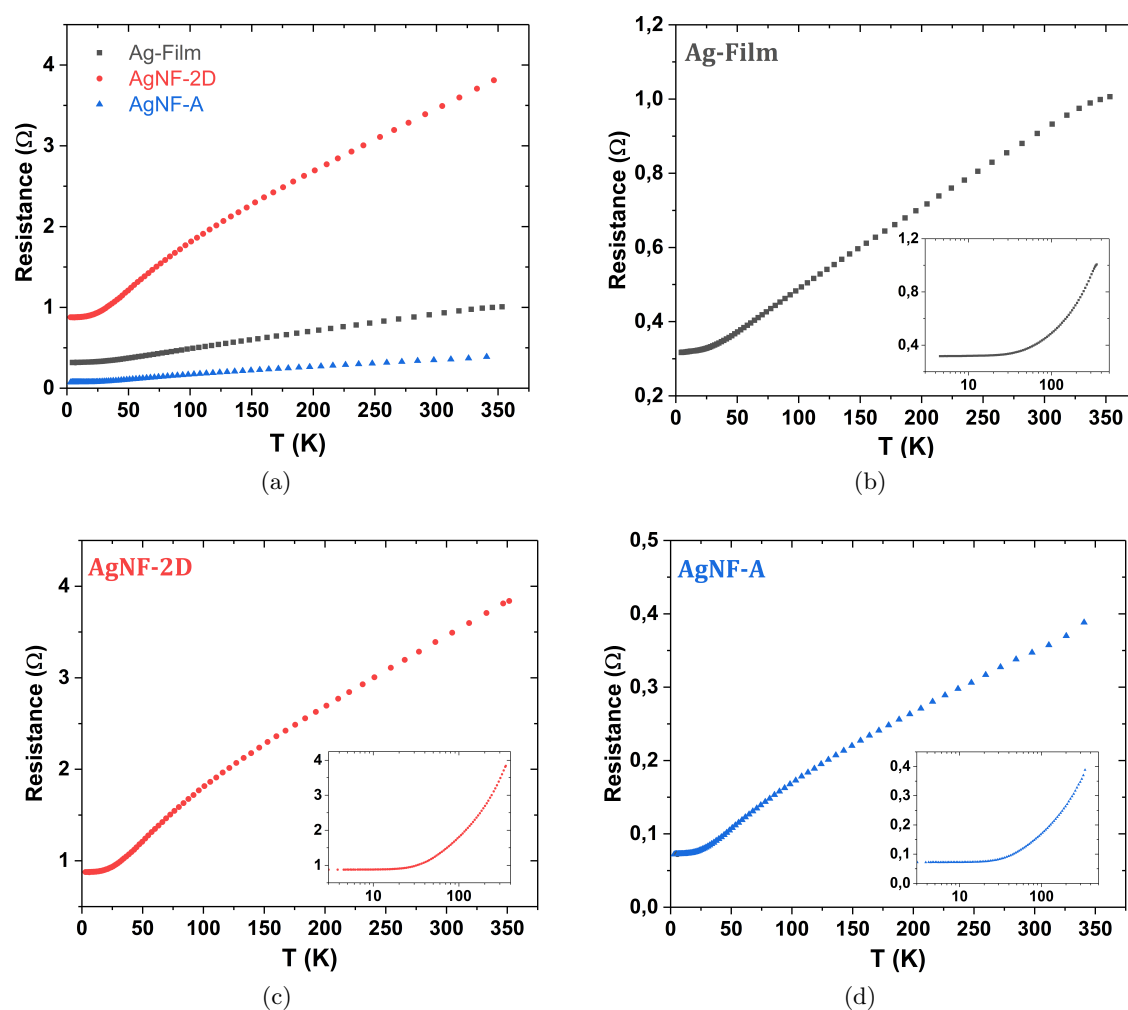


FIGURE 3.5 – Évolution de la résistance électrique entre 3 et 300 K de : (a) un dépôt massif d'argent, d'un dépôt d'AgNF et d'un aérogel d'AgNF et (b-d) évolution de la résistance électrique entre 3 et 300 K avec en encart les données en échelle logarithmique de : (b) un dépôt massif d'argent, (c) d'un dépôt d'AgNF et (d) d'un aérogel d'AgNF.

Le mode de conduction des électrons est de type métallique puisque la résistance électrique des échantillons augmente avec la température. Le modèle mathématique associé au mode de transport des électrons dans l'argent massif est le modèle de Bloch-Grüneisen



[193] (plus largement décrit dans la Section 3.2). Les trois paramètres du modèle de Bloch-Grüneisen sont le coefficient de couplage électron-phonon ( $\alpha$  en  $\Omega \cdot \text{m}$ ), la température de Debye ( $\theta_D$  en K) et la résistivité résiduelle ( $\rho_0$  en  $\Omega \cdot \text{m}$ ). Le modèle de Bloch-Grüneisen s'applique à la résistivité de matériaux et non à la résistance mesurée. A la complexité des géométries des aérogels s'ajoute l'impossibilité de faire une reprise de contact linéaire par évaporation d'or (de même type que pour les dépôts plans) car l'or pénètre dans les pores puisque la surface de contact est plus développée. La conductivité n'a donc pas pu être extraite de la conductance mesurée expérimentalement. En revanche, il est possible de s'affranchir de la géométrie des échantillons en appliquant le modèle à  $(R - R_{4,7K})/R_{\theta_D}$  (plus largement décrit dans la Section 3.2) [108]. Ainsi, les paramètres extraits sont alors la température de Debye qui est indépendante de la géométrie des échantillons et le coefficient adimensionnel  $\alpha_R$ . Pour les phonons acoustiques, une valeur communément utilisée est  $\alpha_R = 4,225$  [108, 194]. Les paramètres extraits des données expérimentales sont recensés Table 3.1.

TABLE 3.1 – Températures de Debye et coefficients  $\alpha_R$  extraits du modèle de Bloch-Grüneisen appliqué à  $(R - R_{4,7K})/R_{\theta_D}$  et coefficients  $\alpha$  extraits de la résistivité d'un aérogel d'AgNF, d'un dépôt massif d'argent et d'un dépôt d'AgNF ainsi que les valeurs de référence pour l'argent massif (\* valeurs issues de la littérature).

	Température de Debye (K)	$\alpha_R$	$\alpha$ ( $\Omega \cdot \text{m}$ )
AgNF-A	$144 \pm 8$	$2.67 \pm 0.18$	–
AgNF-2D	$148 \pm 10$	$2.45 \pm 0.19$	–
Ag-Film	$176 \pm 1$	$2.20 \pm 0.02$	$(21,49 \pm 0,02) \cdot 10^{-8}$
Ag massif	$235^*$	$4,225^*$	$5,24 \cdot 10^{-8}^*$

Le modèle de Bloch-Grüneisen s'applique sur la résistivité calculée de l'échantillon et sur  $(R - R_{4,7K})/R_{\theta_D}$  (Figure 3.6).

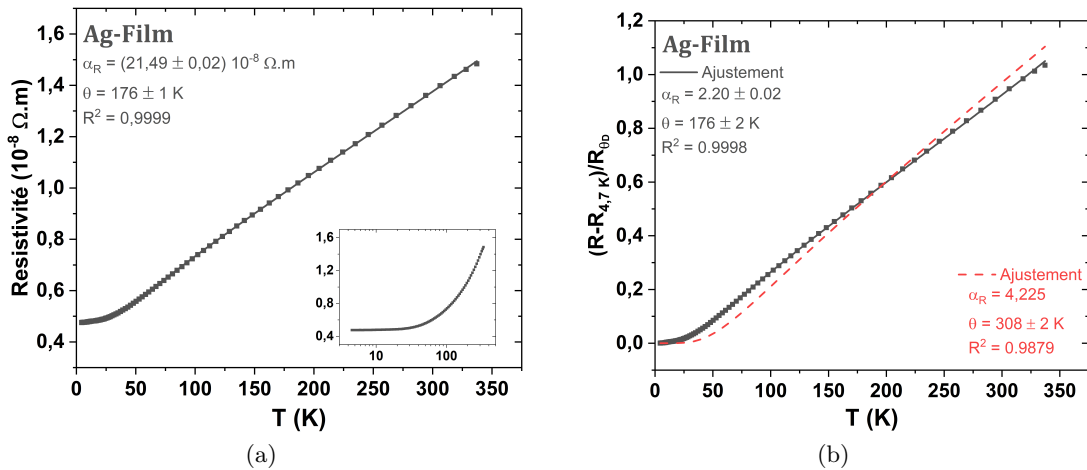


FIGURE 3.6 – Modèle de Bloch-Grüneisen (ligne continue) appliqué aux données expérimentales (points) de (a) résistivité et (b)  $(R - R_{4,7K})/R_{\theta_D}$  en fonction de la température pour un film mince de 60 nm d'épaisseur d'argent déposé par évaporation et modèle de Bloch-Grüneisen avec le coefficient  $\alpha_R$  fixé à 4,225 (tirets rouges).

La température de Debye est indépendante de la géométrie de l'échantillon et est la même qu'elle soit déterminée à partir de la résistivité ou à partir du  $(R - R_{4,7K})/R_{\theta_D}$

pour l'échantillon nommé "Ag-Film" et vaut  $176 \pm 1$  K. Le coefficient de couplage électron-phonon extrait de la résistivité vaut  $21,49 \pm 0,02 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$ . La bonne superposition entre l'ajustement et les données expérimentales montre que la diffusion électron-phonon domine la partie dépendante de la température de la résistivité électrique. Les données de référence de l'argent massif sont de 235 K pour la température de Debye et de  $5,24 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$  pour le coefficient de couplage électron-phonon. La valeur de température de Debye mesurée sur Ag-Film est significativement inférieure à la température de Debye de l'argent massif. Une diminution de la température de Debye traduit l'adoucissement des phonons (*phonon softening* en anglais) dû à la diffusion des électrons aux joints de grains et à la surface du dépôt. En effet, les atomes en surface ont des liaisons manquantes ce qui entraîne une modification de l'amplitude de vibration et de la fréquence de vibration des phonons. Le coefficient de couplage électron-phonon est plus de quatre fois supérieur à la valeur de référence de l'argent ( $21,49 \pm 0,02 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$  contre  $5,24 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$ ). Un coefficient de couplage électron-phonon plus élevé signifie que la fréquence de collision électronique des phonons est plus élevée et l'échange d'énergie entre le phonon et l'électron est beaucoup plus fréquent. Autrement dit, la diffusion des électrons par les phonons est d'autant plus importante. Tout comme l'abaissement de la température de Debye, l'augmentation du coefficient de couplage électron-phonon est due à l'influence de la surface combinée aux surfaces internes, comme les joints de grains.

Des diminutions de température de Debye et des augmentations de coefficient de couplage électron-phonon sont également observées dans la littérature sur des AgNF uniques ou isolés entre eux, mais aussi sur des films de cuivre ultrafins en raison de la rugosité de la surface [108, 196, 197].

Si nous prenons la valeur de  $\alpha_R = 4,225$ , l'ajustement au modèle de Bloch-Grüneisen de  $(R - R_{4,7K})/R_{\theta_D}$  n'est pas satisfaisant (Figure 3.6b). En revanche, si nous laissons  $\alpha_R$  libre pour ajuster la courbe, alors nous obtenons de très bons résultats avec  $\alpha_R = 2,20 \pm 0,02$  soit plus de deux fois inférieur à la valeur de  $\alpha_R$  théorique.

Le modèle de Bloch-Grüneisen appliqué au  $(R - R_{4,7K})/R_{\theta_D}$  de dépôts plans d'AgNF et d'aérogels d'AgNF est présenté sur la Figure 3.7.

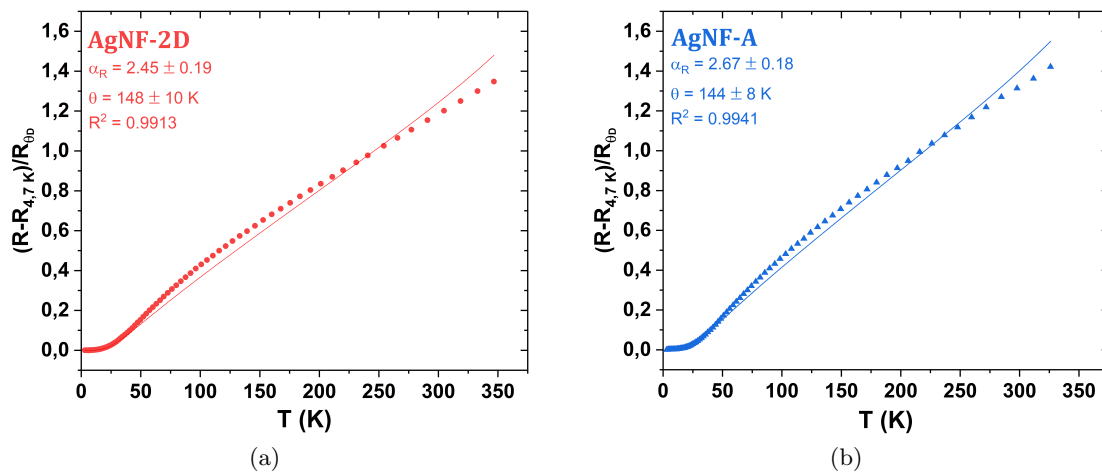


FIGURE 3.7 – Modèle de Bloch-Grüneisen (ligne continue) appliqué aux données expérimentales (points) de  $(R - R_{4,7K})/R_{\theta_D}$  en fonction de la température pour (a) un dépôt plan d'AgNF et (b) un aérogel.

Les meilleurs ajustements du modèle de Bloch-Grüneisen ne sont probablement pas

satisfaisants. Cela semble indiquer que d'autres modes de transport sont à considérer. En effet, de 50 à 250 K les données ont des valeurs supérieures à celles prévues par le modèle puis de 250 à 350 K, les données ont des valeurs inférieures à celles prévues par le modèle comme pour les autres échantillons. La seule participation de la diffraction des surfaces et des joints de grain ne permet pas d'expliquer que le modèle de Bloch-Grüneisen ne s'applique pas à ces échantillons puisque les études effectuées sur des AgNF uniques dans la littérature montrent que le modèle de Bloch-Grüneisen s'applique malgré l'adoucissement des phonons dû aux surfaces et aux joints de grain [108, 196, 197]. Ainsi, il est possible que nous montrions l'influence des jonctions interobjets sur le transport électronique dans les réseaux d'AgNF 2D et 3D. En effet, les contacts entre les AgNF dans les réseaux sont complexes et présentent des interfaces de type Ag-PVP résiduel-Ag d'après les travaux sur les dépôts 2D de T. Sannicolo [80]. Ainsi, pour vérifier cela, la nature des contacts entre les AgNF a été modifiée par traitement thermique d'un dépôt 2D sur une plaque chauffante à 190 °C pendant 20 min. La Figure 3.8a montre les jonctions des AgNF après traitement thermique et la Figure 3.8b montre le  $R(T)$  et le  $(R - R_{4,7K})/R_{\theta_D}$  sur lequel le modèle de Bloch-Grüneisen a été appliqué.

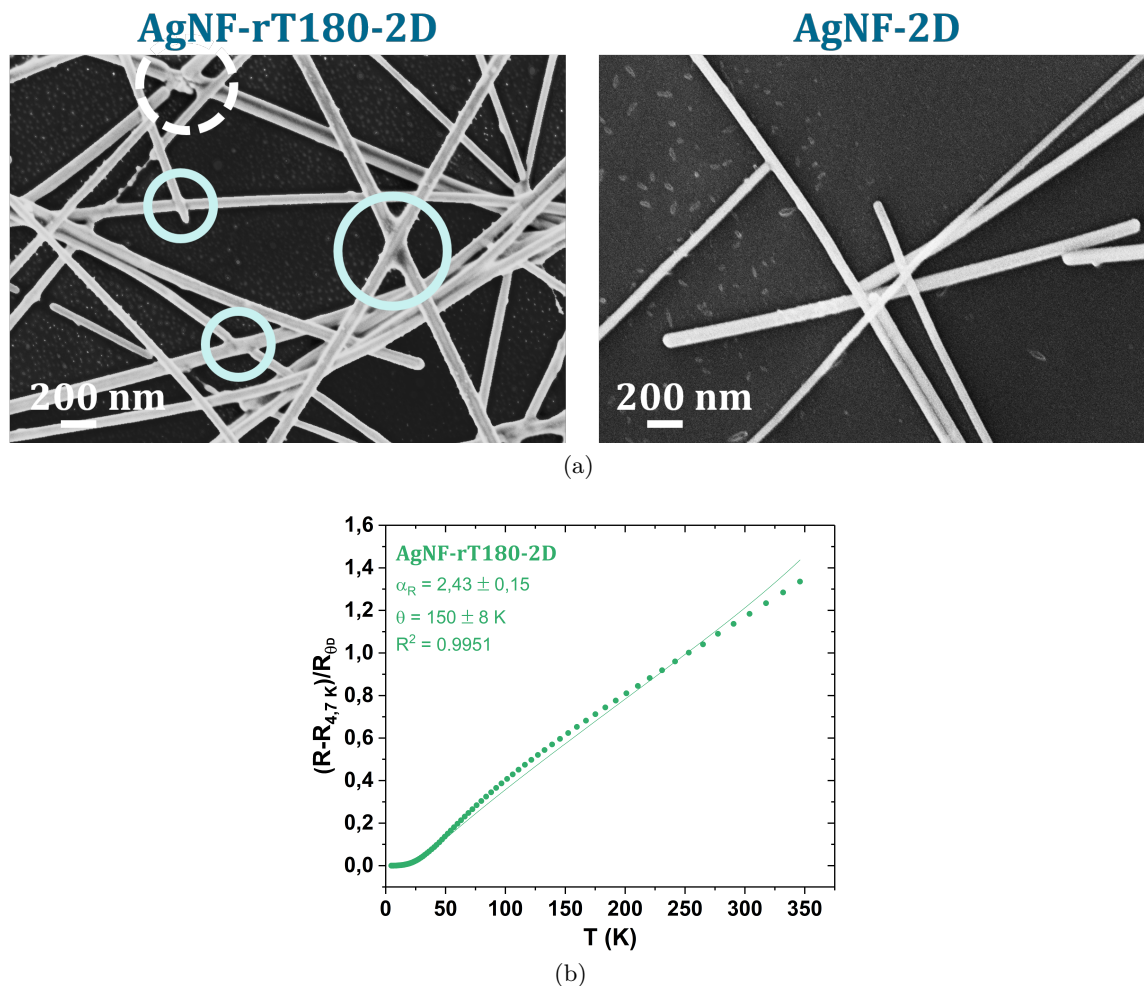


FIGURE 3.8 – Dépôts plan d'AgNF : (a) clichés MEB avant et après recuit à 190 °C pendant 20 min avec des jonctions interobjets optimisées entourées en bleu pâle et ligne continue et une jonction dégradée entourée en blanc et ligne discontinue et (b) application du modèle de Bloch-Grüneisen (ligne continue) appliqué aux données expérimentales (points) de  $(R - R_{4,7K})/R_{\theta_D}$ .

L'ajustement est insatisfaisant car le même décalage au modèle est observable même après recuit thermique. Cela semble indiquer que d'autres modes de transport sont à considérer et que cela ne soit pas lié à la nature des jonctions AgNF-AgNF.

### 1.2.3 Propriétés de résistance mécanique à la compression

Les propriétés mécaniques de l'AgNF-A ont été étudiées. Les tracés de contrainte vraie-déformation vraie en compression d'AgNF-A avec différents taux de charge en AgNF sont présentés Figure 3.9. Les AgNF-A ont des courbes contrainte-déformation typiques des matériaux poreux avec d'abord une région d'élasticité linéaire suivie d'un plateau élastique et enfin d'une densification caractérisée par une forte augmentation de la contrainte résultant de l'effondrement des matériaux. Le plateau élastique des AgNF-A va jusqu'à une déformation vraie de 0,6 pour des taux de charge en AgNF allant de 0,5 wt.% à 3,0 wt.% et jusqu'à une déformation vraie de 0,5 pour un taux de charge en AgNF de 4,0 wt.%.

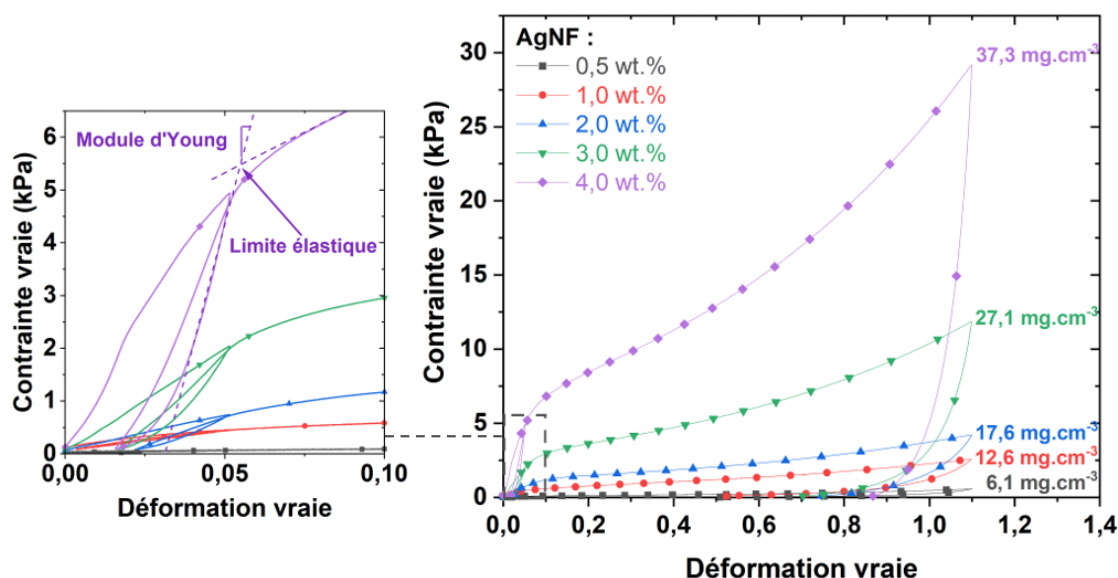


FIGURE 3.9 – Tracés de contrainte vraie-déformation vraie en compression d'AgNF-A à différents taux de charge en AgNF et donc différentes densités. En insert la décharge à 5% de la hauteur de l'échantillon pour déterminer le module d'Young et la limite élastique.

La pente des courbes contrainte-déformation vraie à la décharge dans la région élastique linéaire à 5% de la hauteur des échantillons a été utilisée pour déterminer le module d'Young. La limite d'élasticité a été extraite de l'intersection de la tangente de la région élastique linéaire et de la tangente du plateau élastique. La détermination des modules d'Young et de la limite élastique est présentée sur l'insère de la Figure 3.9 et discuté dans le chapitre 2. Nous avons montré que de 0,5 wt.% (pour une densité de  $6,1 \pm 0,3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) à 4,0 wt.% (pour une densité de  $37 \pm 2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), le module d'Young varie entre 0,8 kPa et  $4,8 \cdot 10^2$  kPa. En comparaison, le module d'Young de l'argent massif est de 83 GPa. La Figure 3.10 montre l'évolution du module d'Young et de la limite élastique en fonction de la densité relative ( $\rho/\rho_s$ ) où  $\rho$  est la densité calculée de l'aérogel et  $\rho_s$  est la densité de l'élément constituant non poreux, ici l'argent massif.

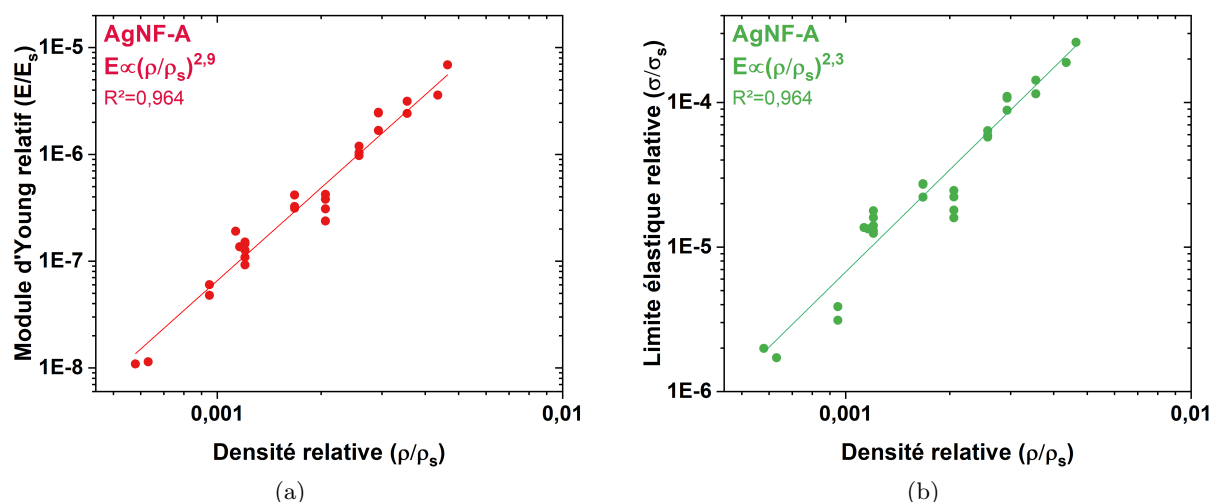


FIGURE 3.10 – (a) Module d'Young et (b) limite élastique en fonction de la densité relative ( $\rho/\rho_s$ ) avec application de la loi puissance (ligne continue).

Tous deux augmentent rapidement avec la densité relative de l'AgNF-A et tous deux suivent une loi puissance de type  $y = a \cdot \rho^n$ . Les exposants valent  $n = 2,9 \pm 0,1$  pour le module d'Young et  $m = 2,3 \pm 0,1$  pour la limite élastique. Ashby et Gibson [199] ont montré que nombre de mousses poreuses suivaient également des lois de type puissance. Ils ont également montré que ces exposants dépendent de la microarchitecture de la mousse (régularité et géométrie de cellules). En général,  $n = 2$  et  $m = 1,5$  pour les mousses à pores ouverts et  $3 \leq n \leq 4$  et  $2,5 \leq m \leq 3,5$  pour les mousses stochastiques – *i.e.* de structure de pores aléatoire – comme les aérogels de CuNF ou de nanotubes de carbone [99, 102, 199, 200].

Trois travaux portant sur la résistance mécanique d'aérogels uniquement constitués de nanofils métalliques – AgNF et CuNF – sont présentés dans la littérature [45, 69, 99]. La Figure 3.11 présente les modules d'Young relatifs en fonction de la densité relative de ces aérogels et les exposants de loi puissance extraits.

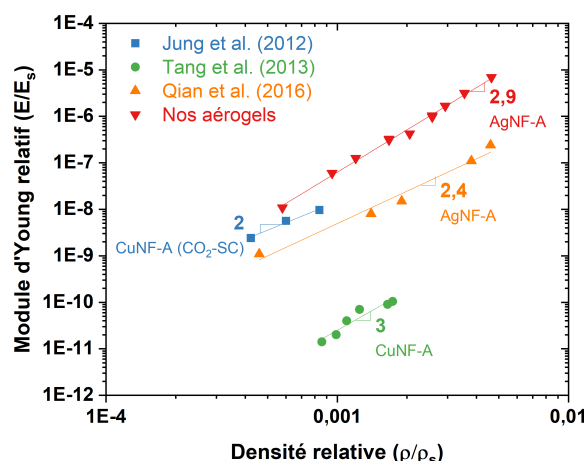


FIGURE 3.11 – Modules d'Young relatifs en fonction de la densité relative ( $\rho/\rho_s$ ) avec application de la loi puissance (ligne continue) pour nos aérogels (triangles rouges) et pour les aérogels d'AgNF et de CuNF par lyophilisation (triangles orange et ronds verts respectivement) et de CuNF par séchage au  $\text{CO}_2$  supercritique (carrés bleus) présentés dans la littérature [45, 69, 99].

Les aérogels synthétisés présentent des modules d'Young relatifs supérieurs aux aérogels de nanofils métalliques de la littérature. L'écart observé est d'un à plusieurs ordres de grandeur. En effet, à la densité de  $49 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ , nos AgNF-A ont un module d'Young de 480 kPa alors que Qian *et al.* [45] ont trouvé des valeurs de module d'Young de 17 kPa sur leurs AgNF-A à une densité de  $50 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ . A même densité, nos aérogels sont donc environ 28 fois plus résistants que les leurs (en comparaison, un caoutchouc dense a un module d'Young compris entre 1 et 100 kPa et l'argent massif 83 GPa). Néanmoins, malgré ces valeurs de modules d'Young supérieures à celles présentées dans la littérature, les résistances mécaniques restent faibles même à forts taux de charge par rapport à l'application que nous visons. Ces écarts de résistances mécaniques ne peuvent pas être expliqués par la différence de vitesse de congélation comme montré dans la partie 1.1 par l'étude de l'influence de ce paramètre de synthèse. Il ne peut pas non plus être expliqué par la différence de facteur de forme (FF – rapport de la longueur sur le diamètre) des nanofils métalliques utilisés entre les travaux. En effet, dans l'ordre croissant des modules d'Young relatifs les FF des nanofils utilisés valent : 300 pour Tang *et al.* [99], 1000 pour Qian *et al.* [45], 3000 pour Jung *et al.* [15] et 120 pour nos travaux. Soulignons que d'autres paramètres tels que la pureté des solutions initiales utilisées pourraient induire des différences de résistance mécanique et ne sont pas accessibles.

L'exposant de puissance  $n = 2,9$  extrait à partir des modules d'Young des aérogels synthétisés est cohérent avec la littérature. En effet, ces derniers valent  $n = 2,35$  pour Qian *et al.* [45],  $n = 3$  pour Tang *et al.* [99] et  $n = 2$  pour les CuNF-A synthétisés par séchage au  $\text{CO}_2$ -supercritique de Jung *et al.* [15]. La différence avec notre exposant pourrait provenir de la différence de FF des nanofils utilisés. En effet, les FF les plus élevés sont associés aux exposants de puissance les plus bas ( $n = 2$  et  $2,35$  pour des  $FF \approx 3000$  et  $1000$  respectivement) alors que les FF les plus bas sont associés aux exposants de puissance les plus hauts ( $n = 2,9$  et  $3$  pour des  $FF \approx 120$  et  $300$  respectivement).

Ainsi, le FF des nanofils ne semble pas lié directement aux modules d'Young relatifs des aérogels mais plutôt à son évolution en fonction de la densité de ces derniers. Un FF plus faible induit un degré d'enchevêtrement plus faible des nanofils entre eux. Il semble donc que dans le cas de nanofils de FF faible, la densité ait davantage d'influence sur la rigidification de l'architecture des aérogels que lorsque le FF est élevé. Soulignons néanmoins que différentes vitesses de compression pourraient avoir été appliquées et pourraient également être une source de différences du fait du comportement viscoélastique des aérogels de nanofils.

Le modèle d'Ashby et Gibson est associé aux matériaux poreux de type mousses et aérogels. Un ensemble de fibres enchevêtrées de contacts non permanents peut également constituer un matériau poreux. Van Wyk [201] puis Toll [202] ont développé un modèle sur la compression de tels matériaux prédisant une relation de loi puissance entre la contrainte de compression et la densité relative des matériaux. L'exposant de cette loi puissance dépend de l'orientation des fibres et est égal à 3 dans le cas d'un réseau aléatoire 3D de fibres. Les hypothèses faites pour ce modèle sont que les fibres se plient pendant la compression, que la section de l'échantillon est constante et que les fibres ont un rapport d'aspect important. Masse *et al.* ont montré que le comportement mécanique de laines d'acier correspondait au modèle de Van Wyk [203, 204]. Considérant une cellule élémentaire composée d'une fibre entre deux contacts déformés en flexion, Van Wyk puis Toll ont montré que la contrainte de compression s'exprime sous la forme :  $\sigma = a \cdot (\rho^n - \rho_0^n)$  où  $\sigma$  est la déformation nominale et  $\rho$  la densité relative de l'échantillon,  $a$  un facteur multiplicatif et  $\rho_0$  la densité relative initiale de l'échantillon. Mais ce modèle ne correspond pas à nos données. Cela signifie qu'il y a une densité de contacts permanents entre les AgNF suffisante

pour que les aérogels ne se comportent pas comme un ensemble de fibres enchevêtrées mais comme des mousses. Ce qui est confirmé par l'adéquation de nos résultats avec le modèle d'Ashby et Gibson.

Finalement, malgré de très faibles densités et des résistances électriques très basses et donc prometteuses, les aérogels d'AgNF présentent une faible tenue mécanique. En effet, la tenue mécanique des aérogels d'AgNF seuls n'est assurée que par les contacts interobjets. Ces liaisons faibles sont insuffisantes pour assurer la tenue mécanique des aérogels en vue d'une intégration future. Ces aérogels ne présentent par ailleurs pas de comportement élastique et ne peuvent donc être utilisés en tant que capteur de pression. La limite en tenue mécanique du matériau est donc une limite bloquante pour l'intérêt applicatif des aérogels à base d'AgNF. La voie d'amélioration des propriétés mécaniques explorée dans ces travaux de thèse est l'hybridation avec des polymères.

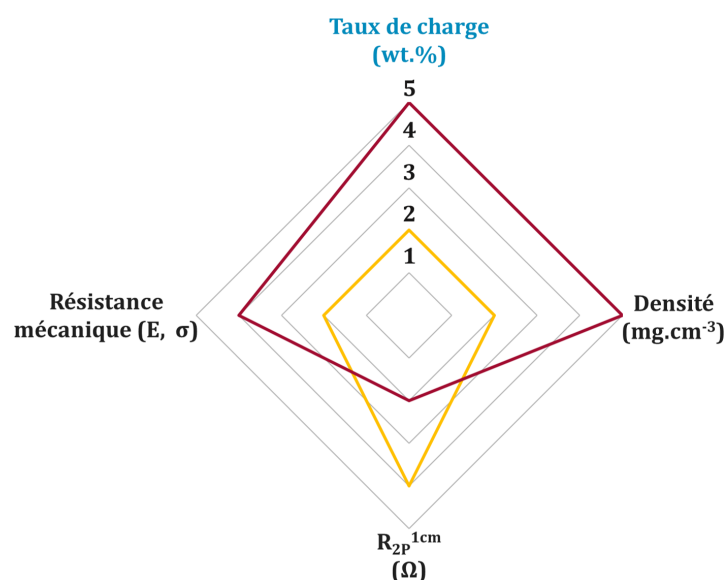


FIGURE 3.12 – Effet d'un taux de charge en AgNF élevé et bas sur les propriétés morphologiques, électriques et mécaniques des aérogels d'AgNF.

### 1.3 Conclusions sur les aérogels d'AgNF

Dans cette première partie de chapitre, nous avons présenté la synthèse d'aérogels uniquement constitués d'AgNF par lyophilisation. Les meilleures propriétés électriques et mécaniques ont été obtenues suite à une congélation lente sur les plateaux du lyophilisateur et sans ajout de tBuOH un cryoprotectant. Ces paramètres de lyophilisation ont permis la formation de pores de plus grande taille (de diamètre moyen  $242 \pm 50 \mu\text{m}$ ), par conséquent, les parois de pores sont plus denses en AgNF. Ainsi, pour une même concentration en AgNF, le nombre de contact entre les AgNF augmente et donc la résistance électrique 2 points à 1 cm baisse de  $86 \Omega$  à  $0,5 \Omega$ , entre la congélation rapide et la congélation lente. Notons que l'ajout de tBuOH, choisi pour sa compatibilité avec le procédé de lyophilisation, permet de modifier la géométrie des pores. Avec 5 wt.% de tert-butanol, un aérogel composé de 1 wt.% en AgNF présente des pores longitudinaux radiaux car congelé par immersion dans l'azote liquide alors que l'aérogel de même composition en AgNF mais sans tert-butanol présente des pores cellulaires. L'effet de la vitesse de congélation sur les propriétés morphologiques, électriques et mécaniques des aérogels est présenté sur la Figure 3.13a.

Le mode de transport des électrons dans ces structures est de type métallique classique

indépendamment de la géométrie de l'argent en nanofils ou en dépôt massif, en aérogel ou dans le plan. Néanmoins, l'abaissement de la température de Debye révèle un adoucissement des phonons (*phonon softening* en anglais). Cela est dû à l'influence des surfaces tant pour le film mince d'argent non poreux que pour des échantillons 2D et 3D d'AgNF induisant le fait que les vibrations des phonons interagissent davantage avec les électrons.

La variation du taux de charge en AgNF de 0,5 wt.% à 4,0 wt.% a induit une variation de densité de  $6,3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  à  $45,1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  et un faible retrait a été observé sur cette gamme de concentration. L'augmentation du taux de charge en AgNF permet la création de nouveaux chemins de conduction électrique. La résistance électrique deux pointes à 1 cm diminue de  $6,7 \Omega$  à  $0,2 \Omega$  sur cette même gamme de composition. La diminution de la porosité des aérogels par l'augmentation du taux de charge permet également l'augmentation de la résistance mécanique des aérogels qui augmente ainsi de  $0,8 \text{ kPa}$  à  $4,8 \cdot 10^2 \text{ kPa}$ . La loi puissance d'Ashby et Gibson s'applique aux modules d'Young et à la limite élastique des aérogels d'AgNF et les valeurs de ces exposants sont proches des exposants trouvés pour des mousses de pores ouverts et des mousses stochastiques. L'effet du taux de charge sur les propriétés morphologiques, électriques et mécaniques des aérogels est présenté sur la Figure 3.13b.

Bien que l'augmentation du taux de charge en AgNF des aérogels entraîne l'augmentation de la résistance mécanique, les valeurs de résistance mécanique restent faibles. La voie de l'hybridation des aérogels avec des polymères sera donc explorée par la suite.

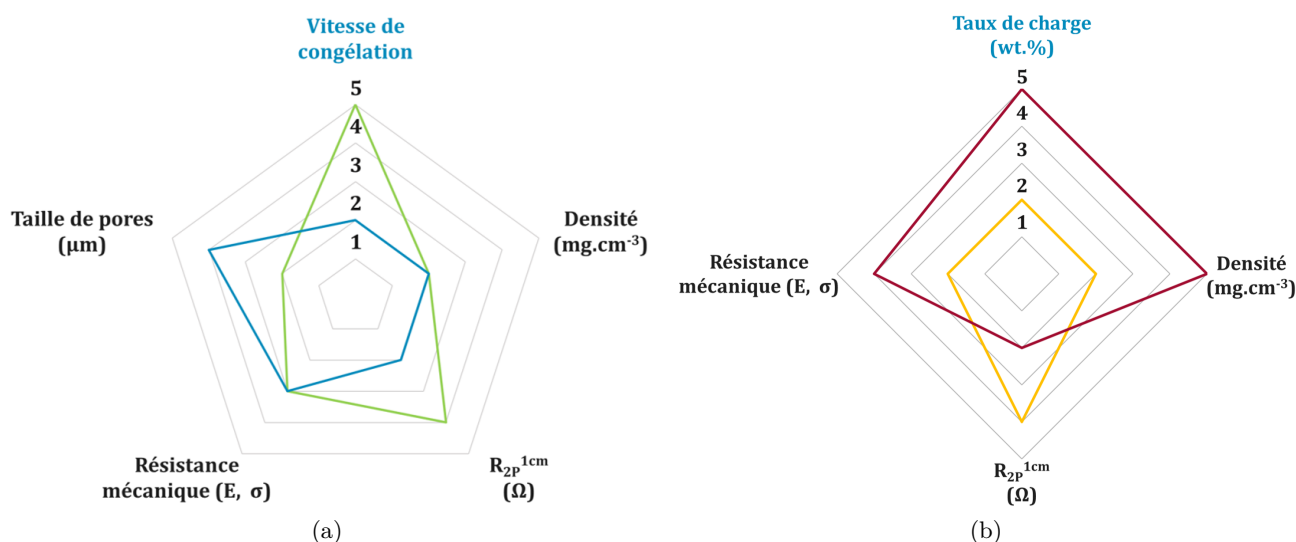


FIGURE 3.13 – (a) Effet d'une vitesse de congélation rapide et lente et (b) d'un taux de charge en AgNF élevé et faible sur les propriétés morphologiques, électriques et mécaniques des aérogels uniquement constitués d'AgNF.



## 1.4 Faits marquants de cette première partie de chapitre sur les AgNF-A

### Éléments clefs

- Des aérogels synthétisés par lyophilisation présentent de faibles densités ( $< 50 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) et grandes porosités ( $> 99,5 \%$ ).
- Une vitesse de congélation lente et sans ajout de cryoprotectant permet d'obtenir les meilleures propriétés de conduction électrique macroscopique et de résistance mécanique comme schématisé sur la Figure 3.13a.
- Lorsque le taux de charge en AgNF augmente, la résistance mécanique augmente suivant une loi puissance, la résistance électrique diminue (Figure 3.13b).
- Le mode de transport des électrons est de type métallique malgré un décalage par rapport au modèle dû à la présence de contacts interobjets de type Ag-PVP-Ag.
- Même si ces aérogels d'AgNF présentent les modules d'Young les plus élevés de la littérature des aérogels de nanofils métalliques (allant de  $0,8 \text{ kPa}$  à  $4,8 \cdot 10^2 \text{ kPa}$ ), ces résistances mécaniques sont insuffisantes notamment pour l'élaboration de capteurs de pression.

## 2 Aérogels conducteurs composites AgNF et polymères

Nous avons vu dans la section précédente que malgré de très faibles densités et des résistances électriques très basses et donc prometteuses, les aérogels uniquement constitués d'AgNF présentent une faible tenue mécanique. En effet, la tenue mécanique des aérogels d'AgNF seuls n'est assurée que par les contacts entre les particules. Ces liaisons non-covalentes sont insuffisantes pour assurer la tenue mécanique des aérogels en vue d'une éventuelle intégration. De plus, ces aérogels présentent peu de comportements élastiques et ne peuvent donc être utilisés en tant que capteur de pression. L'objet de cette section est de considérer l'hybridation des aérogels d'AgNF avec des polymères en vue d'en améliorer les propriétés mécaniques.

Différents polymères ont été étudiés en parallèle (cf. justification ci-après). Chaque système sera présenté dans sa totalité d'étude. Dans un premier temps nous discuterons de l'hybridation avec des polymères isolants électriques. Les cas particuliers présentés pour cette partie seront l'hybridation avec dérivés de cellulose. Au vu des performances électriques et mécaniques des aérogels AgNF-CMC tout en présentant de faibles densités, nous nous attarderons sur l'étude de ce système. Dans un second temps nous discuterons de l'hybridation avec le PEDOT:PSS, un polymère électriquement conducteur.

### – Critères de sélection des polymères

Comme discuté dans la Section 2.2, nous avons des critères en termes de performances électriques à atteindre et donc sur la dispersibilité des AgNF dans la matrice polymère. De plus, la matrice polymère doit avoir un effet limité sur les contacts électriques interobjets. Ainsi, parmi la grande variété de polymères disponibles, nous avons choisi d'étudier des polymères présentant de bonnes résistances mécaniques notamment en compression, stables

électrochimiquement et compatibles avec la lyophilisation car solubles dans l'eau. Les polymères sélectionnés sont :

- Des polymères isolants électriques :
  - La carboxyméthylcellulose (CMC)
  - L'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC)
  - Les nanocristaux de cellulose (CNC)
- Un polymère conducteur électrique :
  - Le mélange des polymères poly(3,4-éthylènedioxythiophène) et sulfonate de polystyrène (PEDOT:PSS)

Les structures chimiques sont présentées sur la Figure 3.14.

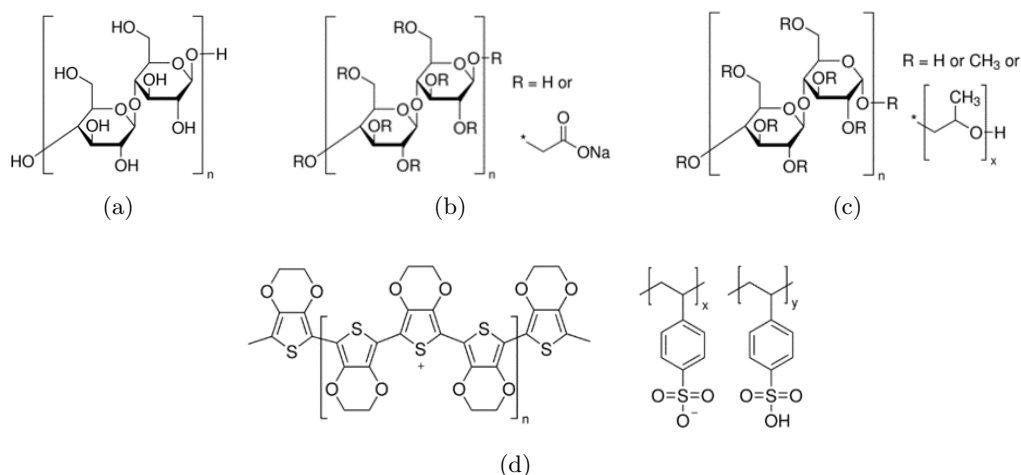


FIGURE 3.14 – Structures moléculaires de (a) la cellulose, de ses dérivés : (b) la carboxyméthylcellulose (CMC) et (c) l'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) et (d) du poly(3,4-éthylènedioxythiophène)-poly(styrènesulfonate) (PEDOT:PSS).

Nous cherchons à étudier l'impact des interactions polymères-AgNF sur les propriétés électriques et mécaniques des matériaux poreux 3D synthétisés. Nous cherchons également à trouver des compositions optimales alliant bonnes compatibilités et bonnes dispersions des AgNF dans le polymère et ainsi limiter la quantité d'AgNF à utiliser.

## 2.1 Etude comparative de polymères présélectionnés

Lors des travaux de thèse, nous nous sommes principalement concentrés sur les propriétés électriques et mécaniques des aérogels hybrides synthétisés dans l'objectif de réaliser un capteur de pression ultraléger. Dans cette partie, nous allons donc comparer les aérogels composites afin de sélectionner la combinaison permettant d'atteindre les meilleures performances tout en utilisant le moins de matière possible afin de conserver de faibles densités. Dans cette section seront traités dans un premier temps les dérivés de cellulose, des polymères biosourcés et isolants électriques et dans un second temps le PEDOT:PSS, un polymère conducteur électrique.

### 2.1.1 Aérogels composites AgNF:dérivés de cellulose

Les dérivés de cellulose présentent un intérêt particulier pour nos aérogels. Notamment du fait de leur compatibilité avec le procédé de lyophilisation. Ils sont également connus pour leurs résistances mécaniques élevées. Parmi les nombreux dérivés de cellulose, nous avons étudié la carboxyméthylcellulose (CMC), l'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) et les nanocristaux de cellulose (CNC). Les caractérisations des propriétés électriques macroscopiques, morphologiques de structure et de résistance mécanique à la compression des aérogels composites AgNF:CMC, AgNF:HPMC et AgNF:CNC ont été effectuées au ratio massique de 1:1 et à la concentration totale de 2,0 wt.%. Afin de faciliter la comparaison, les AgNF:CMC 250k et 700k et un aérogel uniquement constitué d'AgNF à 1,0 wt.% seront utilisés comme référence de comparaison.

#### – Aérogels composites AgNF:HPMC

La Figure 3.15a montre les  $R_{2P}^{1cm}$  d'aérogels composites AgNF:CMC 250k et 700k et AgNF:HPMC et uniquement composés d'AgNF à 1,0 wt.%. Les masses molaires des HPMC étudiées sont de 90k et 120k et leurs D.S. sont compris entre 1,1 et 1,6. La Figure 3.15a présente les structures de pores et la dispersion des AgNF dans les parois de pore de ces quatre aérogels hybrides.

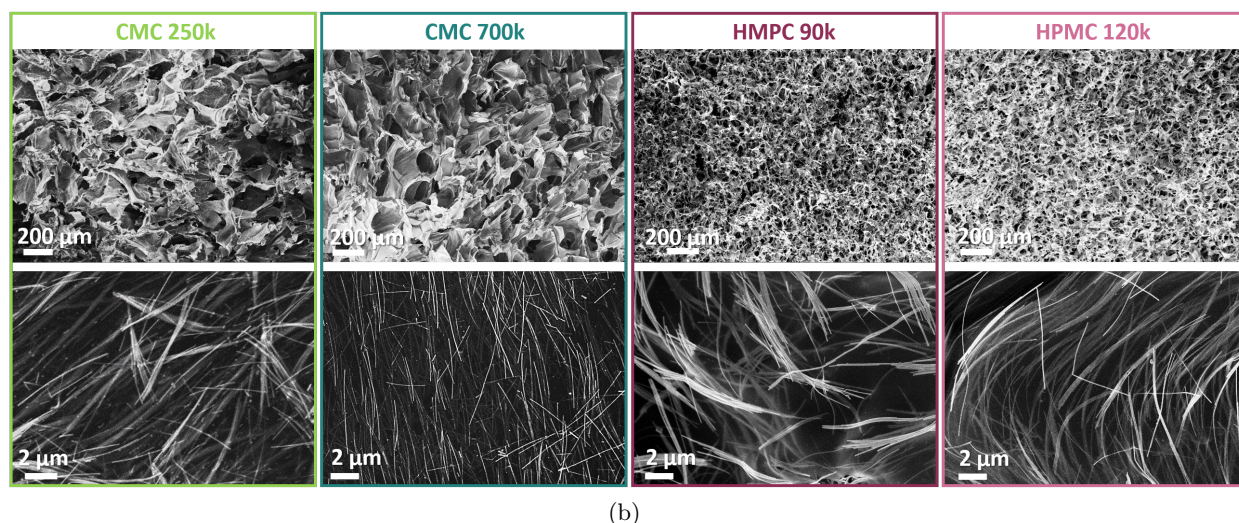
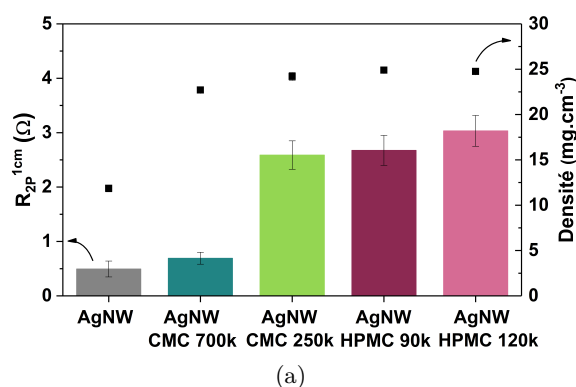


FIGURE 3.15 – (a) Résistance électrique et (b) clichés MEB à deux grossissements différents d'aérogels composites AgNF et différents types de dérivés de cellulose (CMC et HPMC).

Les aérogels composites AgNF:HPMC 90k et 120k présentent des résistances électriques comparables à celles des aérogels composites d'AgNF:CMC 250k. Les clichés MEB présentés sur la Figure 3.15b révèlent des pores de plus petites tailles pour les aérogels contenant de la HPMC que pour ceux contenant de la CMC. Ces clichés révèlent également la formation de fagots d'AgNF dans les deux HPMC. Les fagots présents constitués d'un plus grand nombre d'AgNF sont présents dans les dérivés de cellulose de plus petites masses molaires (CMC 250k vs. CMC 700k et HPMC 90k vs. HPMC 120k). La masse molaire du polymère est donc liée à la dispersion des AgNF et des masses molaires plus grandes permettent de meilleures dispersions. L'effet de la masse molaire sur la dispersion des AgNF dans les aérogels hybrides AgNF:CMC est plus largement discuté dans la Section 2.2.2. L'hypothèse mise en avant était que la viscosité des dispersions des polymères de plus longues chaînes bloquait la mobilité des AgNF lors de la congélation. Or, les viscosités dynamiques des dispersions de CMC et d'HPMC présentées sur les Figures 3.16a et 3.16b montrent que les dispersions d'HPMC sont les plus visqueuses. Ainsi, la viscosité des solutions et la nature des fonctionnalités du dérivé de cellulose utilisé doivent être considérées lors de la dispersion des AgNF. Afin de modifier les interactions avec la fonction carboxyméthyl, des aérogels d'AgNF:CMC à partir de dispersions de pH 4, 7 et 10 ont été synthétisés. Les propriétés électriques et les dispersions des AgNF n'ont pas été modifiées.

De manière surprenante, l'ajout de 1,0 wt.% d'AgNF aux solutions à 1,0 wt.% de polymère n'a pas sur les viscosités dynamiques des solutions contenant de l'HPMC mais a induit une augmentation de la viscosité des solutions contenant de la CMC. Ces variations sont présentées dans la Table 3.2.

TABLE 3.2 – Viscosités instantanées (en Pa·s<sup>-1</sup>) des dispersions aqueuses de CMC 90k, 250k et 700k à 1,0 wt.% avec et sans ajout de 1,0 wt.% d'AgNF à trois taux de cisaillement (en s<sup>-1</sup>) différents mesurées à l'aide d'un cône plan 1°/60 nm.

Taux de cisaillement	CMC 90k		CMC 250k		CMC 700k		HPMC 90k		HPMC 120k	
	∅	AgNF	∅	AgNF	∅	AgNF	∅	AgNF	∅	AgNF
1	0,007	0,064	0,054	0,120	0,655	1,659	1,264	1,659	3,587	3,126
10	0,006	0,019	0,053	0,880	0,466	0,886	0,750	0,848	1,640	1,429
100	0,006	N/A	0,041	0,056	0,221	0,324	0,315	0,336	0,474	0,436

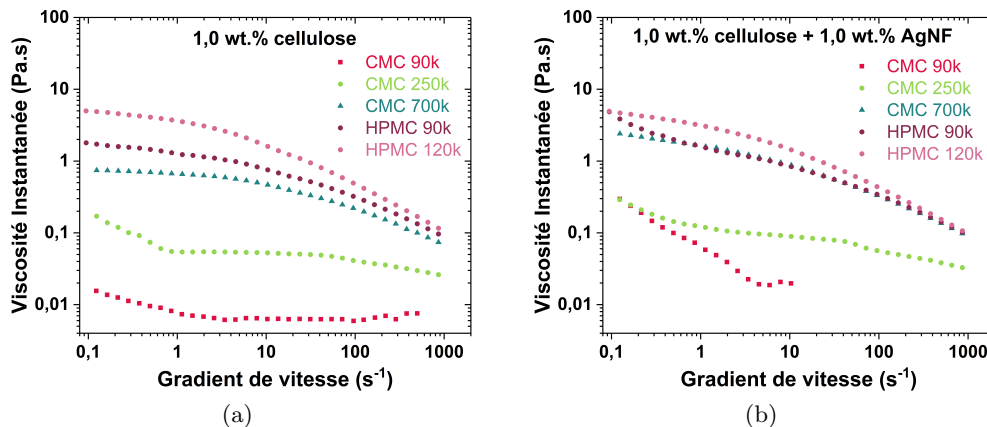


FIGURE 3.16 – Viscosités instantanées de : (a) dispersions à 1,0 wt.% de CMC et HPMC et (b) dispersions à 1,0 wt.% de HPMC ou de CMC et de 1,0 wt.% d'AgNF .

L'influence des AgNF sur les viscosités des solutions de CMC pourrait traduire une

interaction entre les particules et le polymère. Cette interaction pourrait expliquer les meilleures performances des aérogels hybrides AgNF:CMC (voir section 2.2).

Les propriétés de résistance mécanique (module d'Young et limite élastique) des aérogels uniquement composés d'AgNF à 1,0 wt.% et hybrides AgNF:CMC 250k et 700k et AgNF:HPMC sont présentées dans la Figure 3.17.

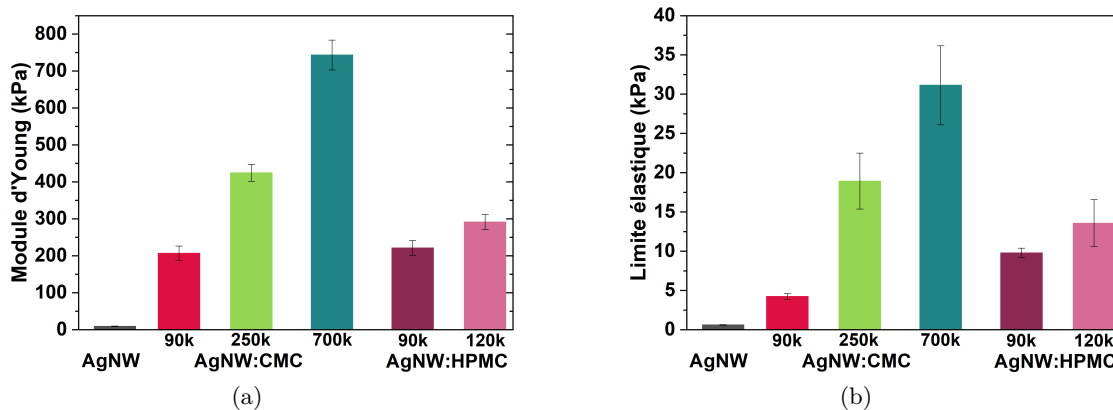


FIGURE 3.17 – Propriétés de résistance mécanique d'aérogels hybrides AgNF:CMC ou HPMC à ratio 1:1 et concentration totale de 2,0 wt.% : (a) module d'Young et (b) limite élastique.

La résistance mécanique des aérogels est grandement améliorée par l'ajout de polymère (module d'Young au moins multiplié par 14 et au mieux par 71). Tous les dérivés de cellulose n'ont pas le même effet sur la résistance mécanique. En effet, la CMC 700k présente les modules d'Young et limite élastique les plus élevés de tous les aérogels hybrides ( $7,4 \cdot 10^2$  kPa et  $3,1 \cdot 10^1$  kPa respectivement). Viennent ensuite les aérogels hybrides AgNF:CMC 250k de degré de substitution (D.S.) 0,7 avec un module d'Young égal à  $4,2 \cdot 10^2$  kPa et une limite élastique égale à  $1,9 \cdot 10^1$  kPa (l'effet du degré de substitution est traité dans la section 2.2.3). Puis les deux aérogels hybrides AgNF:HPMC 90k et 120k (modules d'Young égaux à  $2,2 \cdot 10^2$  kPa et  $2,9 \cdot 10^2$  kPa et limites élastiques égales à  $1,0 \cdot 10^1$  kPa et  $1,4 \cdot 10^1$  kPa respectivement). L'aérogel hybride AgNF:CMC 90k présente les résistances mécaniques les plus faibles des aérogels hybrides (module d'Young égal à  $2,1 \cdot 10^2$  kPa et limite élastique égale à 4 kPa). Les aérogels d'AgNF:HPMC présentent de plus petits pores que les aérogels hybrides à base de CMC ( $34 \pm 8 \mu\text{m}$  et  $150 \pm 20 \mu\text{m}$  respectivement). Comme discuté dans la section 1.1 et schématisé sur la Figure 3.2, de plus gros pores entraînent des parois plus épaisses en matière solide à composition équivalente. Ainsi, les hybrides AgNF:HPMC ayant de plus petits pores ont des parois de pores plus fines, or, des parois plus fines sont moins résistantes [200, 205]. Cela pourrait expliquer la différence de résistance mécanique. Néanmoins, la nature de la fonctionnalisation chimique de la cellulose ne peut être négligée.

Les aérogels hybrides AgNF:CMC présentent à la fois les meilleures performances électriques et mécaniques à même densité et constituent donc de meilleurs candidats pour l'élaboration de notre capteur.

#### – Aérogels composites AgNF:CNC

La cellulose est une chaîne linéaire de molécules de glucose, elle présente notamment un réseau de liaisons hydrogène intra- et interchaînes qui fait de la cellulose un polymère

relativement stable et confère aux fibrilles de cellulose une rigidité axiale élevée. Ces fibrilles de cellulose sont la principale phase de renforcement des arbres, des plantes, de certaines créatures marines (tuniciers), des algues et des bactéries (certaines bactéries sécrètent des fibrilles de cellulose créant une structure de réseau externe). Au sein de ces fibrilles de cellulose, il existe des régions où les chaînes de cellulose sont disposées dans une structure hautement ordonnée (cristalline) et des régions qui sont désordonnées (amorphe). Ce sont ces régions cristallines contenues dans les microfibrilles de cellulose qui sont extraites par hydrolyse acide de la cellulose qui donne des nanocristaux de cellulose (CNC). Les CNC présentent des propriétés mécaniques extrêmement avantageuses. En effet, la résistance à la traction des CNC est de l'ordre de 7,5 à 7,7 GPa, ce qui est bien plus que celle du fil d'acier (4,1 GPa) et du Kevlar-49 (3,5 GPa), mais reste significativement inférieur aux nanotubes de carbone (11 à 63 GPa) [206]. C'est pour cela que les CNC suscitent un intérêt fort en tant que matériaux de renfort mécanique.

Des aérogels d'AgNF:CNC ont été synthétisés et ses propriétés morphologiques, électriques et mécaniques sont présentées et comparées à celles de l'aérogel d'AgNF:CMC 700k sur la Figure 3.18.

La taille des pores de l'aérogel AgNF:CNC observée au MEB est intermédiaire entre celle de l'AgNF:CMC et de l'AgNF:HPMC. En revanche, la dispersion des AgNF dans la matrice de CNC est meilleure que dans la matrice HPMC ce qui est prometteur pour les performances électriques. En termes de résistance électrique, la principale problématique liée à l'utilisation des CNC est la faible viscosité de la solution (n'a pu être mesurée au cône plan car trop fluide). En effet, les AgNF ont le temps de décanter dans les solutions avant lyophilisation dans nos conditions de synthèse. Il en résulte des gradients de résistance électrique aux seins des aérogels suivant l'axe  $z$ . En fonction des compositions, le haut des aérogels peut même être isolant. Cette caractéristique qui pourrait être d'intérêt pour d'autres applications est néfaste à l'application visée dans ces travaux de thèse.

Contrairement à ce que nous pensions, les aérogels de CNC présentent de faibles résistances mécaniques à cette concentration (module d'Young égal à  $2,8 \cdot 10^2$  kPa et limite élastique égale à  $1,2 \cdot 10^1$  kPa), seuls les aérogels de CMC à 90k et de HPMC à 90k présentent des modules d'Young et des limites élastiques inférieures. Ainsi, à faible taux de charge, l'intérêt de l'utilisation de la CMC 700k est démontré. Néanmoins, il est possible que la CNC ajoutée aux aérogels hybrides AgNF:CMC 700k permette d'augmenter la résistance électrique des aérogels. En effet, la combinaison de zones cristallines à des zones amorphes permet d'obtenir de plus grandes résistances mécaniques [206]. L'ajout de CNC pourrait permettre d'augmenter et de contrôler la quantité de zones cristallines et ainsi éventuellement atteindre de meilleures résistances mécaniques.

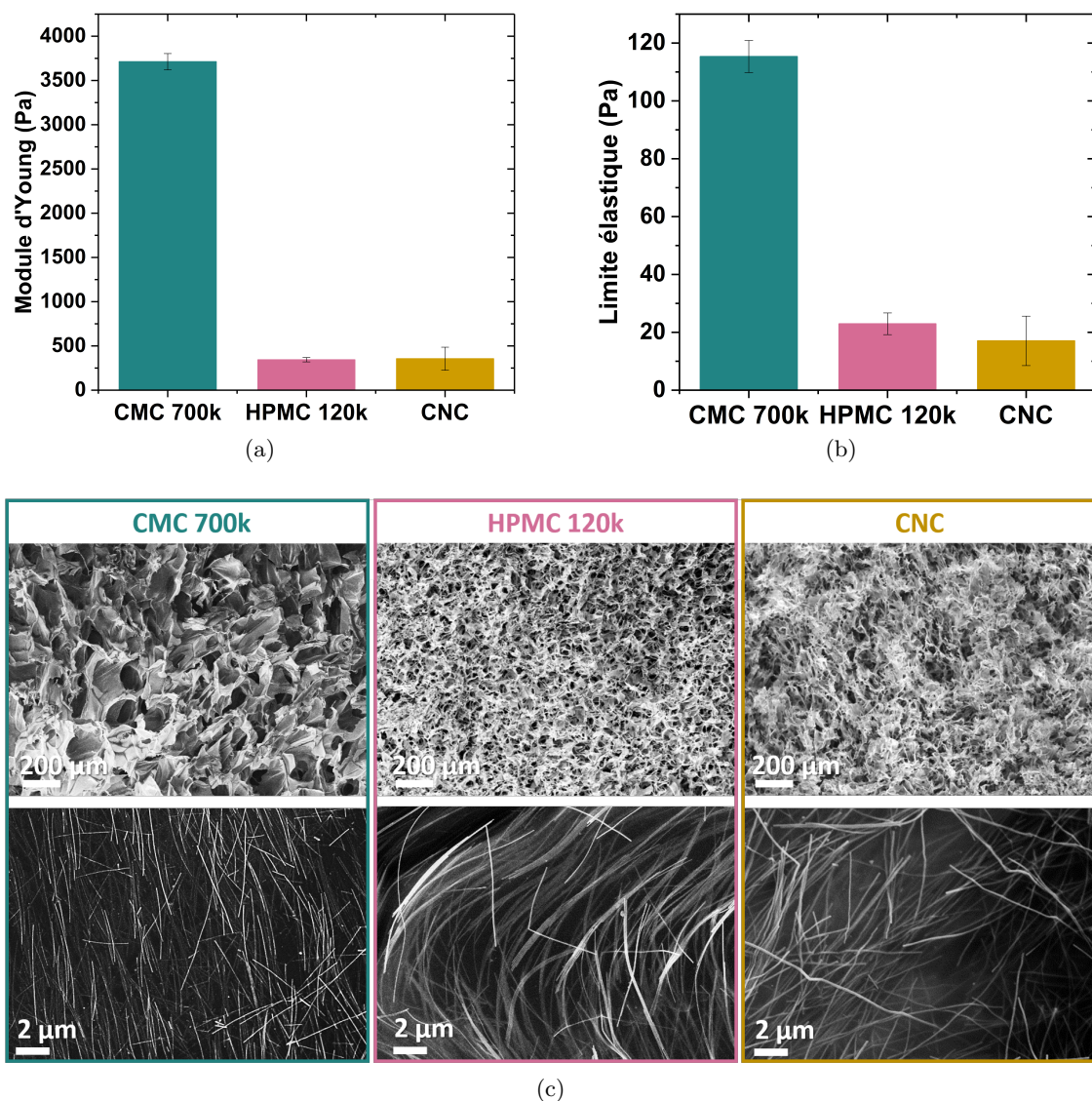


FIGURE 3.18 – Propriétés d'aérogels hybrides à ratio 1:1 et concentration totale de 2,0 wt.% avec AgNF et CMC 700k, HPMC 120k et CNC : (a-b) résistance mécanique (a) module d'Young et (b) limite élastique et (c) morphologies des aérogels observées au MEB à deux grossissements différents montrant la structure des pores (en haut) et la dispersion des AgNF dans les parois de pores (en bas).

## 2.1.2 Aérogels composites AgNF:PEDOT:PSS

Dans l'objectif d'améliorer les performances électriques des aérogels composites AgNF-polymères, le PEDOT:PSS, un polymère conducteur électrique, a été étudié. L'objectif est de rendre la matrice polymère active en termes de conduction électrique et ainsi diminuer la résistance électrique des aérogels composites tout en augmentant leur résistance mécanique par l'hybridation. Les Figures 3.19 et 3.19c présente les propriétés électriques et morphologiques des aérogels composites d'AgNF:PEDOT:PSS et d'AgNF:CMC 700k à ratio massique 1:1 et concentration totale de 2,0 wt.%.

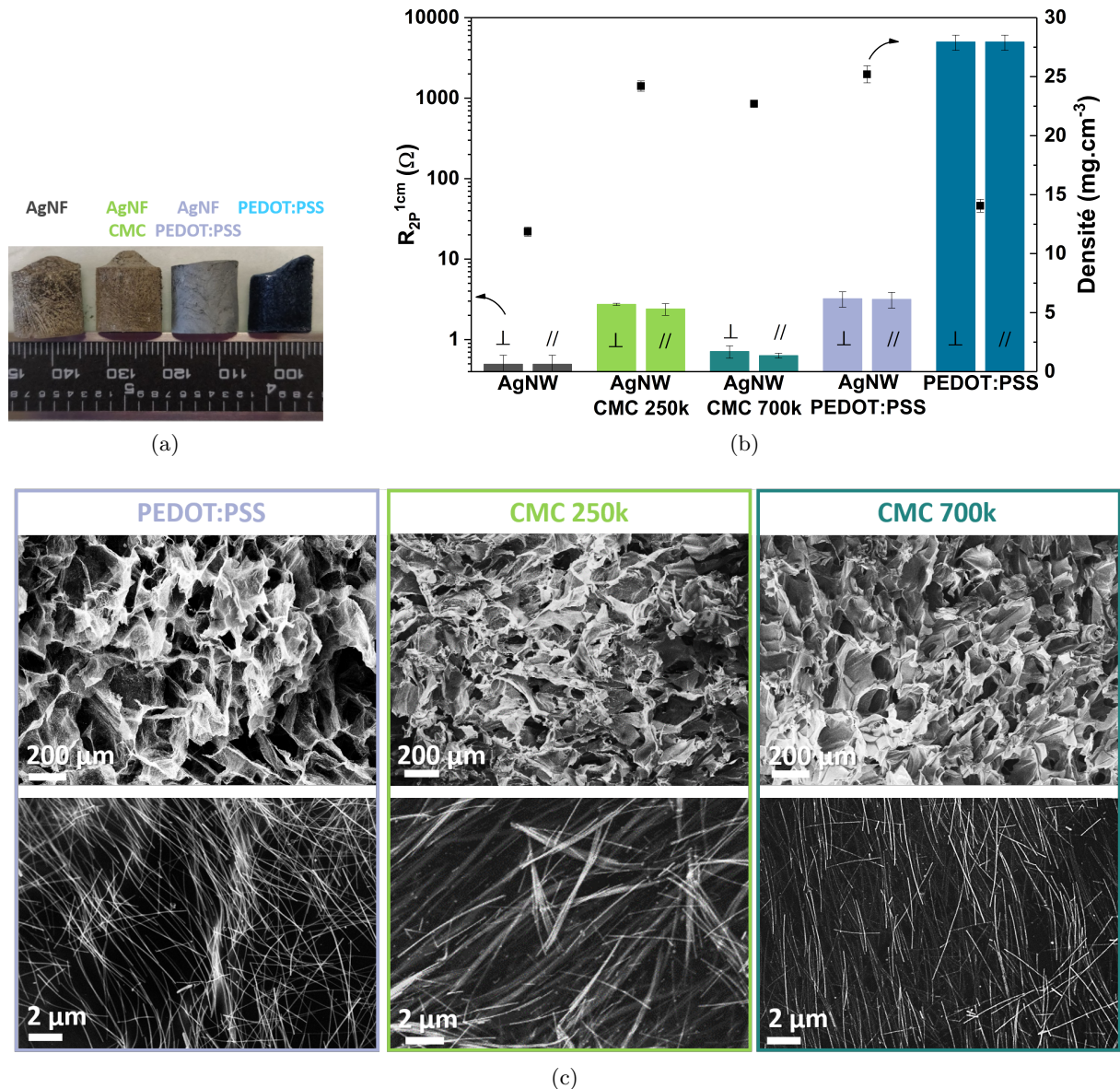


FIGURE 3.19 – Aérogels composites AgNF:CMC et AgNF:PEDOT:PSS de ratio massique 1:1 et de concentration totale 2,0 wt.% : (a) photographie optique, (b) densité et propriétés de résistance électrique ( $R_{2P}^{1cm}$ ) et (c) clichés MEB à deux grossissements différents.

Les clichés MEB des aérogels composites d'AgNF:PEDOT:PSS et d'AgNF:CMC (Figure 3.19c) révèlent des tailles de pores similaires pour les trois aérogels malgré la nature différente des matrices polymères. Soulignons que cette méthode de comparaison des structures reste



approximative, des caractérisations par tomographie X seraient préférables. Ainsi, puisque les tailles de pores sont proches alors la densité de matière localisée dans les parois est comparable. Les clichés localisés sur les parois de pores montrent de bonnes dispersions des AgNF dans le PEDOT:PSS comme dans la CMC 700k alors que des fagots d'AgNF sont observables dans la CMC 250k. Les dispersions des AgNF dans les CMC de différentes masses molaires seront discutées à la section 2.2.2. Alors que l'observation au MEB révèle des structurations semblables entre la CMC 700k et le PEDOT:PSS en termes de tailles de pores et de dispersion des AgNF, l'aérogel composite AgNF:PEDOT:PSS présente des résistances électriques supérieures (Figure 3.19b). En effet, la  $R_{2P}^{1cm}$  est augmentée d'un facteur 6 lorsque 1,0 wt.% de PEDOT:PSS est ajouté à 1,0 wt.% d'AgNF ( $3,2\ \Omega$  et  $0,5\ \Omega$ ) alors que l'augmentation est d'un facteur 1,4 lorsque la même quantité de CMC 700k est ajoutée à 1,0 wt.% d'AgNF ( $0,7\ \Omega$  et  $0,5\ \Omega$ ). Ce résultat est d'autant plus surprenant que la  $R_{2P}^{1cm}$  d'un aérogel composé de 1,0 wt.% de CMC ne peut être mesurée car l'aérogel est isolant et la  $R_{2P}^{1cm}$  d'un aérogel composé de 1,0 wt.% de PEDOT:PSS vaut  $5000\pm 1000\ \Omega$ . Ainsi, il semble que la propriété de conduction électrique de la matrice polymère ne permette pas d'augmenter les propriétés de conduction électrique de l'aérogel composite. Il n'y a donc pas de synergie observée entre AgNF et PEDOT:PSS alors que l'on en observe une dans le couple AgNF:CMC 700k.

Le mode de transport électronique dans les aérogels de PEDOT:PSS et composites AgNF:PEDOT:PSS au-dessus et en dessous de la percolation ont été étudiés afin d'apporter une meilleure compréhension de la synergie entre la matrice polymère et les AgNF dans les aérogels. En effet, contrairement à la CMC, le mode de transport des électrons dans le PEDOT:PSS est connu et peut être identifié. Il est défini par le modèle de Mott décrit dans la Section 3.2. La comparaison avec un film séché à pression et température ambiante permet de souligner si la structuration poreuse joue un rôle dans le transport électronique dans les aérogels. Cette étude est divisée en trois parties avec en premier lieu l'étude du mode de transport dans les films et aérogels uniquement constitués de PEDOT:PSS, puis dans un second lieu l'étude d'une composition hybride AgNF:PEDOT:PSS ayant un réseau percolant d'AgNF dans la matrice polymère. En dernier lieu sera présenté le transport lorsque les AgNF ne sont pas percolant dans la matrice polymère.

#### – Aérogels de PEDOT:PSS

L'évolution de la résistance électrique d'un aérogel et d'un film constitués uniquement de PEDOT:PSS en fonction de la température est présentée sur la Figure 3.20a.

Le modèle de Mott s'applique au PEDOT:PSS et permet de remonter à la dimensionnalité du transport électronique dans le matériau considéré grâce à la pente de  $\ln(W) = f(\ln(T))$  présenté sur la Figure 3.20b. Lorsque le transport électronique est dominé par le saut à distance variable alors il peut être décrit par le modèle de Mott. Il vient de ce dernier que la pente de  $\ln(W) = f(\ln(T))$  est proportionnelle à  $1/(n+1)$  où  $n$  est la dimensionnalité du transport électronique (voir chapitre 2 section 3.2). Ainsi, dans l'aérogel et dans le film de PEDOT:PSS, la pente vaut  $-0,35\pm 0,01$  et  $-0,36\pm 0,01$  respectivement donc la dimensionnalité du transport électronique a lieu dans le plan. La structuration en 3D de l'aérogel n'a pas d'effet sur la dimensionnalité du transport électronique. Même si le volume est occupé par l'aérogel, ce dernier est composé de parois fines. Le transport électronique a donc lieu dans le plan des parois de polymère.

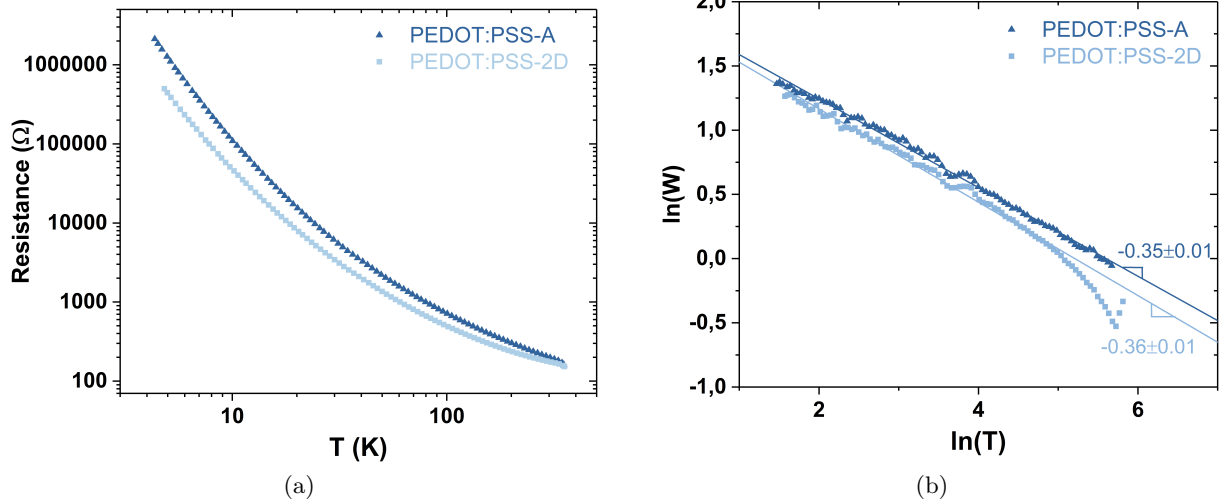


FIGURE 3.20 – Evolution de 3 à 300 K de (a) la résistance électrique et (b)  $\ln(W) = f(\ln(T))$  d'aérogels et de films de PEDOT:PSS à 1,0 wt.% sans AgNF.

– Aérogels composites AgNF:PEDOT:PSS au-dessus du seuil de percolation électrique

L'évolution de la résistance électrique d'un aérogel composite AgNF:PEDOT:PSS de ratio massique 1:1 et concentration totale 2,0 wt.% – *i.e.* au-dessus du seuil de percolation électrique – est présentée sur la Figure 3.21a.

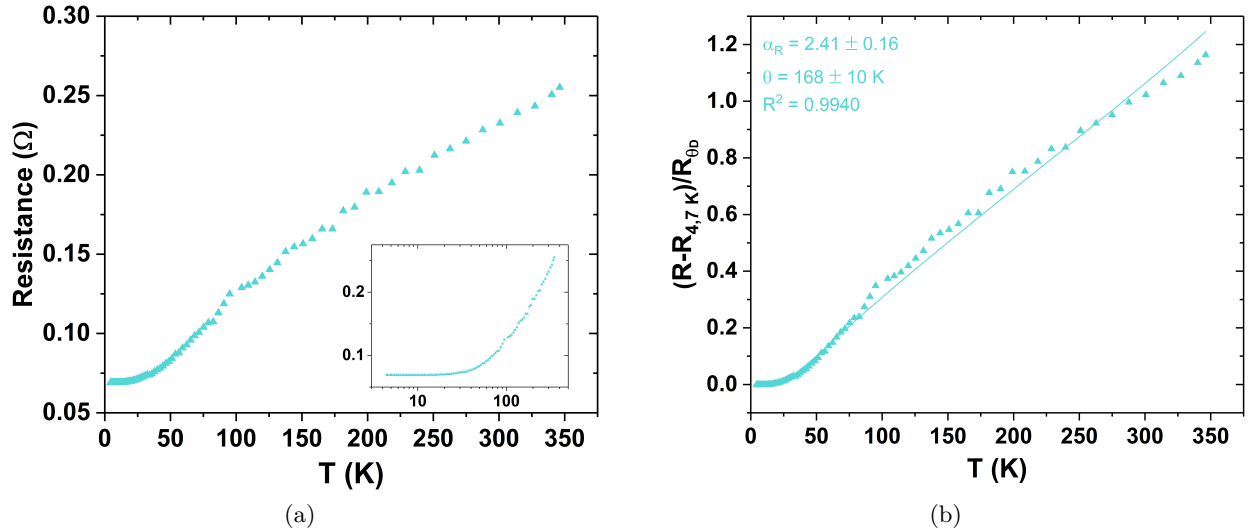


FIGURE 3.21 – Evolution de 3 à 300 K de (a) la résistance électrique et (b)  $(R - R_{4,7K})/R_{\theta_D}$  avec ajustement du modèle de Bloch-Grüneisen aux données expérimentales pour des aérogels hybrides d'AgNF:PEDOT:PSS à 2,0 wt.% totale et ratio 1:1. Les AgNF forment un réseau percolant dans l'aérogel.

Lorsque la composition de l'aérogel composite se situe au-dessus du seuil de percolation des AgNF dans la matrice de PEDOT:PSS, la résistance électrique augmente avec la température et le modèle de Bloch-Grüneisen est applicable au  $(R - R_{4,7K})/R_{\theta_D}$  (Figure 3.21b). Comme les aérogels d'AgNF et composites AgNF:CMC au-dessus du seuil de

percolation, le transport métallique dans les AgNF devient le principal mode de transport des électrons. Le même décalage entre les données expérimentales et le modèle est observé. En effet, de 50 à 250 K les données ont des valeurs supérieures à celles prévues par le modèle puis de 250 à 350 K, les données ont des valeurs inférieures à celles prévues par le modèle comme pour les autres échantillons.

Cette différence au modèle est observée pour tous les échantillons contenant des AgNF indépendamment de la structuration 3D ou 2D, de la nature de la matrice polymère ou de son absence et du recuit utilisé pour optimiser les jonctions interobjets. Cette différence n'a pas été observée sur le dépôt uniforme d'Ag. A ce stade de notre analyse, il n'est pas possible d'extraire de ces données une hypothèse permettant d'expliquer cette variation de transport électronique.

– *Aérogels composites AgNF:PEDOT:PSS en dessous du seuil de percolation électrique*

En dessous du seuil de percolation, les AgNF ne forment plus de réseau continu, le transport électronique se fait alors au travers de la matrice polymère de PEDOT:PSS. L'évolution de la résistance électrique et le  $\ln(W) = f(\ln(T))$  d'un aérogel et d'un film de ratio massique 1:10 et concentration totale 1,1 wt.% sont présentés sur la Figure 3.22.

Les pentes de  $\ln(W) = f(\ln(T))$  valent  $-0,37 \pm 0,03$  et  $-0,34 \pm 0,01$  pour l'aérogel et le film respectivement. Le transport électronique est donc dans le plan comme pour les échantillons sans AgNF. Ainsi, malgré l'ajout des AgNF qui forment des zones de conduction électrique supérieures, le transport dans le polymère détermine le mode de transport des électrons dans l'ensemble de la structure hybride 2D et 3D.

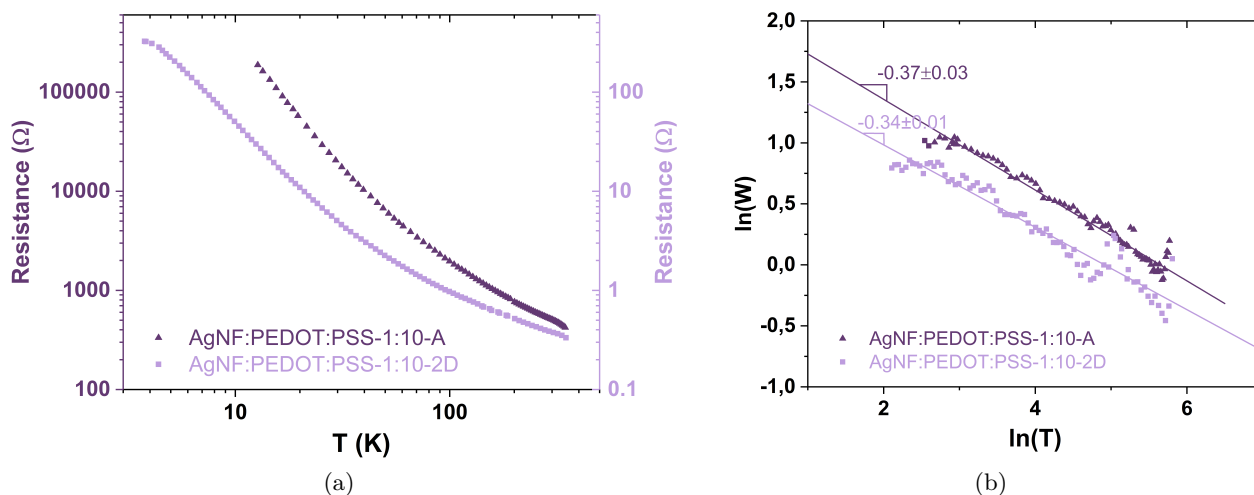


FIGURE 3.22 – Mesures de 3 à 300 K d'aérogels composites d'AgNF et de PEDOT:PSS à 1,1 wt.% et ratio 1:10 en deçà du seuil de percolation.

Nous avons vu dans cette partie que l'utilisation de CMC permettait d'atteindre de meilleurs niveaux de conduction électrique dans les aérogels que l'utilisation d'autres dérivés de cellulose ou d'un polymère conducteur. Ainsi, la suite de l'étude des propriétés morphologiques et de résistance électrique et mécanique des aérogels hybrides traitera du cas particulier des AgNF:CMC-A.

## 2.2 Aérogels composites AgNF et carboxyméthylcellulose

Même si différents polymères ont été étudiés, parmi lesquels des dérivés de cellulose, la carboxyméthylcellulose (CMC) a présenté la plus grande facilité de formulation ainsi que les meilleures synergies. Cette section fera état dans un premier temps des travaux effectués sur l'optimisation de la formulation des aérogels composites AgNF-CMC afin d'atteindre de meilleures propriétés électriques et mécaniques. Une étude préalable a été effectuée pour choisir une composition au-delà du seuil de percolation et sera présentée et discutée dans la section 2.2.5. La composition de référence choisie est le ratio 1 et concentration totale 2,0 wt.%. L'étude paramétrique de la formulation a donc été effectuée à cette composition.

Parmi les paramètres étudiés se sont distingués le temps de pause (section 2.2.1), la masse molaire (section 2.2.2) et le degré de substitution (section 2.2.3) de la CMC. Dans un second temps, nous présenterons l'effet des compositions des aérogels sur leurs propriétés morphologiques, électriques, mécaniques (section 2.2.5) et combinées électromécaniques (section 2.2.6). Ces dernières propriétés sont étudiées pour évaluer l'intérêt des aérogels en tant que capteurs piézorésistifs ultralégers. Nous cherchons le meilleur compromis de performances pour ces propriétés tout en limitant l'utilisation de matériaux.

### 2.2.1 Temps de pause

Nous appelons *temps de pause* le temps de mise en contact entre le moment où la dispersion d'AgNF est ajoutée à la dispersion de CMC et le moment où la solution est redispersée puis versée dans un moule puis lyophilisée. Lors de ce temps de latence les solutions fermées hermétiquement sont stockées à température ambiante sans agitation. Les solutions sont ensuite redispersées à 120 rpm pour homogénéiser la dispersion. Le protocole de synthèse des aérogels hybrides AgNF:CMC est rappelé sur la Figure 3.23.

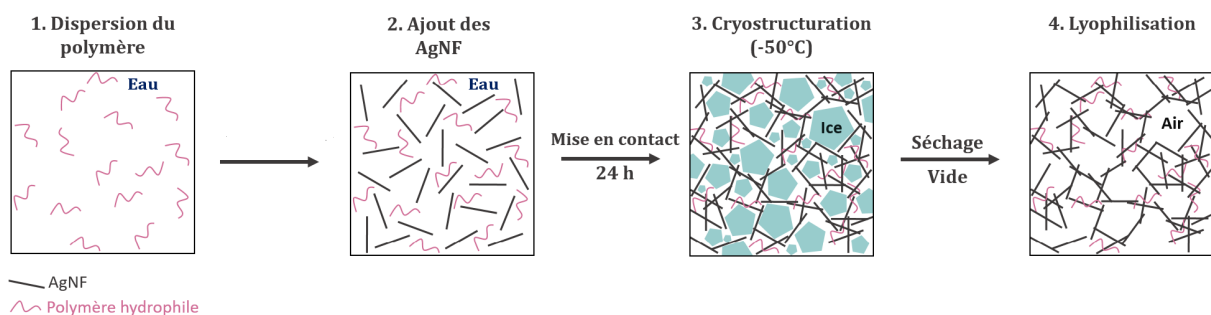


FIGURE 3.23 – Protocole de synthèse d'aérogels composites AgNF et polymères hydrophiles : 1) Dispersion du polymère hydrophile dans de l'eau distillée, 2) ajout des AgNF, 3-4) procédé de lyophilisation..

L'effet de la durée du *temps de pause* sur la  $R_{2P}^{1cm}$  d'aérogels d'AgNF et CMC à ratio 1 et concentrations totales de 1 wt.%, 2 wt.% et 3 wt.% est présenté Figure 3.24.

Le temps de pause permet donc une diminution de la  $R_{2P}^{1cm}$  pour les trois concentrations totales à ratio 1 testées. Les premières 24h permettent les plus grandes diminutions de 30, 56 et 25 % pour les concentrations totales de 1,0 wt.%, 2,0 wt.% et 3,0 wt.% respectivement. Les 48 h suivantes n'ont permis qu'une diminution de 10 % supplémentaires pour la concentration totale de 1,0 wt.% alors que les deux autres concentrations totales étaient stables.

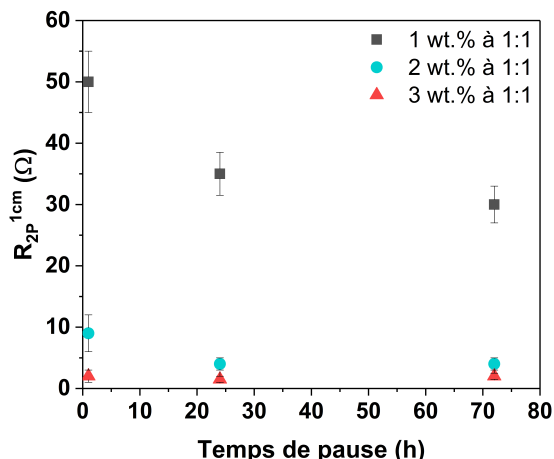


FIGURE 3.24 – Variation de la  $R_{2P}^{1cm}$  d'aérogels d'AgNF-CMC 250k de ratio 1 en fonction du *temps de pause* de 1 h, 24 h et 72 h entre la formulation de la dispersion d'AgNF et de CMC et la lyophilisation sur la résistance électrique d'aérogels de concentrations totales de 1 wt.%, 2 wt.% et 3 wt.% et de ratios massiques de 1:1.

Puisque la composition utilisée comme référence – *i.e.* 2 wt.% à ratio 1:1 – a eu une diminution de  $R_{2P}^{1cm}$  lors des premières 24 h uniquement, alors le temps de pause de 24 h est conservé comme temps de référence dans le procédé de synthèse d'aérogels composites dans la suite de nos travaux. Ces améliorations de propriétés de conduction électrique peuvent être dues à de meilleures dispersions des AgNF dans la matrice polymère. Mais ces différences de dispersion n'ont pu être observées au MEB. Une autre hypothèse pour expliquer cette synergie avec la CMC est que cette dernière présente une affinité particulière avec les AgNF dont la cinétique nécessite au moins 24 h pour induire *in fine* des résistances de contacts interobjets réduites.

### 2.2.2 Masse molaire de la CMC

La composition à ratio massique de 1:1 à concentration totale de 2,0 wt.% – *i.e.* avec 1,0 wt.% d'AgNF et 1,0 wt.% de CMC – se situe au-delà du seuil de percolation et sert de composition de référence utilisée dans cette étude (discuté dans la section 2.2.5). Nous avons étudié l'influence de la masse molaire de la CMC sur les propriétés électriques et mécaniques des aérogels composites AgNF-CMC. Les variations de résistances électrique et mécanique en fonction de la masse molaire de la CMC (90k, 250k et 700k) sont présentées sur la Figure 3.25.

Avec l'ajout de CMC, le taux de charge total est doublé, passant de 1,0 wt.% d'AgNF à 2,0 wt.% d'AgNF et de CMC. Les densités des aérogels hybrides doublent presque, passant de  $11,9 \pm 0,4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$  à  $23,2 \pm 0,7 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ , le retrait dû au procédé de lyophilisation est donc également limité sur les aérogels hybrides.

Les modules d'Young et les limites élastiques des aérogels uniquement composés d'AgNF ou de CMC avec différentes masses moléculaires, et des aérogels composites avec AgNF et CMC de différentes masses moléculaires sont présentés sur la Figure 3.25.b.

L'ajout de 1,0 wt.% de CMC à 1,0 wt.% d'AgNF a entraîné une augmentation drastique du module d'Young et de la limite élastique pour les trois CMC. Par exemple, la comparaison d'un aérogel pur à base d'AgNF avec le composite AgNF:CMC 700k montre un gain de

module d'Young de près de 8000 % de 9,4 kPa à 740 kPa et une augmentation de la limite élastique de près de 5100 % de  $6 \cdot 10^{-1}$  kPa à 31 kPa. Cette augmentation spectaculaire est bien supérieure à ce que l'on pourrait attendre d'une simple loi de mélange.

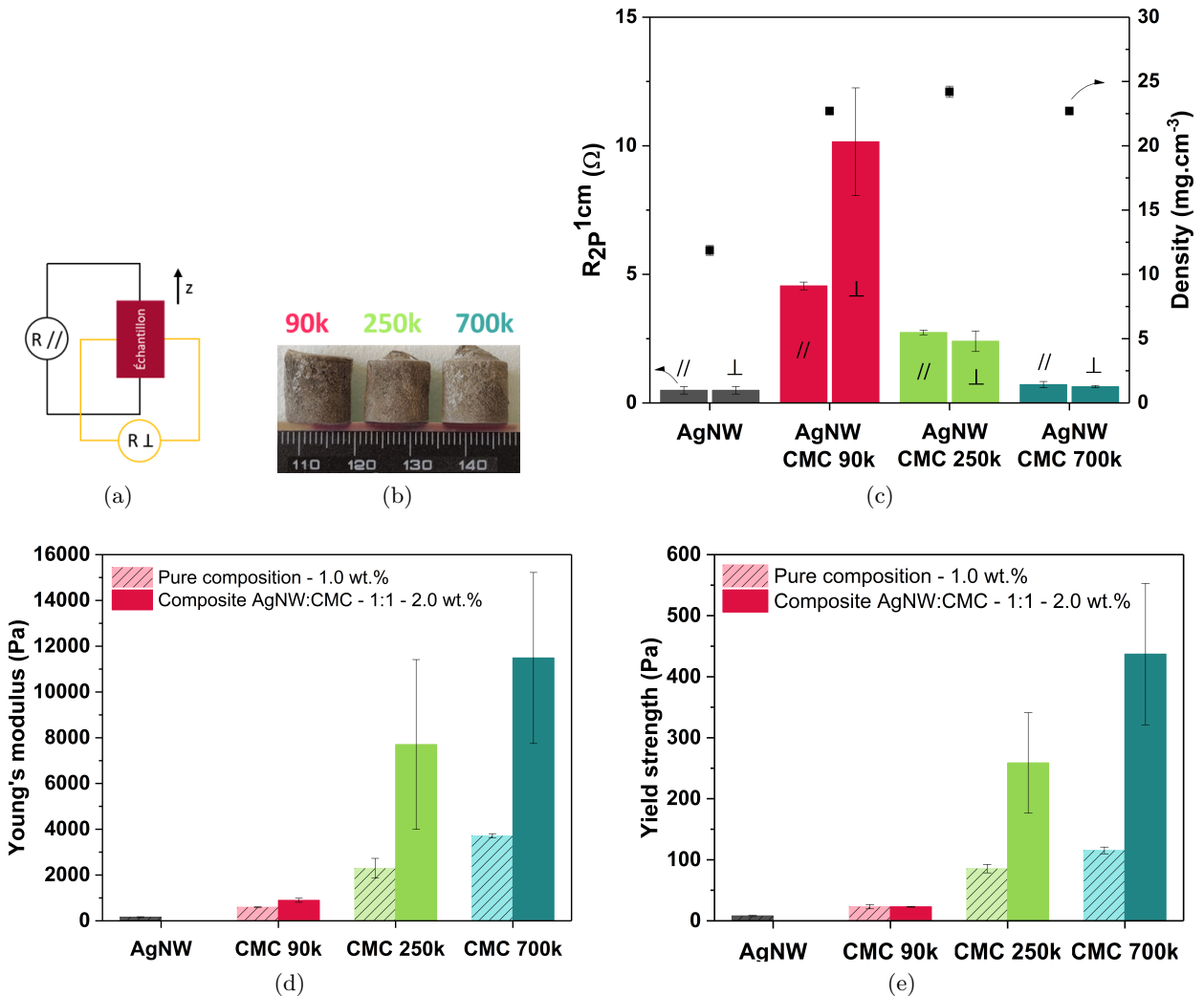


FIGURE 3.25 – Caractérisations électriques et mécaniques d'aérogels composites d'AgNF:CMC avec trois CMC de masses moléculaires différentes : 90k (en rouge), 250k (en vert) et 700k (en bleu). Les conditions de lyophilisation des échantillons sont réglées à  $-50^{\circ}C$ . Le rapport massique AgNF:CMC est fixé à 1:1. (a) Vue schématique de la mesure électrique perpendiculaire et parallèle des aérogels, (b) image optique d'aérogels d'AgNF:CMC, (c) propriétés de résistance électrique et densité des aérogels d'AgNF et (d-e) composites d'AgNF et CMC et propriétés de résistance mécanique à la compression des aérogels purs (barres pleines) et composites (barres pointillées) à base d'AgNF:CMC avec (d) le module d'Young et (e) la limite élastique.

Il convient également de noter que les aérogels uniquement constitués de CMC présentent un module d'Young et une limite d'élasticité significativement inférieurs à ceux des aérogels composites. L'ajout d'AgNF à la CMC entraîne une forte augmentation du module d'Young et de la limite élastique. Par exemple, pour les aérogels uniquement à base de CMC et pour les composites AgNF:CMC 700k, le module d'Young a plus que doublé, passant de 336 kPa à 740 kPa et la limite élastique a presque triplé et est passée de 11 kPa à 31 kPa.

L'aérogel uniquement constitué de CMC 700k présente les résistances mécaniques les plus élevées des trois CMC testées. En conséquence, l'aérogel composite AgNF:CMC 700k présente également les résistances mécaniques les plus élevées. Cela pourrait être causé par l'enchevêtrement accru des chaînes du CMC plus longues entre elles.

Malgré l'ajout de polymère, les valeurs de  $R_{2P}^{1cm}$  restent faibles, avec toutes les valeurs inférieures à  $10\Omega$  pour les trois CMC avec différentes masses moléculaires testées (figure 3.25.a. La  $R_{2P}^{1cm}$  diminue lorsque la masse moléculaire de la CMC augmente. Ceci est attribué à une meilleure dispersion des AgNF dans la CMC 700k que dans la CMC 250k et d'autant plus que dans la CMC 90k. Les différences de dispersion des AgNF dans la matrice polymère des parois de pores est observable sur les clichés MEB présentés sur la Figure 3.26.d-f. Cette différence de dispersion d'AgNF est également observable mais dans une moindre mesure sur des échantillons séchés à température et pression ambiantes présentés sur la Figure 3.26.g-i.

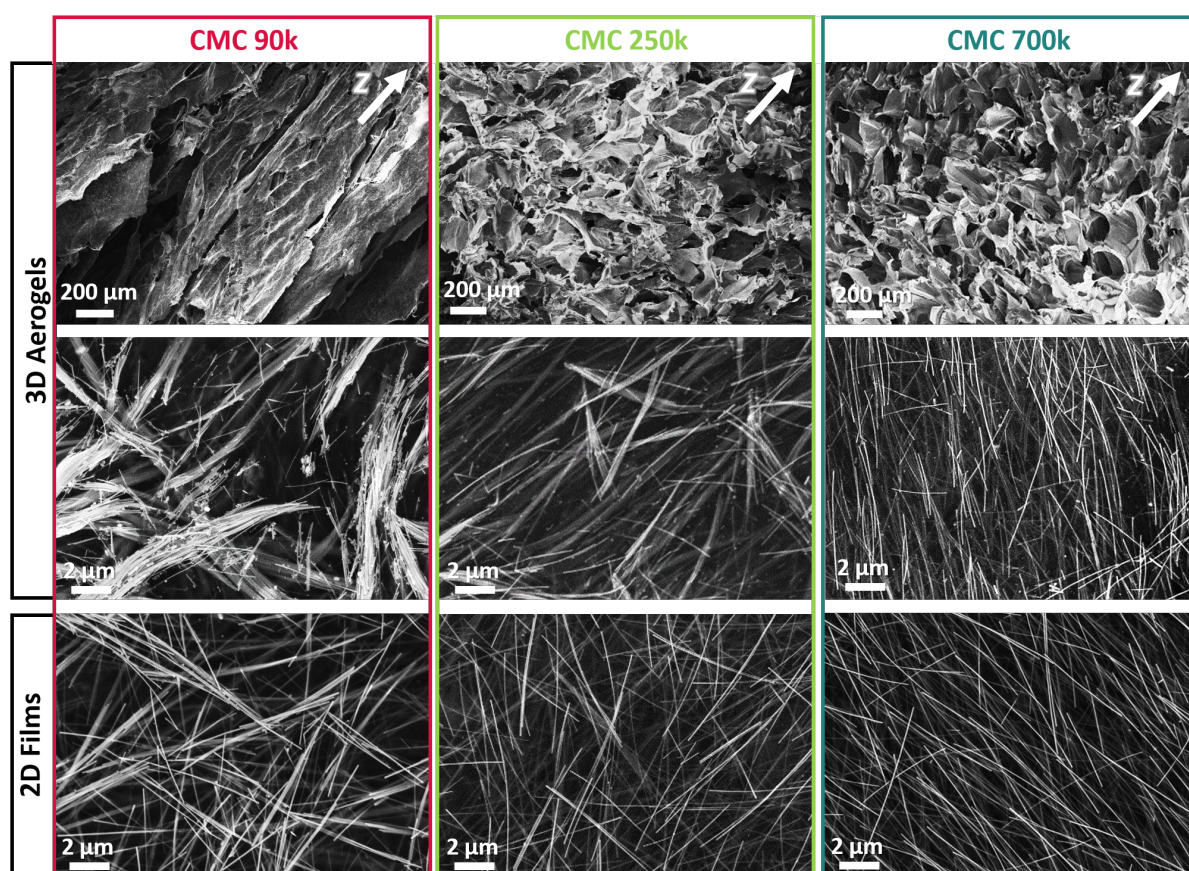


FIGURE 3.26 – Haut et milieu : Images MEB d'aérogels composites AgNF:CMC avec différents grossissements pour des CMC de masses moléculaires de 90k (gauche en rouge), 250k (milieu en vert) et 700k (droite en bleu). Les flèches représentent l'axe z de la structure, parallèle à l'axe de congélation. Bas : dispersion des AgNF dans la matrice de CMC dans des dépôts plans séchés à température et pression atmosphérique de même composition avant séchage que les aérogels.

La viscosité des dispersions de CMC augmente avec la masse moléculaire de la CMC (Table 3.3 et Figure 3.16a), certainement en raison d'un enchevêtrement accru entre des chaînes plus longues. Lors d'un séchage à l'air, l'évaporation de l'eau de la dispersion d'AgNF et de CMC induit une augmentation de la concentration notamment en CMC. L'augmentation de la concentration en CMC est liée à une augmentation de la viscosité

des solutions. Le fait que nous observons tout de même des différences de dispersion des AgNF dans les dépôts plans séchés à l'ambiante mais dans une moindre mesure montre que la viscosité de la CMC permet de bloquer la formation de fagots d'AgNF. Lors de la congélation des dispersions, les concentrations des dispersions ne varient pas mais le milieu est fortement perturbé par la formation des cristaux de glace ce qui peut faciliter la mobilité des AgNF et donc la formation de fagots par rapport à un séchage à l'air. Néanmoins, la viscosité dans la dispersion CMC 700k semble suffisante pour bloquer la formation de fagots d'AgNF pendant la lyophilisation. Ainsi les aérogels d'AgNF et CMC 700k ne présentent pas de fagot d'AgNF mais uniquement des AgNF individualisés. Il en résulte un meilleur réseau percolant 3D, et *in fine* une moindre résistance électrique du matériau comme le montre la Figure 3.25.a. Des analyses *in situ* permettraient d'observer la mobilité des AgNF lors de la congélation, mais la barrière technologique de la définition pour imager les AgNF n'a pu être franchie lors des travaux de thèse.

TABLE 3.3 – Viscosités instantanées des dispersions aqueuses de CMC 90k, 250k et 700k à 1,0 wt.% à trois taux de cisaillement différents mesurées à l'aide d'un cône plan 1°/60 nm.

Taux de cisaillement (s <sup>-1</sup> )	Viscosité instantanée (Pa.s)		
	CMC 90k	CMC 250k	CMC 700k
1	0,007	0,054	0,655
10	0,006	0,053	0,466
100	0,006	0,041	0,221

Un autre effet induit par la masse moléculaire de la CMC est la structuration lamellaire de l'aérogel AgNF:CMC 90k (Figure 3.26). La croissance des cristaux de glace est favorisée dans une solution moins visqueuse, les lamelles de glace peuvent se développer le long de l'axe de congélation. Par conséquent, les parois des pores sont structurées en lamelles anisotropes et la  $R_{2P}^{1cm}$  de cet aérogel est également anisotrope avec une résistance plus faible ( $4,6 \pm 0,2 \Omega$ ) le long de l'axe de congélation par rapport à l'axe perpendiculaire ( $10,2 \pm 2,1 \Omega$ ). Alors que les aérogels AgNF:CMC 250k et 700k présentent des structures cellulaires isotropes (Figure 3.25.f-g.) et donc une  $R_{2P}^{1cm}$  isotrope.

L'effet de la masse molaire de la CMC sur les propriétés des aérogels hybrides AgNF:CMC est résumé sur la Figure 3.27.

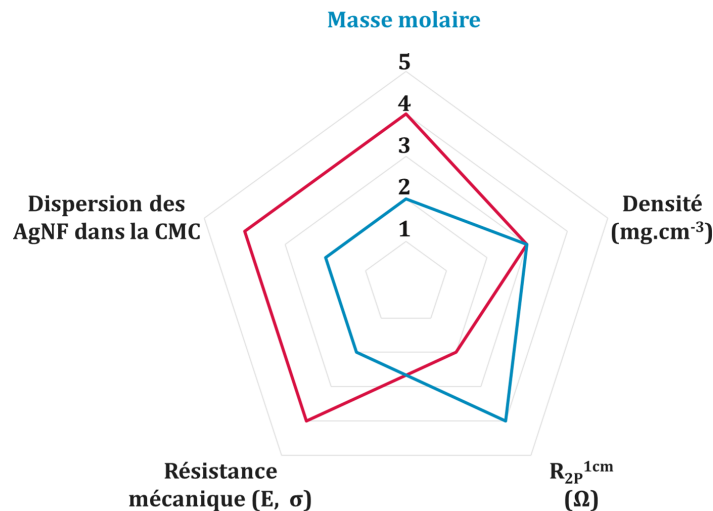


FIGURE 3.27 – Effet d'une masse molaire de CMC élevée et basse sur les propriétés morphologiques, électriques et mécaniques des aérogels d'AgNF:CMC.



### 2.2.3 Degré de substitution de la CMC

Le degré de substitution (D.S.) d'un polymère est le nombre moyen de groupes substituants attachés par unité de base ou par unité monomère. Ce terme est principalement utilisé en chimie de la cellulose. Dans le cas de la CMC, le D.S. est le nombre moyen de groupes carboxyméthyles substitués à des atomes d'hydrogènes par unité de monomère allant de 0 à 3. L'influence du D.S. de la CMC sur des aérogels uniquement constitués de CMC 90k et 250k à 1.0 wt.% sur les modules d'Young et limites élastiques est présentée sur la Figure 3.28.

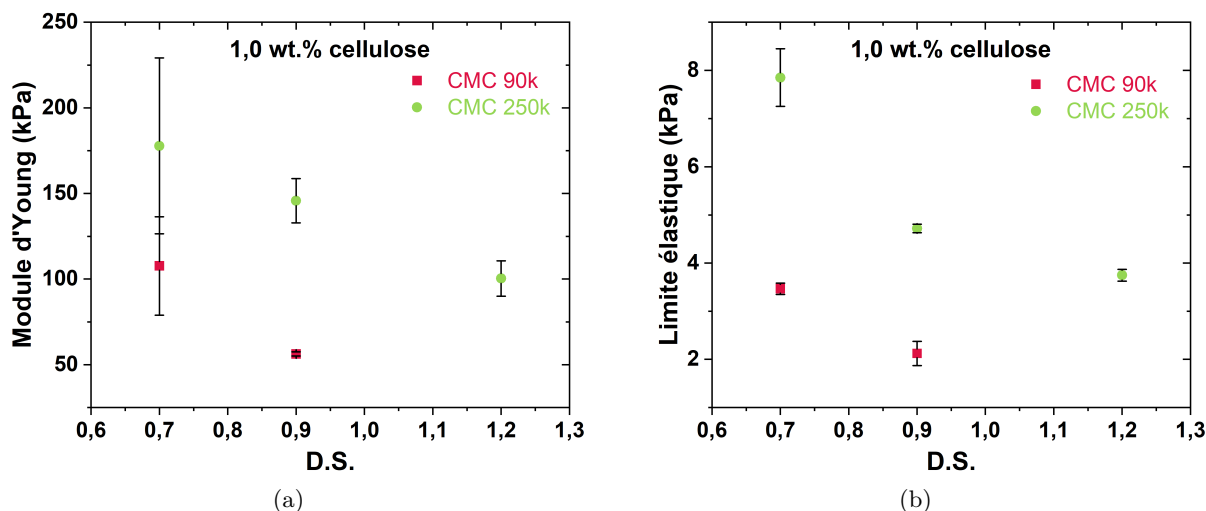


FIGURE 3.28 – (a) Modules d'Young et (b) limites élastiques d'aérogels à 1,0 wt.% de CMC de masses molaires de 250k et de 700k pour des degrés de substitution (D.S.) compris entre 0,7 et 1,2.

Le module d'Young et la limite élastique des aérogels diminuent avec l'augmentation du D.S. Cela peut être dû à une augmentation de la gêne stérique entre les chaînes de CMC du fait de l'augmentation du nombre de fonctions carboxyméthyles. Malgré le gain en résistance mécanique fourni par la diminution du D.S., la masse molaire de la CMC permet une différence plus significative. En effet, à même composition et D.S. égal à 0,7, le module d'Young de l'aérogel à base de CMC 250k est multiplié par 1,6 par rapport à celui de l'aérogel à base de CMC 90k ( $1,8 \cdot 10^2$  kPa contre  $1,1 \cdot 10^2$  kPa respectivement). Cette même tendance à l'augmentation de la résistance mécanique avec la diminution du D.S. et l'augmentation de la masse molaire de la CMC est observée puisqu'à 2,0 wt.% et ratio massique de 1:1 les aérogels d'AgNF:CMC 90k et 250k tous deux à D.S. 0,7 ont des modules d'Young qui valent respectivement  $2,1 \cdot 10^2$  kPa et 4,3 kPa. Notons que l'aérogel hybride AgNF:CMC 700k (dont le D.S. est inconnu car non renseigné par le fabricant) présente un module d'Young égal à  $7,4 \cdot 10^2$  kPa à composition équivalente. Ainsi, même si le D.S. de la CMC 700k est inconnu, la seule influence de sa masse molaire permet d'atteindre de plus hautes valeurs de résistance mécanique (voir la Section 2.2.2). Ainsi, malgré cette inconnue, la CMC 700k reste la CMC la plus intéressante en termes de résistances mécaniques et électriques.

## 2.2.4 Effet de la CMC sur le mode de transport des électrons dans les aérogels

La Figure 3.29 est une schématisation du seuil de percolation électrique au sein des aérogels constitués d'AgNF et d'AgNF:CMC.

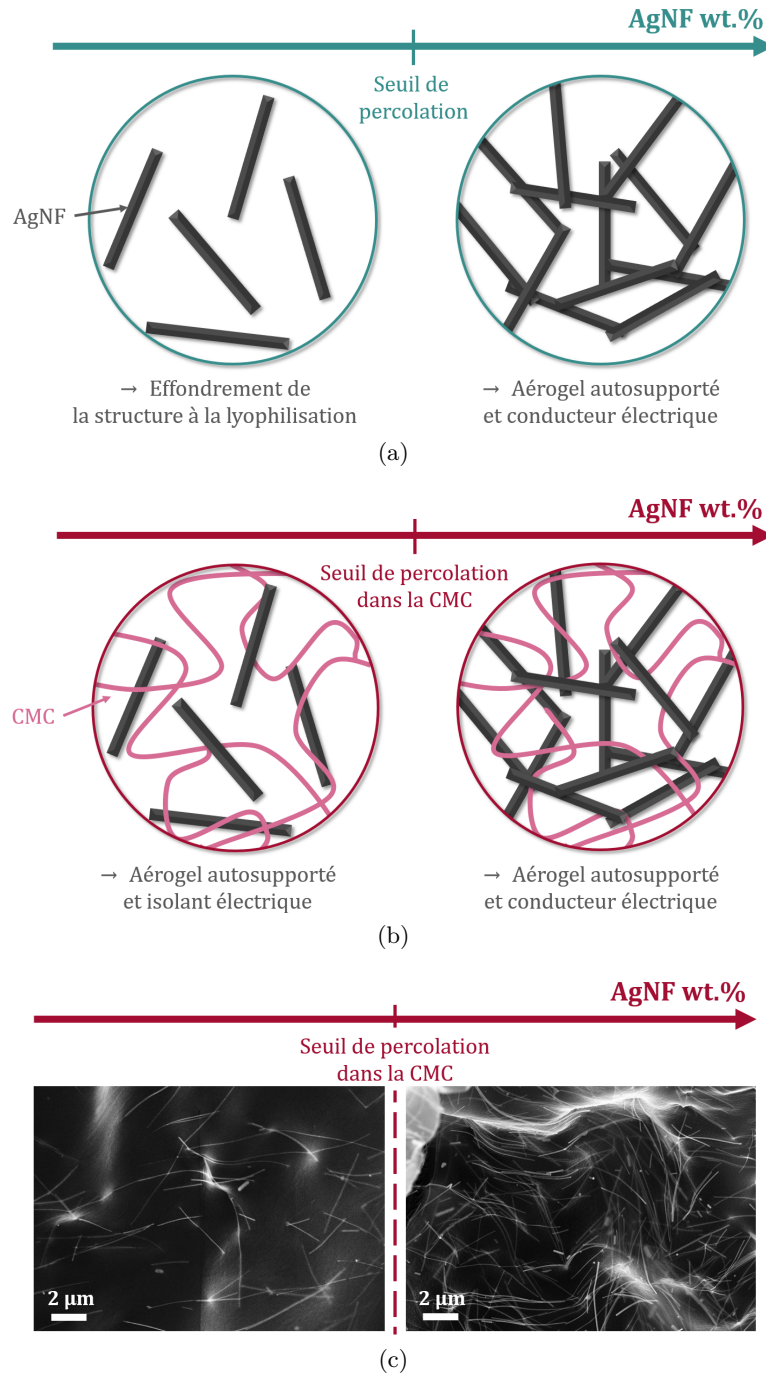


FIGURE 3.29 – Représentation schématique d'aérogels au-dessus et en dessous du seuil de percolation des AgNF (a) pour un aérogel uniquement constitué d'AgNF dont la tenue mécanique n'est pas assurée si le réseau 3D des AgNF n'est pas formé, (b) pour un aérogel composite d'AgNF dispersés dans une matrice de CMC de concentration fixe et suffisante pour assurer la tenue mécanique de l'aérogel dans ce cas et (c) clichés MEB localisés dans les parois de pores d'aérogels composites AgNF:CMC en dessous et au-dessus du seuil de percolation des AgNF dans 1,0 wt.% de CMC.

Les aérogels uniquement constitués d'AgNF sont composés d'un seul réseau, celui formé par les AgNF. La percolation électrique a lieu au sein des AgNF répartis dans le volume. Ainsi, dans ces aérogels, lorsque la tenue mécanique du réseau est assurée par l'interconnexion des AgNF, alors la percolation électrique est rendue possible. Lorsque la cohérence du réseau n'est pas assurée, alors ni la tenue de l'aérogel ni la percolation électrique ne sont possibles (Figure 3.29a). Dans le cas des aérogels hybrides, deux réseaux coexistent : le réseau de percolation électrique (les AgNF dans la matrice polymère isolante) et le réseau solide (la CMC et les AgNF dans l'air). Ainsi dans ce cas, la percolation électrique n'est plus forcément assurée à partir du moment où l'aérogel est autosupporté (Figures 3.29b et 3.29c).

La référence à ratio massique 1:1 et concentration totale de 2,0 wt.% se situe au-delà du seuil de percolation (discuté au chapitre 2 partie 3.2) et présente une  $R_{2P}^{1cm}$  bas égal à  $0,63 \pm 0,04 \Omega$ . Les propriétés de résistance électrique de 3 et 300 K d'un aérogel et d'un film séché à température et pression atmosphérique sont présentées sur la Figure 3.30a.

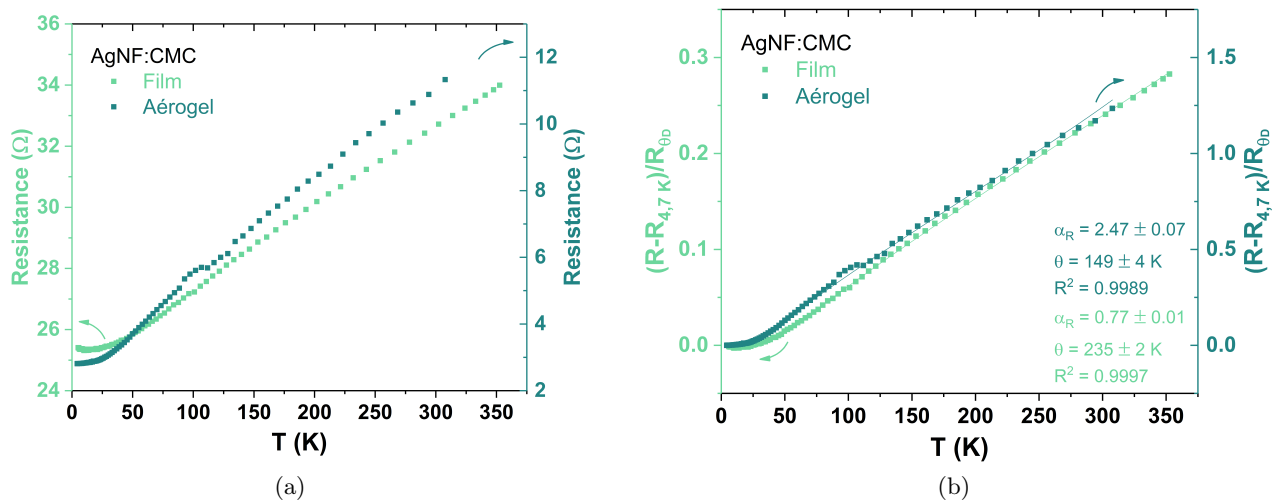


FIGURE 3.30 – Evolution de (a) la résistance électrique et de (b)  $(R - R_{4,7K})/R_{\theta_D}$  en fonction de la température d'un aérogel (vert foncé) et d'un film (vert clair) pour une composition avant séchage de 1:1 et 2,0 wt.% totale, soit une composition au-delà de la percolation électrique des AgNF dans la matrice de CMC.

Au-delà du seuil de percolation électrique, la résistance électrique de l'aérogel et du film de CMC et AgNF augmente avec la température et le modèle de Bloch-Grüneisen s'applique sur  $(R - R_{4,7K})/R_{\theta_D}$  en fonction de la température (Figure 3.30). Ainsi, malgré la présence de CMC et du fait de la percolation du réseau d'AgNF, les électrons circulent au travers des AgNF plutôt qu'au travers de la CMC de résistivité bien supérieure. Le fait que le transport des électrons ne soit pas altéré par la présence de la CMC justifie les performances électriques élevées des aérogels composites obtenues.

Afin d'observer l'influence de la CMC sur le transport des électrons, nous avons cherché à étudier des compositions limites au-dessus et en dessous du seuil de percolation électrique. Ainsi, la concentration en CMC a été fixée à 1,0 wt.% et la concentration en AgNF a été variée de sorte que le ratio massique AgNF:CMC varie de 1:1 à 1:4 en passant par 1:2 et 1:3. Les résultats de résistance en fonction de la température pour des aérogels et des films à ces ratios massiques sont présentés sur les Figures 3.31a et 3.31b.

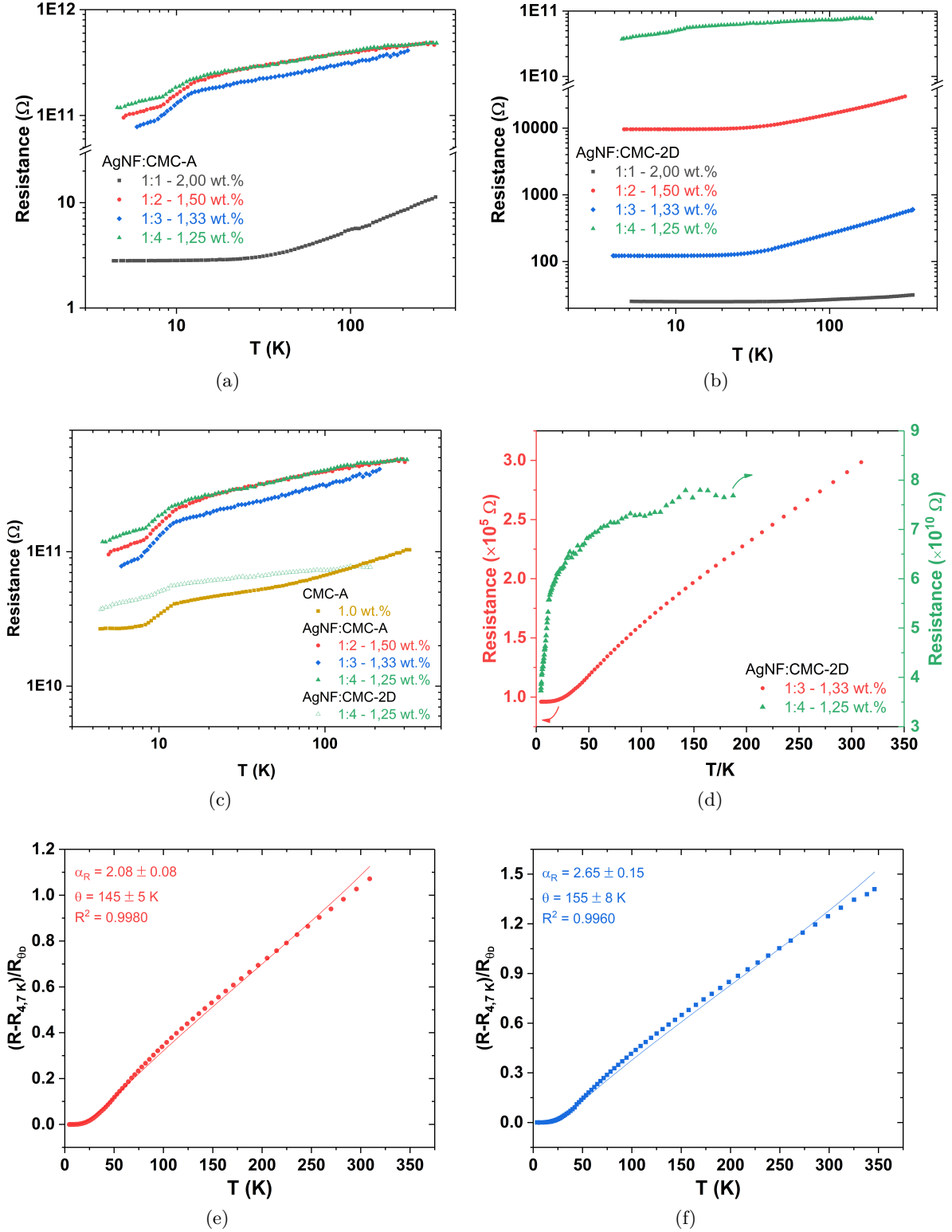


FIGURE 3.31 – Evolution de la résistance électrique en fonction de la température d'échantillons : (a-b) contenant un taux de CMC fixé à 1,0 wt.% et un taux variable d'AgNF pour (a) des aérogel et (b) des films, les échantillons sont de composition au-dessus et en dessous du seuil de percolation, (c) uniquement constitués de CMC et constitués d'AgNF et de CMC en dessous de la percolation électrique structurés en aérogels et en films 2D en échelle logarithmique, (d) films de composition au-dessus et au-dessous du seuil de percolation en échelle linéaire. (e-f) Application du modèle de Bloch-Grüneisen aux données expérimentales de  $(R - R_{4,7K})/R_{\theta D}$  en fonction de la température pour des films composites AgNF:CMC de composition (e) 1:2 et 1,50 wt.% et (f) 1:3 et 1,33 wt.%.

Ainsi, pour les aérogels, le mode de transport électronique est modifié pour les ratios massiques de 1:2, 1:3 et 1:4. En effet, même si la résistance électrique augmente avec la température pour ces ratios, le profil des courbes est différent de celui associé au modèle de Bloch-Grüneisen. Le modèle de Bloch-Grüneisen n'est donc plus applicable aux données expérimentales lorsque la percolation du réseau des AgNF n'est plus assurée. En effet, les AgNF ne formant plus un réseau continu, les électrons sont contraints de passer par la CMC. La signature de la CMC sur le transport électronique est observée pour les aérogels de ratio massique de 1:2, 1:3 et 1:4 et pour le film de ratio 1:4. En effet le transport électronique dans la CMC sans AgNF présente la même forme de courbe en fonction de la température que les aérogels et films de composition en dessous du seuil de percolation électrique (Figure 3.31c).

Pour les films, seul le ratio 1:4 se situe en dessous du seuil de percolation et présente le même profil de courbe que les aérogels de composition situés sous le seuil de percolation. Les données expérimentales de  $(R - R_{4,7K})/R_{\theta_D}$  en fonction de la température des ratios 1:2 et 1:3 peuvent être modélisées par le modèle de Bloch-Grüneisen comme pour les échantillons de ratio 1:1 et concentration totale 2,0 wt.% (Figure 3.31e et 3.31f).

Le même écart au modèle de Bloch-Grüneisen est observé sur ces films minces que pour l'aérogel et le film de ratio massique 1:1 et l'aérogel et le dépôt 2D d'AgNF avec et sans recuit. Malgré l'écart au modèle, nous avons recensé les paramètres  $\theta_D$  et  $\alpha_R$  extraits de  $(R - R_{4,7K})/R_{\theta_D}$  pour toutes les compositions mesurées dans la Figure 3.32.

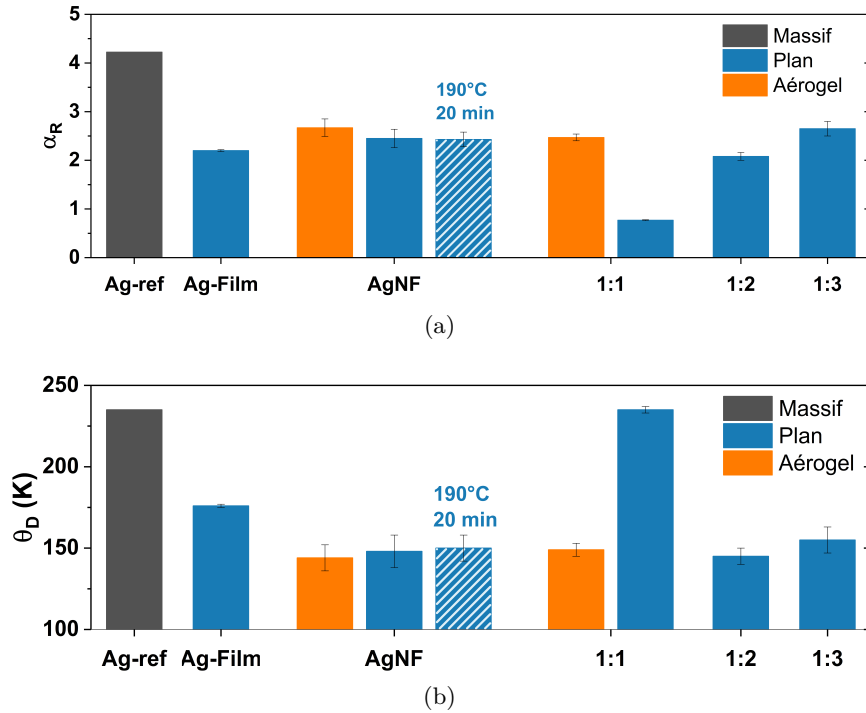


FIGURE 3.32 – (a) Températures de Debye ( $\theta_D$ ) et (b) coefficients ( $\alpha_R$ ) extraits des ajustements des données expérimentales avec le modèle de Bloch-Grüneisen appliqué à  $(R - R_{4,7K})/R_{\theta_D}$ .

Du fait de l'écart entre les données expérimentales et l'ajustement, il est impossible de conclure sur le transport des électrons dans les réseaux percolant d'AgNF en 2D et 3D et contenus dans la matrice CMC. Soulignons tout de même la cohérence des valeurs de température de Debye et de  $\alpha_R$  entre tous les échantillons indépendamment de la

composition et de la structuration à l'exception du film composite de ratio 1:1. En effet, pour une raison encore inconnue cet échantillon se comporte différemment. Son  $\alpha_R$  vaut 0,77 soit une valeur très basse par rapport aux autres dont la valeur moyenne vaut 2,42 cette valeur est d'autant plus éloignée de la valeur de référence qui vaut 4,225. De même, sa température de Debye est également éloignée de celle des autres échantillons (dont la valeur moyenne est de 148 K) et vaut 235 K comme la valeur de référence.

L'étude paramétrique présentée dans cette section a traité l'influence du temps de pause, de la masse molaire et du D.S. de la CMC ainsi que de l'influence de la CMC sur le mode de transport des électrons. Ces études ont été réalisées afin de déterminer quels paramètres étaient critiques et permettaient l'obtention des meilleures performances électriques et mécaniques tout en assurant l'économie de matière première et de faibles densités. Par la suite, nous allons faire varier les concentrations totales et les ratios massiques afin d'apporter une meilleure compréhension de ces systèmes.

### 2.2.5 Effet de la composition sur les propriétés des aérogels composites d'AgNF-CMC

Nous avons vu en première partie de ce chapitre que la concentration en AgNF des aérogels uniquement constitués d'AgNF modifiait leurs porosités et par conséquent leurs propriétés mécaniques et électriques. Dès lors que l'on considère des aérogels composites AgNF-polymère, le réseau de percolation électrique des AgNF dans la matrice polymère s'ajoute au réseau de percolation solide/air. Ce dernier est quantifié par la porosité et donc par la concentration totale alors que la percolation électrique dépend du ratio AgNF/polymère. Dans cette sous-section, nous discuterons de l'influence de ces deux paramètres – concentration totale et ratio massique AgNF/CMC – sur les propriétés morphologiques des structures, électriques et mécaniques des aérogels synthétisés.

#### – Propriétés morphologiques des structures

Les aérogels d'AgNF:CMC sont synthétisés après 24 h de temps de pause par lyophilisation après congélation à  $-50^\circ\text{C}$  et sont autosupportés et poreux. La porosité et la densité en fonction de la concentration totale des aérogels sont présentées sur la Figure 3.33.

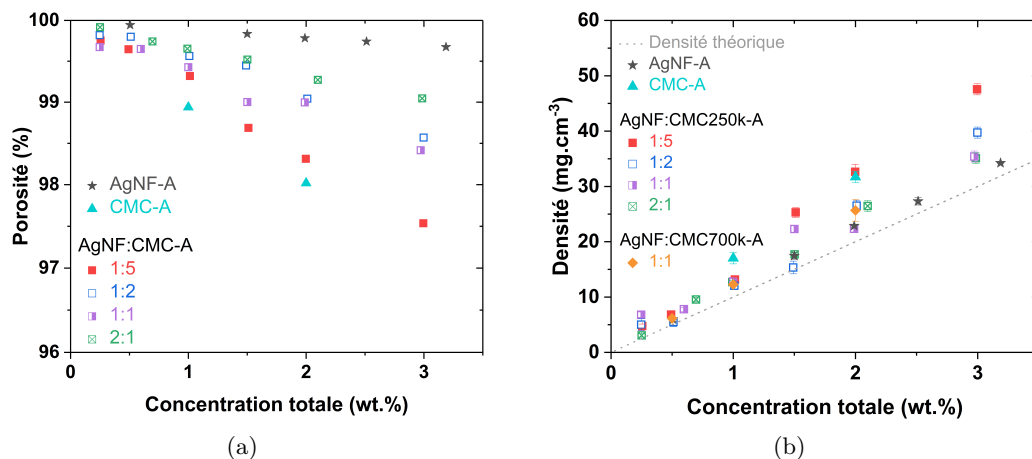


FIGURE 3.33 – Densité des aérogels uniquement constitués d'AgNF, de CMC 250k et composites AgNF:CMC en fonction de la concentration totale en éléments solides.

La porosité des aérogels diminue avec l'ajout de matière solide et donc avec l'augmentation de la concentration totale. Cette diminution est d'autant plus importante lorsque la matière ajoutée est de faible densité – ici la CMC face aux AgNF. La densité des aérogels augmente en fonction de la concentration totale indépendamment du ratio AgNF/CMC (Figure 3.33b) passant de 10 à 45 mg·cm<sup>-3</sup> pour des concentrations totales allant de 0,5 wt.% à 3,0 wt.%.

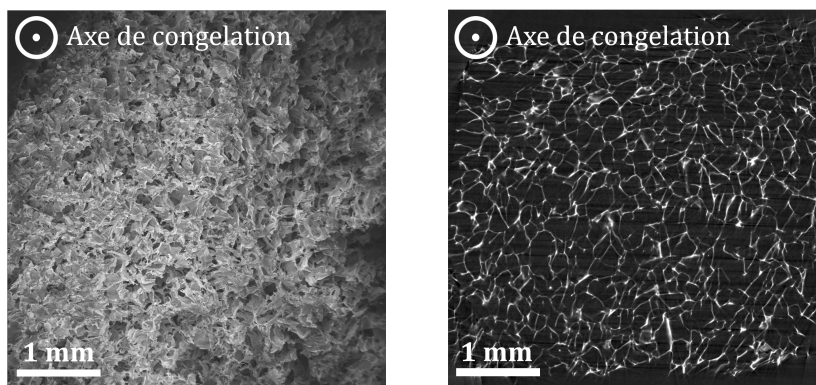
Tous les aérogels présentent des densités supérieures à la densité théorique puisqu'ils subissent un retrait lors du procédé de synthèse. Les aérogels composés de CMC (composites et non composites) présentent les plus grands écarts aux valeurs théoriques, ils subissent donc des retraits plus importants que les aérogels uniquement constitués d'AgNF.

Cette porosité est observable au MEB ou par tomographie X (Figure 3.34). L'observation au MEB après coupe simple au scalpel permet de donner une idée des tailles des pores et de leurs orientations mais ne permet pas de les quantifier du fait de la profondeur de champ. En revanche, les clichés de tomographie X ont permis la reconstitution 3D des échantillons de ratio 2:1 et concentrations totales 1,0 wt.% et 2,0 wt.% et de densités respectives 13,0 mg·cm<sup>-3</sup> et 26,6 mg·cm<sup>-3</sup>. Ces compositions ont été observées pour des questions d'opportunité au début de thèse. Les clichés de tomographie X ainsi que l'analyse des données ont été réalisés par Pr F. Garcia-Moreno de l'*Institute of Applied Materials* au *Helmholtz-Zentrum* de Berlin.

A partir des clichés de tomographie X des aérogels, des reconstructions 3D ont pu être réalisées. L'analyse de ces données a également permis de déterminer la distribution des tailles de pores et l'orientation préférentielle de ces pores (Figure 3.34).

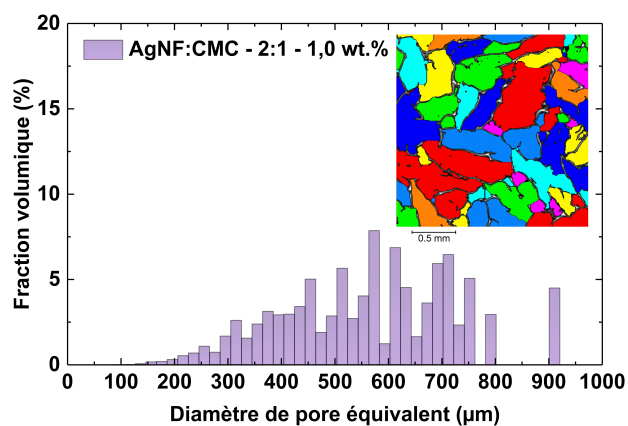
Ces analyses montrent que la taille et l'orientation préférentielle des pores dépendent de la quantité de matière contenue dans l'aérogel. En effet, l'échantillon à 1,0 wt.% a une distribution de tailles de pores de 300 µm à 800 µm de diamètre alors que l'échantillon à 2,0 wt.% a une distribution de tailles de pores de 100 µm à 500 µm. Concernant l'orientation des pores, les fractions nominales des angles entre la plus petite étendue de pores et l'axe vertical sont supérieures pour des valeurs proches de 90° pour l'aérogel contenant le moins de matière solide. Les pores sont donc orientés suivant l'axe de congélation pour cet échantillon alors qu'elles ne le sont que pas pour l'aérogel deux fois plus dense.

La structuration des aérogels dépend donc du mode de congélation (discuté à la Section 1) mais également de la quantité de matière le composant.

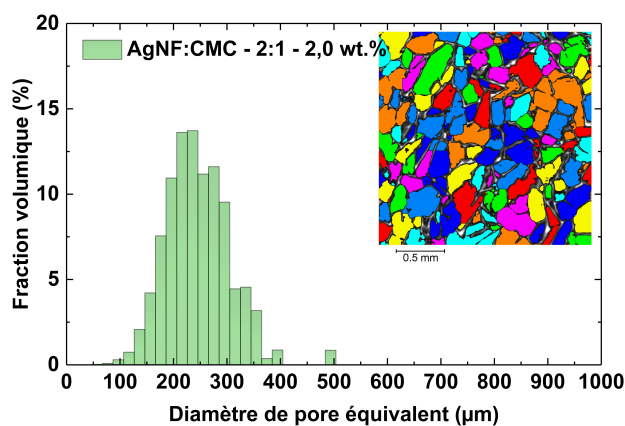


(a)

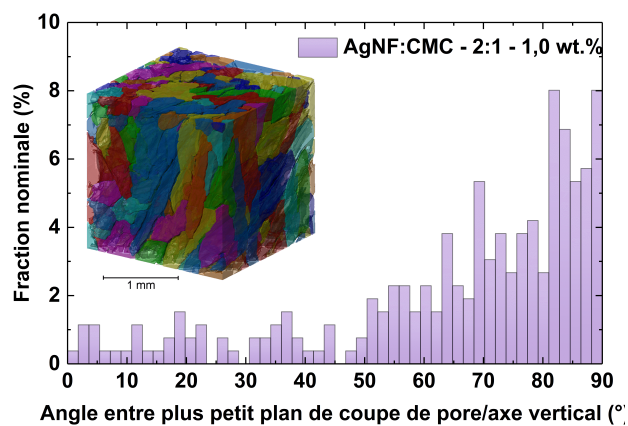
(b)



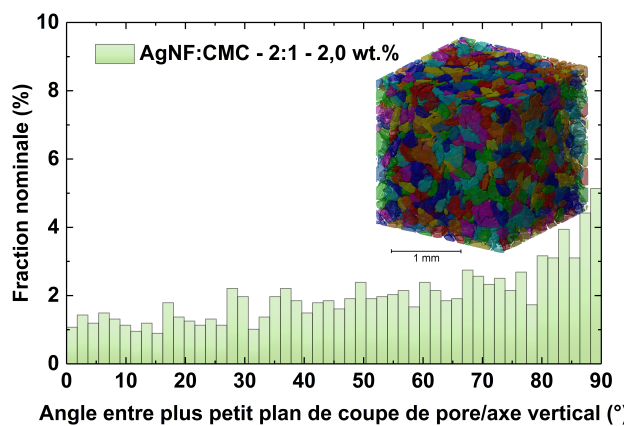
(c)



(d)



(e)



(f)

FIGURE 3.34 – Analyse morphologique par tomographie X : coupes d'un échantillon d'AgNF:CMC à 1,0wt.% et ratio 2:1 observé : (a) au MEB après une découpe simple au scalpel et (b) par tomographie X. (c-d) Distribution de tailles des pores des échantillons d'AgNF:CMC à (c) 1,0 wt.% et ratio 2 et (d) 2,0 wt.% et ratio 2 et (e-f) distribution des angles entre la section plane minimale et l'axe vertical correspondant à l'axe de congélation des échantillons d'AgNF:CMC à (e) 1,0 wt.% et ratio 2 et (f) 2,0 wt.% et ratio 2. En insert dans les graphiques les reconstructions 2D et 3D des échantillons.

– Propriétés de résistance électrique macroscopique

Les résistances électriques mesurées sur les aérogels composites AgNF:CMC 250k à



ratio 1:5, 1:2, 1:1 et 2:1 en fonction de la densité des aérogels sont présentées sur la Figure 3.35a.

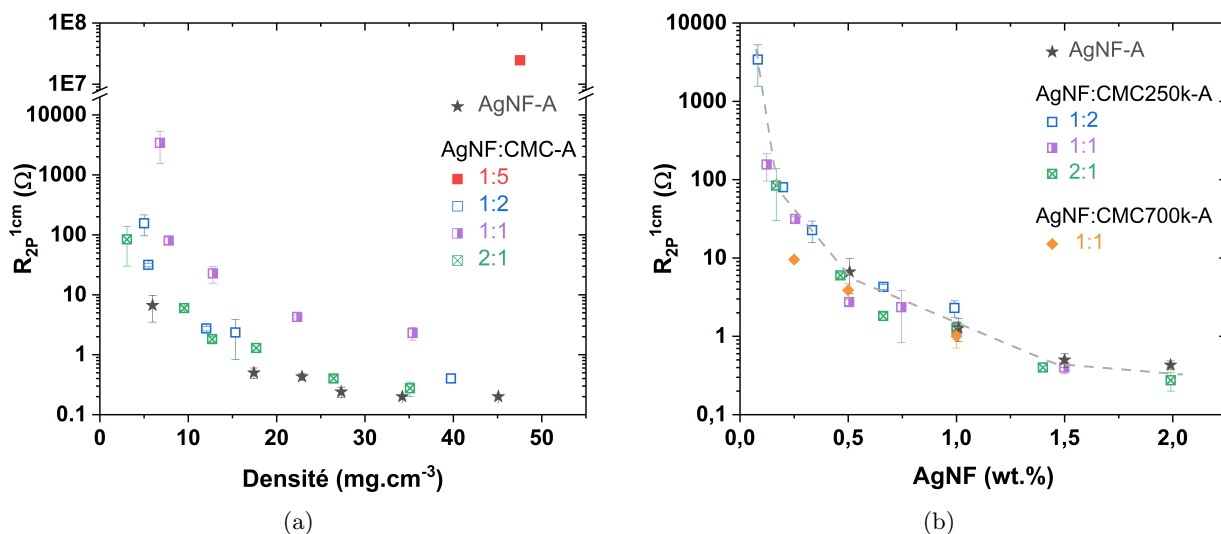


FIGURE 3.35 – Variation de la  $R_{2P}^{1cm}$  d'aérogels composites AgNF:CMC 250k de ratios massiques 1:5, 1:2, 1:, 2:1 et d'aérogels uniquement constitués d'AgNF en fonction de (a) leur densité et (b) leur taux de charge en AgNF. Le tracé en pointillé gris est un guide pour les yeux.

Puisque pour le ratio 1:5 seule la  $R_{2P}^{1cm}$  de l'aérogel de densité  $48 \pm 1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  et de concentration totale de 3,0 wt.% a pu être mesurée et vaut  $4,5 \cdot 10^7 \Omega$  (les concentrations inférieures étant isolantes et donc non mesurables), alors le ratio 1:5 se situe en dessous du seuil de percolation. Dans un premier temps la chute de la résistance est importante (chute de quatre ordres de grandeurs entre 0,5 wt.% et 1,0 wt.% à ratio 1) puis à 1,0 wt.% on observe une inflexion après laquelle la diminution de la résistance électrique est moins importante (de 20  $\Omega$  pour 1,0 wt.% à 1,5  $\Omega$  pour 3,0 wt.% à ratio 1). Ce point d'inflexion est associé au seuil de percolation des AgNF dans la matrice de CMC.

Pour les ratios situés au-dessus du seuil de percolation – *i.e.* 1:2, 1:1 et 2:1 –, les résistances électriques les plus importantes sont atteintes par les aérogels contenant le plus de CMC, c'est-à-dire les ratios 1:2 puis 1:1 puis 2:1. En effet, à une même densité, d'avantage de polymère induit une diminution de la quantité d'AgNF et donc de chemins de conduction électrique. Notons que pour ces trois ratios massiques, les courbes de résistance électrique sont de même forme. Dans un premier temps la chute de la résistance est importante (par exemple une chute de deux ordres de grandeurs est observée entre 0,5 wt.% et 1,0 wt.% ou de  $5,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  à  $12,0 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  pour le ratio 1) puis à la concentration totale de 1,0 wt.% on observe une inflexion après laquelle la diminution de la résistance électrique est moins importante (de 12,0  $\Omega$  pour 1,0 wt.% à 0,4  $\Omega$  pour 3,0 wt.% à ratio 1).

Des modèles mathématiques sont utilisés dans la littérature pour modéliser les résistances électriques de bâtonnets ou de tubes conducteurs dispersés dans des matrices isolantes et déterminer les seuils de percolation en fonction du facteur de forme de ces particules. Mais ces modèles sont adaptés à des matériaux pleins qui ne présentent pas de porosité. Les aérogels composites étudiés ici sont constitués de deux percolations distinctes : percolation électrique (AgNF/CMC) et percolation solide (AgNF+CMC/air). Ainsi, ces modèles ne peuvent être appliqués à ces matériaux.

La Figure 3.35b montre l'évolution de la résistance électrique en fonction de la quantité d'AgNF pour d'une part des aérogels composites constitués d'un réseau percolant d'AgNF à différents ratios AgNF/CMC et d'autre part des aérogels uniquement constitués d'AgNF. Pour les ratios situés au-delà du seuil de percolation – *i.e.* 1:2, 1:1 et 2:1 –, la résistance électrique des aérogels composites et uniquement constitués d'AgNF diminue suivant la même courbe lorsque la quantité d'AgNF augmente. L'inflexion de la résistance électrique est donc liée à la porosité de l'aérogel et non pas à sa composition à partir du moment où la percolation des AgNF est assurée. De plus, puisque les mêmes niveaux de conduction électrique sont atteints malgré l'ajout de CMC pour la même quantité d'AgNF utilisée, alors l'effet de la CMC est négligeable sur les niveaux de conduction électrique du réseau d'AgNF. Il est important tout de même de nuancer ce résultat puisque la structuration de l'aérogel et notamment les tailles de pores ne sont pas les mêmes dans les aérogels uniquement constitués d'AgNF que dans les aérogels composites. Or, ce paramètre influence sur les propriétés de résistance électrique macroscopique des aérogels.

– Propriétés de résistance mécanique à la compression

La relation entre le module d'Young et la densité relative et entre la limite élastique et la densité relative des aérogels composites d'AgNF:CMC 250k et AgNF:CMC 700k avec un ratio massique fixe 1:1 sont présentées sur la Figure 3.36.

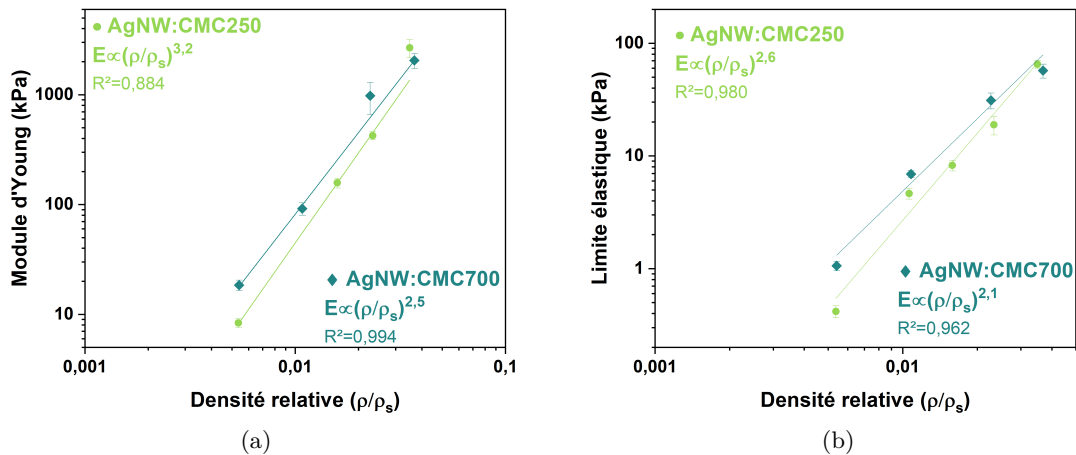


FIGURE 3.36 – a) Module d'Young et b) limite élastique des aérogels composites AgNF:CMC 250k et AgNF:CMC 700k en fonction de la densité relative des aérogels avec application d'une loi de puissance du modèle d'Ashby et Gibson.

Les concentrations étudiées varient de 0,5 wt.% à 3,0 wt.% à ratio massique de 1:1 en AgNF et CMC 250k et 700k. Ce qui induit une augmentation des densités des aérogels hybrides de  $6,1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  à  $39,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Cette augmentation en matière solide implique une augmentation de la résistance mécanique des aérogels. En effet, les modules d'Young augmentent de 9 kPa à  $2,5\cdot 10^3$  kPa et de  $2\cdot 10^1$  kPa à  $2\cdot 10^3$  kPa pour les aérogels hybrides d'AgNF:CMC 250k et d'AgNF:CMC 700k respectivement.

Comme pour les aérogels d'AgNF sans CMC, les modules d'Young et limites élastiques en fonction de la densité relative ( $\rho/\rho_s$ ) des aérogels d'AgNF:CMC 250k et AgNF:CMC 700k suivent des lois puissances. Ainsi, le module d'Young d'AgNF:CMC 250k est proportionnel à  $(\rho/\rho_s)^{3,2}$  et sa limite élastique à  $(\rho/\rho_s)^{2,6}$ . Ces exposants sont cohérents avec d'autres

mousses stochastiques dont les paramètres sont  $3 < n < 4$  et  $2,5 < m < 3,5$ . Le module d'Young des AgNF:CMC 700k est proportionnel à  $(\rho/\rho_s)^{2,5}$  et sa limite élastique à  $(\rho/\rho_s)^{2,1}$ . Ces exposants sont plus proches des exposants des matériaux poreux à cellules ouvertes que des mousses stochastiques. Étonnamment, les exposants trouvés pour AgNF:CMC 250k et AgNF:CMC 700k correspondent à des structures cellulaires différentes. Ce qui est d'autant plus surprenant puisque les structures observées sur les images de la Figure 3.26.a-c. semblent similaires. Comme discuté précédemment, des exposants plus élevés indiquent que le transfert de charge entre l'aérogel composite avec CMC 250k n'est pas aussi efficace que dans l'aérogel composite avec CMC 700k. Cela peut être lié au fait que des chaînes de polymère plus longues pourraient être plus enchevêtrées et potentiellement créer plus de liaisons H entre les chaînes de polymère.

L'effet de la concentration totale en AgNF et CMC à ratio massique fixe situé au-dessus du seuil de percolation des AgNF dans la CMC est résumé sur la Figure 3.37.

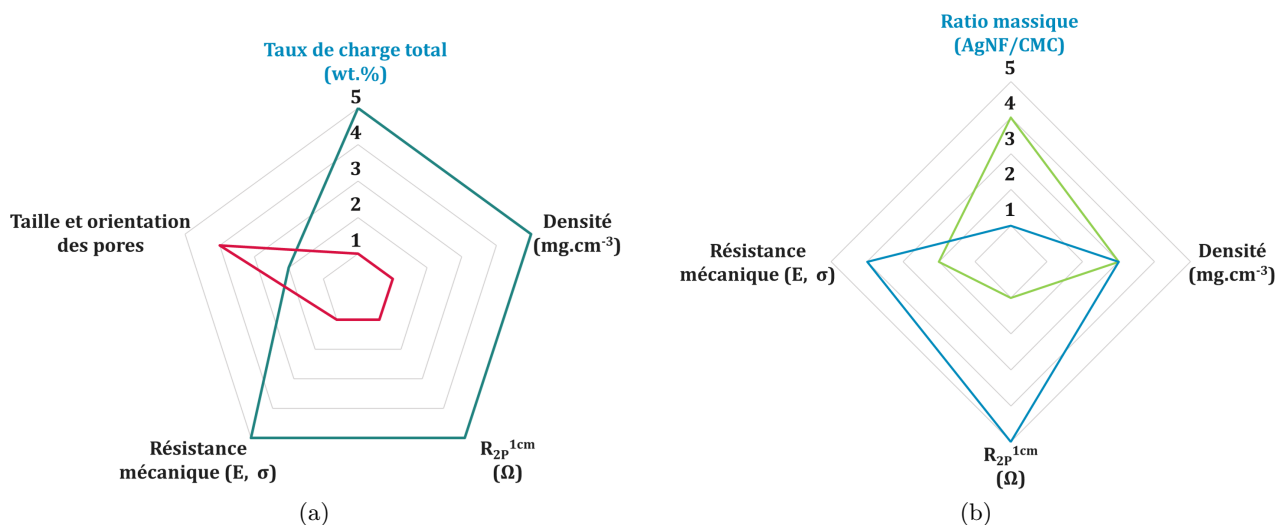


FIGURE 3.37 – Effet de la composition des aérogels hybrides AgNF:CMC sur les propriétés morphologiques, électriques et mécaniques. (a) Effet de la concentration totale (AgNF+CMC) à ratio massique au-dessus de la percolation des AgNF dans la matrice de CMC et (b) effet du ratio massique (AgNF/CMC) à concentration totale fixe, un ratio massique élevé contient une grande quantité d'AgNF alors qu'un ratio massique faible contient peu d'AgNF, ces derniers ne forment pas un réseau percolant dans la matrice de polymère.

### 2.2.6 Propriétés électromécaniques : des pistes vers l'élaboration de capteurs piézorésistifs

Nous cherchons à élaborer un capteur piézorésistif léger, sensible, stable sur un grand nombre de sollicitations et qui répond à une plage importante de pressions. Pour caractériser nos matériaux, nous avons alors développé un outil spécifique permettant le suivi *in situ* des performances électriques lors des sollicitations mécaniques. Cet outil n'était pas disponible au laboratoire, il s'agit de l'association d'une alimentation du CEA et du banc de test mécanique du 3SR. La méthode de caractérisation utilisée est plus largement décrite dans le chapitre 2.

La variation de résistance électrique a été mesurée pour cinq cycles de compression

et de décompression incrémentiels, sur des aérogels composites d'AgNF et de CMC 700k de ratio massique 1:1 et de concentrations totales 0,5 wt.% et 1,0 wt.% et de densités égales à  $5,5 \pm 0,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  et  $12,1 \pm 0,7 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  respectivement. Ces aérogels présentent des porosités très élevées égales à 99,8 % et 99,6 % respectivement. Les résultats sont présentés sur les Figures 3.38a et 3.38b. La Figure 3.38c montre l'aérogel à différentes compressions maximales au cours des cycles. Les conductivités électriques des deux échantillons sont respectivement de  $2,6 \pm 1,2 \Omega\cdot\text{cm}$  et  $1,5 \pm 0,3 \Omega\cdot\text{cm}$ .

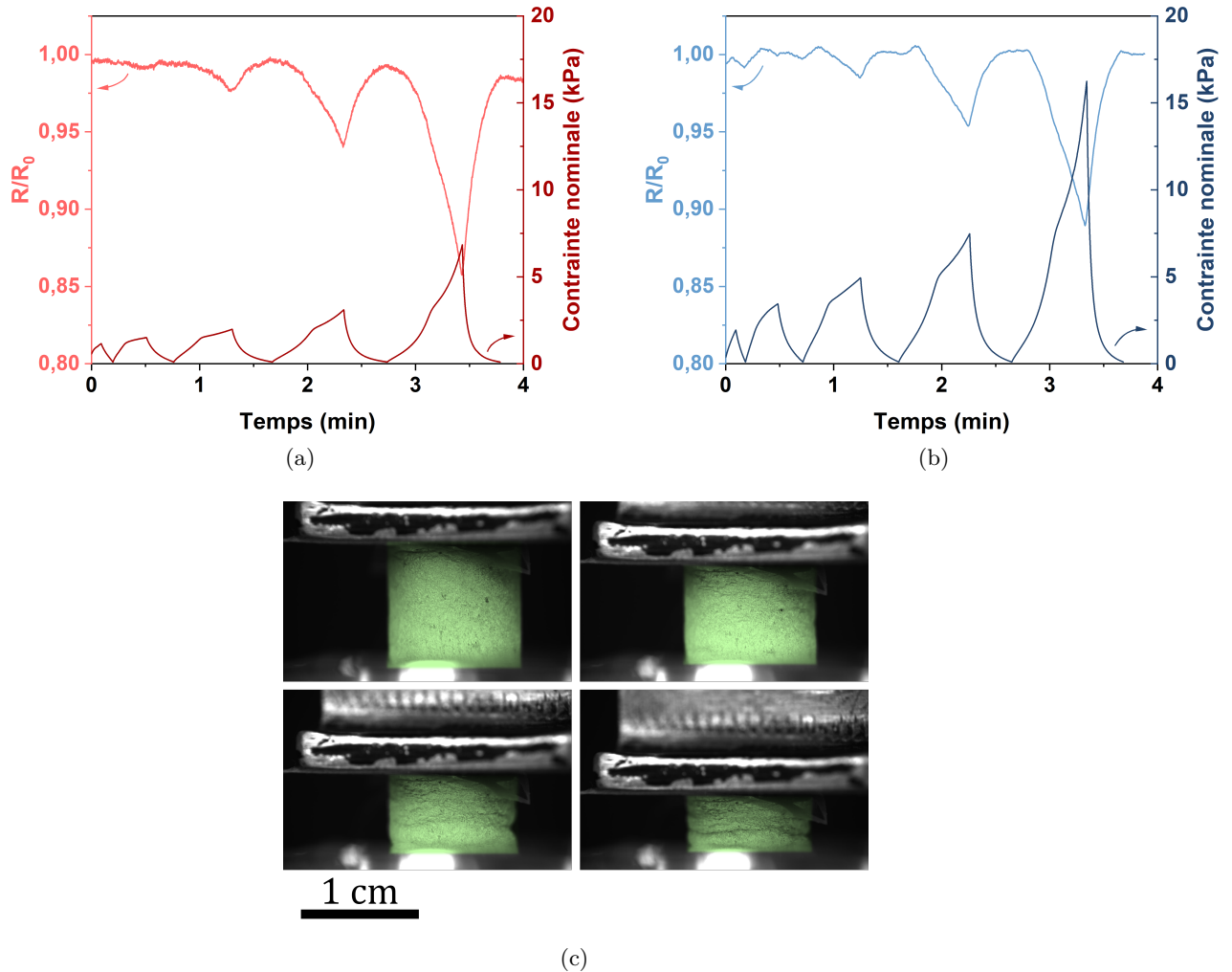


FIGURE 3.38 – Caractérisations électromécaniques d'aérogels composites AgNF:CMC grâce à la mesure de résistance électrique lors de cinq compressions incrémentielles pour des aérogels d'AgNF:CMC 700k de ratios massiques de 1:1 et de concentrations totales égales à : (a) 0,5 wt.% et (b) 1,0 wt.%. (c) Photographie d'un aérogel à 4 stades différents de compression.

Les résistances électriques initiales ( $R_0$ ) et finales ( $R_f$ ) sont mesurées sans pression avant et après les cycles de compression. Pour l'aérogel composite à 0,5 wt.%,  $R_0$  et  $R_f$  valent respectivement  $1,45 \pm 0,01 \Omega$  et  $1,44 \pm 0,01 \Omega$ . Pour l'aérogel composite à 1,0 wt.%,  $R_0$  et  $R_f$  valent respectivement  $1,49 \pm 0,01 \Omega$  et  $1,50 \pm 0,01 \Omega$ .  $R_0$  et  $R_f$  restent inchangées pour ces deux échantillons malgré les cinq cycles de compression (moins de 1% de variation). Les valeurs de  $R_0$  et de résistivités ( $\rho_0$ ) correspondantes sont présentées dans la Table 3.4. Les cycles de compression, dont la déformation maximale est de 1/3 de la hauteur totale des échantillons, n'ont pas induit de dégradation définitive de la conductivité électrique

TABLE 3.4 – Résistances et résistivités initiales ( $R_0$  et  $\rho_0$ ) des aérogels hybrides AgNF:CMC utilisés lors des tests électromécaniques présentés dans cette section.

Composition	$R_0$ ( $\Omega$ )	$\rho_0$ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
1:1 — 0,5 wt.%	$2,8 \pm 1,4$	$2,6 \pm 1,2$
1:1 — 1,0 wt.%	$2,0 \pm 0,4$	$1,5 \pm 0,3$
1:1 — 2,0 wt.%	$1,0 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,2$
1:4 — 1,3 wt.%	$(2,3 \pm 0,1)10^7$	$(1,9 \pm 0,1)10^7$

des aérogels. Ainsi, le réseau de percolation d'AgNF au sein de la CMC n'est pas dégradé au cours des cycles. Les parois des pores ont été déformées élastiquement mais n'ont pas rompu lors des cycles de compression. La CMC a fourni une protection et une élasticité aux aérogels composites à 0,5 wt.% et à 1,0 wt.% pour ces 5 cycles.

Lorsqu'une pression est appliquée sur les échantillons, la résistance électrique diminue à mesure que de nouveaux chemins de conduction sont créés en contactant différentes parois conductrices les unes avec les autres. Lorsque la pression est relâchée, la résistance électrique augmente car les chemins électriques qui se sont formés sous la pression ne sont plus en contact.

La résistance électrique à la moitié du déplacement total pour l'échantillon à 0,5 wt.% vaut  $R_{\frac{1}{2}}(0,5 \text{ wt.}\%) = 1,4 \Omega$ . La valeur théorique de cette résistance électrique calculée à partir de la résistance électrique de l'échantillon avant l'application de la compression est  $R_{\frac{1}{2}}^{th}(0,5 \text{ wt.}\%) = \rho_0 \cdot \frac{l}{2 \cdot S} = 0,7 \Omega$ . Où  $S$  est la section de l'échantillon et est supposée inchangée lorsque la pression est appliquée. Puisque  $R_{\frac{1}{2}} > R_{\frac{1}{2}}^{th}$ , alors des chemins de conduction électrique restent inaccessibles malgré la compression. Le polymère forme les parois des pores de l'aérogel et entoure les AgNFs, ce qui doit bloquer certains contacts électriques interobjets localisés dans des parois voisines.

Lorsque la concentration totale est divisée par 2 de 1,0 wt.% à 0,5 wt.% au même ratio massique de 1:1, la contrainte nominale appliquée pour le déplacement maximal est divisée par 2,3 de 16,2 kPa et 7,0 kPa respectivement. L'aérogel devient moins résistant mécaniquement et la force nécessaire pour arriver à la même déformation relative des 2/3 de la hauteur de l'échantillon est plus faible. D'un autre côté, le ratio  $R/R_0$  a atteint respectivement 0,89 et 0,86. Diviser la concentration par 2 de 1,0 wt.% à 0,5 wt.% au ratio massique de 1:1 a permis de diviser presque par 3 la contrainte nominale maximale nécessaire pour atteindre un déplacement de 2/3 de la hauteur de l'échantillon avec une variation de résistance électrique qui a légèrement augmenté. Ainsi, la résistance mécanique des aérogels est contrôlable en modifiant la concentration totale.

La sensibilité ( $S$ ) du capteur, c'est-à-dire sa réponse de variation de résistance électrique par rapport à la contrainte de compression appliquée est déterminée à partir de la pente de  $\Delta R/R_0$  en fonction de la contrainte nominale (Figure 3.39a). De même, le facteur de jauge (GF pour *gauge factor* en anglais), c'est-à-dire la réponse de variation de résistance électrique par rapport à la déformation du capteur est déterminé à partir de la pente de  $\Delta R/R_0$  en fonction de la déformation (Figure 3.39b).

Les aérogels hybrides d'AgNF:CMC 700k à ratio 1:1 et à concentrations totales de 0,5 wt.% et 1,0 wt.% présentent des sensibilités égales à  $2,64 \text{ kPa}^{-1}$  pour des contraintes allant de 0 à 6,7 kPa et à  $1,11 \text{ kPa}^{-1}$  pour des contraintes allant de 0 à 15,8 kPa respectivement. Ainsi, la diminution de la concentration totale de 0,5 wt.% à 1,0 wt.%, soit

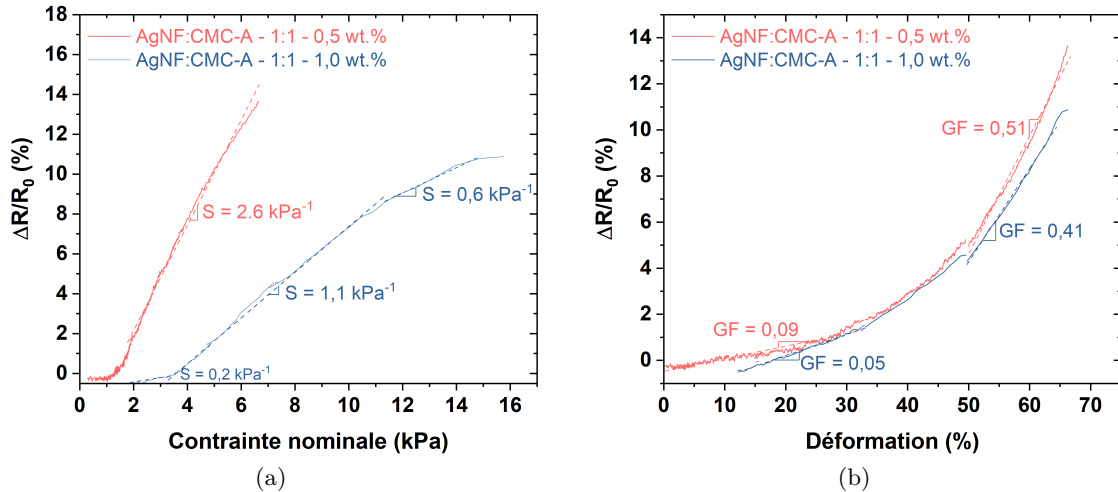


FIGURE 3.39 – Propriétés des aérogels hybrides d'AgNF:CMC 700k à ratio 1:1 et à concentrations totales de 0,5 wt.% et 1,0 wt.% intégrés en tant que capteur de pression : (a) sensibilité ( $S$ ) définie à partir de  $\Delta R/R_0$  en fonction de la contrainte nominale et (b) facteur de jauge ( $GF$ ) défini à partir de  $\Delta R/R_0$  en fonction de la déformation.

une diminution de la densité des aérogels de  $6,1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  à  $12,3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ , induit une multiplication par 2,4 de la sensibilité mais une diminution de la plage de contrainte par un facteur 2,4. En effet, à plus basse densité l'aérogel est moins résistant mécaniquement et se déforme donc sous une contrainte totale inférieure pour la même déformation mais présente une plus grande variation de résistance électrique puisque plus résistif initialement. Les facteurs de jauge de ces deux mêmes compositions sur ces plages de contraintes sont inférieurs à 1. Ces valeurs de facteur de jauge sont peu intéressantes par rapport aux matériaux existants (pouvant aller jusqu'à 10), en revanche les sensibilités sont d'intérêt. Les aérogels hybrides sont donc des capteurs de contrainte plutôt que de déformation.

Nous avons démontré ici que les aérogels constituent des capteurs sensibles à la compression, mais qu'en est-il de leur stabilité sur un grand nombre de cycles? Pour répondre à cette question, 100 cycles de compression au même déplacement compressif maximal égal à la moitié de la hauteur de l'échantillon ont été appliqués aux aérogels. La Figure 3.40a montre la caractérisation électromécanique d'un aérogel composite d'AgNF-CMC 700k à 1.0 wt.% et ratio massique de 1:1 lors d'un test de vieillissement sous contrainte mécanique lors de 100 cycles de compression au même déplacement compressif maximal égal à la moitié de la hauteur de l'échantillon.

La variation de  $R/R_0$  entre  $t_0$  et  $t_{max}$  du premier cycle vaut  $-4,5\%$ . A la fin des 100 cycles, cette même variation est de  $-4,2\%$ . De plus, la valeur de  $R/R_0$  sans pression entre le premier et le centième cycle n'a augmenté que de  $2,3\%$  (de 1,02 à 1,04). La valeur de  $R/R_0$  sous la contrainte maximale entre le premier et le centième cycle n'a augmenté que de  $-2,5\%$  (de 0,97 à 0,99). Par conséquent, la dégradation des propriétés électromécaniques de l'aérogel est limitée après 100 compressions.

La composition des aérogels est facilement modifiable, par exemple nous avons vu que l'ajout de polymère (diminution du ratio massique AgNF :CMC) permet d'augmenter considérablement la résistance mécanique de l'échantillon pour un même taux d'AgNF. Nous avons également vu qu'à même taux de charge en CMC, la diminution de la quantité d'AgNF pouvait induire de grandes valeurs de résistances électriques. En effet, lorsque la quantité d'AgNF contenu dans la matrice polymère est faible alors il est possible de

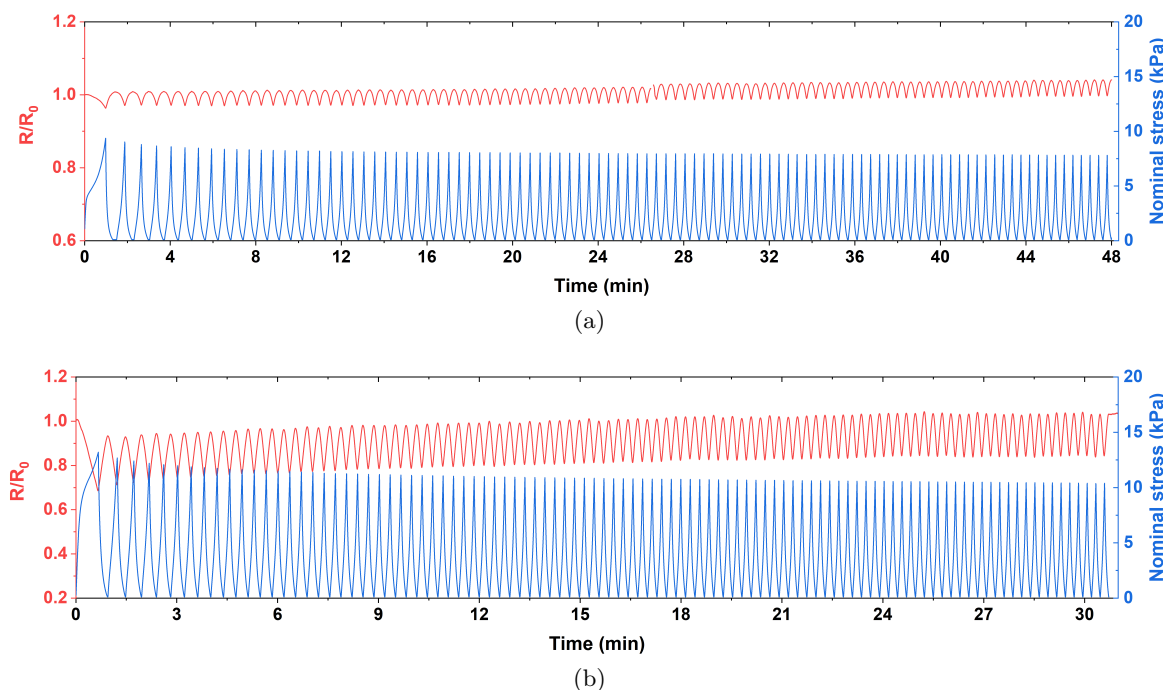


FIGURE 3.40 – Vieillesse mécanique lors de 100 cycles de compression au même déplacement maximal égal à la moitié de la hauteur de l'échantillon pour : (a) un aérogel composite d'AgNF-CMC 700k à ratio 1:1 et une concentration totale de 1,0 wt.% et (b) un aérogel composite d'AgNF-CMC 700k à ratio 1:4 et une concentration totale de 1,3 wt.%.

situer en dessous du seuil de percolation des AgNF. Ainsi, afin d'évaluer l'influence d'une composition sous le seuil de percolation des AgNF, un échantillon de ratio massique 1:4 et de concentration totale de 1,3 wt.% – *i.e.* 0,3 wt.% d'AgNF et 1,0 wt.% de CMC – a été caractérisé (Figure 3.40b).

Ainsi, la réduction du ratio massique AgNF/CMC a permis d'augmenter la plage de variation de  $R/R_0$ . En effet, pour un déplacement relatif équivalent,  $R/R_0$  varie de 20 % entre chaque compression et décompression (contre 4 % à ratio 1:1 et concentration totale 1,0 wt.%). D'autres compositions auraient pu être mesurées, par exemple en augmentant le taux de charge en polymère afin d'atteindre de plus grandes résistances mécaniques.

La sensibilité et le facteur de jauge des aérogels de ratios 1:1 et 1:4 ont été déterminés sur le premier cycle de compression et présentés sur la Figure 3.41. Puisque nous avons vu qu'ils étaient stables sur 100 cycles (Figures 3.40a et 3.40b) nous pouvons considérer que la sensibilité et le facteur de jauge sont également stables sur 100 cycles.

La modulation de la composition des aérogels hybrides d'AgNF:CMC 700k de ratios massiques de 1:1 à 1:4 et à faibles densités ( $12,3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  et  $13,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  respectivement) induit la modulation de la sensibilité, du facteur de jauge et de la plage de contrainte d'utilisation du capteur. Ainsi, les sensibilités des aérogels de ratios 1:1 et 1:4 sont égales à  $0,1 \text{ kPa}^{-1}$  puis  $0,7 \text{ kPa}^{-1}$  pour des contraintes allant de 0 à  $9,1 \text{ kPa}$  et à  $0,9 \text{ kPa}^{-1}$ , puis  $1,7 \text{ kPa}^{-1}$  puis  $7,8 \text{ kPa}^{-1}$  pour des contraintes allant de 0 à  $13,0 \text{ kPa}$  respectivement. Le contrôle de la composition de l'aérogel a ainsi permis d'augmenter la sensibilité d'un facteur 11 et sa plage de contrainte d'utilisation d'un facteur 1,4 tout en restant à très faible densité. Le facteur de jauge de l'aérogel de ratio 1:4 vaut 1,1. Malgré une nette amélioration, cette valeur reste peu intéressante par rapport aux matériaux existants (pouvant aller jusqu'à 10), en revanche les sensibilités sont d'intérêt.

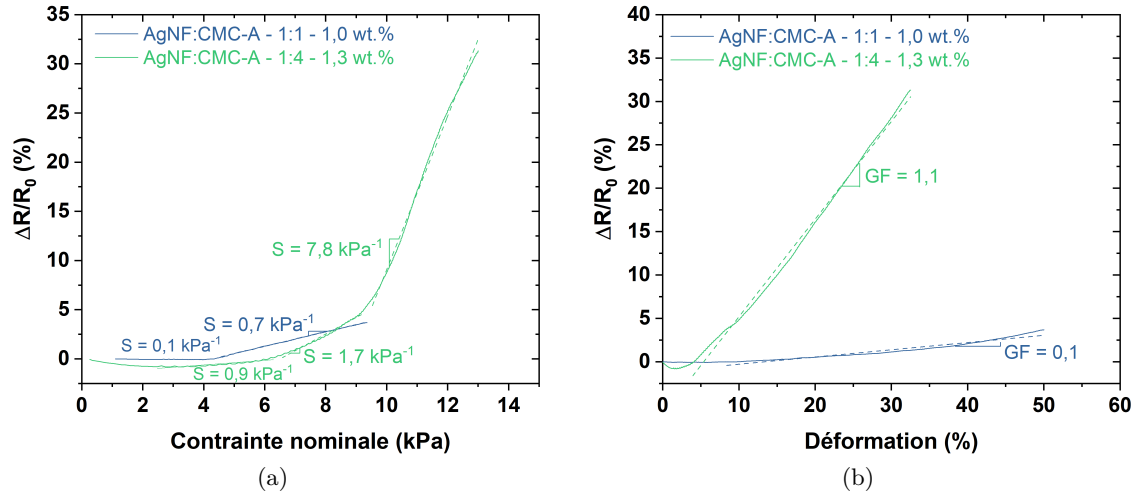


FIGURE 3.41 – Propriétés déterminées sur le premier cycle de compression des aérogels hybrides d'AgNF:CMC 700k à ratio 1:1 et à ratio 1:4 et à faibles densités égales à  $12,3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  et  $13,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  respectivement intégrés en tant que capteur de pression : (a) sensibilité (S) définie à partir de  $\Delta R/R_0$  en fonction de la contrainte nominale et (b) facteur de jauge (GF) défini à partir de  $\Delta R/R_0$  en fonction de la déformation.

Les sensibilités des trois compositions d'aérogels hybrides intégrées en tant que capteur ont été comparées aux performances des capteurs piézorésistifs ultralégers présentés dans la littérature à ce jour sur la Figure 3.42. Pour faciliter la lecture du graphique, les références ont été retirées mais sont présentes sur la Figure 1.22 de la Section 3.1 du Chapitre 1.

Comme discuté au Chapitre 1 dans la Section 3.1, les capteurs piézorésistifs ultralégers les plus sensibles sur de vastes gammes de contraintes sont constitués de graphène ou CNT. S'ensuivent les aérogels hybrides de nanofils métalliques et polymères dont la synthèse est plus simple à mettre en place. Parmi ces aérogels hybrides, nos aérogels présentent les sensibilités les plus élevées surtout dans le cas de l'aérogel de ratio 1:4 et à la très faible densité de  $13,2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  dont la sensibilité va jusqu'à  $7,8 \text{ kPa}^{-1}$ .

Finalement, les aérogels composites AgNF:CMC 700k présentent des performances électriques et mécaniques d'intérêt pour l'élaboration de capteurs piézorésistifs ultralégers. Une étude de vieillissement avec davantage de cycles de compression reste néanmoins à envisager avant l'intégration. Dans le cadre des travaux de cette thèse, un nombre plus grand de cycles de compression n'a pu être réalisé du fait de l'accessibilité limitée au banc de caractérisations mécaniques. L'avantage de ces aérogels, en plus des très basses densités atteignables, est la facile modulabilité de leur composition qui permet de contrôler les propriétés électriques et mécaniques. En effet, l'ajout de polymère permet d'augmenter grandement la résistance mécanique à la compression alors que la variation du ratio AgNF/CMC permet de se situer plus ou moins proche du seuil de percolation électrique des AgNF dans la matrice polymère et ainsi obtenir des variations de résistance électrique plus ou moins importantes lors des compressions. Ce contrôle de la sensibilité du capteur nous a permis d'obtenir les plus hautes sensibilités présentées à ce jour dans la littérature. Ces capteurs de pression piézorésistif pourraient par la suite être intégrés à de l'électronique embarqué afin de capter des flexions articulaires ou des actions de bouche/gorge (déglutition ou parole) par exemple. De tels capteurs pourraient être particulièrement d'intérêt pour le domaine de la santé.



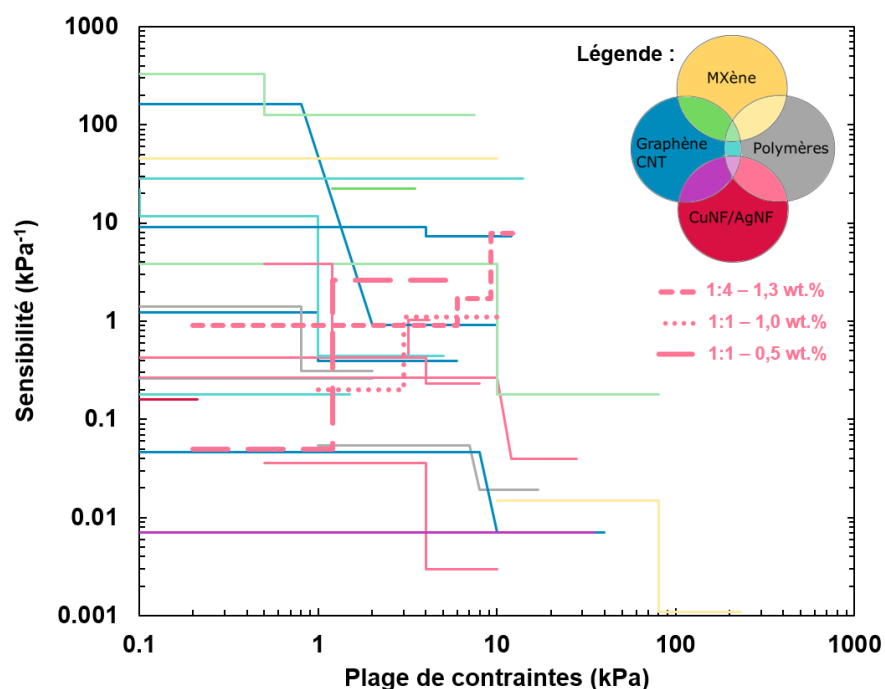


FIGURE 3.42 – Positionnement de la sensibilité de nos aérogels (en pointillé ou en tiret) des aérogels hybrides synthétisés dans cette partie par rapport aux capteurs piézorésistifs ultralégers et non imprégnés de PDMS en fonction de la gamme de contrainte d'utilisation. Les couleurs primaires et le gris correspondent à des compositions pures (rouge pour les nanofils métalliques, jaune pour les MXènes, bleu pour les nanoparticules carbonées et le gris pour les polymères) alors que les couleurs secondaires (vert et violet) et claires (rose, jaune et vert pâle et bleu ciel) correspondent à des compositions hybrides. Les citations sont présentes sur la Figure 1.22 de la Section 3.1 du Chapitre 1.

### 2.3 Bilan comparatif des propriétés des aérogels hybrides et positionnement par rapport à la littérature

Dans cette partie est présenté l'ensemble des données de propriétés mécaniques, électriques et morphologiques des différents aérogels composites étudiés dans ce chapitre et de les comparer à un aérogel uniquement constitué d'AgNF. La concentration de référence en AgNF est de 1,0 wt.% pour tous les aérogels. Pour les aérogels hybrides, le ratio massique de référence est de 1:1 – *i.e.* pour 1,0 wt.% d'AgNF il y a 1,0 wt.% de polymère. Le positionnement de nos aérogels par rapport à la littérature est effectué dans cette partie par rapport à l'objectif des travaux de ce chapitre qui est de synthétiser un aérogel ultraléger à la fois bon conducteur électrique et résistant mécaniquement à la compression.

#### 2.3.1 Résistance mécanique

La Figure 3.43 présente les propriétés de résistance mécanique des aérogels synthétisés (module d'Young et limite élastique).

L'ajout de 1,0 wt.% de polymère aux 1,0 wt.% d'AgNF permet une augmentation drastique de la résistance mécanique des aérogels hybrides par rapport aux aérogels uniquement constitués d'AgNF. Cette augmentation se traduit sur module d'Young par au moins une multiplication par 20 lors de l'hybridation avec de la CMC 90k et pouvant aller

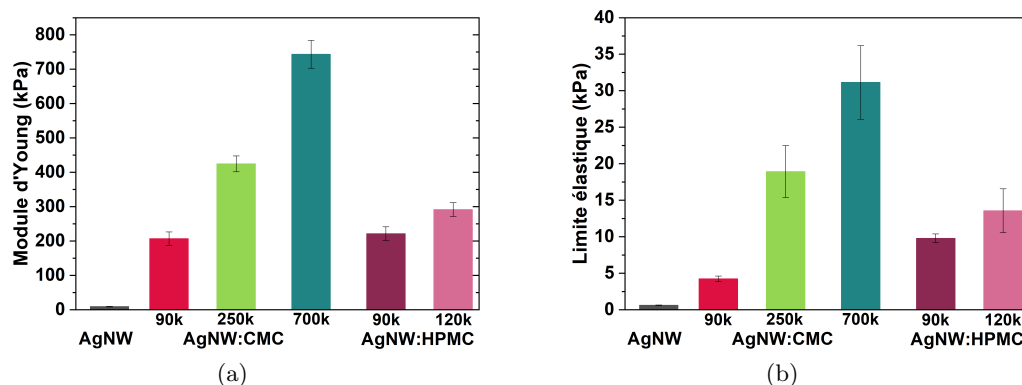


FIGURE 3.43 – Propriétés de résistance mécanique d'aérogels composites AgNF:CMC et AgNF:HPMC à ratio massique 1:1 et concentration totale de 2,0 wt.% : (c) module d'Young et (d) limite élastique.

jusqu'à une multiplication par 74 lors de l'hybridation avec de la CMC 700k. En effet, nous avons observé dans ce chapitre que la nature de la cellulose induisait de fortes variations de résistances mécaniques. Parmi les éléments importants à considérer nous avons souligné : la masse moléculaire, le degré de substitution et la nature de la fonctionnalisation.

La CMC 700k permet les meilleures performances de résistance mécanique. En effet, nous avons observé que l'ajout de 1,0 wt.% de CMC 700k aux 1,0 wt.% d'AgNF induit une augmentation de près de 7300 % de 10 kPa à 740 kPa et une augmentation de la limite élastique de près de 5100 % de  $6 \cdot 10^{-1}$  kPa à 31 kPa. Cet aérogel a donc été comparé aux aérogels conducteurs électriques rapportés dans la littérature (Figure 3.44).

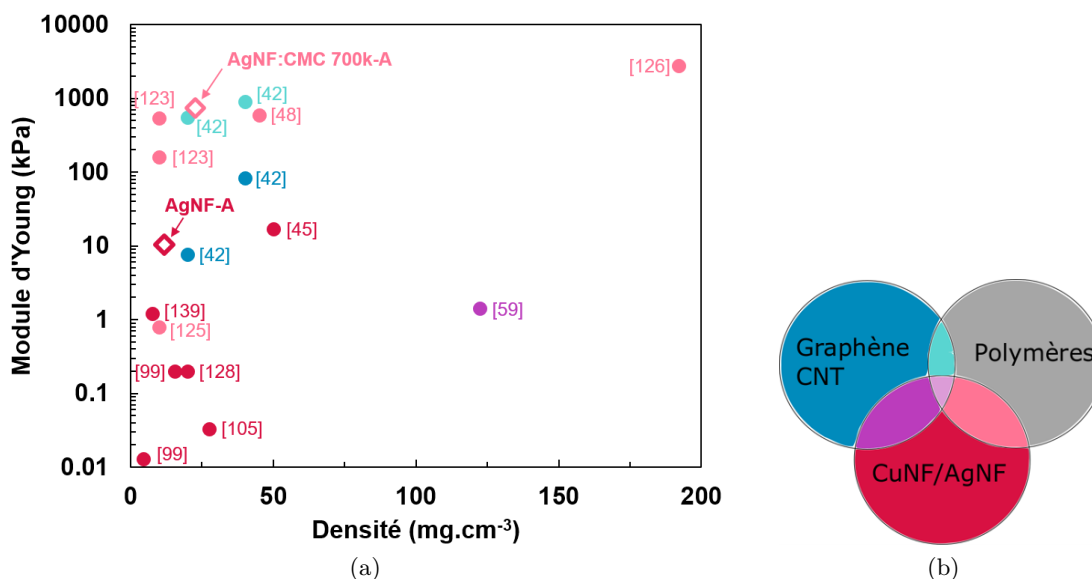


FIGURE 3.44 – (a) Module d'Young en fonction de la densité des aérogels présentés dans la littérature (ronds pleins) et des aérogels synthétisés dans nos travaux (losanges vides) constitués de 1,0 wt.% d'AgNF et 2,0 wt.% à ratio massique 1:1 d'AgNF:CMC 700k et (b) légende de composition des aérogels avec en couleurs primaires (bleu pour les nanoparticules carbonées et rouge pour les nanofils métalliques) et en gris (pour les polymères) les compositions pures et en couleurs secondaires et claires les hybrides.

L'objectif en termes de performance mécanique était d'atteindre les plus hauts modules

d'Young tout en ayant la plus basse densité possible. Sur ce critère, l'aérogel uniquement constitué d'AgNF se situe au-dessus des aérogels uniquement constitués de nanofils métalliques mais en deçà des aérogels constitués de graphène ou de nanotubes de carbone ou des aérogels hybridés avec des polymères. En revanche, l'hybridation avec la CMC 700k a permis de se situer parmi les meilleures performances à faible densité ( $7,4 \cdot 10^2$  kPa à  $22,7 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). Les performances les plus proches des nôtres sont atteintes par des aérogels hybrides. Il s'agit de l'aérogel de CuNF:PVA de Yue Tang *et al.* avec un module d'Young égal à  $5,4 \cdot 10^2$  kPa à une densité de  $10 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$  [123] et des aérogels de graphène:PVA de Lin Yue *et al.* avec des modules d'Young égaux à  $5,5 \cdot 10^2$  kPa à une densité de  $20 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$  et à  $8,9 \cdot 10^2$  kPa à  $40 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$  [42].

### 2.3.2 Résistance électrique

La Figure 3.46 présente les propriétés de résistance électrique des aérogels synthétisés et présentés dans ce chapitre et la Figure figure/AgNF-CMC700-complitt-R2P positionne les performances de conductivité de nos meilleurs aérogels hybride et uniquement constitué d'AgNF par rapport à la littérature.

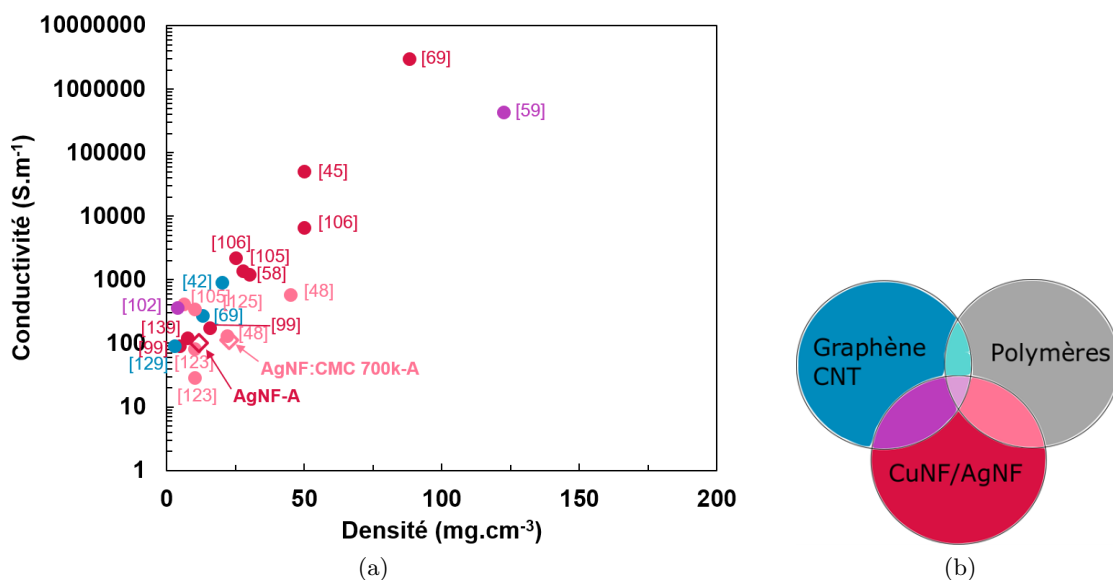


FIGURE 3.45 – (a) Conductivité en fonction de la densité des aérogels présentés dans la littérature (ronds pleins) et des aérogels synthétisés dans nos travaux (losanges vides) constitués de 1,0 wt.% d'AgNF et d'AgNF:CMC 700k à ratio massique 1:1 à 2,0 wt.% total et (b) légende de composition des aérogels avec en couleurs primaires (bleu pour les nanoparticules carbonées et rouge pour les nanofils métalliques) et en gris (pour les polymères) les compositions pures et en couleurs secondaires et claires les compositions hybrides.

L'ajout de polymère (indépendamment de sa nature chimique) aux AgNF augmente la résistance électrique des aérogels à densité équivalente. Néanmoins, lorsque l'on considère uniquement le taux de charge en AgNF indépendamment de l'ajout de polymère pour les CMC 250k et 700k à ratio 1:1 et 2:1, l'ajout de polymère n'a pas d'effet sur la résistance électrique macroscopique de l'aérogel. Ce phénomène traduit d'une bonne synergie entre les AgNF et ces deux CMC. Pour les autres polymères (HPMC et PEDOT:PSS) et pour le ratio contenant davantage de CMC 250k, l'ajout du polymère aux AgNF induit une augmentation d'environ 60 % de la résistance électrique.

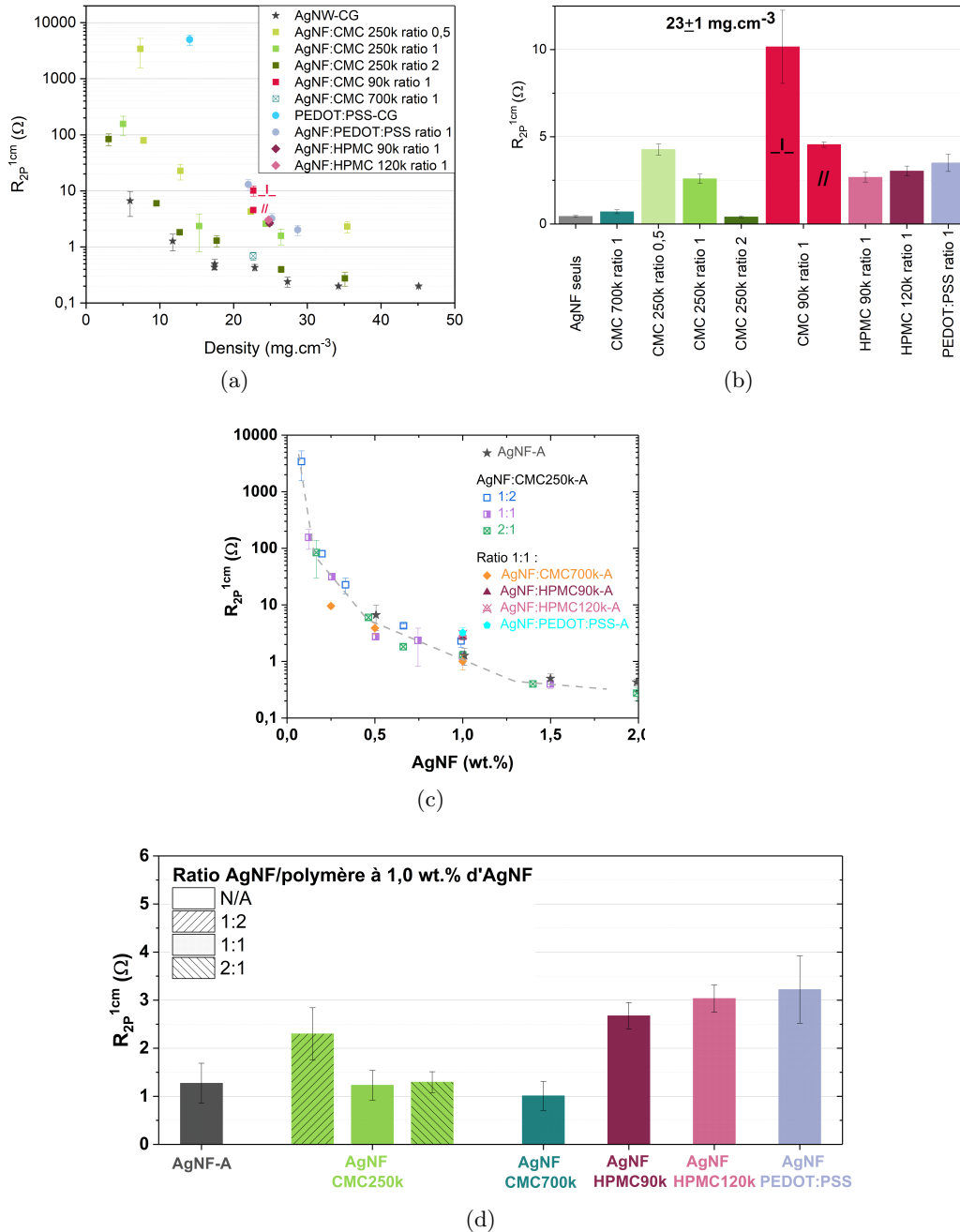


FIGURE 3.46 – Résistance électrique à 1 cm ( $R_{2P}^{1cm}$ ) des aérogels synthétisés à partir d'AgNF, de PEDOT:PSS et hybrides CMC, HPMC et PEDOT:PSS chargé d'AgNF : (a) en fonction de la densité des aérogels, (b) à densité fixe de  $23\pm 1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ , (c) en fonction du taux de charge en AgNF indépendamment de l'ajout de polymère et (d) à taux de charge en AgNF fixé à 1,0 wt.%.

Les plus basses résistances électriques, autrement dit, les meilleures performances en termes de résistance électrique sont obtenues par les aérogels uniquement constitués d'AgNF suivi des aérogels hybrides d'AgNF:CMC 700k. Comme pour les performances de résistances mécaniques, c'est également ces deux compositions qui ont été comparées aux aérogels conducteurs électriques présentés dans la littérature (Figure 3.45).

L'optimum recherché ici est une conductivité haute pour de faibles densités. Les aérogels synthétisés présentent donc des conductivités cohérentes avec celles des autres aérogels. Notons que l'aérogel d'AgNF:PVA de Yue Tang *et al.* cité dans la partie précédente pour présenter une des meilleures performances de résistance mécanique à la faible densité de  $10 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  a une conductivité nettement inférieure à celle de nos aérogels hybrides ( $29 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  et  $111 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  respectivement) [123]. Ce qui révèle l'avantage de la CMC 700k par rapport au PVA lors de la synthèse d'aérogels hybrides ultralégers, bons conducteurs électriques et résistants mécaniquement.

En général, de hautes résistances mécaniques sont liées à de hautes résistivités et inversement. Ainsi, dans notre objectif de réaliser un capteur de pression ultraléger, ce qui nécessite une bonne résistance mécanique, nous pouvons conclure que l'hybridation avec la CMC 700k permet d'atteindre les meilleures performances électriques et mécaniques à faible taux de charge total et donc densité par rapport à la littérature et par rapport aux expérimentations réalisées dans ce chapitre.

## 2.3.3 Propriétés morphologiques : observation au MEB

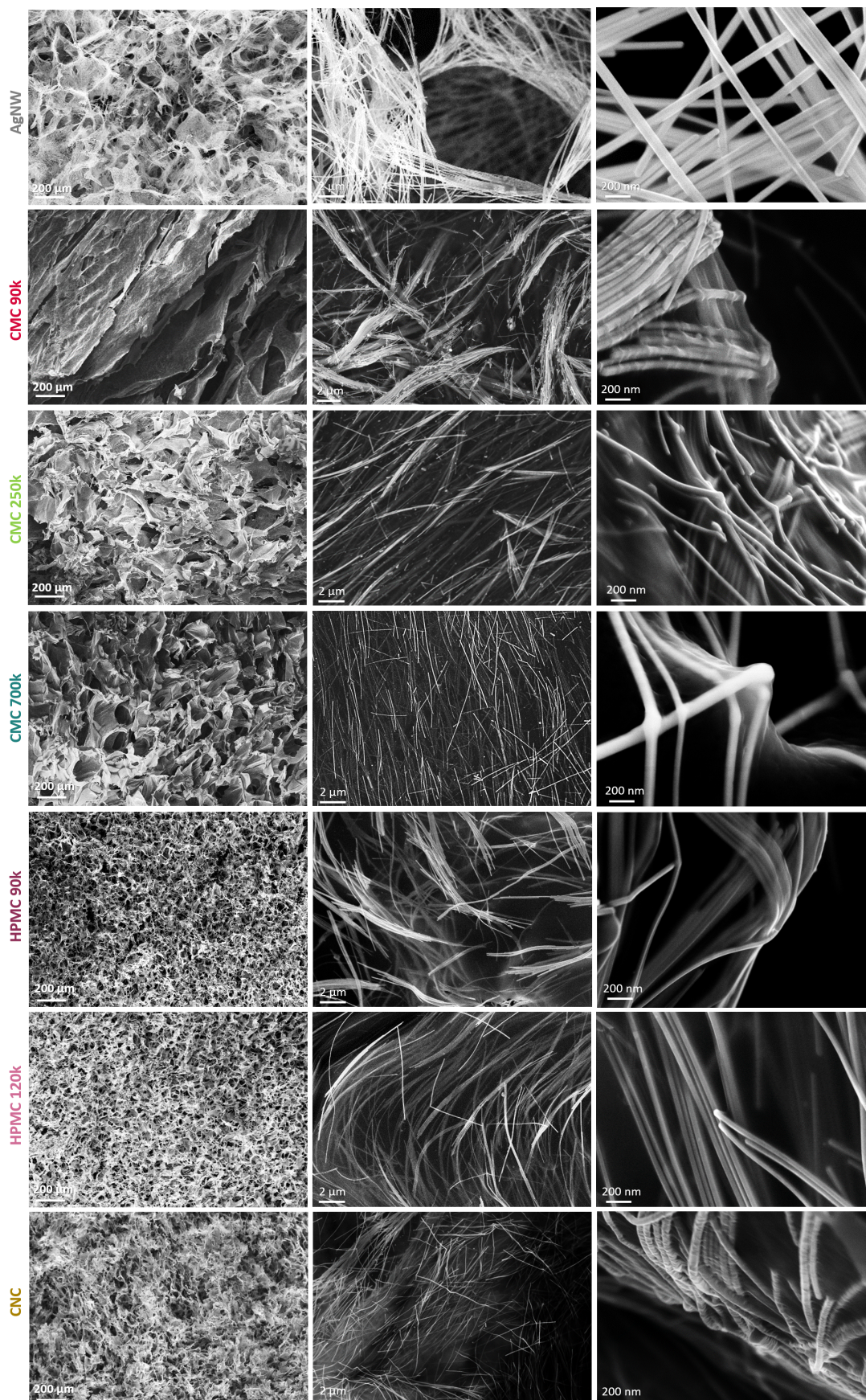


FIGURE 3.47 – Clichés MEB à différentes échelles de tous les aérogels présentés dans cette section.

### 3 Conclusions du chapitre 3

L'objectif de ce chapitre était de présenter les propriétés morphologiques, électriques et mécaniques des aérogels conducteurs synthétisés lors des travaux de thèse. L'étude des liens entre propriétés, structure et composition a été effectuée en vue d'intégrer les aérogels en tant que capteur piézoélectrique. Les travaux ont été divisés en deux volets le premier concernant les aérogels uniquement constitués d'AgNF et le second concernant les aérogels hybrides AgNF et polymères.

Les aérogels uniquement constitués d'AgNF forment un système simplifié par rapport aux aérogels hybrides. L'étude paramétrique effectuée a permis dans un premier temps d'adapter le procédé de synthèse pour obtenir les meilleures performances électriques par la congélation sur les plateaux du lyophilisateur. En effet, un AgNF-A à 1,0 wt.% et de densité égale à  $13 \pm 1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  présente une résistance électrique à 1 cm de  $0,5 \Omega$  soit 170 fois inférieure que lorsque la congélation est effectuée par immersion dans de l'azote liquide. Lorsque le refroidissement de la dispersion est plus lent alors de plus gros cristaux de glace se forment en résulte de plus gros pores dans l'aérogel (de diamètres moyens de  $242 \pm 50 \mu\text{m}$  contre  $5 \pm 2 \mu\text{m}$ ), la connectivité entre les AgNF est donc améliorée dans cet aérogel puisque les parois de pores sont plus denses localement en AgNF. Dans un second temps, cette étude nous a permis de mettre en évidence le lien entre la porosité et les résistances électriques et mécaniques sur une gamme de concentration variant de 0,5 wt.% à 4,0 wt.%, la densité des aérogels varie de 6,3 à  $45,1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  et la porosité varie de 99,9 à 99,7 % pour des résistances électriques allant de 6,7 à  $0,2 \Omega$  et des modules d'Young variant de  $8 \cdot 10^{-1} \text{ kPa}$  à  $4,8 \cdot 10^2 \text{ kPa}$ . L'influence de la vitesse de congélation et du taux de charge sur les propriétés morphologiques, électriques et mécaniques est résumée sur la Figure 3.48.

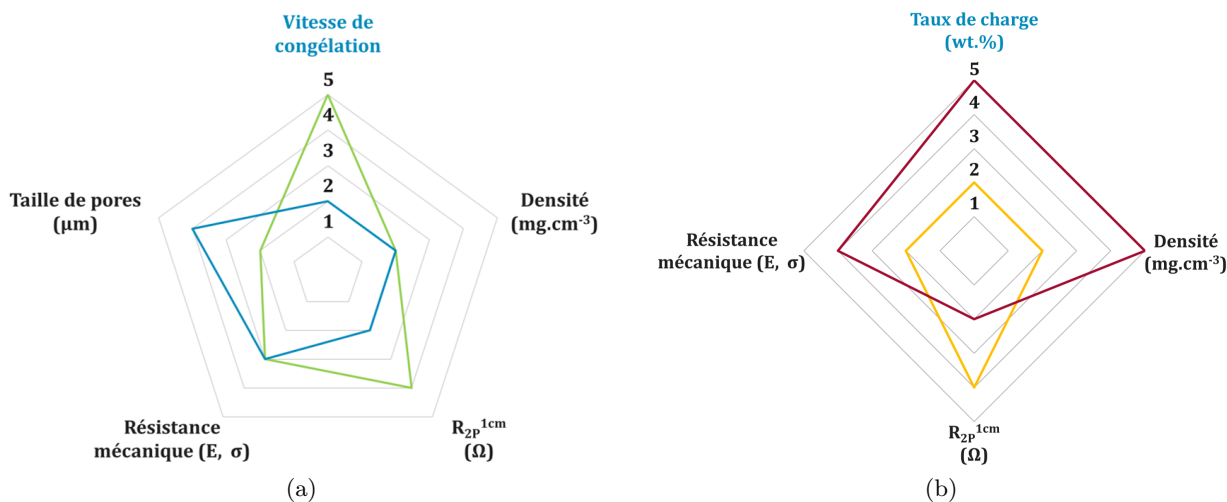


FIGURE 3.48 – (a) Effet d'une congélation rapide et d'une congélation lente et (b) effet d'un taux de charge en AgNF élevé et bas sur les propriétés morphologiques, électriques et mécaniques des aérogels uniquement constitués d'AgNF.

Malgré l'augmentation de la résistance mécanique de ces aérogels en augmentant le taux de charge en AgNF, leurs résistances mécaniques restent insuffisantes pour la manipulation. En nous appuyant sur les connaissances au laboratoire de la réalisation de dépôts plans hybrides AgNF et polymères, nous avons décidé d'opter pour l'hybridation avec des polymères pour améliorer la résistance mécanique des aérogels. Les dérivés de cellulose, biosourcés, non toxiques et non polluants ont été sélectionnés pour être étudiés. Les dérivés de cellu-

lose sélectionnés sont la carboxyméthylcellulose (CMC), l'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) et les nanocristaux de cellulose (CNC).

Parmi les caractérisations réalisées, l'étude du transport électronique à basse température a révélé que le mode de transport était contrôlé par le transport dans le réseau de nanofils d'argent indépendamment de la nature du polymère (CMC isolante ou PEDOT:PSS conductrice) à condition que la percolation électrique soit assurée. De façon surprenante, nous observons un écart au modèle mathématique appliqué aux nanofils d'argent seuls dans la littérature pour les aérogels et les réseaux plans même lorsque ce dernier a subi un traitement thermique afin d'optimiser les jonctions interobjets. D'autres mécanismes de transport sont donc en jeu dans nos réseaux. En revanche, le transport électronique dans les aérogels et les dépôts plans uniquement constitués de PEDOT:PSS ou contenant des AgNF mais ne formant pas un réseau de percolation électrique a lieu dans le plan.

L'étude paramétrique effectuée sur les systèmes hybrides a permis de souligner le rôle de la nature du dérivé de cellulose, du temps de pause entre dispersion et lyophilisation, de la masse molaire de la CMC ( $90k < M_w < 700k$ ), du degré de substitution de la CMC (compris entre 0,7 et 1,2) et de la composition en nanofils d'argent et en CMC (concentration totale et ratio massique) sur ses propriétés morphologiques, électriques et mécaniques. Nous avons pu déterminer que l'hybridation avec la CMC 700k avec un temps de pause de 24 h constitue un optimum en termes de résistance mécanique et de conduction électrique. En effet, la CMC 700k permet les meilleures résistances mécaniques avec une augmentation de près de 7300 % du module d'Young (de  $1,0 \cdot 10^1$  kPa sans CMC à  $7,4 \cdot 10^2$  kPa avec CMC) et une augmentation de la limite élastique de près de 5100 % (de  $6 \cdot 10^{-1}$  kPa sans CMC à  $3,1 \cdot 10^1$  kPa avec CMC). Ces augmentations sont atteintes avec l'ajout de 1,0 wt.% de CMC à 1,0 wt.% d'AgNF. Il est possible que de plus longues chaînes de polymère s'enchevêtrent davantage menant à une augmentation du module d'Young des aérogels. En effet, les modules d'Young augmentent d'un facteur 3,5 entre les aérogels hybrides avec CMC 90k et CMC 700k (variant de  $2,1 \cdot 10^2$  kPa à  $7,4 \cdot 10^2$  kPa) et d'un facteur 1,7 entre les aérogels hybrides avec CMC 250k et 700k (variant de  $4,3 \cdot 10^2$  kPa à  $7,4 \cdot 10^2$  kPa) à ratio massique 1:1 et 2,0 wt.% totale. La résistance mécanique des aérogels hybrides est également modifiée par le degré de substitution de la CMC. En effet, lorsque le degré de substitution de la CMC 250k augmente (de 0,7 à 1,2), la résistance mécanique est divisée par 1,7 pour des aérogels uniquement constitués de CMC (de  $1,8 \cdot 10^2$  kPa à  $1,0 \cdot 10^2$  kPa).

Les relations entre les propriétés étudiées des aérogels hybrides AgNF:CMC et la masse molaire et le degré de substitution de cette dernière, le taux de charge en AgNF et CMC et le ratio AgNF/CMC sont présentées sur la Figure 3.49.

Ainsi, les travaux présentés dans ce chapitre ont permis d'obtenir un aérogel de très basse densité ( $22,7 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) et présentant de hautes résistances mécaniques et de bons niveaux de conduction. En effet, l'aérogel hybride d'AgNF:CMC 700k a un module d'Young égal à  $7,4 \cdot 10^2$  kPa et une conductivité électrique égale à  $1,1 \cdot 10^2 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ . Par conséquent, il présente le plus haut module d'Young recensé dans la littérature à ce jour pour les aérogels à très faible densité. De plus, alors que hautes résistances mécaniques induisent faibles conductivités, l'hybridation avec la CMC 700k permet de conserver des niveaux de conductivité équivalents à ceux des autres matériaux hybrides de la littérature.



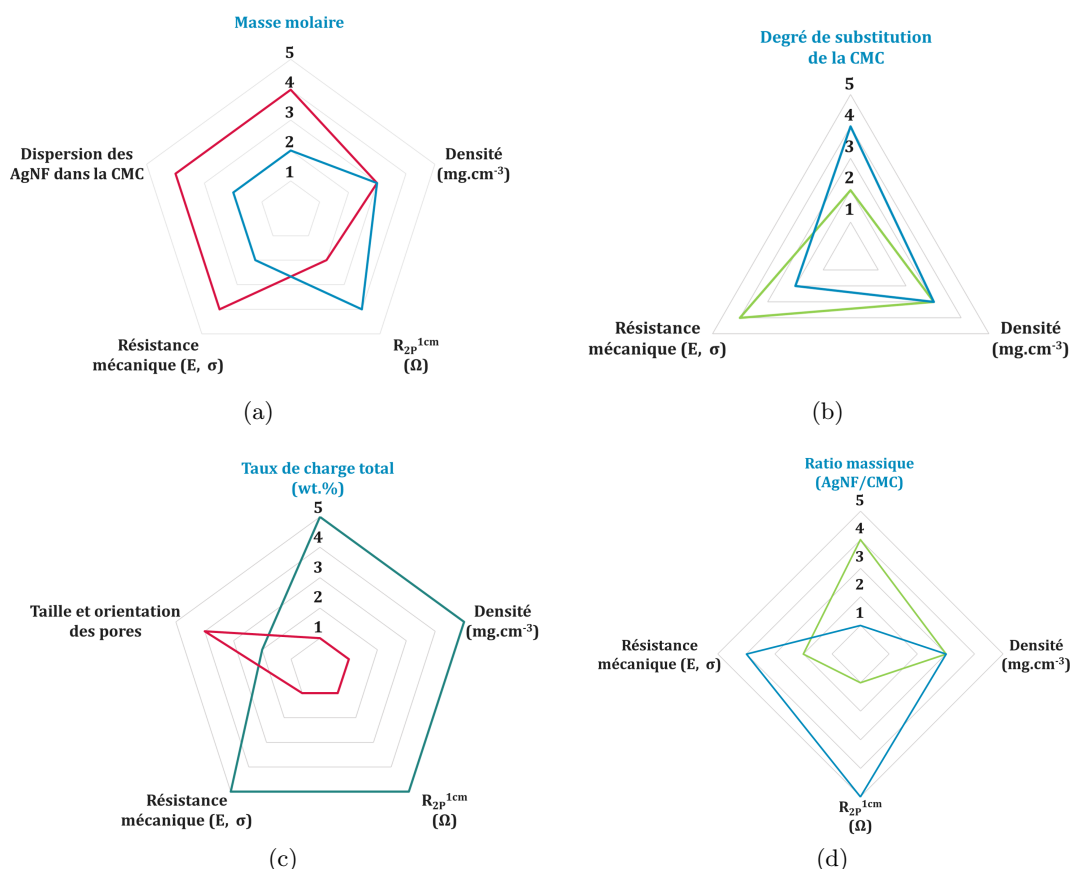


FIGURE 3.49 – Bilan récapitulatif du lien entre propriétés morphologiques, électriques et mécaniques des aérogels d'AgNF:CMC et : (a) une masse molaire de CMC élevée et basse, (b) un degré de substitution élevé et faible à masse molaire constante (90k ou 250k), (c) la concentration totale (AgNF+CMC) à ratios massiques au-dessus de la percolation des AgNF dans la matrice de CMC et (d) le ratio massique (AgNF/CMC) à concentration totale fixe, un ratio massique élevé contient une grande quantité d'AgNF alors qu'un ratio massique faible contient peu d'AgNF par rapport à la quantité de CMC, ces derniers ne forment pas un réseau percolant dans la matrice de polymère.

## 4 Faits marquants du Chapitre 3

### Éléments clefs

Les grands résultats de ce chapitre sont les suivants :

- Les aérogels uniquement constitués d'AgNF présentent de très faibles densités ( $< 50 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) et de basses résistances électriques pouvant aller jusqu'à  $0,1 \Omega$  en mesure deux pointes espacées de 1 cm. Néanmoins ces aérogels présentent des résistances mécaniques insuffisantes pour la manipulation (des modules d'Young allant de  $8\cdot 10^{-1} \text{ kPa}$  à  $4,8\cdot 10^2 \text{ kPa}$ ).
- L'hybridation avec la CMC 700k a permis d'une part les meilleures performances mécaniques avec une augmentation de 7300% sur le module d'Young pour l'ajout de 1,0 wt.% de CMC 700k à 1,0 wt.% d'AgNF (de  $1,0\cdot 10^1 \text{ kPa}$  à  $7,4\cdot 10^2 \text{ kPa}$ ) et d'autre part les meilleures performances électriques dues à une bonne dispersion des AgNF dans la matrice polymère et à une bonne synergie entre les AgNF et la CMC en solution. Ainsi, à concentration totale de 2,0 wt.% et ratio massique 1:1, la résistance électrique de l'aérogel AgNF:CMC 700k vaut  $0,7 \Omega$ . Au même taux de charge en AgNF mais sans la CMC, la résistance électrique de l'aérogel vaut  $1,2\pm 0,4 \Omega$ .
- Par rapport à la littérature, notre aérogel hybride d'AgNF:CMC 700k à 2,0 wt.% et ratio massique 1:1 présente le plus haut module d'Young à très faible densité ( $22,7 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) tout en conservant une conductivité équivalente aux autres aérogels conducteurs ultralégers ( $1,1\cdot 10^2 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ).
- Les tests préliminaires pour l'élaboration de capteurs piézorésistifs et prometteurs avec les aérogels AgNF:CMC 700k puisque les propriétés électromécaniques sont restées stables sur 100 cycles avec des variations de résistance électrique de 20 % pour des déformations de 50 % pour un aérogel de densité égale  $15,2\pm 0,7 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  à ratio 1:3 et concentration totale de 1,3 wt.%.



# Perspectives d'élaboration d'anodes de batteries lithium métal

Ce chapitre explore de façon préliminaire l'intérêt des aérogels d'AgNF et composites pour les batteries Li-m et notamment les batteries tout solide. L'objectif est d'exposer des pistes de recherche pour une autre application que les capteurs piézorésistifs présentés dans le chapitre précédent. L'approche utilisée pour aborder cette partie des travaux de thèse est plus expérimentale que pour les parties précédentes. Les points abordés dans ce chapitre sont :

- Le fonctionnement réversible du Li dans les aérogels en demi-cellule.
- L'intérêt de la structuration en aérogel par rapport au dépôt plan.
- L'effet de la composition et de la structuration sur les performances des électrodes d'AgNF et composites AgNF:CMC en demi-cellule.
- Le dépôt des aérogels AgNF et AgNF:CMC en tant que support lithiophile pour constituer l'anode de cellules complètes.

## Sommaire du chapitre

<b>1</b>	<b>Cyclabilité du lithium dans les aérogels d'AgNF et composites d'AgNF :CMC</b>	<b>134</b>
1.1	Sélection de l'électrolyte liquide	134
1.2	Caractérisation des propriétés des aérogels d'AgNF en demi-cellule	136
1.3	Aérogels d'AgNF :CMC	150
<b>2</b>	<b>Fonctionnement des aérogels préliithiés en tant qu'anode de batterie lithium métal</b>	<b>159</b>
2.1	Prélithiation des aérogels	159
2.2	Cellule complète avec cathode de supercondensateur	160
<b>3</b>	<b>Conclusion du chapitre 4</b>	<b>163</b>
<b>4</b>	<b>Faits marquants du chapitre 4</b>	<b>164</b>

## 1 Cyclabilité du lithium dans les aérogels d'AgNF et composites d'AgNF:CMC

Comme expliqué dans le Chapitre 2, afin d'évaluer la cyclabilité du Li mais aussi les mécanismes du dépôt du lithium dans les aérogels, des demi-cellules sont montées en mettant en regard une électrode de travail et un feuillard de lithium. Il s'agit d'une étude préliminaire au montage en cellule complète – où l'électrode de travail est mise en regard d'une cathode fonctionnelle commerciale. L'objectif est d'étudier l'influence de la composition (composite ou non), la structuration et la purification des solutions d'AgNF afin d'apporter une meilleure compréhension de la stabilité électrochimique des aérogels mais aussi afin d'améliorer leurs performances électrochimiques.

### 1.1 Sélection de l'électrolyte liquide

Bien que les électrolytes solides constituent les meilleures options d'électrolytes pour les batteries Li-m, leurs utilisations impliquent de trop nombreux verrous à lever pour constituer une étude préliminaire de performances électrochimiques. Nous nous sommes donc tournés vers des électrolytes liquides plus classiques.

Lors de son stage de Master 2, Leslie Castillo a mené une étude comparative d'électrolytes liquides pour les aérogels en demi-cellules. Elle a comparé le LP40 (carbonate d'éthylène et carbonate de diéthylène à ratio massique 1:1 avec 1 M de  $\text{LiPF}_6$ ) avec et sans ajout de 10 wt.% de fluoroéthylène carbonate (FEC) au lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) en solution dans du succinonitrile et dans un mélange de solvants de tétraéthylène glycol diméthyléther (TEGME) et de dioxolane (DOL) à ratio massique 1:1. Ces électrolytes ont été sélectionnés car ce sont les plus couramment utilisés. En effet, ils présentent de nombreux avantages comme la stabilité en température et sur de larges fenêtres de potentiels électrochimiques. Par ailleurs, le LP40 présente une conductivité ionique élevée de  $10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Les structures chimiques de ces solvants et sels de lithium sont présentées sur la Figure 4.1.

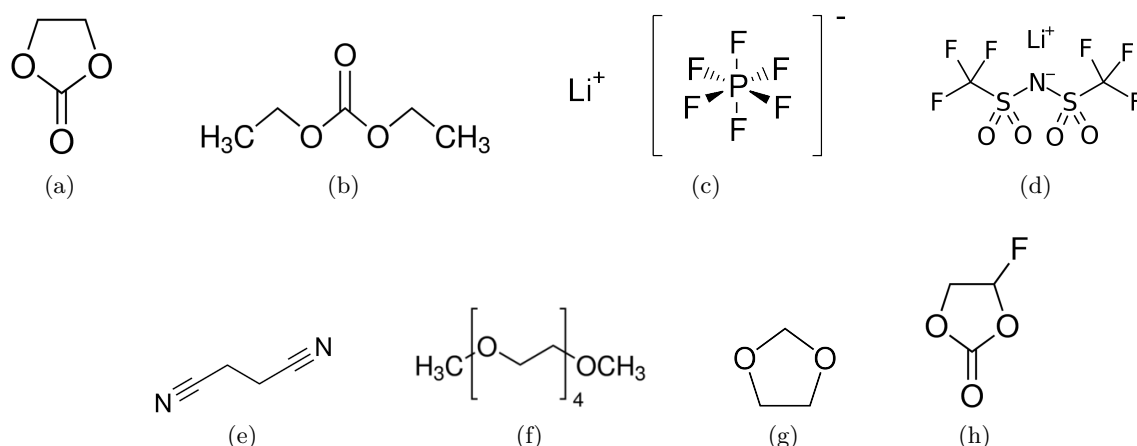


FIGURE 4.1 – Structures chimique des composants du LP40 : (a) carbonate d'éthylène, (b) carbonate de diéthylène et (c) hexafluorophosphate de lithium ( $\text{LiPF}_6$ ) et structures chimique (d) du lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI), (e) du succinonitrile, des deux solvants utilisés en mélange (f) le tétraéthylène glycol diméthyléther (TEGME) et (g) le dioxolane (DOL) et (h) du fluoroéthylène carbonate (FEC) utilisé en tant qu'additif.

Dès le premier cycle, l'électrolyte se décompose à la surface de l'anode et forme une interphase d'électrolyte solide (SEI pour *solid electrolyte interphase*). Une SEI est toujours observée et ne peut être évitée. L'évolution de cette SEI au cours du temps influe sur les performances globales de la cellule à travers de nombreux mécanismes. La SEI induit une perte de Li et sa perméabilité joue sur la quantité d'ions Li ayant accès à l'électrode et donc sur la quantité de Li stockée. De plus, lorsque la conductivité de la SEI augmente, alors la quantité d'électrolyte réduite à chaque cycle augmente. Il est néanmoins possible de modifier la nature de la SEI afin d'augmenter la stabilité de l'électrode. L'ajout d'additifs tel que le FEC limite par exemple l'accès de l'électrolyte à l'anode et permet ainsi de limiter certaines dégradations et donc d'augmenter la durée de vie de la cellule [207]. La comparaison de ces électrolytes a été effectuée dans des demi-cellules avec un aérogel à 1,0 wt.% d'AgNF. Le taux de charge en AgNF a été fixé à 1,0 wt.% suite à l'étude de l'effet du taux de charge sur la cyclabilité des demi-cellules présentées dans la partie 1.2.4, mais aussi pour correspondre au taux de charge de référence utilisé dans la partie 1.

L'efficacité coulombique également appelé rendement de Faraday est généralement utilisée pour décrire la capacité libérée d'une cellule. Il s'agit du rapport entre la capacité de décharge et la capacité de charge du même cycle. Elle est généralement présentée en pourcentages et inférieure à 100%. L'efficacité de décharge de la batterie est affectée par de nombreux facteurs tels que : la décomposition de l'électrolyte et formation de SEI, le vieillissement des matériaux, la température ambiante et les densités de courant de charge-décharge appliqués. Les efficacités coulombiques des demi-cellules montées avec différents électrolytes sont présentées sur la Figure 4.2. Les cycles de charge décharge galvanostatiques sont effectués à  $1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}_{\text{Li}}^{-2}$  et à la densité de courant de  $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}_{\text{Li}}^{-2}$  comme dans les travaux de N. Phattharasupakun *et al.* portant sur l'utilisation d'AgNF en aérogel en tant qu'anode de batteries Li-m [170].

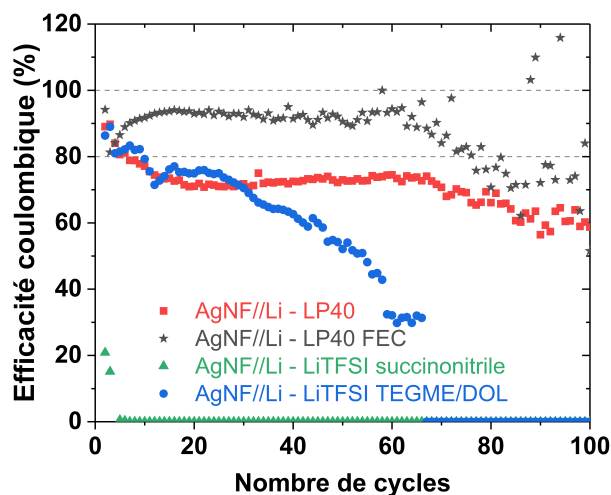


FIGURE 4.2 – Efficacité coulombique en demi-cellules d'aérogels d'AgNF à 1,0 wt.% et quatre compositions d'électrolytes différentes à  $1 \text{ mA}$  et limité à une capacité de  $1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}_{\text{Li}}^{-2}$  lors du dépôt du Li dans l'aérogel.

Les solvants TEGME/DOL et succinonitrile ont induit des chutes rapides de l'efficacité coulombique des demi-cellules avec une chute à zéro pour le succinonitrile dès le cinquième cycle. Les demi-cellules contenant du LP40 présentent les meilleures stabilités au cours des cycles avec des plateaux stables lors de 50 à 60 cycles. L'ajout de FEC a permis à l'efficacité coulombique d'être stable au-dessus de 80 % d'efficacité coulombique alors que sans FEC le plateau se situe en dessous de cette valeur. L'ajout de FEC permet donc

d'augmenter le rendement coulombique de la demi-cellule contenant un aérogel d'AgNF. Par conséquent, l'électrolyte que nous utiliserons pour la suite de notre étude est le LP40 avec 10 wt.% de FEC.

## 1.2 Caractérisation des propriétés des aérogels d'AgNF en demi-cellule

Dans un premier temps, nous avons cherché à observer si le lithium peut cycliser électrochimiquement dans le réseau d'AgNF et à apporter une meilleure compréhension du mécanisme en jeu. Ensuite, l'étude de paramètres tels que la structuration en aérogel et la composition de l'aérogel dont sa concentration en AgNF et la présence de PVP résiduelle sont étudiées pour optimiser le système.

### 1.2.1 Cyclages électrochimiques du lithium dans les aérogels d'AgNF

Nous cherchons à étudier les conditions de cyclage du lithium dans les réseaux d'AgNF et de voir s'il y a un intérêt à structurer les AgNF en aérogel par rapport à un dépôt plan.

Cent cycles de charge et de décharge ont été appliqués à un aérogel d'AgNF à 1,0 wt.% et les cycles de charge décharge galvanostatiques sont présentés sur la Figure 4.3b. L'électrolyte utilisé est composé de LP40 (EC et DEC à ratio massique 1:1 avec 1 M de  $\text{LiPF}_6$ ) avec 10 wt.% de FEC). La densité de courant appliquée est de  $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}_{\text{Li}}^{-2}$  et la capacité de décharge – *i.e.* de dépôt de Li dans l'aérogel – est limitée à  $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}_{\text{Li}}^{-2}$ . Le potentiel est limité à une fenêtre de -1 V à +1 V. En effet, les réactions qui peuvent avoir lieu à l'électrode d'argent comme le dépôt et le déplaçage du Li ou la formation des alliages d'argent et de lithium ont lieu entre -1 V et +1 V [170, 181, 182, 208].

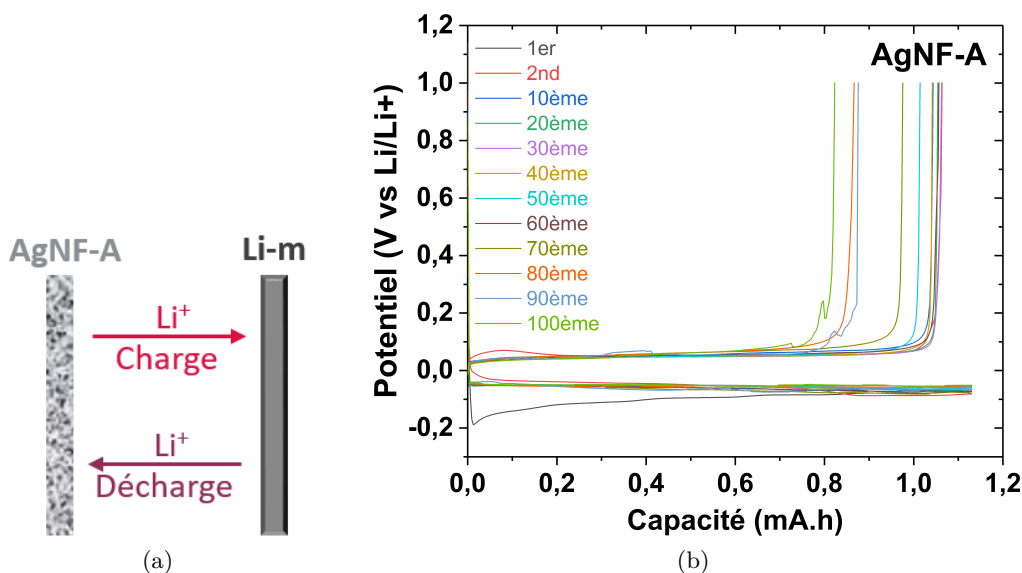


FIGURE 4.3 – (a) Représentation schématique de la circulation des ions  $\text{Li}^+$  entre le feuillard de Li et l'aérogel d'AgNF lors de la décharge et entre l'AgNF-A et le feuillard de Li lors de la charge et (b) cycles galvanostatiques de charge décharge entre un feuillard de lithium et un aérogel constitué d'AgNF à 1,0 wt.% en demi-cellule avec du LP40 et 10 wt.% de FEC en tant qu'électrolyte et à  $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}_{\text{Li}}^{-2}$  et limité à une capacité de  $1 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}_{\text{Li}}^{-2}$ .

Les courbes de charge-décharge galvanostatiques présentent un plateau autour de 0 V, cela signifie que lors du fonctionnement de la cellule au moins une réaction a lieu. Puisque le premier cycle correspond au déplacement du lithium du feuillard de lithium vers l'aérogel d'AgNF alors il s'agit d'une décharge (le Li étant plus électronégatif  $-3,04$  V et  $0,22$  V pour l'argent par rapport à une ESH (Electrode Standard à Hydrogène)). A la fin de la décharge, le potentiel augmente rapidement jusqu'à  $+1$  V car il n'y a plus de Li disponible au cyclage dans l'aérogel.

L'étude du tracé de capacité différentielle ( $dQ/dV = f(V)$ ) donne des informations concernant à la fois la thermodynamique sous-jacente et la cinétique du système. En effet, dans les tracés  $dQ/dV$ , les pics représentent les équilibres de phase. L'analyse de la capacité différentielle permet d'observer ce qui se passe dans une batterie de manière plus détaillée que ce qui peut être observé à l'aide de statistiques globales telles que la capacité, l'énergie et l'efficacité coulombique par cycle. Ainsi, la formation d'alliages AgLi, le plaquage de lithium métallique, la dégradation d'éléments organiques dans la cellule ou même le vieillissement de la cellule peuvent être observés sur ces tracés. Les activités électrochimiques se traduisent par des pics sur les tracés de  $dQ/dV = f(V)$ . La Figure 4.4 montre les  $dQ/dV = f(V)$  pour des aérogels d'AgNF à 1,0 wt.% mesurés à deux taux de charge de  $1,0 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}_{\text{Li}}^{-2}$  et de  $0,5 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}_{\text{Li}}^{-2}$ . Sur ce tracé, la moitié supérieure de la courbe correspond à l'oxydation (la charge), et la moitié inférieure correspond à la réduction (la décharge). Ici, la réduction correspond au plaquage du Li dans l'aérogel et l'oxydation correspond à son retrait. Les pics de ces courbes indiquent les potentiels auxquels les phénomènes électrochimiques apparaissent.

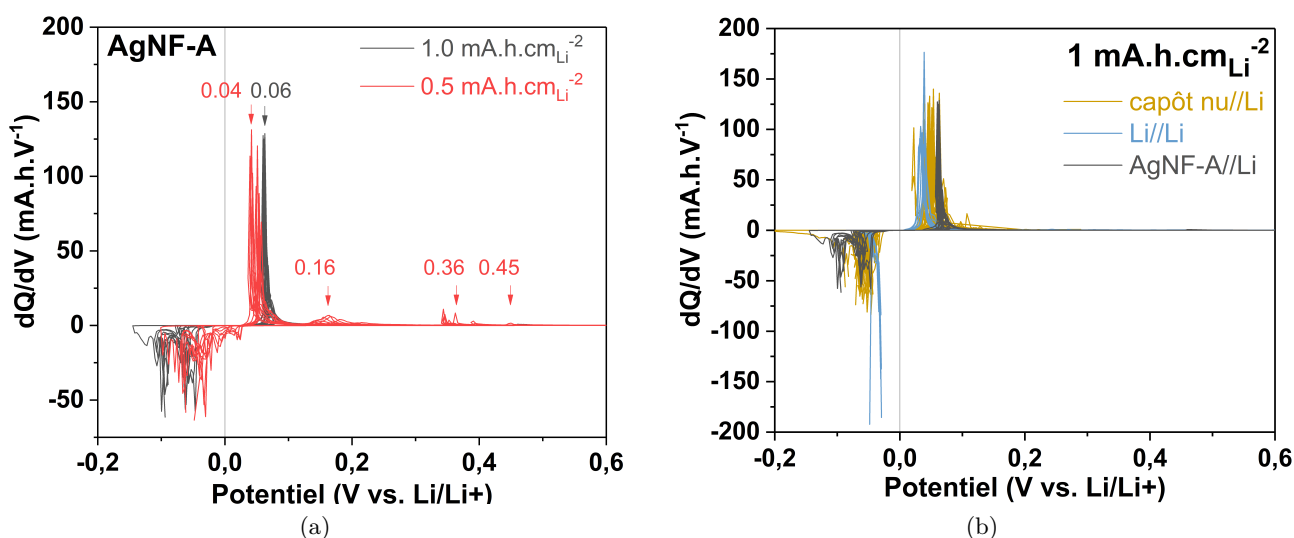


FIGURE 4.4 – Capacité différentielle (a) d'aérogels d'AgNF à 1,0 wt.% mesurés à deux taux de charge de  $1,0 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}_{\text{Li}}^{-2}$  et de  $0,5 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}_{\text{Li}}^{-2}$  et (b) d'un capot sans aérogel, d'un feuillard de lithium et d'un aérogel d'AgNF à 1,0 wt.% mesurés à  $1,0 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}_{\text{Li}}^{-2}$ .

Lors de la décharge, les pics sont localisés entre 0,0 et  $-0,2$  V vs. Li/Li+. Ces potentiels correspondent au potentiel de lithiation de l'Ag, à la formation de phases intermétalliques mais aussi au dépôt de Li métal. Il est donc impossible de distinguer quel mécanisme est en jeu lors du dépôt du Li. En revanche, lors du retrait du lithium – *i.e.* la charge –, à  $1,0 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}_{\text{Li}}^{-2}$ , seuls des pics entre 0,03 et 0,07 V vs. Li/Li+ sont observables mais à  $0,5 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}_{\text{Li}}^{-2}$ , en plus de ces pics entre 0,03 et 0,07 V vs. Li/Li+, des pics entre 0,1 et 0,5 V vs. Li/Li+ sont observables pour les dix premiers cycles. Nous avons vu dans le



Chapitre 1 dans la partie 3.3 que les nanoparticules d'argent étudiées par C.-M. Park *et al.* [184] présentaient également des pics aux mêmes potentiels que nos AgNF-A. De plus, C.-M. Park *et al.* ont également montré que ces pics étaient liés à la formation d'alliages  $\text{Li}_x\text{Ag}_y$  allant jusqu'à  $\text{Li}_9\text{Ag}_4$ . La formation d'alliages  $\text{Li}_x\text{Ag}_y$  est également observée dans d'autres travaux pour ces mêmes potentiels (voir Chapitre 1 partie 3.3) [181, 182, 208].

Les pics compris entre 0,03 et 0,07 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  se retrouvent sur le tracé de capacité différentielle du capot ne contenant pas d'aérogel montré sur la Figure 4.4b, il s'agit donc des pics associés à l'électroplaquage du Li massif puisque le capot est en acier inoxydable et ne peut donc former d'alliages avec le Li. Ainsi à plus faible taux de charge, la signature d'activités électrochimiques est observée en plus de celle associée à l'électrodissolution du Li-m plaqué lors de la décharge dont le potentiel associé est compris entre 0,03 et 0,07 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ . Ainsi, il peut s'agir du désalliage de  $\text{LiAg}$  en Ag ou alors de la dégradation de composés organiques tels que le PVP résiduel localisée en surface des AgNF.

Soulignons que l'absence de ces pics sur la capacité différentielle associée au cyclage à  $1,0 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}_{\text{Li}}^{-2}$  ne signifie pas que la formation d'alliage n'a pas lieu puisque si le mécanisme en jeu est de cinétique plus lente alors il se peut qu'il n'y ait pas de pics mais que des réorganisations pour que l'électrode soit à l'équilibre thermodynamique aient lieu. Afin de pouvoir conclure sur la formation d'alliages, un diffractogramme des rayons X a été réalisé sur les AgNF bruts et sur un aérogel après un premier dépôt de lithium à  $1,0 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}_{\text{Li}}^{-2}$ . Le diffractogramme est présenté sur la Figure 4.5.

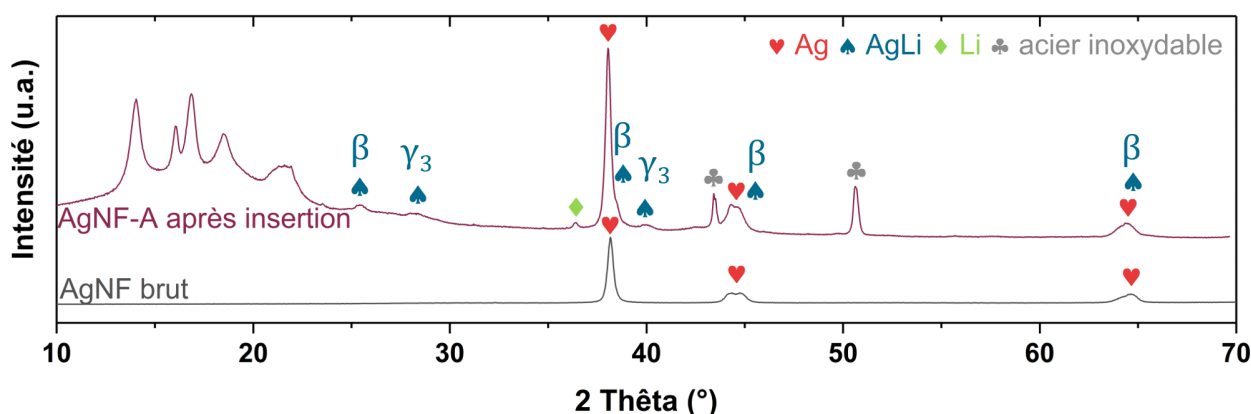


FIGURE 4.5 – Diffractogramme de DRX d'AgNF bruts (en bas) et d'un aérogel d'AgNF après premier dépôt de Li à la densité de courant de  $1,0 \text{ mA}\cdot\text{cm}_{\text{Li}}^{-2}$  jusqu'à une capacité de  $1,0 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}_{\text{Li}}^{-2}$  et après ouverture de la pile bouton (en haut) dans le capot en acier inoxydable et en présence du joint en plastique du capot qui n'a pu être retiré. La phase  $\beta$  correspond à l'alliage de composition  $\text{LiAg}$  et  $\text{Li}_{0,35}\text{Ag}_{0,65}$  et la phase  $\gamma_3$ ,  $\text{Li}_{1,18}\text{Ag}_{0,82}$ .

Les pics associés au joint en plastique sont situés sur les bas angles ( $10$  à  $25^\circ$ ) et ne perturbe pas l'analyse des pics associés aux métaux. Le diffractogramme de DRX après la première décharge révèle la formation d'alliages  $\beta$   $\text{LiAg}$  et  $\text{Li}_{0,35}\text{Ag}_{0,65}$  et  $\gamma_3$   $\text{Li}_{1,18}\text{Ag}_{0,82}$  et un dépôt de Li massif et la présence d'argent massif. Ainsi, les pics observés sur le tracé de capacité différentielle sont liés à la formation des alliages  $\text{Li}_x\text{Ag}_y$  et au dépôt de Li massif observés sur le diagramme de DRX. De plus, puisqu'il reste le signal de l'Ag massif, alors le Li ne pénètre pas complètement les AgNF dont une partie reste inchangée au cours des cycles. Ce qui pourrait permettre au réseau d'AgNF de conserver sa forme et sa structuration au cours des cycles de charge et décharge.

A  $0,5 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}_{\text{Li}}^{-2}$ , les pics de désalliage compris entre 0,3 et 0,5 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  ne sont

observables uniquement sur les 10 premiers cycles. La nature électrochimique du dépôt du Li dans l'aérogel est donc modifiée au fur et à mesure des cycles. Il est possible que cela soit lié à la non-réversibilité complète du retrait du Li (efficacité coulombique inférieure à 100 %). Néanmoins, les travaux de C.-M. Park *et al.* [184] ont montré que des réactions de désalliages avaient également lieu à potentiels compris entre 0,0 et 0,2 V vs. Li/Li<sup>+</sup> et peuvent donc être confondus avec la dissolution du Li<sup>0</sup>.

La Figure 4.6 compare les efficacités coulombiques d'un capot ne contenant pas d'aérogel et contenant un aérogel d'AgNF à 1,0 wt.% et d'un feuillard de cuivre.

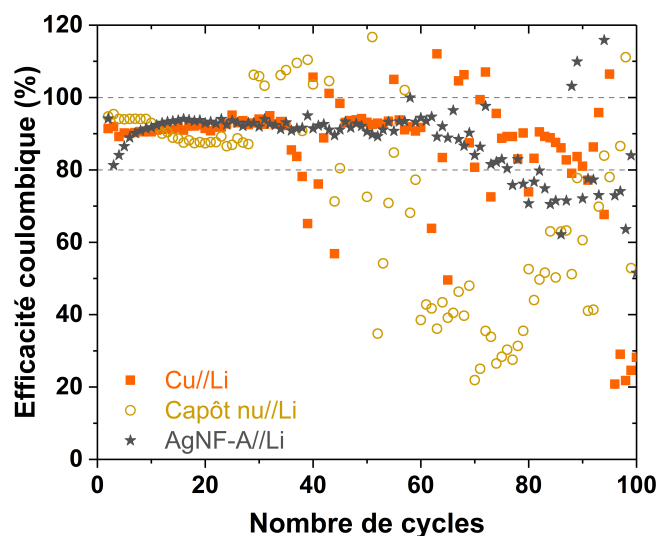


FIGURE 4.6 – Efficacité coulombique d'un AgNF-A à 1,0 wt.%, d'un capot sans aérogel et d'un feuillard de cuivre en demi-cellule à  $1,0 \text{ mA} \cdot \text{cm}_{\text{Li}}^{-2}$  jusqu'à une capacité de  $1,0 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}_{\text{Li}}^{-2}$ .

La présence de l'aérogel augmente grandement la stabilité de la demi-cellule dans ces conditions de cyclage en comparaison au capot sans l'aérogel. Il permet également une meilleure stabilité que le feuillard de cuivre puisque ce dernier subit une première dégradation où l'efficacité coulombique est inférieure à 80 % au cycle n°37. L'efficacité coulombique est néanmoins récupérée et stabilisée autour de 93 % des cycles 47 à 60. Alors que l'efficacité coulombique de l'aérogel ne décroît en dessous de 80 % qu'à partir du cycle n°77.

Des cellules ont été ouvertes à différentes étapes des cycles, l'observation au MEB des électrodes est présentée dans les Figures : 4.7 à  $t_0$  et à l'issue des premiers dépôts (décharge) et retraits (charge) de Li, 4.8 à l'issue des dixièmes dépôts et retrait et 4.10 à l'issue des centièmes dépôts et retrait. L'intérêt de ses observations est de suivre l'évolution de l'électrode au cours des cycles, mais aussi de voir où se localise le placage du Li-m et ainsi de constater s'il y a formation de dendrites.

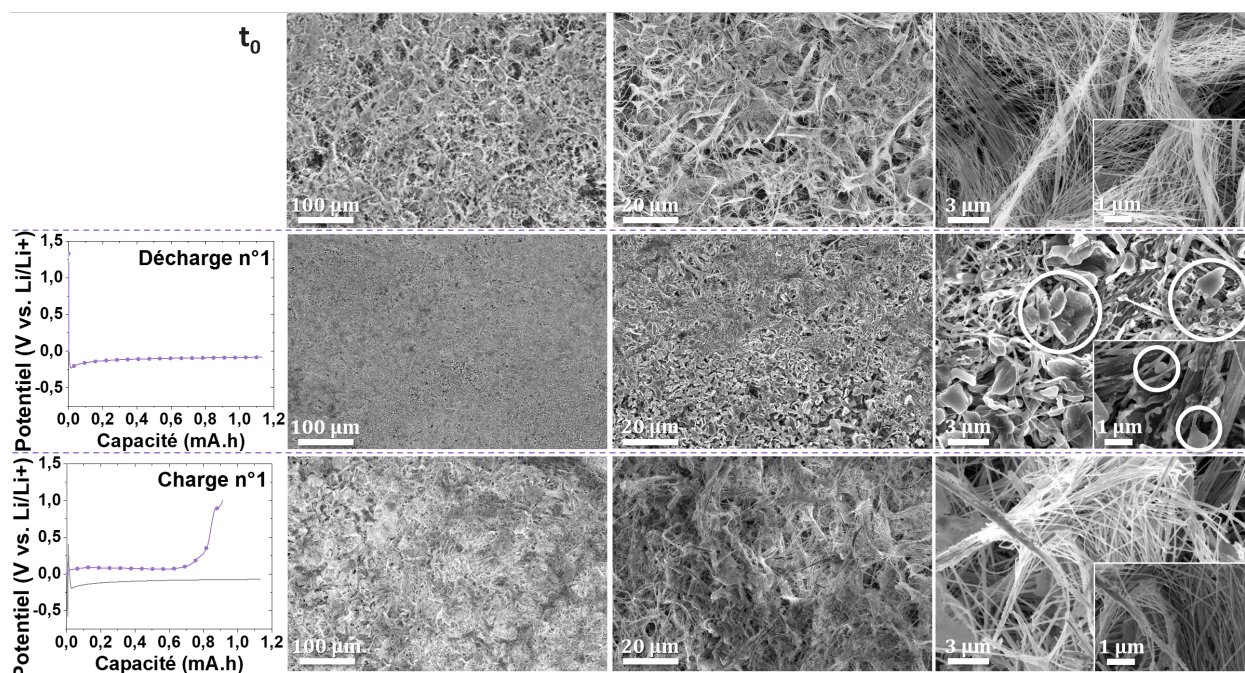


FIGURE 4.7 – Clichés MEB de l'électrode d'AgNF-A désassemblée après (de haut en bas) : aucun cycle, une première décharge et une première charge toutes deux à une densité de courant de  $1,0 \text{ mA} \cdot \text{cm}_{\text{Li}}^{-2}$  et limitées à la capacité de  $1,0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Les zones présentant une forte quantité de Li déposée ont été entourées en blanc.

Lors du premier dépôt, la surface de l'électrode observée à plus grande échelle est homogène sur toute la surface en regard du feuillard de lithium. A plus petites échelles, le dépôt de Li présente des inhomogénéités avec des croissances localisées à la surface des AgNF mais aussi à certains endroits sous forme d'amas sphériques de Li (visibles sur les clichés d'échelle 1 et  $3 \mu\text{m}$ ). Ces excroissances sont le dépôt de Li sur l'aérogel d'AgNF, il ne peut s'agir de la SEI car cette dernière ne fait en général que quelques nanomètres d'épaisseur. Notons que le dépôt n'est pas uniforme sur toute la surface des clichés MEB de la décharge car il a été en partie altéré lors du retrait des séparateurs. Le Li étant un atome de très faible masse, l'analyse élémentaire par EDX ne permet pas d'identifier la présence de Li.

Les clichés obtenus pour la première charge – *i.e.* retrait – sont proches des clichés obtenus pour  $t_0$  avec les AgNF à nouveau visibles contrairement au premier dépôt de Li. Ainsi, les AgNF et le réseau poreux formé de ces derniers sont stables électrochimiquement dans ces conditions de mesure. Alors que les amas de taille microniques et les sphères ne sont plus observés, il semble que parmi les fils une fine couche soit observable. Nous avons vu sur la Figure 4.6 que l'efficacité coulombique du premier cycle des AgNF-A vaut 94%. Cette perte d'efficacité coulombique est liée à la réduction de l'électrolyte à la surface de l'électrode (formation de la SEI) mais aussi à la perte de Li immobilisé sur les AgNF et observable sur ces clichés MEB. Néanmoins, une bonne réversibilité du dépôt et du retrait du Li dans les AgNF-A est observée sur ce premier cycle.

La porosité de l'aérogel est également observée avant et après le cyclage du Li sur les clichés MEB. Pourtant, le montage en demi-cellule implique l'ajout d'électrolyte, de séparateurs et de pression afin de fermer la pile bouton. Nous avons vu dans le chapitre 3 à la partie 1 que les AgNF-A présentaient des résistances mécaniques faibles avec un module d'Young égal à 116 Pa pour l'aérogel à 1,0 wt.%. Même si la congélation est modifiée entre

les aérogels du chapitre précédent et de ce chapitre puisque la nature et la dimension des moules ont changées, l'information sur la tenue mécanique faible de l'aérogel uniquement constitué d'AgNF reste vraie. Ainsi, la conservation de la porosité n'était pas triviale.

Une phase d'activation de l'électrode est observable sur l'efficacité coulombique des premiers cycles sur la Figure 4.6. Le suivi de l'évolution de l'électrode a donc été effectué après cette activation sur les dixièmes charges et décharges.

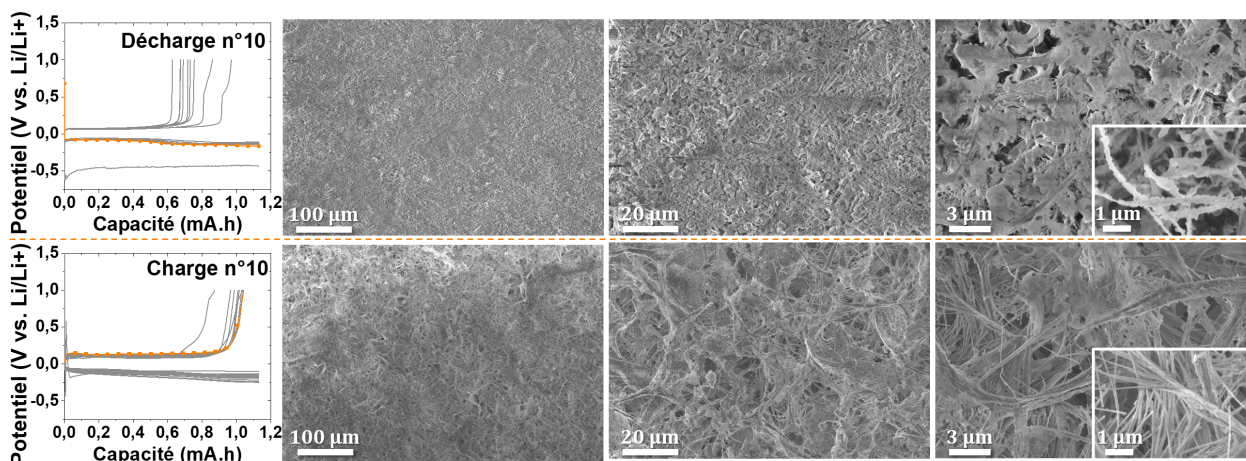


FIGURE 4.8 – Clichés MEB de l'électrode d'AgNF-A désassemblée à la dixième décharge et à la dixième charge (de haut en bas) à  $1,0 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  et de décharge limitée à  $1,0 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Après neuf cycles complets, la différence entre l'électrode après la décharge et après la charge est moins facilement observable que lors du premier cycle mais reste tout de même facilement observable. En effet, après la charge l'électrode apparaît plus poreuse qu'après la décharge puisqu'elle contient moins de Li plaqué. Le dépôt de Li est uniforme autour des AgNF et aucune dendrite n'est observée. Les fils restent davantage visibles lors de la charge que lors de la décharge comme montré sur la Figure 4.9.

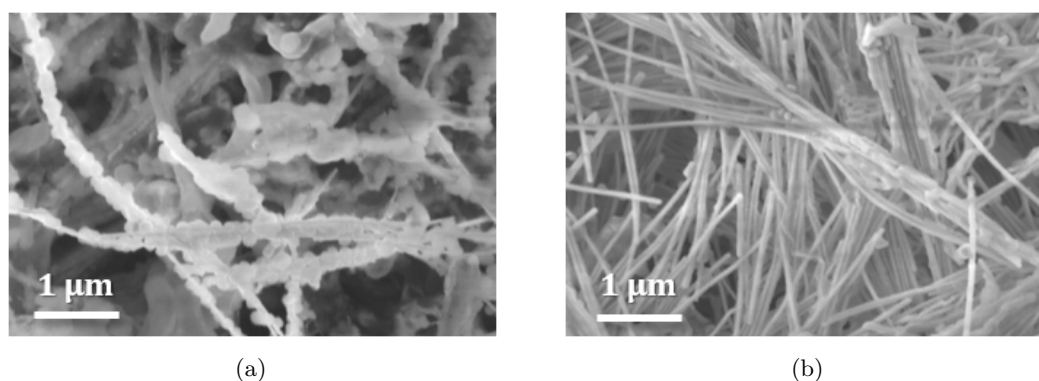


FIGURE 4.9 – Clichés MEB à fort grossissement localisé sur des AgNF d'électrodes d'AgNF-A désassemblée à (a) la dixième décharge et (b) à la dixième charge à  $1,0 \text{ mA}\cdot\text{cm}_{\text{Li}}^{-2}$  et de décharge limitée à  $1,0 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}_{\text{Li}}^{-2}$ .

A partir du cycle n°77, l'électrode d'AgNF-A est grandement altérée et son efficacité coulombique chute en dessous de 80%. La cellule a été observée lors du centième cycle afin d'observer la cellule dégradée.

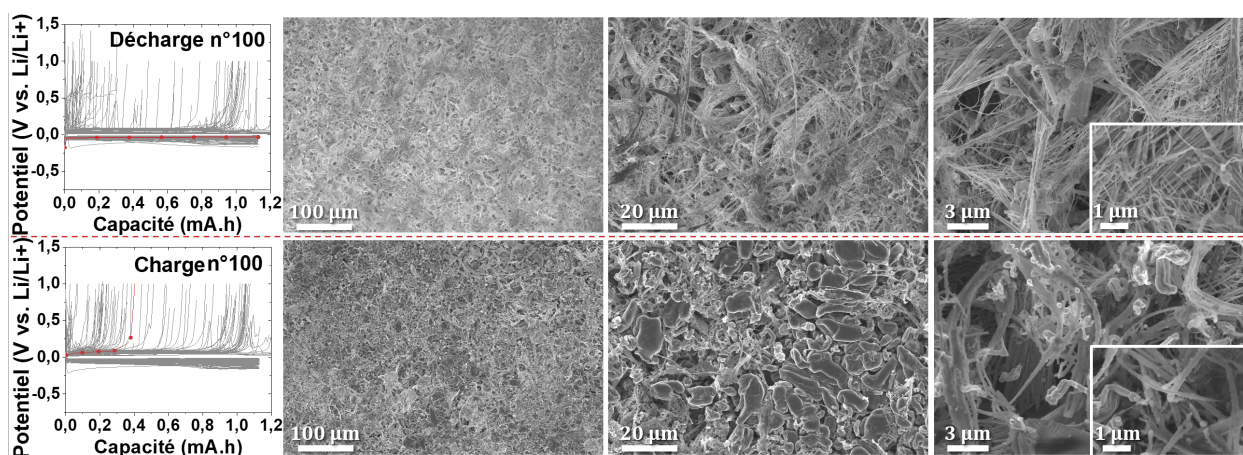


FIGURE 4.10 – Clichés MEB de l'électrode d'AgNF-A désassemblée à la centième décharge et à la centième charge (de haut en bas) à  $1,0 \text{ mA} \cdot \text{cm}_{\text{Li}}^{-2}$  et de décharge limitée à  $1,0 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}_{\text{Li}}^{-2}$ .

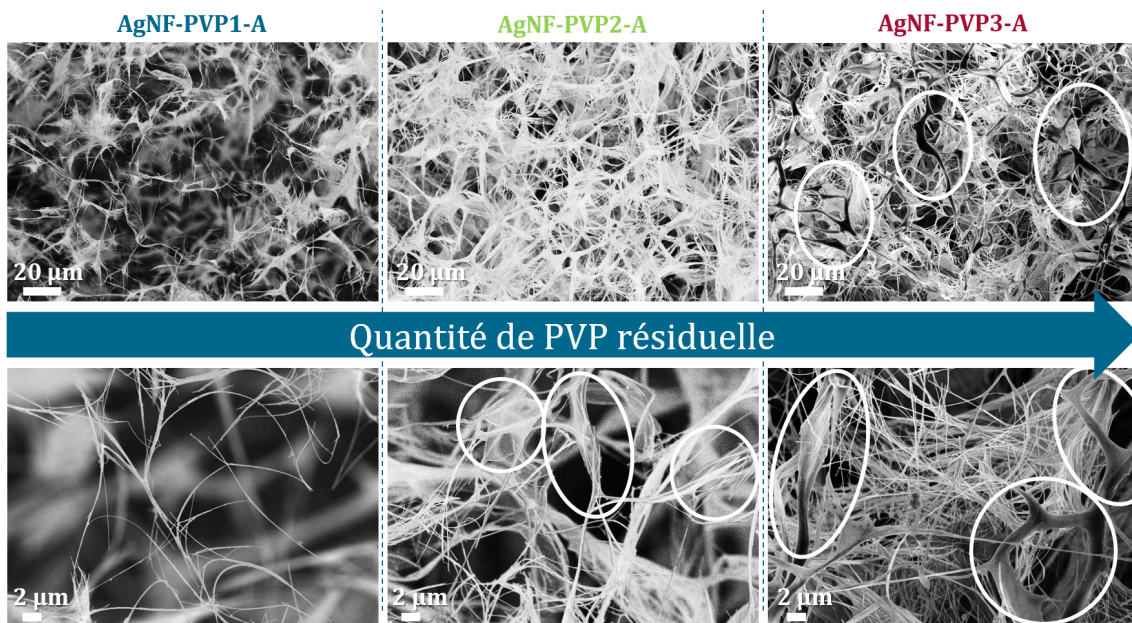
A l'issue de 99 cycles complets, l'électrode d'AgNF-A présente une surface presque lisse avec des zones plus riches en Li. Les fils apparaissent plus larges. Du fait de l'enchevêtrement, des mesures fiables des diamètres n'ont pu être réalisées. Cela montre bien que le Li reste progressivement piégé dans l'électrode à chaque dépôt.

Le lithium peut être inséré dans les aérogels d'AgNF et forme un alliage AgLi et un dépôt de Li massif. Ce dépôt est réversible au mieux à 93 %. La dégradation progressive de la demi-cellule est liée à l'immobilisation du Li dans l'aérogel. Les aspérités du réseau d'AgNF sont progressivement remplies de Li-m devenu inactif. Néanmoins, l'utilisation de l'aérogel a permis de retarder la dégradation de la demi-cellule sur 47 cycles de plus que Li//Li (efficacité coulombique comprise entre 80 et 100 %). L'objectif de la suite de l'étude en demi-cellule est de chercher à comprendre quels sont les leviers importants à contrôler pour améliorer les performances des électrodes d'aérogels d'AgNF.

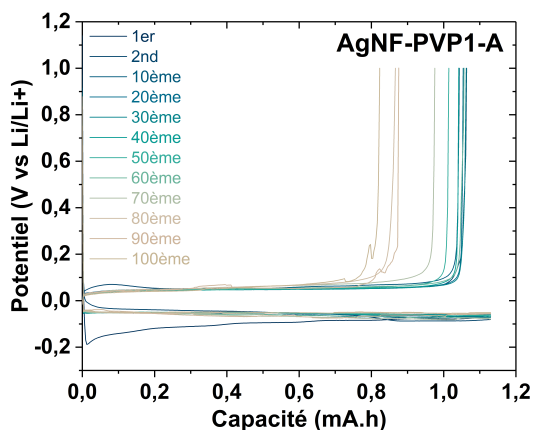
### 1.2.2 Effet du PVP résiduel

Nous avons vu dans le Chapitre 2 que les solutions d'AgNF après synthèse contiennent des résidus notamment des nanoparticules d'argent d'autres formes que des AgNF et des résidus organiques notamment l'agent réducteur et solvant (l'EG) et l'agent bloquant de surface (le PVP). Les étapes de purification – décantation puis floculation – ont été mises en place pour éliminer ces résidus. La décantation permet l'élimination des particules et la floculation l'élimination des résidus organiques. Ainsi, le nombre de lavages par floculation est lié à la quantité de PVP résiduelle de la solution lavée et donc contenue dans les aérogels. L'objectif de cette sous-section est d'évaluer l'impact de la présence de PVP résiduel dans les aérogels sur leurs propriétés électrochimiques. Il est important d'évaluer l'influence de la présence du PVP puisque nombre de polymères ont des activités électrochimiques ce qui peut perturber le système. Notons qu'il est important de nuancer les résultats obtenus dans cette partie puisque nous n'avons pas pu quantifier précisément la PVP, la PVP est observée en quantité plus ou moins abondante sur les aérogels sur les clichés MEB.

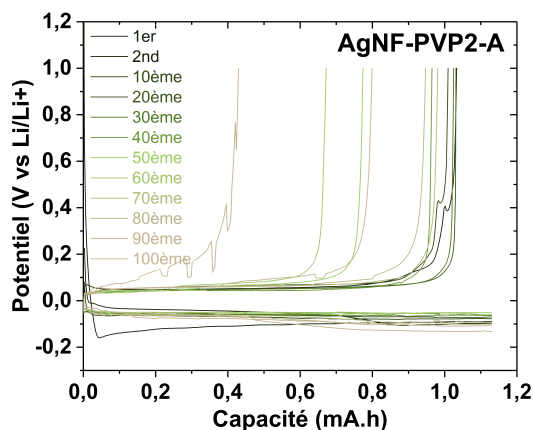
La Figure 4.11a présente trois aérogels contenant 1,0 wt.% d'AgNF ainsi que des taux de PVP variables. Les cycles galvanostatiques de ces trois aérogels sont présentés sur les Figures 4.11b à 4.11d et les efficacités coulombiques associées sont présentées sur la Figure 4.11e.



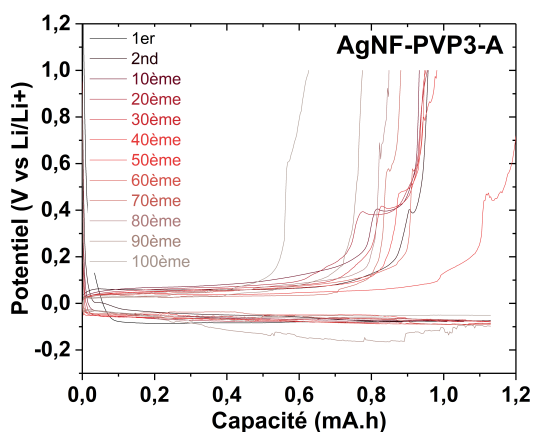
(a)



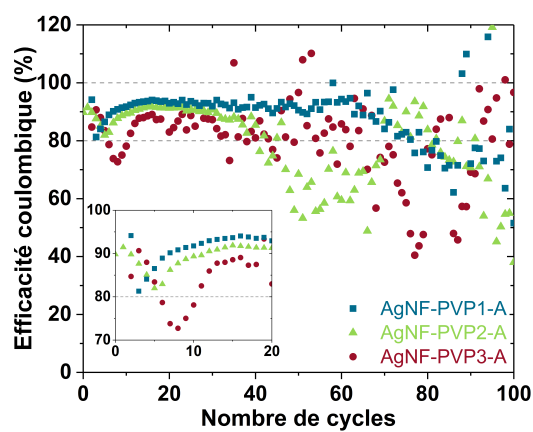
(b)



(c)



(d)



(e)

FIGURE 4.11 – (a) Clichés MEB à deux grossissements différents d'aérogels de 1,0 wt.% d'AgNF contenant trois taux de PVP résiduel croissants de gauche à droite. Les zones les plus riches en PVP sont entourées en blanc. Cycles de charge-décharge galvanostatiques de trois aérogels à 1,0 wt.% d'AgNF contenant trois taux de PVP croissants de (a) AgNF-PVP1-A, (b) AgNF-PVP2-A à (c) AgNF-PVP3-A et (d) efficacités coulombiques sur 100 cycles de ces trois aérogels.

Le surpotentiel est un creux significatif de tension observé au début du premier dépôt de Li, puis suivi d'un plateau de tension. Comme discuté dans le Chapitre 2, un surpotentiel est observé lors de l'étape d'activation lors de la première décharge – *i.e.* le premier dépôt de Li. Ce surpotentiel est lié à l'efficacité de la tension d'une cellule et dans le cas particulier de notre système ce surpotentiel implique que moins d'énergie est récupérée que prévu par l'étude thermodynamique. En effet, il faut appliquer une tension supérieure pour permettre le dépôt de Li, il reflète donc la difficulté cinétique d'insérer les ions dans l'électrode. Le surpotentiel est également lié à des dépôts de moins bonne qualité. Les valeurs de surpotentiels observés sur ces trois aérogels d'AgNF sont présentées sur la Table 4.1.

TABLE 4.1 – Valeurs des surpotentiels observées lors du premier dépôt de Li sur les aérogels d'AgNF contenant des quantités croissantes de PVP résiduel.

	Surpotentiel de première décharge (V)
AgNF-PVP1-A	$-0,19 \pm 0,01$
AgNF-PVP2-A	$-0,15 \pm 0,01$
AgNF-PVP3-A	$-0,10 \pm 0,02$

Le surpotentiel de la première décharge décroît avec l'augmentation de la quantité de PVP résiduelle. Le PVP faciliterait donc le dépôt du Li dans les aérogels. Pourtant, les efficacités coulombiques révèlent que la présence de PVP induit une chute de la durée de vie en nombre de cycle de la demi-cellule. Une dégradation rapide dès les dix premiers cycles est observée sur l'AgNF-PVP3-A et une dégradation au 40ème cycle pour l'AgNF-PVP2-A alors que la dégradation est observée au 60ème cycle pour l'AgNF-PVP1-A. Ainsi, même si le dépôt du Li est facilité par le PVP, la dégradation de la demi-cellule est accélérée par la présence de PVP.

Les tracés des capacités différentielles de ces deux échantillons d'AgNF sont présentés sur la Figure 4.12.

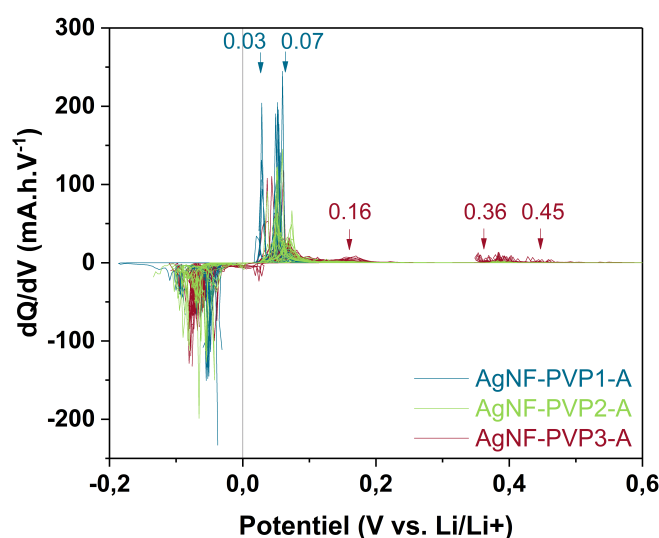


FIGURE 4.12 – Capacité différentielle d'aérogels à 1,0 wt.% d'AgNF avec trois taux de PVP résiduel croissant de AgNF-PVP1-A à AgNF-PVP3-A.

Lors de la décharge, un plateau à 0,4 V est observé pour AgNF-PVP2-A et AgNF-PVP3-A soit les deux échantillons contenant le plus de PVP résiduel. Ces pics, du fait de ce

potentiel peuvent être associés autant à la formation d'alliages qu'à l'activité électrochimique du PVP résiduel. L'absence de ces plateaux sur l'échantillon contenant le moins de PVP résiduel ne signifie pas que les alliages ne se forment pas puisque la DRX de ce même échantillon montré sur la Figure 4.5 montre que des alliages AgLi et du Li massif se sont formés à l'issue du premier dépôt de Li.

Comme expliqué dans la partie précédente (Section 1.2.1), le tracé de  $dQ/dV = f(V)$  donne des informations sur la thermodynamique et la cinétique des réactions ayant lieu lors du transfert de charge. Des pics en plus du pic associé à la dissolution du lithium métal situé entre 0,0 et 0,1 V présent sur tous les aérogels sont observés entre 0,3 et 0,5 V et autour de 0,2 V pour l'AgNF-PVP3-A et un pic très faible à 0,4 V pour l'AgNF-PVP2-A. Ces pics peuvent être associés à une modification de la cinétique du dépôt du Li entre les trois aérogels d'AgNF ou bien à l'activité électrochimique du PVP. Ainsi, soit le PVP perturbe la cinétique du dépôt du Li ce qui rendrait les pics de formation des alliages visibles sur les tracés des capacités différentielles à ce taux de charge soit le PVP réagit à ces mêmes potentiels. Puisque dans la partie précédente (Section 1.2.1) nous avons vu que les pics compris entre 0,3 et 0,5 V étaient observés lorsque la charge était effectuée à  $0,5 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}_{\text{Li}}^{-2}$  et pas à  $1,0 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}_{\text{Li}}^{-2}$ , il est plus probable qu'il s'agisse de la formation des alliages AgLi plutôt que l'activité électrochimique du PVP résiduel.

L'importance du lavage et du retrait du maximum de PVP résiduel a donc été démontrée dans cette section. Par la suite, les aérogels considérés ont été synthétisés à partir de la solution contenant le moins de PVP résiduel (solution de synthèse de l'AgNF-PVP1-A).

### 1.2.3 Effet de la structuration en aérogel

L'intérêt de la structuration en aérogel a été étudié en comparant un aérogel à un dépôt plan et homogène contenant la même quantité d'AgNF à partir d'une solution contenant peu de PVP résiduel (PVP non visible au MEB). La concentration initiale en AgNF de l'AgNF-A (réseaux 3D) et du dépôt plan d'AgNF (réseaux 2D) est de 1,0 wt.% avant séchage et des clichés MEB de ces échantillons sont présentés sur la Figure 4.13. Une comparaison a également été faite à un feuillet de cuivre qui est un collecteur de courant standard.

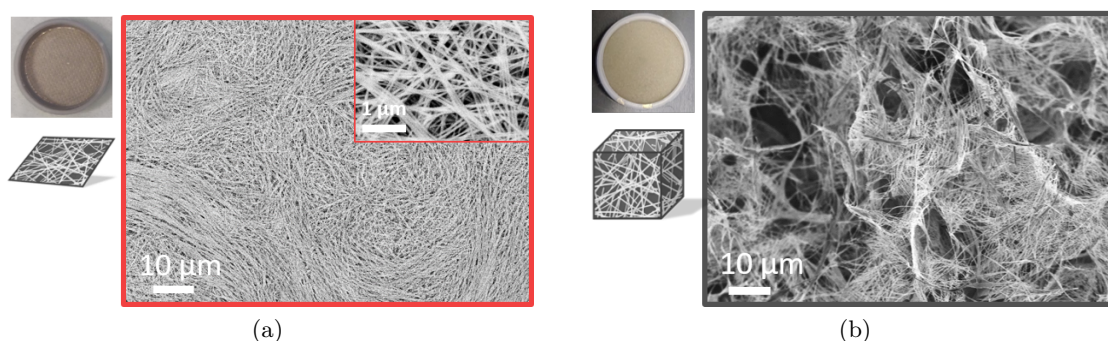


FIGURE 4.13 – Photographie, schéma et cliché MEB d'AgNF en (a) dépôt plan dense et (b) aérogel de même quantité totale d'AgNF.

Les 100 cycles de charge décharge galvanostatique de l'AgNF-A sont présentés sur la Figure 4.14a. Les résultats d'efficacité coulombique des demi-cellules sont présentés sur la Figure 4.14b. Le taux de charge appliqué est de  $1,0 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}_{\text{Li}}^{-2}$  pour un courant de



$1,0 \text{ mA} \cdot \text{cm}_{\text{Li}}^{-2}$ . Les surpotentiels extraits du premier cycle galvanostatique sont renseignés dans la Table 4.2.

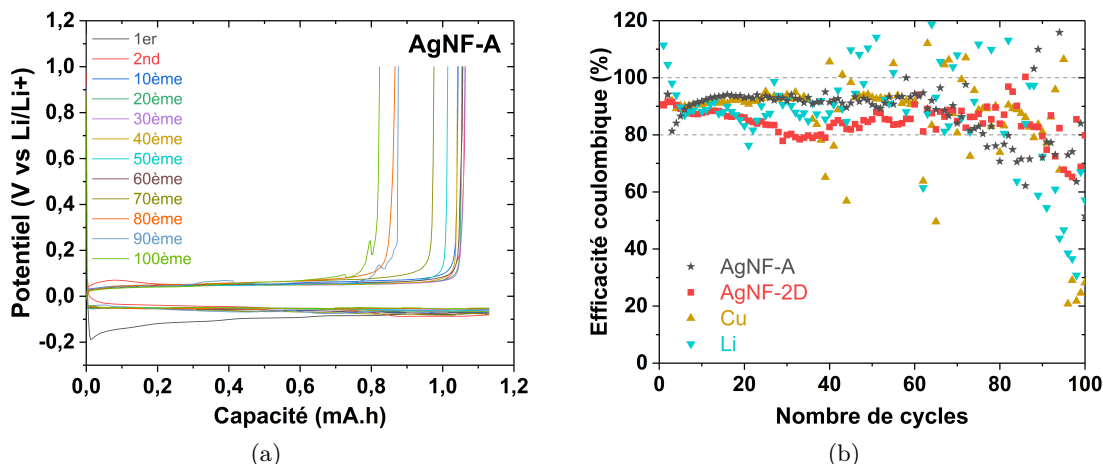


FIGURE 4.14 – (a) Cyclage d'AgNF-A à 1,0 wt.%. (b) Efficacité coulombique de demi-cellules d'AgNF-A (étoiles gris foncé), de dépôts plans d'AgNF (carrés rouges) et d'un feuillet de cuivre en face d'un feuillet de lithium avec LP40 et 10 wt.% de FEC comme électrolyte.

TABLE 4.2 – Valeurs des surpotentiels observées lors du premier dépôt de Li sur les aérogels d'AgNF, les dépôts plans d'AgNF et les feuillards de cuivre.

	Surpotentiel de première décharge (V)
AgNF-A	$-0,19 \pm 0,01$
AgNF-2D	$-0,02 \pm 0,01$
Cu-foil	$-0,25 \pm 0,01$
Li-foil	$-0,36 \pm 0,03$

Les feuillards de Li et de Cu ont les surpotentiels de première décharge les plus élevés ( $-0,36 \text{ V}$  et  $-0,25 \text{ V}$  respectivement). La difficulté cinétique de plaquage du Li sur ces électrodes est donc la plus importante et résulte d'un dépôt moins homogène. Ce résultat est en accord avec la dégradation rapide observée sur les efficacités coulombiques de cette cellule symétrique et cette demi-cellule. En effet, la cellule symétrique Li//Li présente une grande variabilité dès les premiers cycles et d'autant plus à partir du 40ème cycle et la demi-cellule Cu//Li est légèrement plus stable mais est dégradée à partir du 37ème cycle. L'AgNF-A présente une chute initiale de 5 % de 90 % à 85 % de capacité coulombique sur les 3 premiers cycles suivi d'une stabilisation à 90 % du cycle n°15 à n°60. Cette variation initiale correspond à l'activation de la cellule, de nombreux mécanismes peuvent être en jeu comme la formation de la SEI ou l'immobilisation de Li soit dans l'alliage soit à la surface de l'électrode. Puis une dégradation rapide est observée à partir du cycle n°67. L'AgNF-2D, dont le surpotentiel de première décharge est le plus bas ( $-0,02 \text{ V}$ ) et dans lequel le Li s'insère le plus aisément, présente une dégradation initiale continue jusqu'à atteindre 80 % après 35 cycles.

La structuration en aérogel des AgNF permet d'augmenter et de stabiliser l'efficacité coulombique de la demi-cellule. Ainsi, la structuration 3D permet de faciliter le retrait du Li du réseau des AgNF. En revanche, la dégradation de la demi-cellule contenant l'aérogel

est rapide à partir du cycle n°67 alors que pour les dépôts plans d'AgNF, la dégradation est moins rapide. L'efficacité coulombique est même récupérée après la chute à 80 % à partir du cycle n°40. Même si les contacts interobjets dans un aérogel sont plus localisés que dans le dépôt plan et qu'une détérioration du réseau lors de cyclages de Li pourrait être à terme plus critique pour un aérogel que pour un dépôt plan, l'AgNF-A//Li présente de bien meilleures performances en termes d'efficacité coulombique.

Les tracés des capacités différentielles de ces deux échantillons d'AgNF 2D et 3D sont présentés sur la Figure 4.15.

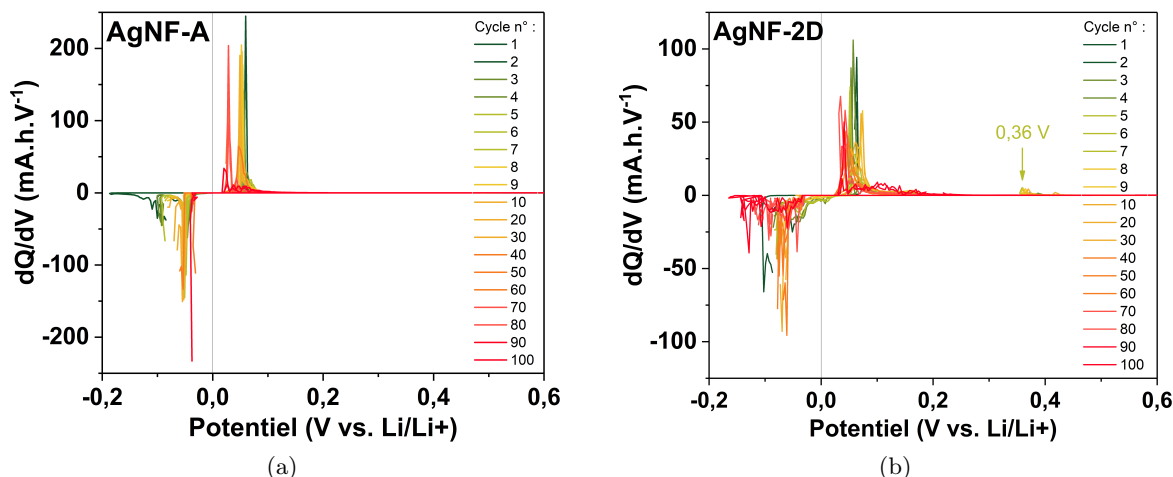


FIGURE 4.15 – Capacités différentielles de demi-cellules avec (a) un aérogel d'AgNF et (b) un dépôt plan d'AgNF contenant la même quantité totale d'AgNF pour des cycles de charge décharge galvanostatiques à  $1,0 \text{ mA}\cdot\text{cm}_{\text{Li}}^{-2}$  et de décharge limitée à  $1,0 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}_{\text{Li}}^{-2}$ .

L'analyse de la capacité différentielle révèle que le pic à 0,36 V observé uniquement sur l'AgNF-2D et pas sur l'AgNF-A est présent uniquement lors des 20 premiers cycles. Par ailleurs, tous deux présentent le pic associé au dépôt de Li massif. Comme pour les échantillons contenant davantage de PVP, le fait d'observer ces pics qui doivent être liés au désalliage implique que la cinétique de la réaction a été modifiée par la structuration. De plus, le fait que ces pics ne soient présents que sur les 20 premiers cycles révèle qu'il y a évolution de la cinétique de retrait du Li au fur et à mesure des cycles. Ainsi, après ces 20 premiers cycles il est possible que l'alliage ne se forme plus ou bien que la cinétique soit à nouveau modifiée.

Il est intéressant de souligner que les pics entre 0,3 et 0,5 V sont observés sur les matériaux présentant les dégradations les plus rapides et constitue une information prévisionnelle sur la durée de vie des cellules.

#### 1.2.4 Effet de la concentration

L'intérêt de la structuration en aérogel des AgNF en termes d'efficacité coulombiques a été montré expérimentalement dans la section précédente. Cette étude a été effectuée à concentration fixée à 1,0 wt.% en AgNF. L'objectif de cette section est à présent de discuter de l'influence du taux de charge en AgNF à volume constant de solution avant lyophilisation (300  $\mu\text{L}$ ). Des clichés optiques et au MEB d'échantillons de concentration en AgNF variant de 0,5 à 3,0 wt.% sont présentés sur la Figure 4.16.

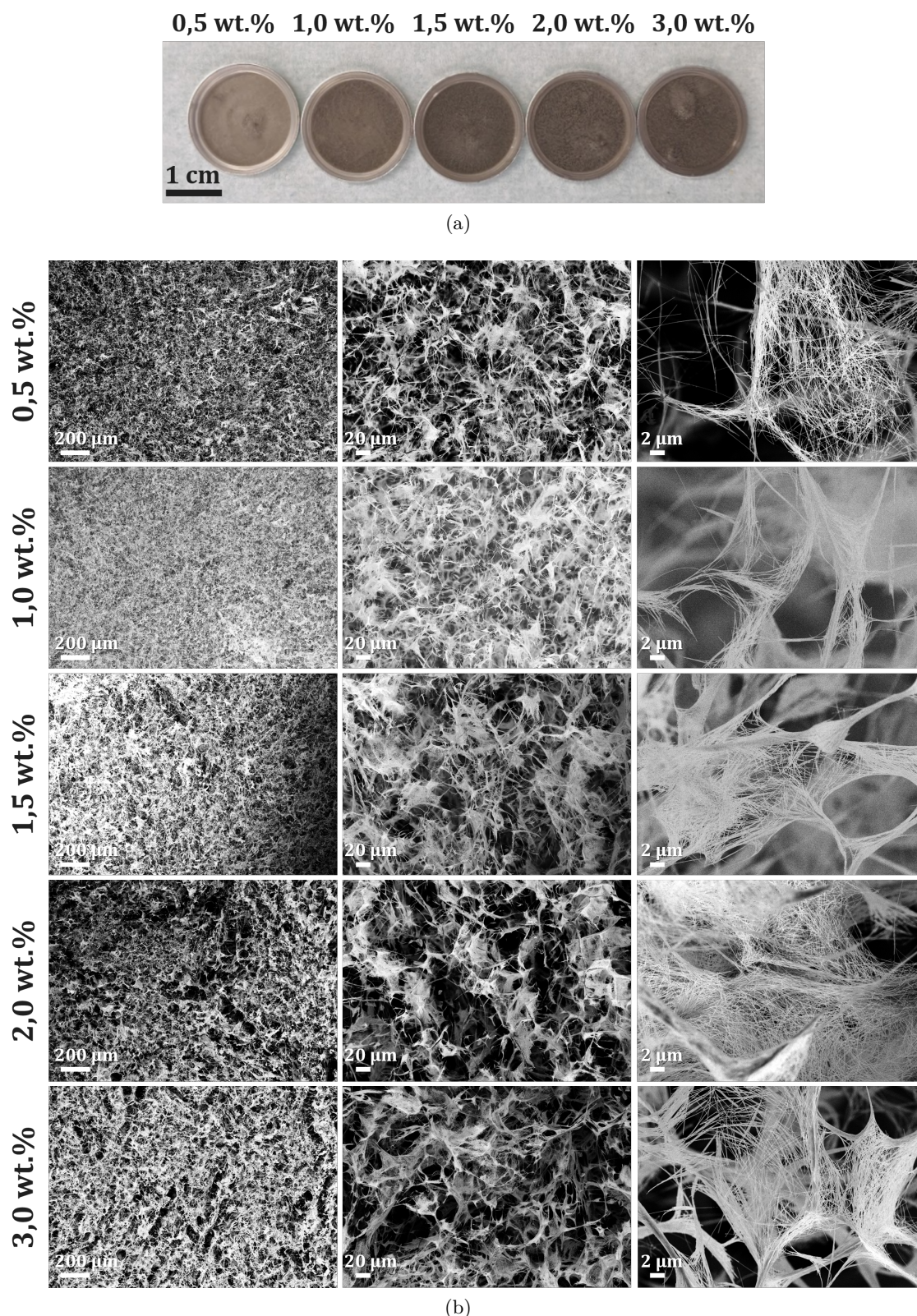


FIGURE 4.16 – Aérogels d'AgNF de différentes concentrations massiques synthétisés directement dans les capots de piles boutons pour des concentrations de 0,5 wt.%, 1,0 wt.%, 1,5 wt.%, 2,0 wt.% et 3,0 wt.% : (a) photographies optiques et (b) clichés MEB.

Macroscopiquement, l'effet de l'augmentation de la concentration en AgNF est visible à l'œil, les échantillons étant de plus en plus sombres. Au MEB, les parois de pores

apparaissent plus denses en AgNF. L'effet sur les propriétés électrochimiques en demi-cellules de l'augmentation de la concentration en AgNF est présenté sur la Figure 4.17. Les courbes de premier dépôt du Li, les surpotentiels calculés et les efficacités coulombiques pour des aérogels de concentrations initiales allant de 0,5 wt.% à 3,0 wt.% et pour un capot "nu" ne contenant pas d'aérogel sont présentés sur cette figure.

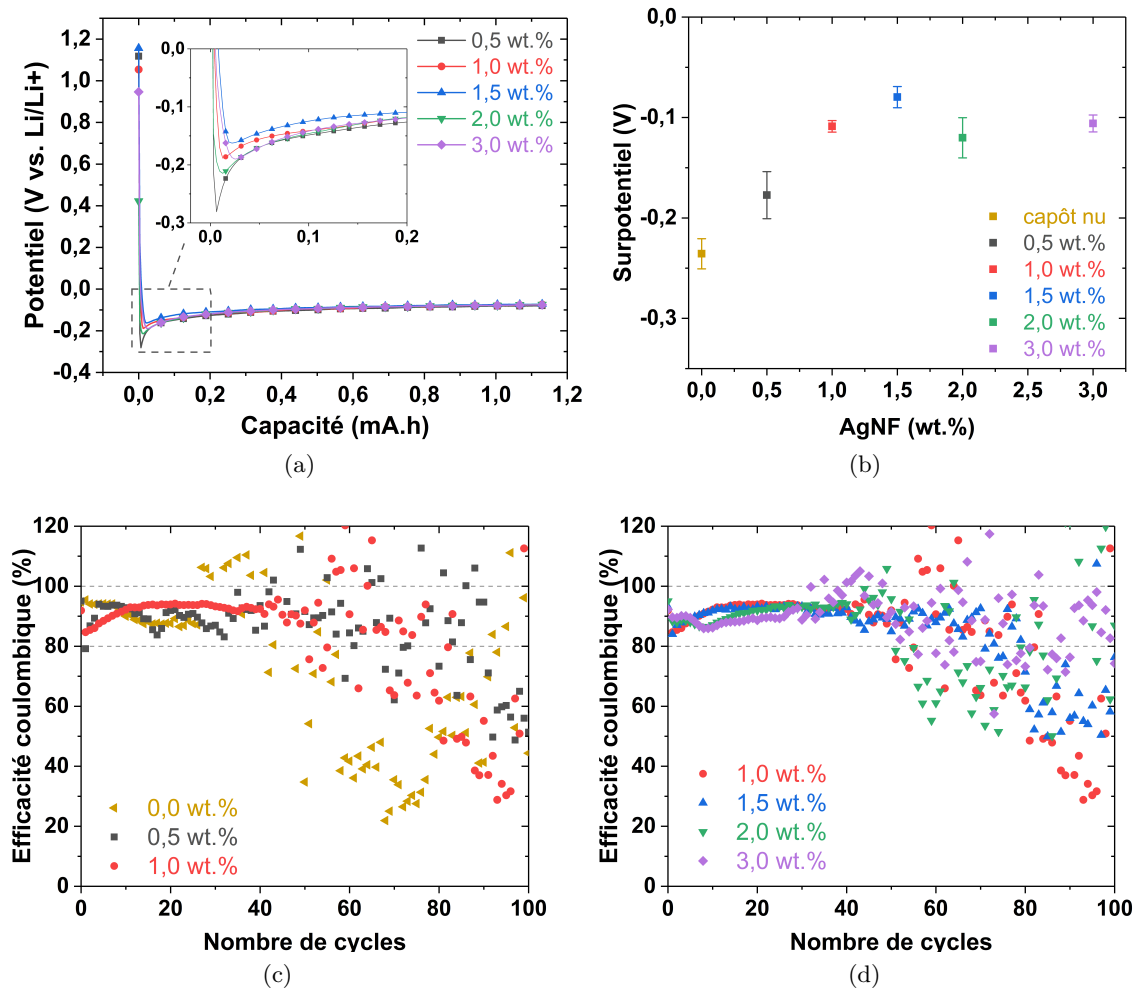


FIGURE 4.17 – Aérogels de concentrations allant de 0,5 wt.% à 3,0 wt.% et capot "nu" (ne contenant pas d'aérogel) en demi-cellules à  $1,0 \text{ mA} \cdot \text{cm}_{\text{Li}}^{-2}$  et de décharge limitée à  $1,0 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}_{\text{Li}}^{-2}$  : (a) premières décharges, (b) surpotentiels de première décharge, (c) efficacités coulombiques des aérogels à faible taux de charge en AgNF (de 0,0 wt.% à 1,0 wt.%) et (d) à fort taux de charge en AgNF (de 1,0 wt.% à 3,0 wt.%) sur 100 cycles.

Les surpotentiels calculés sur les premiers dépôts de Li diminuent avec la concentration en AgNF jusqu'à atteindre un minimum à 1,5 wt.%. Les surpotentiels varient de  $-0,24 \pm 0,02 \text{ V}$  à  $-0,08 \pm 0,01 \text{ V}$  pour le capot "nu" et l'aérogel à 1,5 wt.% respectivement. Cet optimum atteint à 1,5 wt.% est un compromis trouvé entre surface développée et perméabilité du réseau à l'électrolyte et donc accessibilité des ions  $\text{Li}^+$  au réseau d'AgNF. Lorsque le surpotentiel de première décharge diminue, l'accessibilité est à son optimum pour ces conditions de préparation de demi-cellule et de cyclage.

La comparaison de l'évolution de l'efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles pour différents taux de charge en AgNF montre que lorsque la quantité d'AgNF est insuffisante (sans AgNF et avec 0,5 wt.%) la cyclabilité est rapidement perdue avec

une détérioration située autour du cycle n°30. Les aérogels contenant au moins 1,0 wt.% d'AgNF présentent des plateaux stables sur au moins vingt cycles à des valeurs proches de 90%. Ce plateau de stabilité n'était pas observable sur l'aérogel à 0,5 wt.% dont le comportement s'apparente à celui du capot sans AgNF. Ainsi, la concentration en AgNF doit être au moins supérieure ou égale à 1,0 wt.% pour qu'un effet positif des AgNF soit observé. La concentration à 1,5 wt.% présente les meilleures performances en cyclabilité puisque son efficacité coulombique reste stable et supérieure à 80% jusqu'au cycle n°70 (les concentrations 1,0 et 2,0 wt.% restent supérieures à 80% jusqu'au cycle n°50). Les concentrations 2,0 et 3,0 wt.% présentent des cyclabilités inférieures à la concentration 1,5 wt.% puisque le seuil des 80% est dépassé à partir des cycles n°49 et n°35 respectivement. L'optimum situé à 1,0 wt.% et 1,5 wt.% en termes de surpotentiels initiaux se retrouve également au niveau des performances d'efficacité coulombique. Le compromis à trouver entre accessibilité du réseau pour les ions  $\text{Li}^+$  et surfaces de dépôt se retrouve également lors d'un grand nombre de cycles. Comme discuté au chapitre 1 dans la partie 3.3, l'évolution de l'électrode au cours du temps induit de nombreuses modifications dont l'augmentation du volume d'électrode, et l'occupation du volume par du Li inactif et de la SEI. Tout cela entraîne une diminution progressive de l'accessibilité de l'électrode aux ions  $\text{Li}^+$ . Dans le cas d'électrodes présentant moins de porosités (les concentrations de 2,0 et 3,0 wt.% en AgNF dans ce cas) subissent plus rapidement la perte de porosité et donc une dégradation plus rapide que les électrodes de plus grandes porosités (les concentrations de 1,0 et 1,5 wt.% en AgNF dans ce cas).

Finalement, la structuration en aérogel de concentration 1,0 wt.% et 1,5 wt.% synthétisés à partir d'une solution lavée de telle sorte que seul un minimum de PVP résiduel reste ont permis d'atteindre les plus longues durées de vies lors de cycles galvanostatiques. Ces aérogels ont atteint jusqu'à 60 cycles avec des efficacités coulombiques supérieures à 80%. La dégradation est ensuite rapide. Nous cherchons donc à limiter la dégradation rapide de la cellule et ainsi en améliorer la durée de vie. Pour cela, la voie d'amélioration envisagée est l'augmentation de la cohésion du réseau d'AgNF par augmentation de sa résistance mécanique par l'ajout de CMC.

### 1.3 Aérogels d'AgNF:CMC

Dans la même idée que l'article de Pan et al. [59] cité dans le Chapitre 1, nous souhaitons augmenter la tenue dans le temps des AgNF-A. Pan et al. ont utilisé du graphène en tant que liant pour assurer la tenue mécanique de l'aérogel. Mais cela implique l'utilisation d'hydrazine pourtant hautement toxique pour réduire l'oxyde de graphène. Contrairement à Pan et al., nous n'allons pas utiliser un liant conducteur électrique car la conduction de l'électrode est assurée par les AgNF mais un liant polymère dont la résistance ionique est faible. Les polymères utilisés en tant que liant d'électrodes ou en tant que séparateurs dans des dispositifs de stockage de l'énergie tels que des batteries ou des supercondensateurs sont considérés. Parmi ces polymères, la CMC est utilisée dans une moindre mesure que le PVDF. Mais contrairement au PVDF, la CMC est soluble dans l'eau et donc facilement lyophilisable. Nous avons vu dans le Chapitre 3 que la CMC 700k était un bon dispersant des AgNF et avait un impact limité sur leurs propriétés de conduction électronique. Nous avons également vu qu'un aérogel composite AgNF:CMC 700k pouvait être sollicité mécaniquement sur une centaine de cycles de compression tout en présentant des propriétés mécaniques et électriques stables. C'est pour ces raisons que dans cette partie seule la CMC 700k est considérée.

### 1.3.1 Effet de la composition : concentration totale et ratio AgNF/CMC

Comme dans le chapitre 3, il est important de distinguer la concentration totale AgNF+CMC du ratio massique AgNF/CMC. Rappelons que la concentration totale est liée à la percolation du solide dans l'air et à la densité alors que le ratio massique est lié à la percolation des AgNF dans la matrice polymère. Ces deux paramètres sont liés à la résistance électrique macroscopique des aérogels. Dans cette partie, nous allons discuter de l'influence de ces deux paramètres sur les performances électrochimiques des aérogels composites en demi-cellule.

#### – Ratio massique (AgNF/CMC)

La variation du ratio a été étudiée en faisant varier le taux de CMC pour un taux d'AgNF fixé à 1,0 wt.%. Ainsi les ratios étudiés sont : 4:1, 2:1, 1:1, 1:2 et 1:3. Les concentrations en CMC ajoutées aux 1,0 wt.% d'AgNF sont donc de 0,3 ; 0,5 ; 1,0 ; 2,0 et 3,0 wt.%. Les surpotentiels associés à ces ratios et les efficacités coulombiques associées sont présentés sur la Figure 4.18.

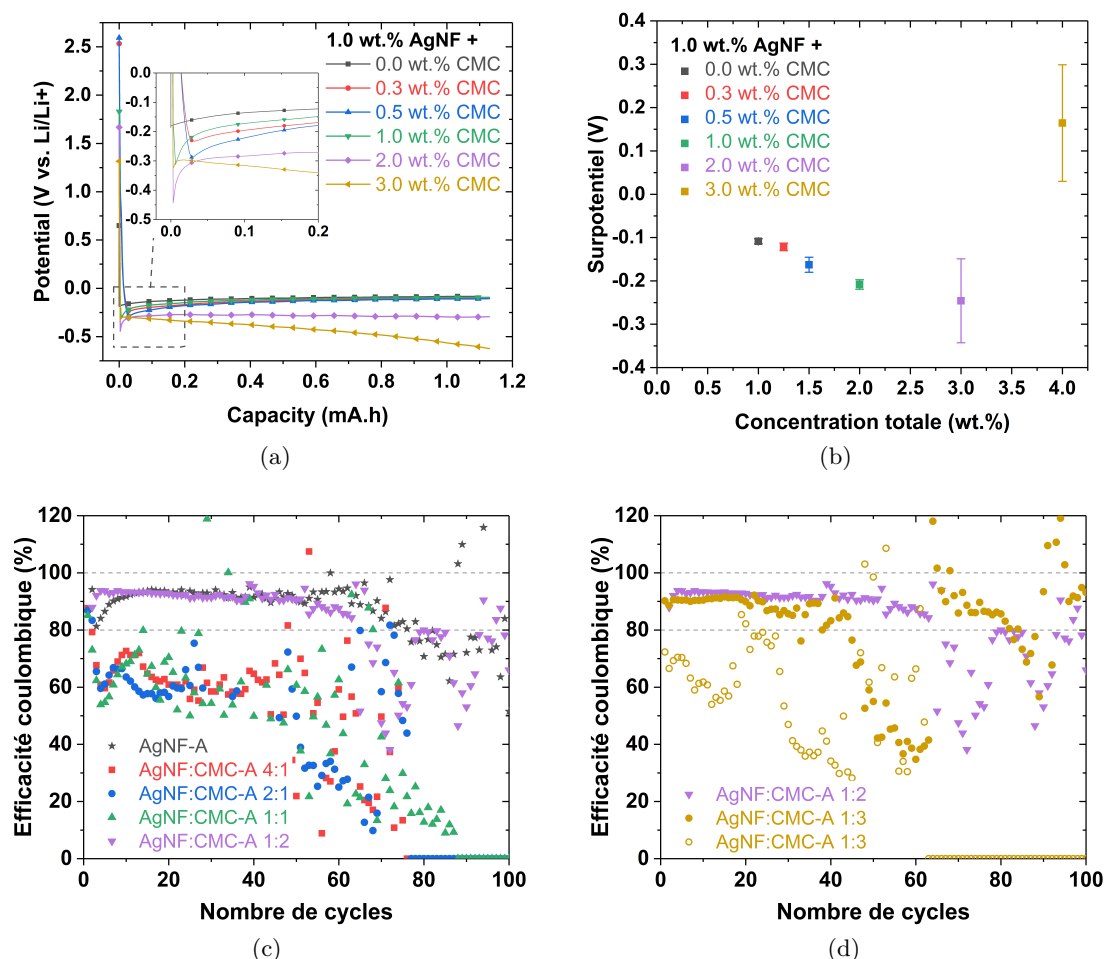


FIGURE 4.18 – (a) Premiers dépôts du Li (décharge) dans les aérogels et (b) surpotentiels de demi-cellules d'aérogels contenant 1,0 wt.% d'AgNF et un taux variable de CMC allant de 0,0 wt.% à 3,0 wt.%. Efficacités coulombiques (c) à faibles concentrations totales (soit 1,0 wt.% d'AgNF et un taux variable de CMC allant de 0,0 wt.% à 2,0 wt.%) et (d) à hautes concentrations totales (soit 1,0 wt.% d'AgNF et 2,0 wt.% et 3,0 wt.% de CMC).

L'ajout de polymère augmente la valeur du surpotentiel pour toutes les compositions sauf pour celle à 4,0 wt.% totale (Figure 4.18b). Cette composition ainsi que la composition 1:2 à 3,0 wt.% totale ne présentent pas de plateau après un creux de potentiel mais plutôt une décroissance graduelle sur leurs courbes de première décharge (Figures 4.18a). Cette diminution graduelle du potentiel lorsque la capacité augmente révèle d'une difficulté croissante d'insérer le Li dans l'aérogel. Par ailleurs, avant lyophilisation la solution à 1:3 et 4,0 wt.% totale est très visqueuse et ne peut être homogénéisée dans les conditions de formulation et d'agitation utilisées dans notre procédé.

Pour les autres compositions, le surpotentiel initial augmente avec l'ajout de CMC, la CMC rend donc plus difficile le dépôt du Li sur le réseau d'AgNF. En effet, même si la CMC est souvent utilisée dans les applications de stockage d'énergie en tant que séparateur ou liant d'électrode, sa présence ajoute une résistance ionique et électronique à l'électrode. En effet, nous avons vu dans le Chapitre 3 dans la partie 2.2.5 qu'à taux de charge fixe en AgNF, la résistance électrique des aérogels hybrides AgNF:CMC était proche de celle des aérogels uniquement constitués d'AgNF à ce même taux de charge à condition de se situer au-dessus du seuil de percolation des AgNF dans la matrice polymère. Ainsi, sur les aérogels cylindriques, les résistances deux pointes espacées de 1 cm mesurées valent  $1,3 \pm 0,5 \Omega$  pour les aérogels à 1,0 wt.% d'AgNF sans ajout de CMC et avec l'ajout de 0,5 wt.% et 1,0 wt.% de CMC et  $2,3 \pm 0,5 \Omega$  avec l'ajout de 2,0 wt.% de CMC et n'est pas mesurable par cette méthode pour l'ajout de 3,0 wt.% car isolant.

Alors que le dépôt du Li est le plus facilité pour les plus petits taux de charge en polymère, les efficacités coulombiques (Figure 4.18c) montrent que ces aérogels se dégradent dès les premiers cycles. Seul l'aérogel à ratio 1:2 et donc 2,0 wt.% de CMC reste stable et d'efficacité coulombique supérieure à 80 % jusqu'au cycle n°65. A plus fort taux de charge (Figure 4.18d), les variations d'efficacité coulombique ne sont pas reproductibles d'une cellule à l'autre du fait de l'inhomogénéité de composition due à une viscosité de solution avant lyophilisation trop importante. Ainsi, malgré l'augmentation de la résistance électrique de l'électrode par l'ajout de polymère, la cyclabilité de la cellule est augmentée cela peut être dû à l'augmentation de surface développée de l'aérogel ou alors à l'augmentation de la résistance mécanique de l'aérogel avec l'ajout du polymère (comme étudié dans le chapitre précédent).

Il y a donc une balance à faire entre rendre plus difficile le dépôt du Li dans l'aérogel et assurer la tenue mécanique de l'électrode au cours des cycles. Ainsi, malgré un surpotentiel élevé ( $-0,25 \pm 0,10$  V) le ratio 1:2, composé de 1,0 wt.% d'AgNF et de 2,0 wt.% de CMC, présente la meilleure durée de vie en nombre de cycle que les autres ratios massiques testés.

#### – Concentration totale (AgNF+CMC)

L'étude de l'influence de la concentration a été effectuée à ratio 1:2 puisque c'est pour ce ratio que les meilleures stabilités électrochimiques en nombre de cycles ont été observées lors de l'étude à ratio variable et concentration en AgNF fixée à 1,0 wt.%. Les surpotentiels des concentrations totales variables à ratio 1:2 sont présentées sur la Figure 4.19 et les efficacités coulombiques sur la Figure 4.19c.

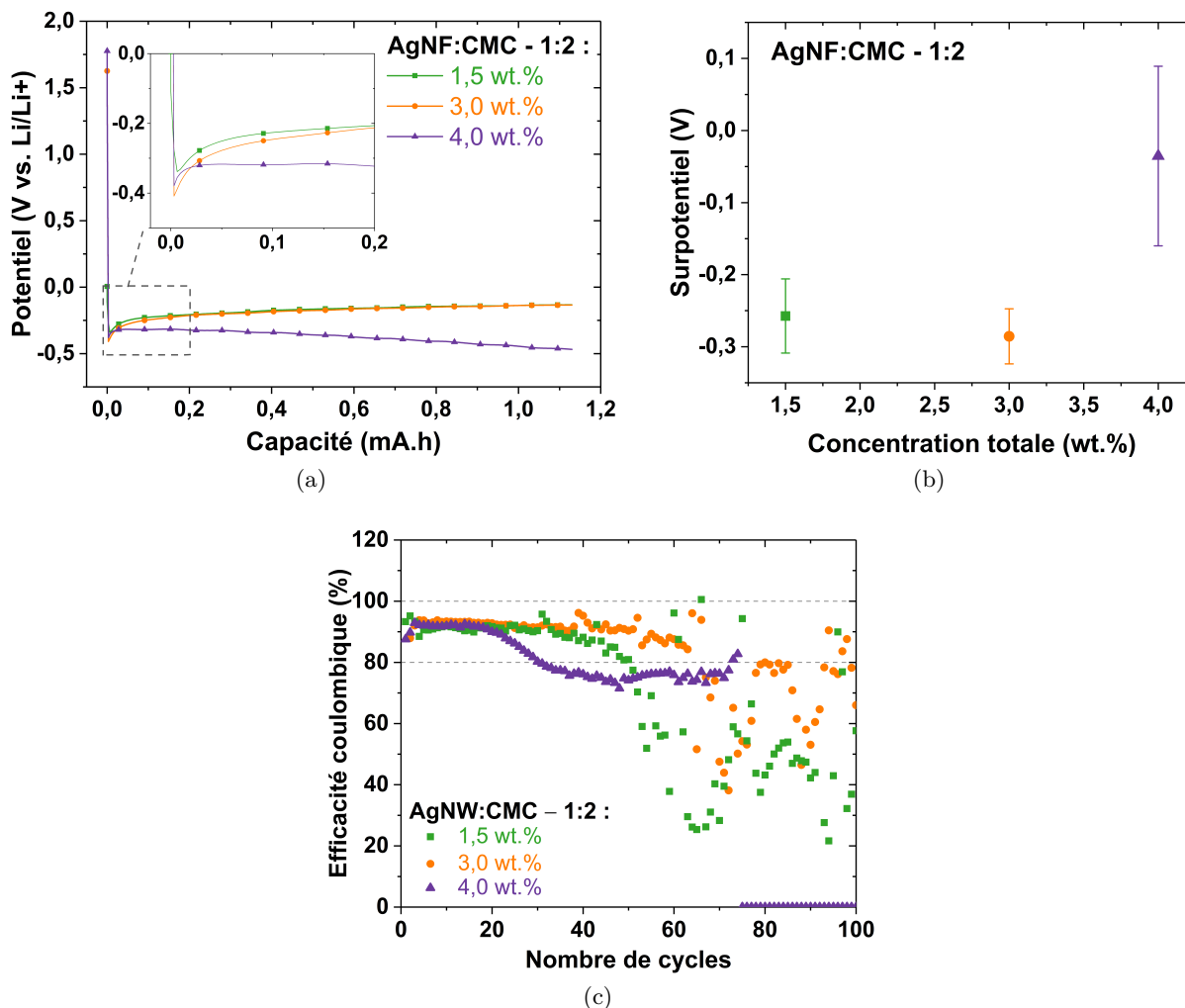


FIGURE 4.19 – Demi-cellules d'aérogels composites AgNF:CMC à ratio fixé à 1:2 et concentration totale allant de 1,5 wt.% à 4,0 wt.% : (a) première décharge, (b) surpotentiels initiaux en fonction du taux de charge et (c) efficacités coulombiques.

L'augmentation en concentration totale à ratio fixe n'induit pas d'augmentation de la valeur du surpotentiel pour les concentrations totales de 1,5 et 3,0 wt.% et une diminution du surpotentiel pour 4,0 wt.%. Mais cela est dû au fait que le plateau présent pour 1,5 wt.% est à potentiel constant alors qu'il décroît en potentiel pour les concentrations de 3,0 et 4,0 wt.%. Ainsi, même si le surpotentiel est constant ou même diminue, le dépôt du Li dans l'aérogel est rendu plus difficile par l'ajout de CMC.

En termes d'efficacité coulombique, l'aérogel de concentration totale de 3,0 wt.% présente les meilleures stabilités électrochimiques et les meilleures reproductibilités. En effet, son efficacité coulombique est supérieure à 80 % jusqu'au cycle n°65. Les deux autres concentrations (1,5 wt.% et 4,0 wt.%) présentent à la fois de mauvaises reproductibilités et de moins bonnes stabilités électrochimiques en nombre de cycle. Notons que la concentration totale de 4,0 wt.% est très visqueuse et ne peut être correctement homogénéisée lors de l'agitation.

Ainsi, malgré un surpotentiel élevé ( $-0,25 \pm 0,10$  V) la concentration totale de 3,0 wt.% à ratio massique de 1:2 présente la meilleure durée de vie en nombre de cycle que les autres concentrations totales testées à ce ratio massique fixé. Cela peut être dû à l'augmentation



de la surface développée de l'aérogel ou à l'augmentation de la résistance mécanique de l'aérogel avec l'ajout du polymère. Par conséquent, cette composition sera la composition de référence pour la suite de l'étude.

### 1.3.2 Effet de la structuration : intérêt de la structure 3D

La composition optimale sélectionnée précédemment (1:2 – 3,0wt.%) est ici utilisée pour étudier l'intérêt de la structuration en aérogel du composite. Dans la même idée que l'étude présentée à la Section 1.2.3, un dépôt plan a été comparé à un aérogel. Ces deux électrodes étant de même composition avant séchage. Le dépôt plan est obtenu par séchage à température et pression ambiante. Des clichés MEB de ces deux matériaux sont présentés sur la Figure 4.20). La dispersion des AgNF dans la matrice de CMC est visible sur ces clichés MEB.

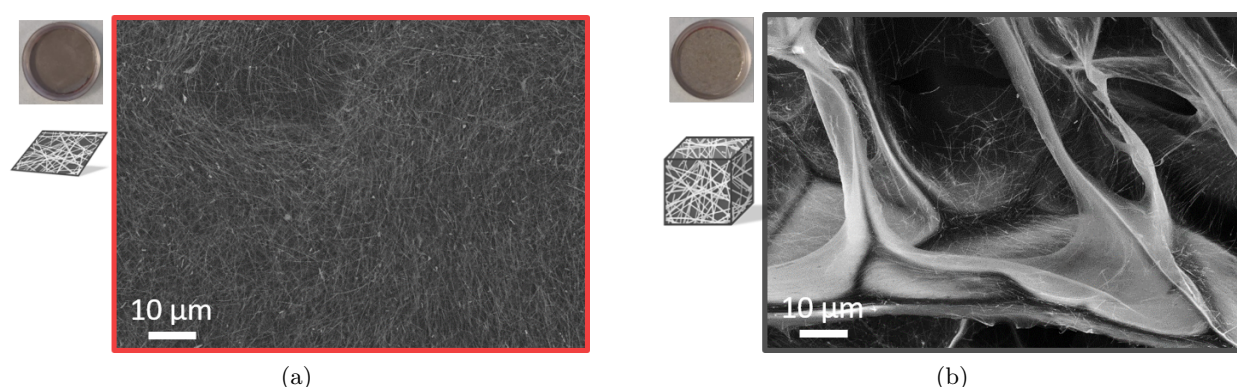


FIGURE 4.20 – Photographie, schéma et cliché MEB d'AgNF:CMC (1:2 et 3,0 wt.% et 300 µL de solution avant séchage) en a) dépôt plan et b) aérogel.

Pour ces deux structurations, la dispersion des AgNF est homogène dans la matrice de CMC. Les surpotentiels de premier dépôt de Li sont présentés dans la Table 4.3. Les efficacités coulombiques de ces matériaux sont présentées Figure 4.21a.

TABLE 4.3 – Valeurs des surpotentiels observés lors du premier dépôt de Li sur les aérogels d'AgNF et composites d'AgNF-CMC et les dépôts plans d'AgNF:CMC (1:2 et 3,0 wt.%).

	Surpotentiel de première décharge (V)
AgNF-A	$-0,19 \pm 0,01$
AgNF-CMC-A	$-0,25 \pm 0,02$
AgNF-CMC-2D	$-0,43 \pm 0,08$

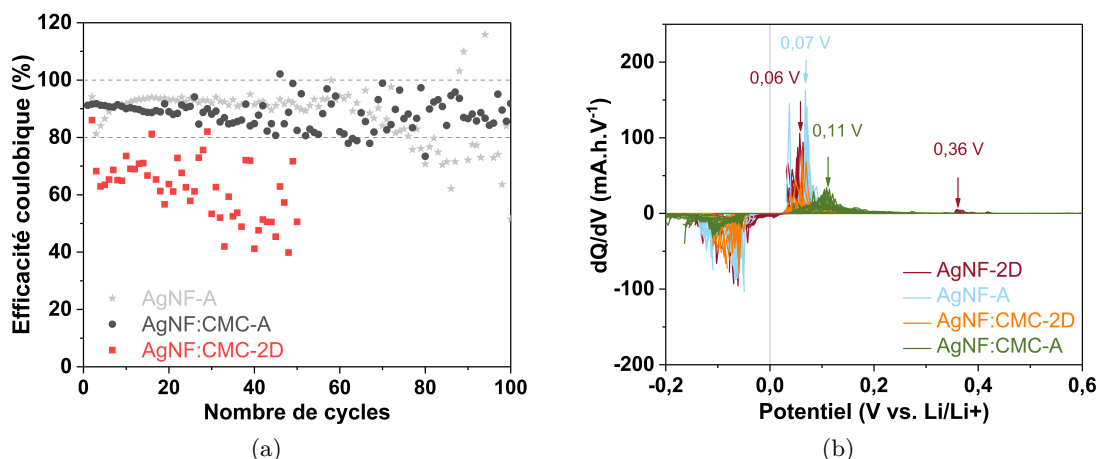


FIGURE 4.21 – Aérogels d'AgNF:CMC (1:2 et 3,0 wt.%) et d'AgNF (1,0 wt.%) et dépôt plan d'AgNF:CMC (1:2 et 3,0 wt.%) : (a) efficacité coulombique et (b) capacité différentielle.

Le surpotentiel de l'échantillon 2D est supérieur à celui de l'échantillon structuré en aérogel ( $-0,43 \pm 0,08$  V et  $-0,25 \pm 0,02$  V respectivement). Ce dernier ayant lui-même un surpotentiel supérieur à l'échantillon ne contenant pas de polymère mais également structuré en aérogel ( $-0,19 \pm 0,01$  V). Ainsi, la structuration en aérogel pour la composition composite facilite le dépôt de Li. Les porosités induites par la lyophilisation permettent donc de faciliter l'accès des ions Li au réseau d'AgNF contenu dans la matrice de CMC. En effet, lorsque le composite est structuré en aérogel, la surface développée du composite est augmentée ce qui rend les AgNF plus facilement accessibles que dans un dépôt de même composition mais bien plus dense.

La comparaison des efficacités coulombiques des matériaux révèle que le dépôt 2D d'AgNF présente une dégradation rapide dès le second cycle et une absence de mobilité du Li à partir du cycle n°50. L'AgNF:CMC-A conserve une efficacité coulombique supérieure à 80 % après 100 cycles malgré un début de dégradation observable à partir du cycle n°40. La structuration par lyophilisation est donc nécessaire pour le composite AgNF:CMC autant en termes de durée de vie en nombre de cycles qu'en termes de dépôt du Li.

Les capacités différentielles des aérogels et des dépôts plans à 1,0 wt.% en AgNF et à 3,0 wt.% totale – *i.e.* ratio massique 1:2 – sont présentées sur la Figure 4.21b.

Indépendamment de la structuration du composite AgNF:CMC, seuls les pics compris entre 0,0 et 0,1 V sont observables lors de la charge sur les capacités différentielles. Ainsi, contrairement au PVP, l'ajout de CMC ne modifie pas la cinétique de retrait du Li par rapport à un aérogel uniquement constitué d'AgNF. Ainsi, cela révèle d'une meilleure synergie entre les AgNF et la CMC.

### 1.3.3 Observation du cyclage électrochimique du Li dans un aérogel composite d'AgNF:CMC

Nous avons vu précédemment par l'étude des capacités différentielles que la cinétique de dépôt du Li dans les électrodes composites AgNF:CMC n'était pas modifiée par rapport aux aérogels d'AgNF contenant peu de PVP résiduel. Nous observons les mêmes tracés de capacité différentielle pour les aérogels composites AgNF:CMC que pour les aérogels uniquement constitués d'AgNF de meilleures performances électrochimiques en demi-cellules.

C'est-à-dire avec uniquement les pics d'activité électrochimique inférieurs à 0,2 V.

Les électrodes composites ont été observées par imagerie MEB en fin de cycles de dépôt et de retrait. La Figure 4.22 montre un aérogel n'ayant pas été cyclé, et deux aérogels après premier dépôt et après premier retrait du Li. Il est important ici de souligner qu'afin d'assurer l'ouverture des piles boutons après cyclage, ces dernières n'ont pas été serties. Cela entraîne une légère variabilité dans les cycles et sur les surpotentiels d'activation.

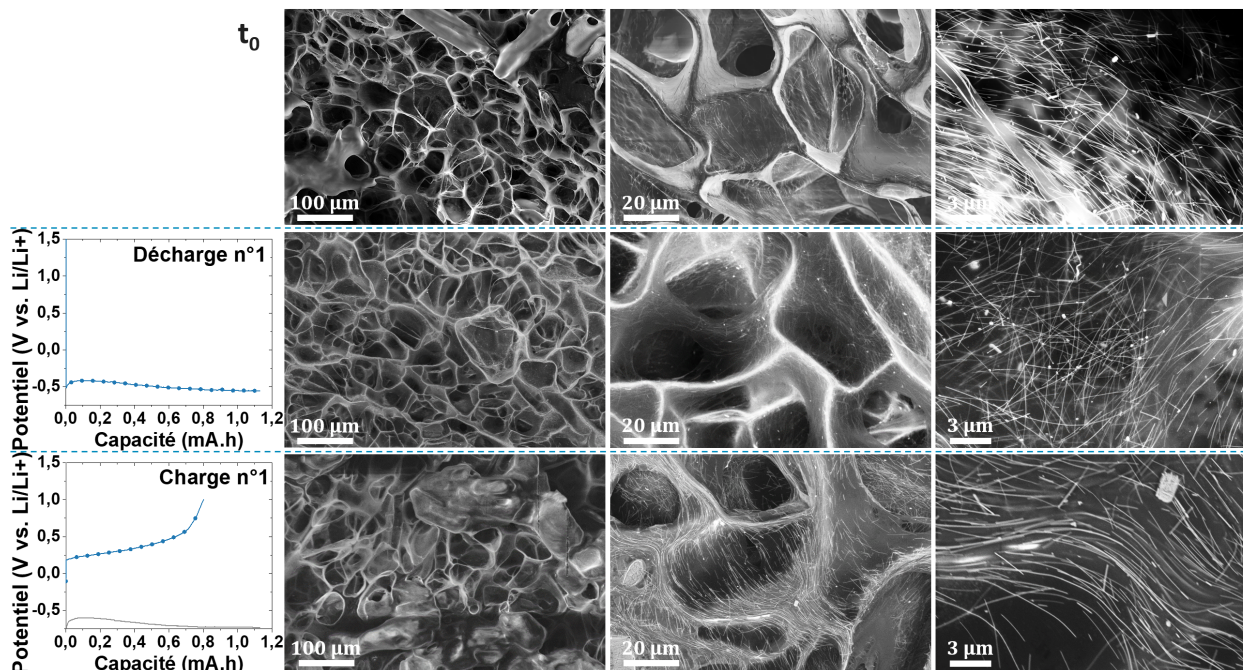


FIGURE 4.22 – Clichés MEB d'aérogels d'AgNF:CMC à ratio 1:2 et concentration totale de 3,0 wt.% à différents grossissements après : (haut) aucun cycle galvanostatique, (milieu) une première décharge et (bas) une première charge.

Malgré la pression appliquée pour fermer la pile bouton, la présence de l'électrolyte et même les premiers cycles de dépôt et de retrait du Li, la porosité de l'aérogel est conservée grâce à la résistance mécanique à la compression de la CMC.

La Figure 4.23 est un cliché rapproché des AgNF contenus dans la matrice polymère de l'aérogel après le premier dépôt de Li.

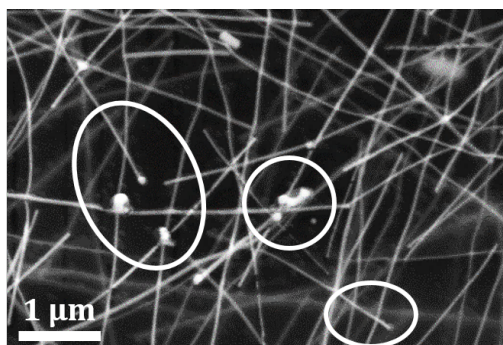


FIGURE 4.23 – Cliché MEB après la première décharge et donc dépôt de Li dans une électrode composite AgNF:CMC à ratio 1:2 et concentration totale de 3,0 wt.%. Le dépôt visible de lithium est entouré en blanc.

L'observation des AgNF est rendue difficile par la matrice polymère mais un halo grisé est observable autour des particules sphériques et de certains fils proches de la surface de la matrice. Ces halos ne sont pas observables sur les aérogels avant dépôt ni après retrait. Il s'agit donc du dépôt de Li à la surface des nanoparticules d'argent. Ce résultat est en accord avec la forme des courbes des capacités différentielles qui présentent des pics entre 0,0 et 0,1 V (c.f. Figure 4.21b) associés au placage du Li métal sur l'argent. Cette couche de Li n'a pu être identifiée puisque notamment la cartographie des éléments par EDX ne peut être réalisée pour le Li puisqu'il est indétectable par cette technique. La même méthode d'observation a été appliquée après 9 cycles complets pour observer le dixième placage et le dixième retrait du Li. Les clichés sont présentés sur la Figure 4.24.

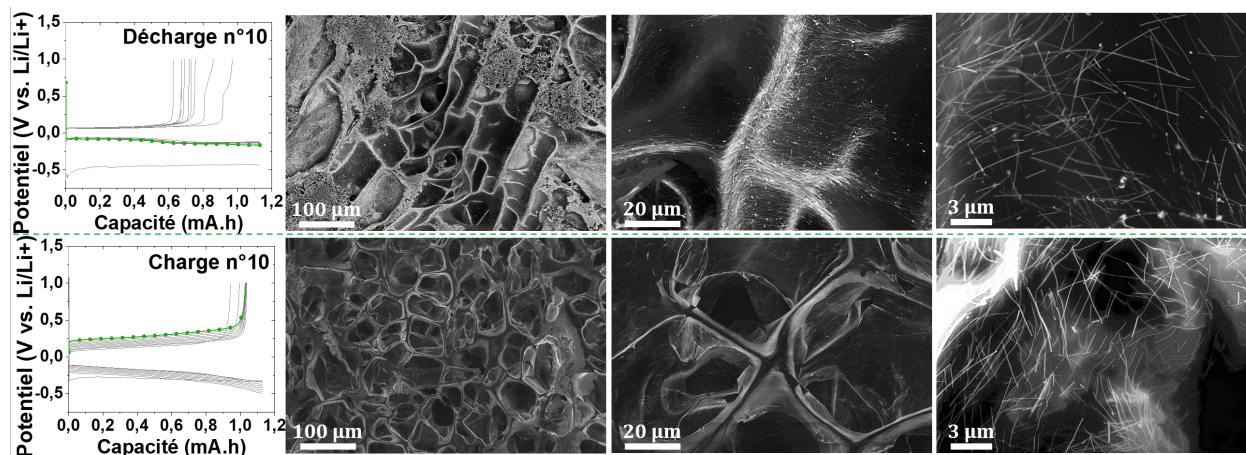


FIGURE 4.24 – Clichés MEB d'aérogels d'AgNF:CMC à ratio 1:2 et concentration totale de 3,0 wt.% à différents grossissements à la fin de : (haut) la dixième décharge et (bas) la dixième charge.

Au moins jusqu'au dixième cycle complet, la réversibilité du retrait du lithium est bonne puisque l'on n'observe ni les halos ni les particules sphériques sur les clichés en fin de charge alors qu'ils sont présents dès le premier dépôt.

La demi-cellule a également été observée après détérioration complète. C'est-à-dire lorsque le potentiel de la cellule atteint immédiatement la limite de la fenêtre ( $-1,0$  V ou  $1,0$  V) sans qu'il n'y ait de variation de la capacité, donc le lithium ne circule plus d'une électrode à l'autre autant lors de la charge que lors de la décharge. Les 100 cycles de charge-décharge galvanostatique et les clichés MEB de l'électrode composite d'AgNF:CMC après dégradation sont présentés sur la Figure 4.25.

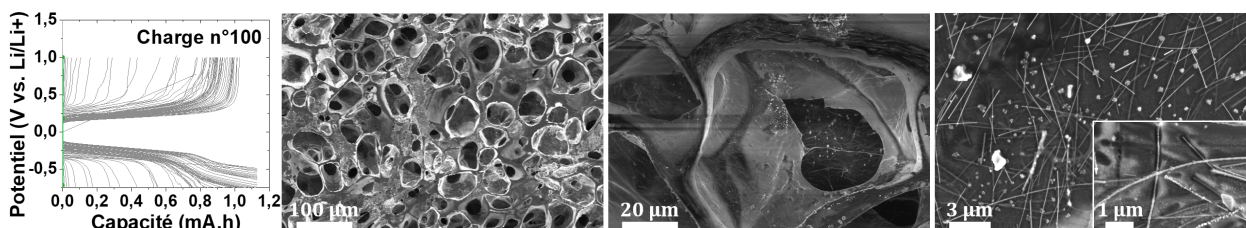


FIGURE 4.25 – Observation *post-mortem* après 100 cycles complets n'y a plus de transfert de Li entre les électrodes : cycles de charge-décharge galvanostatiques et clichés MEB à différents grossissements.

La perte totale de capacité à chaque cycle peut être calculée à partir de la somme de la

différence des capacités de décharge et de charge de chaque cycle. Cette perte de capacité est liée à la perte progressive de lithium immobilisé et à la réduction de l'électrolyte à la surface de l'électrode formant la SEI. Ce calcul permet d'estimer approximativement la quantité de lithium immobilisée et ainsi nous renseigner sur la dégradation de la cellule. Pour les électrodes composites AgNF:CMC la perte totale de capacité est égale à  $27,8 \pm 0,3$  mA·h. Or, le feuillard de Li utilisée pèse  $7,1 \pm 0,1$  mg soit une capacité totale théorique de  $28,2 \pm 0,4$  mA·h. Ainsi, les demi-cellules sont dégradées car tout le lithium de la contre-électrode est immobilisé lors des 100 cycles. Les agglomérats observés sur la surface des AgNF et sur la surface de la CMC (Figure 4.25) doivent être constitués de Li immobilisé et expliquent la perte progressive du Li. Comme expliqué dans le chapitre 1 à la partie 3.3, ces mécanismes de dégradation par immobilisation du Li sont observables pour toutes les anodes. En revanche, nous n'avons pas observé la formation de dendrites dans ces conditions de tests électrochimiques.

L'observation *post-mortem* de cette électrode d'aérogel d'AgNF:CMC a également été effectuée en tranche. En effet, contrairement aux aérogels uniquement constitués d'AgNF, il est possible de le retirer du capot et de le découper au scalpel afin de l'observer ensuite au MEB. Ces clichés en coupe sont présentés sur la Figure 4.26.

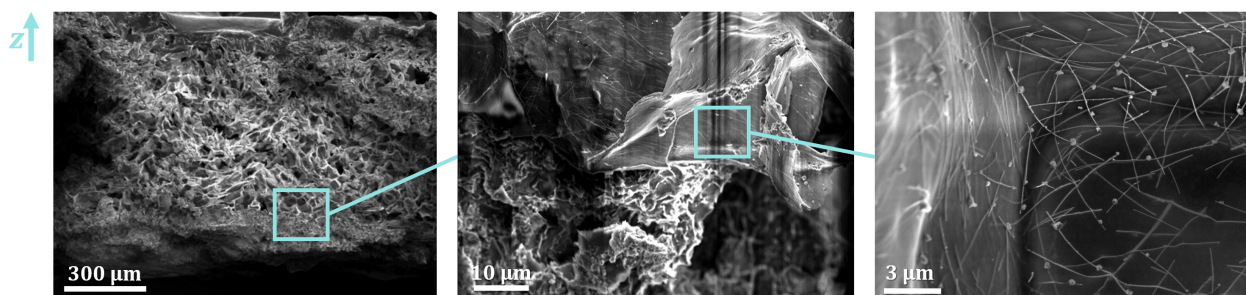


FIGURE 4.26 – Observation *post-mortem* d'une tranche d'AgNF:CMC après 100 cycles complets il n'y a plus de transfert de Li entre les électrodes, clichés MEB à différents grossissements. L'axe  $z$  représente l'axe allant du fond du capot vers l'électrolyte et la cathode de Li.

L'observation en tranche de l'électrode d'aérogel montre un dépôt dense au fond de la cellule (du côté du collecteur de courant). Il est donc possible que le remplissage se fasse préférentiellement par le fond de l'aérogel. Cela expliquerait que nous n'ayons pas observé la formation de dendrites. Il est également possible que l'épaisseur de l'aérogel et la présence de CMC rendent plus difficile le retrait du Li pour le fond de l'aérogel ce qui pourrait causer l'immobilisation du Li dans cette zone. L'observation à remplissage maximal en lithium effectuée dans la partie 2.1 nous permettra d'apporter d'avantage d'éléments de réponse.

Dans cette partie, nous avons optimisé expérimentalement la composition des aérogels afin d'améliorer sa capacité à recevoir et rendre le lithium lors du fonctionnement électrochimique en demi-cellule. La suite des travaux consiste à réaliser de premiers tests d'intégration de ces matériaux dans des cellules complètes.

## 2 Fonctionnement des aérogels préliithiés en tant qu'anode de batterie lithium métal

Le montage en demi-cellule nous a permis de faire ressortir les compositions permettant d'atteindre les plus hautes stabilités électrochimiques autant pour l'électrode uniquement constituée d'AgNF comme pour l'électrode composite AgNF:CMC. Les compositions utilisées dans cette section sont de 1,0 wt.% d'AgNF pour ces deux aérogels avec l'ajout de 2,0 wt.% de CMC pour atteindre un ratio massique de 1:2 pour l'aérogel composite. L'objectif de cette section est d'insérer les électrodes à base d'aérogels dans un système au plus proche d'un fonctionnement standard de batterie Li-m. La cellule complète est constituée d'une cathode commerciale et d'une anode constituée d'un aérogel préliithié. Ainsi, l'aérogel sert de support lithiophile pour une batterie lithium métal. Deux cathodes commerciales de 14 mm sont utilisées : une électrode de supercondensateur (SC) et une électrode de LFP. Le principe de l'expérimentation est plus largement décrit dans le Chapitre 2.

### 2.1 Prélithiation des aérogels

La première étape pour l'élaboration d'une cellule complète dans notre cas est de préliithier les aérogels. Pour cela, nous avons utilisé le montage de demi-cellule et le dépôt du Li a été effectué à  $0,25 \text{ mA}\cdot\text{cm}_{\text{Li}}^{-2}$ . Des exemples de préliithiations jusqu'à saturation de l'aérogel ou épuisement de la source de Li sont présentés sur la Figure 4.27.

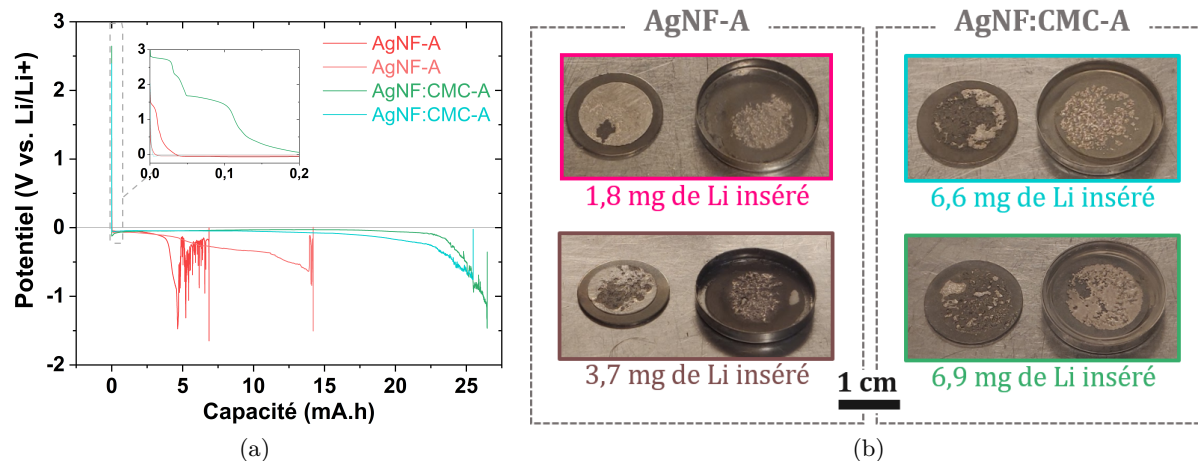


FIGURE 4.27 – Exemples de préliithiations d'aérogels uniquement constitués d'AgNF et composites AgNF:CMC jusqu'à la limite de dépôt ou de la source de Li à  $0,25 \text{ mA}$  : (a) courbes de décharge et (b) photos optiques après dépôt du feuillard de Li (source) et de l'aérogel après ouverture de la demi-cellule.

Les préliithiations jusqu'à saturation de l'aérogel ou épuisement de la source de Li induisent des quantités de Li insérées variables. Afin de comparer toujours les mêmes quantités de Li dans différents aérogels, nous avons dans un premier lieu limité le dépôt de Li à  $2,50 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}_{\text{Li-AgNF}}^{-2}$ . Le taux de charge en lithium dans l'aérogel est donc en défaut par rapport au feuillard de lithium dont la capacité totale vaut  $28,2\pm 0,4 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}_{\text{Li-AgNF}}^{-2}$ .

Nous avons dans la section précédente qu'à la dégradation un dépôt était situé dans le

fond de l'aérogel, nous avons émis alors deux hypothèses, la première sur un remplissage préférentiel du fond de l'aérogel et la seconde sur un blocage préférentiel du lithium dans le fond du fait de l'épaisseur de l'aérogel. Les clichés effectués sur la tranche d'un aérogel à charge maximale en lithium présentés sur la Figure 4.28 montrent que lors du premier cycle, le remplissage a lieu préférentiellement par le bas de l'aérogel. Ainsi, la croissance des dendrites est limitée dans nos aérogels par rapport aux substrats plans classiques pour lesquels le dépôt a lieu en surface. Nous observons de plus que le dépôt dans le fond est homogène sur une épaisseur de  $150 \pm 15 \mu\text{m}$ . Nous n'avons pas travaillé sur l'optimisation de l'épaisseur de l'aérogel puisque tous nos travaux sont effectués avec  $300 \mu\text{L}$  de solution avant séchage, il se pourrait néanmoins que la durée de vie de la cellule puisse être ainsi améliorée.

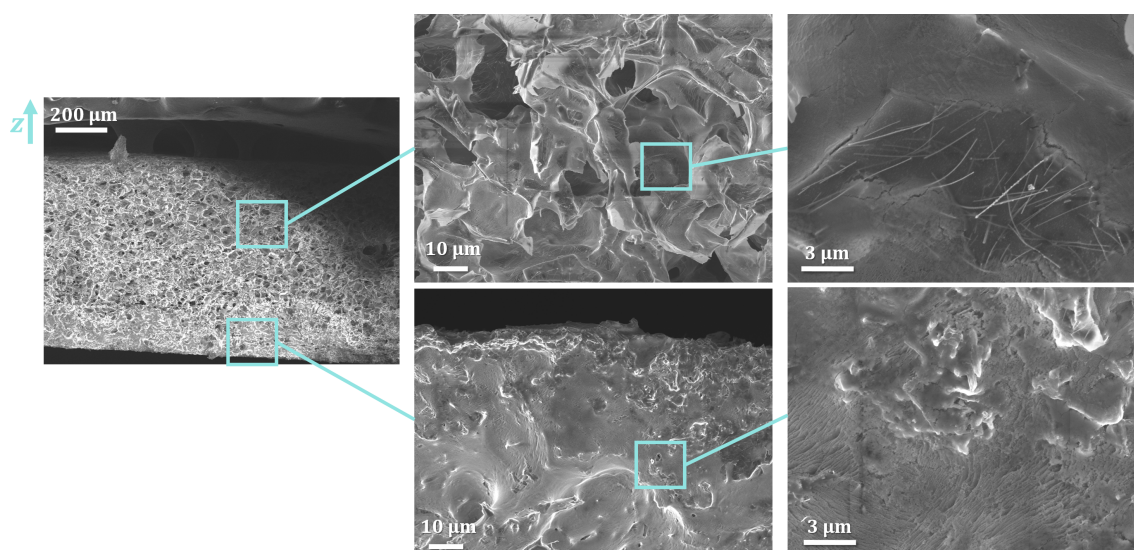


FIGURE 4.28 – Clichés MEB à différents grossissements d'une coupe d'aérogel d'AgNF:CMC après dépôt de Li jusqu'à  $26 \text{ mA}\cdot\text{h}$  à  $0,25 \text{ mA}$ .

## 2.2 Cellule complète avec cathode de supercondensateur

Une fois le lithium inséré dans l'aérogel (le dépôt de Li est limité à  $2,50 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}_{\text{Li-AgNF}}^{-2}$ ), la demi-cellule est démontée et l'aérogel préliithié est inséré en regard d'une électrode de supercondensateur pour constituer une cellule complète. L'électrode de supercondensateur permet de faire une première étape à faible capacité (capacité maximale du SC mesurée à  $0,67 \text{ mA}\cdot\text{cm}_{\text{SC}}^{-2}$ ) car l'électrode de LFP utilisée par la suite a une capacité spécifique de  $1,6 \text{ mA}\cdot\text{cm}_{\text{LFP}}^{-2}$ . Dans cet assemblage, la capacité de la cathode définit la capacité de la cellule. Alors qu'en demi-cellule, la quantité de Li insérée dans l'aérogel est limitée à  $1,0 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}_{\text{Li}}^{-2}$  lors de la décharge. Lors de la charge, tout le Li disponible dans l'aérogel est transféré à l'anode. Dans la cellule complète le Li sollicité entre l'aérogel et la cathode (le SC ou le LFP) est défini par la capacité de cette dernière. Ainsi, lors du premier cycle, seule une partie du Li insérée dans l'aérogel lors de la préliithiation est mobilisée lors de la première décharge. De plus, l'électrode de supercondensateur n'est pas source de Li contrairement au LFP donc dans cet assemblage seul le Li contenu dans l'aérogel est utilisé lors des cycles. Ce montage n'est pas encore un montage final puisqu'il ne s'agit pas d'une électrode de batterie, mais constitue un test préliminaire d'intérêt. Une représentation schématique de l'assemblage est présentée sur la Figure 4.29a.

L'efficacité coulombique et la capacité spécifique de cette cellule complète sont présentées

sur la Figure 4.29b. Une succession de 5 cycles à  $0,1 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}_{\text{Li-AgNF}}$ ,  $0,2 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}_{\text{Li-AgNF}}$ ,  $0,5 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}_{\text{Li-AgNF}}$ ,  $1,0 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}_{\text{Li-AgNF}}$  puis  $0,1 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}_{\text{Li-AgNF}}$  ont été appliquées avant d'effectuer 100 cycles à  $1,0 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}_{\text{Li-AgNF}}$  aux assemblages Li//SC et Li-AgNF:CMC-A//SC.

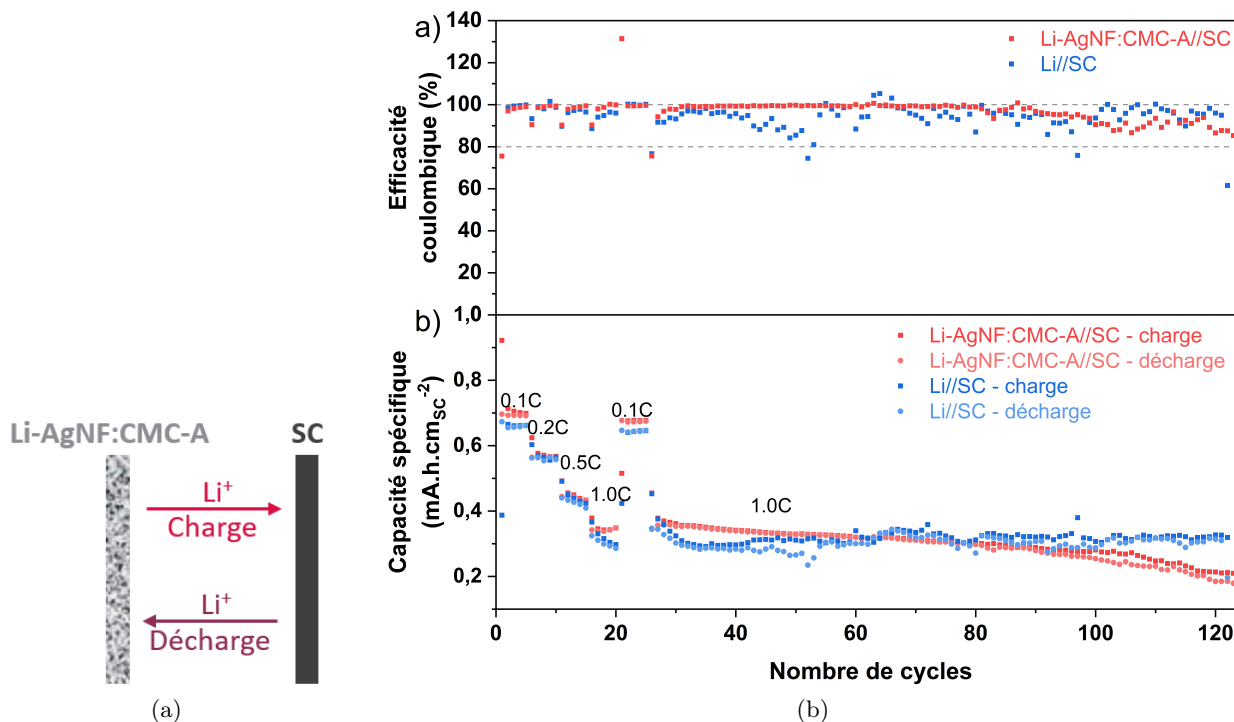


FIGURE 4.29 – Schéma charge et décharge. Caractérisations électrochimiques des cellules complètes : Li//SC et Li-AgNF:CMC-A//SC en fonction du nombre de cycles. (a) efficacité coulombique et (b) capacité spécifique.

Les 25 premiers cycles sont effectués à différents taux de charge. La cellule Li-AgNF:CMC//SC présente de plus hautes efficacités coulombiques et des capacités spécifiques plus élevées que la cellule Li//SC. La porosité supérieure de l'aérogel lui permet d'accepter cinétiquement plus de lithium que le feuillard de lithium.

Sur ces 125 cycles, Li-AgNF:CMC//SC et Li//SC présentent des efficacités coulombiques élevées et supérieures à 80%. Li-AgNF:CMC//SC est plus stable sur ces 125 cycles et conserve même une efficacité coulombique supérieure à 90% jusqu'au 75ème cycle à  $1,0 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-2}_{\text{SC}}$ . Alors que Li//SC présente des valeurs inférieures à 80% ponctuellement tout au long de ces 125 cycles.

Malgré ces valeurs d'efficacités coulombiques très encourageantes pour l'aérogel par rapport au Li, la capacité spécifique de Li-AgNF:CMC-A//SC décroît progressivement tout au long des cycles. Entre le cycle n°25 et le cycle n°125, sa capacité spécifique a chuté de 47% alors que Li//SC n'a perdu que 17% de capacité sur ces mêmes cycles.

Cette chute de capacité n'est pas induite par la polarisation des électrodes puisque Li-AgNF:CMC-A//SC présente une polarisation bien plus stable et moindre que Li//SC au fil des cycles. Au fil des cycles, Li-AgNF:CMC-A//SC a perdu  $2,24 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}_{\text{SC}}$  en cumulé. Cette valeur est pourtant inférieure aux  $2,50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}_{\text{Li-aérogel}}$  insérés lors de la préliithiation. Cela signifie que la perte de lithium en masse totale est de : 0,7 mg pour l'aérogel et de



0,5 mg pour le feuillard de Li. Cette perte de Li est du même ordre pour les deux cellules, or les masses initiales de Li insérées initialement sont de 1,5 mg pour l'aérogel et de 7,2 mg pour le feuillard de lithium. Il est possible que puisque la quantité initiale de Li insérée dans l'aérogel est inférieure à celle du feuillard de Li, la perte de Li observée au bout de 125 cycles soit plus critique pour les performances de la cellule contenant l'aérogel que pour celle contenant le feuillard de Li.

La Figure 4.30a montre la polarisation des cellules Li-AgNF:CMC-A//SC et Li//SC. La polarisation également appelée surtension est associée aux réactions électrochimiques. Cette polarisation dépend de la densité de courant appliquée et se traduit par une hystérésis de potentiel entre les courbes de charge et de décharge. La polarisation doit être minimisée afin d'obtenir des batteries à haute énergie.

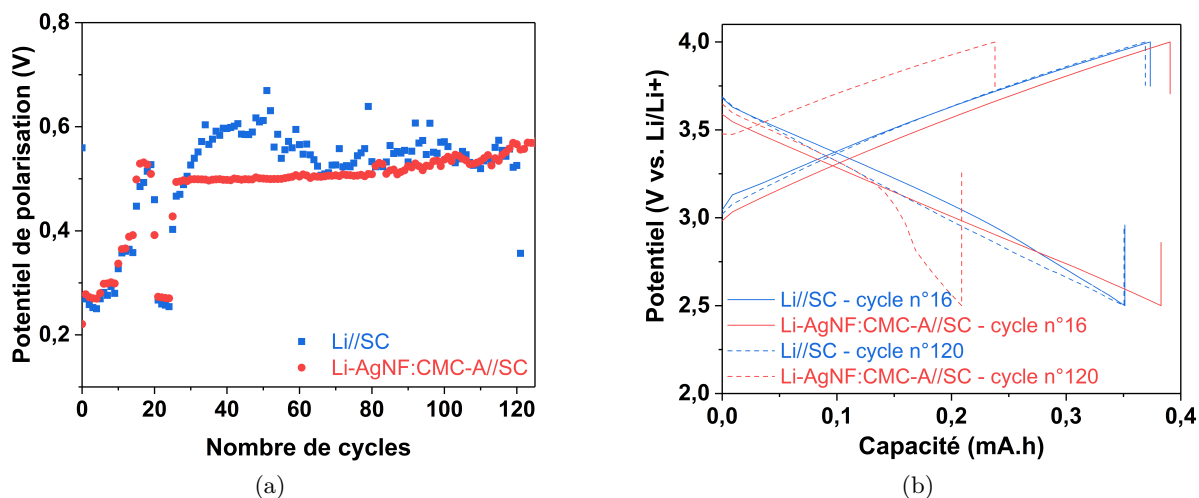


FIGURE 4.30 – (a) Polarisation des cellules Li-AgNF:CMC-A//SC et Li//SC et (b) premiers (traits pleins) et derniers (pointillés) des cycles galvanostatiques à  $1,0 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}_{\text{SC}}^{-2}$  des cellules Li-AgNF:CMC-A//SC et Li//SC.

Les valeurs de polarisation des cellules sont identiques à la fin du test, elle est même supérieure et plus instable pour Li//SC lors des premiers des 100 derniers cycles. Ainsi, la chute de capacité spécifique au cours des cycles observée sur Li-AgNF:CMC-A//SC ne peut être expliquée par la polarisation de la cellule. En revanche, la Figure 4.30b montre les cycles 16 et 120 pour ces deux cellules et révèle d'une part la chute de capacité mais aussi une fin de décharge perturbée avec une variation de pente pour Li-AgNF:CMC-A//SC au 125ème cycle. Cette chute rapide de potentiel signifie qu'il devient plus difficile d'extraire le Li de l'aérogel. En effet, le Li immobilisé est le Li plus facile à extraire de l'aérogel le Li disponible après les 125 cycles est le Li impliquant un potentiel plus grand pour être transféré.

Ainsi, malgré la chute progressive de capacité spécifique de la cellule par immobilisation du Li dans l'aérogel, des phénomènes encourageants sont observés sur ces cellules. En effet, une polarisation limitée par rapport à Li//SC et une grande stabilité de l'efficacité coulombique sont prometteurs. Par la suite, une solution pour contrer l'immobilisation du Li devra être trouvée pour faire de ces matériaux d'intérêt pour les batteries Li-m. Par exemple, l'optimisation de l'épaisseur de l'aérogel pourrait être explorée.

Pour ces mesures nous avons limité la quantité de Li insérée à 1,5 mg total. Le fait de limiter à une quantité inférieure à la quantité maximale de dépôt de l'aérogel (entre 6

et 7 mg total) nous permet d'avoir toujours la même quantité. Mais rend la comparaison difficile entre l'aérogel lithié et le feuillard de lithium (de 7 mg).

De premiers tests ont été effectués en cellule complète avec une électrode de LFP de capacité égale à  $1,6 \text{ mA} \cdot \text{cm}_{\text{LFP}}^{-2}$  alors que la capacité de l'électrode de SC est égale à  $0,67 \text{ mA} \cdot \text{cm}_{\text{SC}}^{-2}$ . Ces premiers tests ne sont pas concluants car les travaux d'optimisation effectués sur l'aérogel ont été faits pour permettre la circulation de faibles quantités de capacités. Ce mode de fonctionnement était donc trop prématuré par rapport à nos travaux.

### 3 Conclusion du chapitre 4

L'objectif des travaux présentés dans ce chapitre était d'explorer les potentialités des aérogels uniquement constitués d'AgNF et composites d'AgNF et de CMC en tant que support lithiophile pour les batteries Li-m. Ces travaux exploratoires constituent une étude préliminaire à une éventuelle intégration.

Ainsi, les travaux présentés dans ce chapitre ont été divisés en deux parties, la première étant l'étude des aérogels en demi-cellule pour déterminer les critères importants liés aux meilleurs dépôts et cyclabilités du Li dans les aérogels. La seconde partie a consisté à intégrer les aérogels préalablement lithiés en regard d'électrodes afin de simuler un fonctionnement proche de la réalité.

L'élaboration des demi-cellules nous a permis de montrer que le dépôt du Li se faisait en formant un alliage AgLi en plaquant du Li massif en surface des AgNF. La présence de PVP modifie la cinétique de dépôt du Li dans les aérogels et induit une diminution de la durée de vie des demi-cellules en cyclage. Nous avons pu observer que la structuration en aérogel permet de meilleures cyclabilités du Li pour les AgNF-A comme pour les AgNF:CMC-A. Les compositions optimales des aérogels ont pu être déterminées, ainsi il s'agit de 1,0 wt.% et 1,5 wt.% en AgNF pour les AgNF-A et du ratio massique de 1:2 en AgNF:CMC et une concentration totale de 3,0 wt.% soit 1,0 wt.% d'AgNF pour l'aérogel composite. Nous avons pu constater que pour les aérogels composites, le dépôt du Li est rendu plus difficile par l'ajout de CMC mais en contrepartie la CMC allonge la cyclabilité de l'électrode d'une dizaine à une vingtaine de cycles en assurant une meilleure cohésion de l'électrode. Finalement, les observations post-mortem des demi-cellules ont permis de révéler que le mécanisme principal de dégradation des électrodes était l'immobilisation d'une partie du Li dans les électrodes. Ainsi, la demi-cellule est dégradée lorsque tout le Li de la contre-électrode est immobilisé dans l'aérogel.

Nous avons ensuite utilisé des électrodes de supercondensateur en regard des aérogels de compositions sélectionnées précédemment pour élaborer une cellule complète et ainsi simuler un fonctionnement plus proche de la réalité. L'aérogel composite a présenté les meilleures performances en termes d'efficacité coulombique (supérieure à 90 % jusqu'au cycle n°100) et même des polarisations plus faibles. En revanche, l'aérogel a subi une perte progressive de capacité spécifique liée à l'immobilisation d'une partie du Li. Le feuillard de Li en regard du supercondensateur a également subi une chute moindre de capacité spécifique au cours des cycles. Ces résultats restent encourageants pour les aérogels puisque la quantité totale immobilisée pour le feuillard de Li est proche de celle immobilisée pour l'aérogel (0,5 mg et 0,7 mg respectivement). Ainsi, le dépôt de davantage de Li dans l'aérogel pourrait peut-être limiter la chute de capacité spécifique.

## 4 Faits marquants du chapitre 4

### Éléments clefs

L'objectif de ce chapitre était de présenter les potentialités des aérogels à base d'AgNF avec ou sans ajout de CMC pour le stockage de l'énergie électrique. Ces premières mesures ont été effectuées en électrolyte liquide car les cellules tout solide sont plus complexes et pas encore disponibles car de nombreux verrous restent à lever. Les principaux résultats de ce chapitre sont :

- La mise en évidence de la formation des alliages  $\beta$  de composition LiAg et  $\text{Li}_{0,35}\text{Ag}_{0,65}$  et  $\gamma_3$  de composition  $\text{Li}_{1,18}\text{Ag}_{0,82}$  et d'un dépôt de Li massif en surface des AgNF.
- La mise en évidence de l'importance de la structuration en aérogel pour les AgNF et pour les AgNF:CMC, la porosité de l'aérogel augmente la durée de vie de la cellule en cyclage car la réversibilité du dépôt de Li est augmentée.
- La détermination des compositions optimales de 1,0 wt.% et de 1,5 wt.% en AgNF pour les aérogels uniquement composés d'AgNF et du ratio 1:2 et concentration totale de 3,0 wt.% pour l'aérogel composite. L'aérogel hybride malgré sa plus grande résistance électrique permet d'augmenter la durée de vie d'une vingtaine de cycles par rapport à l'aérogel sans CMC à même taux de charge en AgNF.
- Le dépôt du Li se fait préférentiellement par le bas de l'aérogel hybride AgNF:CMC et ne présente pas de croissances dendritiques.
- Les performances de l'aérogel composite AgNF:CMC pré lithié en regard d'une électrode de supercondensateur sont encourageantes en termes d'efficacité coulombique et de polarisation malgré une chute de capacité spécifique progressive au cours des cycles. Cette chute de capacité spécifique est due à une immobilisation progressive du Li dans l'aérogel, l'optimisation de l'épaisseur de l'aérogel pourrait réduire ce phénomène.

## CONCLUSION

Les structures poreuses conductrices électriques sont étudiées depuis la découverte des aérogels par S. S. Kistler en 1931. L'évaluation d'une nouvelle génération de matériau et l'évaluation des performances associées en termes de très faible densité (comprises entre 5 et  $100 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), hautes porosités (supérieures à 97 %) et néanmoins bonnes conductivités électriques (supérieures à la centaine de  $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ ) et résistances mécaniques (avec des modules d'Young compris entre 1 et 100 kPa) ouvrent la voie vers de nouvelles applications de pointe.

De nombreuses méthodes de synthèse permettent la porosité pour des matériaux conducteurs électriques, néanmoins, seuls les procédés de cryodessiccation (congélation puis séchage par lyophilisation) et de gélification physique ou chimique suivie d'un séchage supercritique permettent d'accéder à des densités aussi faibles. Dans la littérature, les meilleurs compromis entre conductivité électrique, basse densité et résistance mécanique sont obtenus pour des aérogels de graphène et des aérogels hybrides de graphène et nanofils métalliques suivis des aérogels hybrides de nanofils métalliques et polymères. L'utilisation de nanoparticules à fort facteur de forme permet de créer la percolation électrique dans des matériaux présentant pourtant de très grandes porosités.

Ces travaux s'inscrivent dans la continuité d'un savoir-faire existant au laboratoire sur l'utilisation et la synthèse de nanofils métalliques, et en particulier des nanofils d'argent. Ceux-ci ont été largement utilisés pour de nombreuses applications en système plan. Les résultats rapportés dans ce manuscrit portent sur la synthèse de nouvelles architectures de systèmes percolant tridimensionnels.

Au cours de cette thèse, j'ai élaboré des structures 3D autosupportées présentant de grandes porosités (>95 %). Ces matériaux présentent des propriétés exceptionnelles telles que de très basses densités ( $<50 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) et de hautes conductivités électriques (jusqu'à  $5\cdot 10^2 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ). L'objectif de la thèse était de synthétiser et d'explorer les potentialités de telles structures 3D sur le plan électrique et mécanique dans l'objectif de valoriser les nanofils d'argent tout en visant deux applications précises : l'élaboration d'un capteur de pression piézorésistif et l'élaboration d'une électrode pour batteries lithium tout solide.

La synthèse par lyophilisation permet de balayer une plus grande gamme de composition que la synthèse par séchage supercritique puisque la gélification du réseau solide est nécessaire pour cette dernière. Les densités des aérogels synthétisés par lyophilisation ont ainsi pu atteindre une valeur minimale de  $6,3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  pour une porosité de 99,9 % pour des aérogels de nanofils d'argent de  $55\pm 13 \text{ nm}$  de diamètre et de  $6,8\pm 3,8 \mu\text{m}$  de longueur, soit d'un facteur de forme (rapport longueur sur diamètre) égal à 125. La cryostraturation nous a donc permis d'obtenir un allègement important de la structure 3D.

Les relations entre procédé de synthèse, propriétés morphologiques et propriétés de résistances électrique et mécanique ont été étudiées. Pour les aérogels uniquement constitués d'AgNF, une vitesse de refroidissement plus lente effectuée sur les plateaux du lyophilisateur permet une diminution de la résistance électrique. Par exemple, un aérogel de taux de charge de 1,0 wt.% en AgNF et d'une densité égale à  $13 \pm 1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$  présente ainsi une résistance électrique à 1 cm de  $0,5 \Omega$  soit 170 fois inférieure que lorsque la congélation est effectuée par immersion dans de l'azote liquide. D'autre part, nous avons mis en évidence le lien entre la porosité et les résistances électriques et mécaniques. Des aérogels de taux de charge d'AgNF variant de 0,5 wt.% à 4,0 wt.% présentent des densités variant de 6,3 à  $45,1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$  et des porosités variant de 99,9 à 99,7 % et des résistances électriques variant de 6,7 à  $0,2 \Omega$  et des modules d'Young variant de  $8 \cdot 10^{-1} \text{ kPa}$  à  $4,8 \cdot 10^2 \text{ kPa}$ . Malgré l'augmentation des modules d'Young suivant une loi de puissance par rapport à la densité des aérogels et malgré des performances de résistance mécanique au-dessus de celles recensées dans la littérature pour les aérogels de nanofils métalliques ( $1,7 \cdot 10^1 \text{ kPa}$  à  $50 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$  sont atteint par Qian *et al.* [45]), ces résistances mécaniques restent faibles pour la manipulation des aérogels et donc pour les applications visées. Ainsi, la voie de l'hybridation a été sélectionnée afin d'atteindre de meilleures résistances mécaniques tout en conservant de faibles résistances électriques.

Parmi les différentes classes de matériaux poreux conducteurs électriques de très faibles densités, les aérogels à base de graphène présentent les plus hautes résistances mécaniques (jusqu'à  $9 \cdot 10^2 \text{ kPa}$  [42]). Mais le recours au graphène implique des coûts importants et l'utilisation d'hydrazine toxique. L'autre voie présentée dans la littérature et permettant d'améliorer les performances mécaniques des aérogels est l'hybridation avec des polymères, le module d'Young le plus élevé rapporté est de  $5,5 \cdot 10^2 \text{ kPa}$  pour un aérogel de CuNF:PVA de densité égale à  $10 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$  [123]. Les polymères les plus couramment utilisés dans la littérature sont l'alcool polyvinylique, le polyuréthane dispersé dans l'eau et les nanofibrilles de cellulose. Les connaissances au laboratoire de la réalisation de dépôts plans hybrides AgNF et polymères ont également permis d'étayer nos choix de polymères en regard des niveaux de conduction électrique obtenus. Les dérivés de cellulose, biosourcés, non toxiques et non polluants ont été sélectionnés pour être étudiés.

Les différents dérivés de cellulose comparés sont la carboxyméthylcellulose (CMC), l'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) et les nanocristaux de cellulose (CNC). La synthèse des aérogels hybrides est effectuée par assemblage des dispersions aqueuses de nanofils d'argent et de polymère suivi d'une cryodessiccation avec congélation sur les plateaux du lyophilisateur. L'étude paramétrique effectuée sur les systèmes hybrides a permis de souligner le rôle de la nature du dérivé de cellulose, du temps de pause entre dispersion et lyophilisation, de la masse molaire de la CMC ( $90\text{k} < M_w < 700\text{k}$ ), du degré de substitution de la CMC (compris entre 0,7 et 1,2) et de la composition en nanofils d'argent et en CMC (concentration totale et ratio massique) sur ses propriétés morphologiques, électriques et mécaniques. Différents outils de caractérisation ont été utilisés afin de quantifier les propriétés électriques macroscopiques, électromécaniques et de transport électronique à basse température. L'étude du transport électronique à basse température a révélé que le mode de transport était contrôlé par le transport dans le réseau de nanofils d'argent indépendamment de la nature du polymère (CMC isolante ou PEDOT:PSS conductrice) à partir du moment où la percolation électrique est assurée. Un écart au modèle mathématique appliqué aux nanofils d'argent seuls dans la littérature est observé pour les réseaux plans et aérogels caractérisés dans nos travaux même sur un réseau plan ayant subi un traitement thermique afin d'optimiser les jonctions interobjets. D'autres mécanismes de transport sont donc en jeu dans nos réseaux. Notons que le transport électronique dans les aérogels et les dépôts plans uniquement constitués de PEDOT:PSS a lieu dans le plan et que l'ajout

de nanofils ne formant pas de réseau de percolation électrique ne modifie pas le mode de transport.

L'hybridation avec la CMC 700k avec un temps de pause de 24 h constitue un optimum en termes de résistance mécanique et de conduction électrique. En effet, la CMC 700k permet les meilleures résistances mécaniques avec une augmentation de près de 7300 % du module d'Young (de  $1,0 \cdot 10^1$  kPa sans CMC à  $7,4 \cdot 10^2$  kPa avec CMC) et une augmentation de la limite élastique de près de 5100 % (de  $6 \cdot 10^{-1}$  kPa sans CMC à  $3,1 \cdot 10^1$  kPa avec CMC). Ces augmentations sont atteintes avec l'ajout de 1,0 wt.% de CMC à 1,0 wt.% d'AgNF. Il est possible que de plus longues chaînes de polymère s'enchevêtrent davantage menant à une augmentation du module d'Young des aérogels. En effet, les modules d'Young augmentent d'un facteur 3,5 entre les aérogels hybrides avec CMC 90k et CMC 700k (variant de  $2,1 \cdot 10^2$  kPa à  $7,4 \cdot 10^2$  kPa) et d'un facteur 1,5 entre les aérogels hybrides avec CMC 250k et 700k (variant de  $7,7 \cdot 10^3$  Pa à  $11,5 \cdot 10^3$  Pa) à ratio massique 1:1 et 2,0 wt.% totale. La résistance mécanique des aérogels hybrides est également modifiée par le degré de substitution de la CMC. En effet, lorsque le degré de substitution de la CMC 250k augmente (de 0,7 à 1,2), la résistance mécanique est divisée par 1,7 pour des aérogels uniquement constitués de CMC (de  $1,8 \cdot 10^2$  kPa à  $1,0 \cdot 10^2$  kPa).

Les meilleures performances électriques sont atteintes par l'aérogel hybride d'AgNF:CMC 700k (0,7  $\Omega$  à ratio 1:1 et 2,0 wt.% totale) car sa plus grande viscosité de solution avant lyophilisation permet une meilleure dispersion des nanofils d'argent dans la matrice polymère de l'aérogel en limitant la formation de fagots de nanofils lors de la solidification de la dispersion. Alors que l'HPMC présente également de bonnes dispersions des nanofils d'argent dans ses parois de pores, sa résistance électrique à même composition est plus élevée (3,0  $\Omega$ ). La CMC présente donc de meilleures synergies avec les nanofils d'argent en termes de performances électriques que les autres dérivés de cellulose mais aussi par rapport au PEDOT:PSS pourtant conducteur électrique (3,1  $\Omega$  à la même composition). L'hypothèse que nous émettons pour expliquer cette synergie avec la CMC est que cette dernière présente une affinité particulière avec les AgNF. Il est important de souligner qu'à même taux de charge en AgNF, la résistance électrique mesurée sur les aérogels hybrides avec de la CMC et les aérogels ne contenant pas de CMC présentent les mêmes valeurs de résistances électriques à 1 cm à condition que la conduction que les AgNF forment un réseau de percolation électrique dans la matrice de CMC (vérifié pour les ratios massiques 2:1 et 1:1) et vaut  $1,2 \pm 0,4 \Omega$ .

L'aérogel hybride d'AgNF:CMC 700k présente donc les meilleures performances électriques et mécaniques des aérogels synthétisés. Par rapport à la littérature des aérogels ultralégers et conducteurs électriques, ce dernier à ratio 1:1 et 2,0 wt.% totale présente le plus haut module d'Young ( $7,4 \cdot 10^2$  kPa) à très basse densité ( $< 30 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). De plus, alors que haute résistance mécanique induit une diminution de la conductivité électrique, cet aérogel conserve un niveau de conduction équivalent aux autres aérogels hybrides ( $1,1 \cdot 10^2 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ). En effet, les aérogels hybrides de CuNF:PVA synthétisés par Tang et al. présentent des modules d'Young élevés et proches de notre aérogel hybride ( $5,5 \cdot 10^2$  kPa et  $1,6 \cdot 10^2$  kPa à deux taux de charge en PVA différents) mais présente de plus faibles conductivités ( $2,9 \cdot 10^1 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  et  $8,3 \cdot 10^1 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  respectivement) [123].

Les compositions des aérogels hybrides sont définies par deux paramètres, la concentration totale et le ratio entre AgNF et CMC. La concentration totale est linéairement liée à la densité et à la porosité alors que le ratio massique est lié à la percolation des AgNF dans la matrice polymère. Ainsi, la variation de ces deux paramètres a permis de montrer qu'à ratio massique fixe, les modules d'Young et limite élastique des aérogels suivent une loi de

puissance avec la concentration totale. Cette loi de puissance est également observée pour d'autres mousses dites stochastiques. L'hybridation avec la CMC a induit une modification du comportement mécanique des aérogels puisque ces derniers sans CMC suivent une loi de puissance de paramètres intermédiaires entre les mousses stochastiques et les mousses de pores ouverts. La conductivité augmente avec la concentration totale, à ratio massique 1:1. En effet, lorsque la concentration massique augmente de 0,5 wt.% à 2,0 wt.%, la conductivité augmente de  $10 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  à  $111 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ . A concentration fixe, l'augmentation du ratio massique AgNF:CMC induit également une augmentation de la conductivité. En revanche, lorsque le taux de charge en AgNF est suffisant pour créer un chemin de percolation électrique dans la matrice CMC, pour un taux de charge en AgNF fixe alors l'ajout de CMC n'induit pas d'augmentation de la résistance électrique des aérogels. Cela est dû à la bonne synergie entre la CMC et les AgNF dans les aérogels.

Le développement d'un nouvel outil en collaboration avec le 3SR Lab par l'association d'une alimentation et d'un banc de pression mécanique a permis la caractérisation des propriétés électromécaniques des aérogels hybrides. Ainsi, nous avons pu montrer que les aérogels hybrides AgNF:CMC pouvaient être envisagés pour réaliser des capteurs piézorésistifs ultralégers puisque les aérogels testés présentaient des densités de  $5,5\pm 0,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$  et  $12,1\pm 0,7 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Les paramètres identifiés lors de l'étude paramétrique permettent de modifier les résistances mécaniques et électriques des aérogels. Il est donc possible d'adapter les propriétés des aérogels aux potentielles applications. Les tests de vieillissement mécanique du capteur lors de 100 cycles de compression révèlent de bonnes stabilités pour des variations de résistance électrique de 20 % pour des déformations de 50 % pour un aérogel de densité égale  $15,2\pm 0,7 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Ces résultats sont prometteurs pour une éventuelle application.

La réalisation de capteurs piézorésistifs hybrides est un milieu de recherche dynamique avec notamment 16 publications sorties entre 2018 et aujourd'hui uniquement par des équipes chinoises. Certaines de ces équipes ont pu montrer l'intégrabilité de tels capteurs pour des applications portées, comme des capteurs de vibrations liées au langage ou des capteurs de mobilité d'articulation ou de marche. Ces travaux concernent surtout des matériaux à base de graphène mais montrent qu'il y a un intérêt applicatif et de recherche pour des capteurs ultralégers.

Le dernier chapitre d'ouverture porte sur l'intégration des aérogels d'AgNF et hybrides d'AgNF:CMC 700k pour le stockage de l'énergie électrique dans les batteries lithium métal. Une première démonstration en tant qu'électrode a été réalisée avec des électrolytes liquides en vue d'une intégration future en batterie tout solide ou en batterie dite *anodeless* c'est-à-dire uniquement avec un collecteur de courant et sans matériau actif d'anode. Une des problématiques principales observée sur les batteries lithium métal est la croissance de dendrites de lithium qui peuvent causer des problèmes sécuritaires. Plusieurs voies de recherche sont développées pour limiter la formation des dendrites, parmi ces méthodes se distinguent les électrolytes solides et la texturation des anodes afin de mieux répartir le dépôt de lithium en guidant le flux d'ions  $\text{Li}^+$ . Notre étude a permis de montrer le fonctionnement de l'électrode avec oxydation et réduction du lithium au niveau de cette dernière. Le dépôt du Li s'effectue sous forme de  $\text{Li}^0$  mais aussi sous forme d'alliages  $\text{LiAg}$ ,  $\text{Li}_{1,18}\text{Ag}_{0,82}$  et  $\text{Li}_{0,35}\text{Ag}_{0,82}$ . L'étude en demi-cellule a permis de montrer l'intérêt de la structuration en aérogel mais aussi de souligner la présence d'un optimum de concentration en AgNF afin d'obtenir les meilleures durées de vies de cellules. Cet optimum résulte d'un compromis entre surface de dépôt sur les AgNF et accessibilité de ces surfaces pour les ions lithium. L'hybridation avec la CMC à ratio massique 1:2 et concentration totale 3,0 wt.% constitue l'optimum de composition pour les aérogels hybrides et permet

d'augmenter la durée de vie des cellules d'une vingtaine de cycles à la quarantaine de cycles initiaux. L'intégration en cellule complète de l'aérogel hybride préalablement lithié avec une électrode de supercondensateur a montré une meilleure stabilité en termes d'efficacité coulombique que le feuillard de lithium. L'aérogel a également montré une polarisation inférieure au feuillard. En revanche, l'aérogel présente une perte progressive de capacité au fur et à mesure des cycles. Cette perte de capacité est liée à l'immobilisation du lithium. Ce phénomène est également observable sur le feuillard de lithium mais n'induit pas la dégradation de la cellule aussi rapidement que pour l'aérogel notamment car il contient 4,7 fois plus de lithium (en masse totale) que l'aérogel. Ces premiers résultats expérimentaux sont prometteurs pour ce type d'électrode. L'élaboration de cellules complètes avec une électrode fonctionnelle de LFP a été réalisée mais puisque la capacité de cette dernière est supérieure à celle de l'électrode de supercondensateur, alors l'électrode d'aérogel doit être adaptée afin de permettre le cyclage de plus grandes quantités de lithium à chaque cycle.

## Perspectives de recherche

La poursuite des travaux de recherche pourrait se répartir en deux volets. Le premier volet serait axé sur le matériau avec :

- L'étude de l'impact des facteurs de forme des nanofils d'argent sur les propriétés morphologiques, électriques et mécaniques des aérogels.
- L'étude des spécificités des polymères (D.S., masse moléculaire) mais aussi l'utilisation de polymères fonctionnels afin d'obtenir de nouvelles fonctionnalités telles que les capacités de filtration par exemple.
- L'intégration de nanofils de cuivres en veillant à la stabilité de ces derniers ou des nanofils d'alliages métalliques.

Le second volet serait axé sur les applications avec :

- L'intégration des aérogels de nanofils d'argent pour les batteries tout solide et *anodeless* en considérant l'hybridation avec des particules de carbone en regard avec la publication de Yong-Gun Lee *et al.* [183] qui démontre l'intérêt de dépôts plans de nanocomposites d'argent et de carbone pour un dépôt homogène de lithium lors des cycles de charge et de décharge sur 1000 cycles.
- L'allègement des collecteurs de courant avec la réalisation de collecteurs de courant à base d'aérogels de nanofils de cuivre pour les batteries tout solide et *anodeless*.
- L'étude de la réalisation de revêtements à basse émissivité à partir d'aérogels contenant des nanofils d'argent notamment pour des applications de confort thermique.
- L'intégration des aérogels composites en tant que capteur piézorésistif.





# Bibliographie

- [1] COLOMBO, Paolo (2008). In Praise of Pores. *Science* 322 (5900), p. 381-383. DOI : [10.1126/science.1162962](https://doi.org/10.1126/science.1162962) (cf. p. 1, 34).
- [2] KISTLER, Samuel Stephens (1931). Coherent expanded aerogels and jellies. *Nature* 127 (3211), p. 741-741. DOI : [10.1038/127741a0](https://doi.org/10.1038/127741a0) (cf. p. 2, 25).
- [3] LIU, Juan, ZHENG, Huaiyuan, POH, Patrina, MACHENS, Hans-Günther et SCHILLING, Arndt (2015). Hydrogels for Engineering of Perfusable Vascular Networks. *International Journal of Molecular Sciences* 16 (7), p. 15997-16016. DOI : [10.3390/ijms160715997](https://doi.org/10.3390/ijms160715997) (cf. p. 3).
- [4] BELITZ, H.-D., GROSCH, W. et SCHIEBERLE, P. (2009). *Food Chemistry*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg. ISBN : 978-3-540-69934-7. DOI : [10.1007/978-3-540-69934-7](https://doi.org/10.1007/978-3-540-69934-7) (cf. p. 7).
- [5] KRANZLIN, Niklaus et NIEDERBERGER, Markus (2015). Controlled fabrication of porous metals from the nanometer to the macroscopic scale. *Materials Horizons* 2 (4), p. 359-377. DOI : [10.1039/C4MH00244J](https://doi.org/10.1039/C4MH00244J) (cf. p. 7, 11-13, 28).
- [6] MIYOSHI, T., ITOH, M., AKIYAMA, S. et KITAHARA, A. (2000). ALPORAS Aluminum Foam : Production Process, Properties, and Applications. *Advanced Engineering Materials* 2 (4), p. 179-183. DOI : [10.1002/\(SICI\)1527-2648\(200004\)2:43.3.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/(SICI)1527-2648(200004)2:43.3.CO;2-7). (cf. p. 7).
- [7] BANHART, John (2001). Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams. *Progress in Materials Science* 46 (6), p. 559-632. DOI : [10.1016/S0079-6425\(00\)00002-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(00)00002-5) (cf. p. 7-9, 11, 12).
- [8] NAKAJIMA, Hideo, HYUN, Soong Keun, OHASHI, K., OTA, K. et MURAKAMI, K. (2001). Fabrication of porous copper by unidirectional solidification under hydrogen and its properties. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 179 (2), p. 209-214. DOI : [10.1016/S0927-7757\(00\)00639-7](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00639-7) (cf. p. 7).
- [9] NOFAR, Mohammadreza et PARK, Chul B. (2014). Poly (lactic acid) foaming. *Progress in Polymer Science* 39 (10), p. 1721-1741. DOI : [10.1016/j.progpolymsci.2014.04.001](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.04.001) (cf. p. 8).
- [10] KMETTY, Ákos, LITAUSZKI, Katalin et RÉTI, Dániel (2018). Characterization of Different Chemical Blowing Agents and Their Applicability to Produce Poly(Lactic

- Acid) Foams by Extrusion. *Applied Sciences* 8 (10), p. 1960. DOI : [10.3390/app8101960](https://doi.org/10.3390/app8101960) (cf. p. 8).
- [11] BAI, Chengying et COLOMBO, Paolo (2018). Processing, properties and applications of highly porous geopolymers : A review. *Ceramics International* 44 (14), p. 16103-16118. DOI : [10.1016/j.ceramint.2018.05.219](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.219) (cf. p. 8).
- [12] NOVAIS, Rui M., PULLAR, Robert. C. et LABRINCHA, João A. (2020). Geopolymer foams : An overview of recent advancements. *Progress in Materials Science* 109. DOI : [10.1016/j.pmatsci.2019.100621](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100621) (cf. p. 8).
- [13] BANHART, John, BAUMEISTER, J. et WEBER, M. (1995). Powder Metallurgical Technology for the Production of Metallic Foams. *Proceedings of the European Conference on Advanced PM Materials (PM'95)*, p. 201-208. URL : [https://www.helmholtz-berlin.de/media/media/spezial/people/banhart/html/B-Conferences/b009\\_banhart1995.pdf](https://www.helmholtz-berlin.de/media/media/spezial/people/banhart/html/B-Conferences/b009_banhart1995.pdf) (cf. p. 9).
- [14] ATWATER, Mark A., GUEVARA, Laura N., DARLING, Kris A. et TSCHOPP, Mark A. (2018). Solid State Porous Metal Production : A Review of the Capabilities, Characteristics, and Challenges. *Advanced Engineering Materials* 20 (7). DOI : [10.1002/adem.201700766](https://doi.org/10.1002/adem.201700766) (cf. p. 9).
- [15] JUNG, Sung Mi, PRESTON, Daniel J., JUNG, Hyun Young, DENG, Zhengtao, WANG, Evelyn N. et KONG, Jing (2016). Porous Cu Nanowire Aerosponges from One-Step Assembly and their Applications in Heat Dissipation. *Advanced Materials* 28 (7), p. 1413-1419. DOI : [10.1002/adma.201504774](https://doi.org/10.1002/adma.201504774) (cf. p. 9, 19, 20, 26, 35, 87).
- [16] PASERIN, Vlad, MARCUSON, Sam, SHU, Jun et WILKINSON, David S. (2004). CVD Technique for Inco Nickel Foam Production. *Advanced Engineering Materials* 6 (6). DOI : [10.1002/adem.200405142](https://doi.org/10.1002/adem.200405142) (cf. p. 10-12, 30, 35).
- [17] QUEHEILLALT, Douglas T., KATSUMURA, Yasushi et WADLEY, Haydn N. G. (2004). Synthesis of stochastic open cell Ni-based foams. *Scripta Materialia* 50 (3), p. 313-317. DOI : [10.1016/j.scriptamat.2003.10.016](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2003.10.016) (cf. p. 10).
- [18] BAINO, Francesco et FERRARIS, Monica (2017). Learning from Nature: Using bioinspired approaches and natural materials to make porous bioceramics. *International Journal of Applied Ceramic Technology* 14 (4), p. 507-520. DOI : [10.1111/ijac.12677](https://doi.org/10.1111/ijac.12677) (cf. p. 10).
- [19] SIDDIQUI, Sarah, COUPY, Arthur, TALLON, Jean-Marc et DUMON, Michel (2020). Facile fabrication of porous open-cell polymer structures from sacrificial “natural templates” and composite resins. *Journal of Porous Materials*. DOI : [10.1007/s10934-020-00878-0](https://doi.org/10.1007/s10934-020-00878-0) (cf. p. 10).
- [20] XU, Qinqin, SUN, Xin, KONG, Jian et WANG, Tianchi (2020). Preparation of a Superhydrophobic Ni Complementary Surface Using a Walnut Wood Template. *ACS Omega* 5 (6), p. 2987-2991. DOI : [10.1021/acsomega.9b03692](https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03692) (cf. p. 10).

- [21] WANG, Tianchi, LIU, Guiju et KONG, Jian (2016). Preparation of wood-like structured copper with superhydrophobic properties. *Scientific Reports* 5 (1). DOI : [10.1038/srep18328](https://doi.org/10.1038/srep18328) (cf. p. 10).
- [22] WANG, Mingjie, LIU, Fu, CHEN, Yao et GAO, Jianmin (2018). Fabrication of Macroporous Biomorphic SiC from Cellulose Nanofibers Aerogel. *Materials* 11 (12), p. 2430. DOI : [10.3390/ma11122430](https://doi.org/10.3390/ma11122430) (cf. p. 10, 33).
- [23] ZAMPIERI, Alessandro, MABANDE, Godwin T.P., SELVAM, Thangaraj, SCHWIEGER, Wilhelm, RUDOLPH, Alexander, HERMANN, Ralph, SIEBER, Heino et GREIL, Peter (2006). Biotemplating of *Luffa cylindrica* sponges to self-supporting hierarchical zeolite macrostructures for bio-inspired structured catalytic reactors. *Materials Science and Engineering: C* 26 (1), p. 130-135. DOI : [10.1016/j.msec.2005.08.036](https://doi.org/10.1016/j.msec.2005.08.036) (cf. p. 11).
- [24] DAVIES, G. J. et ZHEN, Shu (1983). Metallic foams : their production, properties and applications. *Journal of Materials Science* 18 (7), p. 1899-1911. DOI : [10.1007/BF00554981](https://doi.org/10.1007/BF00554981) (cf. p. 11, 27).
- [25] YE, Bing et DUNAND, David C. (2010). Titanium foams produced by solid-state replication of NaCl powders. *Materials Science and Engineering A* 528 (2), p. 691-697. DOI : [10.1016/j.msea.2010.09.054](https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.09.054) (cf. p. 12, 13).
- [26] SAMANEH, Rezaee et KHALIL, Ranjbar (2020). Thermal conductivity of porous Alumina-20 wt% zirconia ceramic composites. *Ceramics International* 46 (10). DOI : [10.1016/j.ceramint.2020.03.224](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.224) (cf. p. 12).
- [27] SHU, Yunmao, SUZUKI, Asuka, TAKATA, Naoki et KOBASHI, Makoto (2019). Fabrication of porous NiAl intermetallic compounds with a hierarchical open-cell structure by combustion synthesis reaction and space holder method. *Journal of Materials Processing Technology* 264, p. 182-189. DOI : [10.1016/j.jmatprotec.2018.09.010](https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.09.010) (cf. p. 12).
- [28] RÚA, Juan M., ZULETA, Alejandro A., RAMÍREZ, Jhon et FERNÁNDEZ-MORALES, Patricia (2019). Micro-arc oxidation coating on porous magnesium foam and its potential biomedical applications. *Surface and Coatings Technology* 360, p. 213-221. DOI : [10.1016/j.surfcoat.2018.12.106](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.12.106) (cf. p. 12).
- [29] PAPANTONIOU, Ioannis G., MARKOPOULOS, Angelos P., PANTELIS, Dimitrios I. et MANOLAKOS, Dimitrios E. (2018). Application of aluminium flakes in fabrication of open-cell aluminium foams by space holder method. *Materials* 11 (8). DOI : [10.3390/ma11081420](https://doi.org/10.3390/ma11081420) (cf. p. 12).
- [30] ZHAO, Biao, YU, Tianyu, DING, Wenfeng, ZHANG, Liangchi, SU, Honghua et CHEN, Zhenzhen (2018). Effect of micropores on the microstructure and mechanical properties of porous Cu-Sn-Ti composites. *Materials Science and Engineering A* 730, p. 345-354. DOI : [10.1016/j.msea.2018.06.013](https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.06.013) (cf. p. 12).
- [31] HAO, Duan, LEI, Zhang, YUQIN, Zhang, ZONGYU, Zhong et FEI, He (2019). The microstructure, mechanical properties and in-vitro biological compatibility of porous

- Ti-40Nb alloy fabricated by spark plasma sintering. *Materials Research Express* 6 (10). DOI : [10.1088/2053-1591/ab40f5](https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab40f5) (cf. p. 12).
- [32] XU, Wei, LU, Xin, HAYAT, Muhammad Dilawer, TIAN, Jingjing, HUANG, Chao, CHEN, Miao, QU, Xuanhui et WEN, Cuie (2019). Fabrication and properties of newly developed Ti<sub>35</sub>Zr<sub>28</sub>Nb scaffolds fabricated by powder metallurgy for bone-tissue engineering. *Journal of Materials Research and Technology* 8 (5), p. 3696-3704. DOI : [10.1016/j.jmrt.2019.06.021](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.06.021) (cf. p. 12).
- [33] SINGH, Shweta et BHATNAGAR, Naresh (2018). A survey of fabrication and application of metallic foams (1925–2017). *Journal of Porous Materials* 25 (2), p. 537-554. DOI : [10.1007/s10934-017-0467-1](https://doi.org/10.1007/s10934-017-0467-1) (cf. p. 12).
- [34] YAN, Hongwei, BLANFORD, Christopher F., HOLLAND, Brian T., PARENT, Michael, SMYRL, William H. et STEIN, Andreas (1999). A Chemical Synthesis of Periodic Macroporous NiO and Metallic Ni. *Advanced Materials* 11 (12), p. 1003-1006. DOI : [10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199908\)11:12<1003::AID-ADMA1003>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199908)11:12<1003::AID-ADMA1003>3.0.CO;2-K) (cf. p. 12, 13, 28).
- [35] HAYES, J. R., NYCE, Gregory W., KUNTZ, Joshua D., SATCHER, Joe H. et HAMZA, Alex V. (2007). Synthesis of bi-modal nanoporous Cu, CuO and Cu<sub>2</sub>O monoliths with tailored porosity. *Nanotechnology* 18 (27). DOI : [10.1088/0957-4484/18/27/275602](https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/27/275602) (cf. p. 12).
- [36] ZHANG, Huigang, YU, Xindi et BRAUN, Paul V. (2011). Three-dimensional bicontinuous ultrafast-charge and -discharge bulk battery electrodes. *Nature Nanotechnology* 6 (5), p. 277-281. DOI : [10.1038/nnano.2011.38](https://doi.org/10.1038/nnano.2011.38) (cf. p. 13, 28).
- [37] TAN, P.J., REID, Stephen R. et HARRIGAN, John J. (2012). On the dynamic mechanical properties of open-cell metal foams – A re-assessment of the simple-shock theory. *International Journal of Solids and Structures* 49 (19). Proceedings of International Union of Theoretical and Applied Mechanics Symposium, p. 2744-2753. DOI : [10.1016/j.ijsolstr.2012.03.026](https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2012.03.026) (cf. p. 14, 35).
- [38] VACLAVIK, Vickie et CHRISTIAN, Elizabeth W. (2014). *Essentials of food science*. 4th edition. Food science text series. New York : Springer. 495 p. ISBN : 978-1-4614-9137-8 (cf. p. 15).
- [39] OETJEN, Georg-Wilhelm et HASELEY, Peter (2004). *Freeze-drying*. 2nd, completely rev. and extended ed. Weinheim : Wiley-VCH. 395 p. ISBN : 978-3-527-30620-6 (cf. p. 15).
- [40] DEVILLE, Sylvain (2013). Ice-templating, freeze casting: Beyond materials processing. *Journal of Materials Research* 28 (17), p. 2202-2219. DOI : [10.1557/jmr.2013.105](https://doi.org/10.1557/jmr.2013.105) (cf. p. 15, 16).
- [41] NI, Nina, TESCONI, Marc, TABIBI, S. Esmail, GUPTA, Shanker et YALKOWSKY, Samuel H (2001). Use of pure t-butanol as a solvent for freeze-drying: a case study. *International Journal of Pharmaceutics* 226 (1), p. 39-46. DOI : [10.1016/S0378-5173\(01\)00757-8](https://doi.org/10.1016/S0378-5173(01)00757-8) (cf. p. 15).

- [42] LIN, Yue, LIU, Fei, CASANO, Gabriel, BHAVSAR, Rupesh, KINLOCH, Ian A. et DERBY, Brian (2016). Pristine Graphene Aerogels by Room-Temperature Freeze Gelation. *Advanced Materials* 28 (36), p. 7993-8000. DOI : [10.1002/adma.201602393](https://doi.org/10.1002/adma.201602393) (cf. p. 15, 30, 33, 35, 124, 166).
- [43] KIM, Byoung Soo, LEE, Min Kyung et LEE, Jonghwi (2013). Large-area PVDF membranes with through-thickness porosity prepared by uni-directional freezing. *Macromolecular Research* 21 (2), p. 194-201. DOI : [10.1007/s13233-013-1020-y](https://doi.org/10.1007/s13233-013-1020-y) (cf. p. 15).
- [44] DEVILLE, Sylvain, SAIZ, Eduardo et TOMSIA, Antoni P. (2007). Ice-templated porous alumina structures. *Acta Materialia* 55 (6), p. 1965-1974. DOI : [10.1016/j.actamat.2006.11.003](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.11.003). URL : <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01785728/document> (cf. p. 15).
- [45] QIAN, Fang, LAN, Pui Ching, FREYMAN, Megan C., CHEN, Wen, KOU, Tianyi, OLSON, Tammy Y., ZHU, Cheng, WORSLEY, Marcus A., DUOSS, Eric B., SPADACCINI, Christopher M., BAUMANN, Ted et HAN, T. Yong-Jin (2017). Ultralight Conductive Silver Nanowire Aerogels. *Nano Letters* 17 (12), p. 7171-7176. DOI : [10.1021/acs.nanolett.7b02790](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b02790) (cf. p. 15, 20, 30-32, 34, 35, 86, 87, 166).
- [46] KIM, Byoung Soo et LEE, Jonghwi (2016). Macroporous PVDF/TiO<sub>2</sub> membranes with three-dimensionally interconnected pore structures produced by directional melt crystallization. *Chemical Engineering Journal* 301, p. 158-165. DOI : [10.1016/j.cej.2016.05.003](https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.003) (cf. p. 15).
- [47] RANJUSHA, Rajagopalan, SAJESH, Koythatta M., ROSHNY, S., LAKSHMI, V., ANJALI, Paravannoor, SONIA, Theresa S., NAIR, Amrita S., SUBRAMANIAN, K.R.V., NAIR, Shantikumar V., CHENNAZHI, Krishnaprasad P. et BALAKRISHNAN, Avinash (2014). Supercapacitors based on freeze dried MnO<sub>2</sub> embedded PEDOT: PSS hybrid sponges. *Microporous and Mesoporous Materials* 186, p. 30-36. DOI : [10.1016/j.micromeso.2013.11.035](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.11.035) (cf. p. 15).
- [48] ZENG, Zhihui, CHEN, Mingji, PEI, Yongmao, SEYED SHAHABADI, Seyed Ismail, CHE, Boyang, WANG, Peiyu et LU, Xuehong (2017). Ultralight and Flexible Polyurethane/Silver Nanowire Nanocomposites with Unidirectional Pores for Highly Effective Electromagnetic Shielding. *ACS Applied Materials & Interfaces* 9 (37), p. 32211-32219. DOI : [10.1021/acsami.7b07643](https://doi.org/10.1021/acsami.7b07643) (cf. p. 15, 16, 33, 36, 48).
- [49] GUTIÉRREZ, María C., FERRER, María L. et MONTE, Francisco del (2008). Ice-Templated Materials : Sophisticated Structures Exhibiting Enhanced Functionalities Obtained after Unidirectional Freezing and Ice-Segregation-Induced Self-Assembly. *Chemistry of Materials* 20 (3), p. 634-648. DOI : [10.1021/cm702028z](https://doi.org/10.1021/cm702028z) (cf. p. 15).
- [50] SCOTTI, Kristen L. et DUNAND, David C. (2018). Freeze casting – A review of processing, microstructure and properties via the open data repository, FreezeCasting.net. *Progress in Materials Science* 94, p. 243-305. DOI : [10.1016/j.pmatsci.2018.01.001](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.01.001) (cf. p. 15, 16).
- [51] MUNCH, Etienne, SAIZ, Eduardo, TOMSIA, Antoni P. et DEVILLE, Sylvain (2009). Architectural control of freeze-cast ceramics through additives and templating.

- Journal of the American Ceramic Society* 92 (7), p. 1534-1539. DOI : [10.1111/j.1551-2916.2009.03087.x](https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03087.x). URL : <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00903932/document> (cf. p. 16, 17).
- [52] TOWEY, James J., SOPER, Alan K. et DOUGAN, Lorna (2013). What happens to the structure of water in cryoprotectant solutions? *Faraday Discussion* 167 (0), p. 159-176. DOI : [10.1039/C3FD00084B](https://doi.org/10.1039/C3FD00084B) (cf. p. 16).
- [53] FEARS, Tyler M., HAMMONS, Joshua A., SAIN, John D., NIELSEN, Michael H., BRAUN, Tom et KUCHEYEV, Sergei O. (2018). Ultra-low-density silver aerogels via freeze-substitution. *APL Materials* 6 (9). DOI : [10.1063/1.5039521](https://doi.org/10.1063/1.5039521) (cf. p. 16, 25, 35).
- [54] OH, Jae Young, LEE, Dongju et HONG, Soon Hyung (2018). Ice-Templated Bimodal-Porous Silver Nanowire/PDMS Nanocomposites for Stretchable Conductor. *ACS Applied Materials & Interfaces* 10 (25), p. 21666-21671. DOI : [10.1021/acsami.8b06536](https://doi.org/10.1021/acsami.8b06536) (cf. p. 16, 30, 32, 36, 40).
- [55] TIAN, Zhilin, ZHAO, Yu, WANG, Shaogang, ZHOU, Guodong, ZHAO, Ni et WONG, Ching-Ping (2020). A highly stretchable and conductive composite based on an emulsion-templated silver nanowire aerogel. *Journal of Materials Chemistry A* 8 (4), p. 1724-1730. DOI : [10.1039/C9TA11225A](https://doi.org/10.1039/C9TA11225A) (cf. p. 16, 32, 35, 40).
- [56] DONIUS, Amalie E., LIU, Andong, BERGLUND, Lars A. et WEGST, Ulrike G.K. (2014). Superior mechanical performance of highly porous, anisotropic nanocellulose-montmorillonite aerogels prepared by freeze casting. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 37, p. 88-99. DOI : [10.1016/j.jmbbm.2014.05.012](https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2014.05.012) (cf. p. 16).
- [57] ROMEO, Hernán E., HOPPE, Cristina E., LÓPEZ-QUINTELA, M. Arturo, WILLIAMS, Roberto J. J., MINABERRY, Yanina et JOBBÁGY, Matías (2012). Directional freezing of liquid crystalline systems: from silver nanowire/PVA aqueous dispersions to highly ordered and electrically conductive macroporous scaffolds. *Journal of Materials Chemistry* 22 (18), p. 9195-9201. DOI : [10.1039/c2jm16329b](https://doi.org/10.1039/c2jm16329b) (cf. p. 16, 33, 36).
- [58] ZHANG, Lin, LIU, Xiaosong, DEB, Aarya et FENG, Gang (2019). Ice-Templating Synthesis of Hierarchical and Anisotropic Silver-Nanowire-Fabric Aerogel and Its Application for Enhancing Thermal Energy Storage Composites. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 7 (24), p. 19910-19917. DOI : [10.1021/acssuschemeng.9b05413](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b05413) (cf. p. 16, 36).
- [59] XUE, Pan, LIU, Shuiren, SHI, Xinlei, SUN, Chuang, LAI, Chao, ZHOU, Ying, SUI, Dong, CHEN, Yongsheng et LIANG, Jiajie (2018). A Hierarchical Silver-Nanowire-Graphene Host Enabling Ultrahigh Rates and Superior Long-Term Cycling of Lithium-Metal Composite Anodes. *Advanced Materials* 30 (44). DOI : [10.1002/adma.201804165](https://doi.org/10.1002/adma.201804165) (cf. p. 16, 30, 32, 35, 44, 45, 47, 150).
- [60] LIU, Shuiren, SHI, Xinlei, LI, Xiran, SUN, Yang, ZHU, Jian, PEI, Qibing, LIANG, Jiajie et CHEN, Yongsheng (2018). A general gelation strategy for 1D nanowires : dynamically stable functional gels for 3D printing flexible electronics. *Nanoscale* 10 (43), p. 20096-20107. DOI : [10.1039/C8NR06369A](https://doi.org/10.1039/C8NR06369A) (cf. p. 16, 30, 35).

- [61] YAN, Pengli, BROWN, Emery, SU, Qing, LI, Jun, WANG, Jian, XU, Changxue, ZHOU, Chi et LIN, Dong (2017). 3D Printing Hierarchical Silver Nanowire Aerogel with Highly Compressive Resilience and Tensile Elongation through Tunable Poisson's Ratio. *Small* 13 (38). DOI : [10.1002/smll.201701756](https://doi.org/10.1002/smll.201701756) (cf. p. 16).
- [62] SILVA, Lucimara Lopes da et GALEMBECK, Fernando (2015). Morphology of latex and nanocomposite adsorbents prepared by freeze-casting. *Journal of Materials Chemistry A* 3 (14), p. 7263-7272. DOI : [10.1039/C4TA05743K](https://doi.org/10.1039/C4TA05743K) (cf. p. 17).
- [63] DEVILLE, Sylvain, VIAZZI, Céline, LELOUP, Jérôme, LASALLE, Audrey, GUIZARD, Christian, MAIRE, Eric, ADRIEN, Jérôme et GREMILLARD, Laurent (2011). Ice Shaping Properties, Similar to That of Antifreeze Proteins, of a Zirconium Acetate Complex. *PLoS ONE* 6 (10). DOI : [10.1371/journal.pone.0026474](https://doi.org/10.1371/journal.pone.0026474) (cf. p. 17).
- [64] FERRER, Maria L., ESQUEMBRE, Rocio, ORTEGA, Ildia, MATEO, C. Reyes et MONTE, Francisco del (2006). Freezing of Binary Colloidal Systems for the Formation of Hierarchy Assemblies. *Chemistry of Materials* 18 (2), p. 554-559. DOI : [10.1021/cm052087z](https://doi.org/10.1021/cm052087z) (cf. p. 17).
- [65] VERMA, Jitendra, VIJAYAKUMAR, M et MITRA, Rahul (2015). Processing and microstructure of freeze-cast silica foams. *Materials Letters* 153, p. 168-170. DOI : [10.1016/j.matlet.2015.04.019](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.04.019) (cf. p. 17).
- [66] QIAN, Lei, AHMED, Adham, FOSTER, Alison, RANNARD, Steve P., COOPER, Andrew I. et ZHANG, Haifei (2009). Systematic tuning of pore morphologies and pore volumes in macroporous materials by freezing. *Journal of Materials Chemistry* 19 (29), p. 5212-5219. DOI : [10.1039/B903461G](https://doi.org/10.1039/B903461G) (cf. p. 17).
- [67] ZARZYCKI, Jerzy (1997). Past and present of sol-gel science and technology. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 8 (1), p. 17-22. DOI : [10.1007/BF02436811](https://doi.org/10.1007/BF02436811) (cf. p. 18).
- [68] PAYET, L., PONTON, A., AGNELY, F., COLINART, P. et GROSSIORD, J. L. (2002). Caractérisation rhéologique de la gélification d'alginate et de chitosane : effet de la température. *Rhéologie* 2, p. 46-51. URL : [http://www.legfr.fr/IMG/pdf/Revue/Vol2/Payet\\_Vol.2\\_pp46-51\\_2002.pdf](http://www.legfr.fr/IMG/pdf/Revue/Vol2/Payet_Vol.2_pp46-51_2002.pdf) (cf. p. 18).
- [69] JUNG, Sung Mi, JUNG, Hyun Young, DRESSELHAUS, Mildred S., JUNG, Yung Joon et KONG, Jing (2012). A facile route for 3D aerogels from nanostructured 1D and 2D materials. *Scientific Reports* 2 (849). DOI : [10.1038/srep00849](https://doi.org/10.1038/srep00849) (cf. p. 18, 20, 25, 30, 35, 86).
- [70] DOI, Masao et EDWARDS, Samuel F. (2007). *The theory of polymer dynamics*. Reprinted. International series of monographs on physics. Oxford : Clarendon Press. 391 p. ISBN : 978-0-19-852033-7 (cf. p. 18).
- [71] EBERLE, Aaron P. R., BAIRD, Donald G. et WAPPEROM, Peter (2008). Rheology of Non-Newtonian Fluids Containing Glass Fibers : A Review of Experimental Literature. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47 (10), p. 3470-3488. DOI : [10.1021/ie070800j](https://doi.org/10.1021/ie070800j) (cf. p. 19).



- [72] KANG, Jiseon, GI, Hyunjoon, CHOE, Ranjoo et YUN, Seok Il (2016). Fabrication and characterization of poly(3-hydroxybutyrate) gels using non-solvent-induced phase separation. *Polymer* 104, p. 61-71. DOI : [10.1016/j.polymer.2016.09.093](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.09.093) (cf. p. 20).
- [73] LU, Peter J., ZACCARELLI, Emanuela, CIULLA, Fabio, SCHOFIELD, Andrew B., SCIORTINO, Francesco et WEITZ, David A. (2008). Gelation of particles with short-range attraction. *Nature* 453, p. 499-503. DOI : [10.1038/nature06931](https://doi.org/10.1038/nature06931) (cf. p. 20).
- [74] WILLCOX, Jeanene P., HOWIE JR., Douglas W., SCHMIDT-ROHR, Klaus, HOAGLAND, David A., GIDO, Samuel P., PUDJIJANTO, Stephanus, KLEINER, Lothar W. et VENKATRAMAN, Subbu (1999). Microstructure of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by freeze/thaw cycling. *Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics* 37 (24), p. 3438-3454. DOI : [10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19991215\)37:24<3438::AID-POLB6>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19991215)37:24<3438::AID-POLB6>3.0.CO;2-9) (cf. p. 20).
- [75] CARDEA, S., GUGLIUZZA, A., SESSA, M., ACETO, M. C., DRIOLI, E. et REVERCHON, E. (2009). Supercritical Gel Drying: A Powerful Tool for Tailoring Symmetric Porous PVDF-HFP Membranes. *ACS Applied Materials & Interfaces* 1 (1), p. 171-180. DOI : [10.1021/am800101a](https://doi.org/10.1021/am800101a) (cf. p. 20, 21).
- [76] SARNO, Maria, BALDINO, Lucia, SCUDIERI, Carmela, CARDEA, Stefano, CIAMBELLI, Paolo et REVERCHON, Ernesto (2017). SC-CO<sub>2</sub>-assisted process for a high energy density aerogel supercapacitor: the effect of GO loading. *Nanotechnology* 28 (20), p. 204001. DOI : [10.1088/1361-6528/aa67d9](https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa67d9) (cf. p. 20, 33, 36).
- [77] SARNO, Maria, BALDINO, Lucia, SCUDIERI, Carmela, CARDEA, Stefano et REVERCHON, Ernesto (2020). A one-step SC-CO<sub>2</sub> assisted technique to produce compact PVDF-HFP MoS<sub>2</sub> supercapacitor device. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 136. DOI : [10.1016/j.jpcs.2019.109132](https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.109132) (cf. p. 20).
- [78] HAMMERSLEY, J. M. et HANDSCOMB, D. C. (1964). Percolation Processes. *Monte Carlo Methods*. Dordrecht : Springer Netherlands, p. 134-141. ISBN : 978-94-009-5821-0 978-94-009-5819-7. URL : [http://link.springer.com/10.1007/978-94-009-5819-7\\_11](http://link.springer.com/10.1007/978-94-009-5819-7_11) (cf. p. 22).
- [79] KUMAR, Vijay et RAWAL, Amit (2016). Tuning the electrical percolation threshold of polymer nanocomposites with rod-like nanofillers. *Polymer* 97, p. 295-299. DOI : [10.1016/j.polymer.2016.05.041](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.05.041) (cf. p. 22).
- [80] SANNICOLO, Thomas (2017). *Transparent Electrodes based on Silver Nanowire Networks : Electrical Percolation, Physical Properties, and Applications*. Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes. France. URL : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01716842v2/document> (cf. p. 22, 31, 84).
- [81] SCHERER, G. W. (2001). Xerogels. *Encyclopedia of Materials : Science and Technology*. Sous la dir. de K. H. Jürgen BUSCHOW, Robert W. CAHN, Merton C. FLEMINGS, Bernhard ILSCHNER, Edward J. KRAMER, Subhash MAHAJAN et Patrick VEYSSIERE. Amsterdam ; New York : Elsevier, p. 9797-9799. ISBN : 978-0-08-043152-9. DOI : [10.1016/B0-08-043152-6/01777-0](https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01777-0) (cf. p. 23).

- [82] YU, Yuanlie, CHEN, Hua, LIU, Yun, CRAIG, Vincent Stuart James, LI, Lu Hua, CHEN, Ying et TRICOLI, Antonio (2014). Porous carbon nanotube/polyvinylidene fluoride composite material : Superhydrophobicity/superoleophilicity and tunability of electrical conductivity. *Polymer* 55 (22), p. 5616-5622. DOI : [10.1016/j.polymer.2014.08.062](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.08.062) (cf. p. 23, 33, 36, 48).
- [83] PEKALA, Richard W. (1989). Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *Journal of Materials Science* 24 (9), p. 3221-3227. DOI : [10.1007/BF01139044](https://doi.org/10.1007/BF01139044) (cf. p. 25).
- [84] MALEKI, Hajar (2016). Recent advances in aerogels for environmental remediation applications: A review. *Chemical Engineering Journal* 300, p. 98-118. DOI : [10.1016/j.cej.2016.04.098](https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.098) (cf. p. 25).
- [85] ALWIN, S. et SHAJAN, Xavier S. (2020). Aerogels : promising nanostructured materials for energy conversion and storage applications. *Materials for Renewable and Sustainable Energy* 9 (2), p. 7. DOI : [10.1007/s40243-020-00168-4](https://doi.org/10.1007/s40243-020-00168-4) (cf. p. 28).
- [86] RUPPRECHT, Larry (1999). *Conductive Polymers and Plastics : In Industrial Applications*. Norwich, NY : Plastics Design Library. ISBN : 978-0-8155-1656-9. URL : <https://books.google.fr/books?id=gC9r60UB8gYC> (cf. p. 28).
- [87] FRATODDI, Ilaria, VENDITTI, Iole, CAMETTI, Cesare et RUSSO, Maria Vittoria (2015). Chemiresistive polyaniline-based gas sensors : A mini review. *Sensors and Actuators B : Chemical* 220, p. 534-548. DOI : [10.1016/j.snb.2015.05.107](https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.05.107) (cf. p. 28).
- [88] GUEYE, Magatte N., CARELLA, Alexandre, FAURE-VINCENT, Jérôme, DEMADRILLE, Renaud et SIMONATO, Jean-Pierre (2020). Progress in understanding structure and transport properties of PEDOT-based materials : A critical review. *Progress in Materials Science* 108, p. 100616. DOI : [10.1016/j.pmatsci.2019.100616](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100616) (cf. p. 29).
- [89] HUANG, Xinle et GOU, Li (2019). High performance asymmetric supercapacitor based on hierarchical flower-like NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>@polyaniline. *Applied Surface Science* 487, p. 68-76. DOI : [10.1016/j.apsusc.2019.05.005](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.005) (cf. p. 29).
- [90] BOBER, Patrycja, PFLEGER, Jiri, PAŠTI, Igor A., GAVRILOV, Nemanja, FILIPPOV, Sergey K., KLEPAC, Damir, TRCHOVÁ, Miroslava, HLÍDKOVÁ, Helena et STEJSKAL, Jaroslav (2019). Carbogels : Carbonized conducting polyaniline/poly(vinyl alcohol) aerogels derived from cryogels for electrochemical capacitors. *Journal of Materials Chemistry A* 7 (4), p. 1785-1796. DOI : [10.1039/c8ta09574d](https://doi.org/10.1039/c8ta09574d) (cf. p. 29).
- [91] LI, Ruijun, YANG, Yue, WU, Datong, LI, Kelin, QIN, Yong, TAO, Yongxin et KONG, Yong (2019). Covalent functionalization of reduced graphene oxide aerogels with polyaniline for high performance supercapacitors. *Chemical Communications* 55 (12), p. 1738-1741. DOI : [10.1039/C8CC07744D](https://doi.org/10.1039/C8CC07744D) (cf. p. 29).
- [92] LIU, Jianchao, LI, Ruhong, CHEN, Tianrui, LIU, Chen, MU, Deying, SUN, Shuting, WAN, Weihua, WANG, Zhen, WEI, Junhua et DAI, Changsong (2020). From bulk to porous : Structure transformation of nitrogen and phosphorous co-doped carbon material via sodium chloride assistance and its application in lithium-sulfur batteries.

- Journal of Alloys and Compounds* 830. DOI : [10.1016/j.jallcom.2020.154638](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154638) (cf. p. 29).
- [93] GUO, Haitao, HE, Weina, LU, Yun et ZHANG, Xuotong (2015). Self-crosslinked polyaniline hydrogel electrodes for electrochemical energy storage. *Carbon* 92, p. 133-141. DOI : [10.1016/j.carbon.2015.03.062](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.03.062) (cf. p. 29).
- [94] LIANG, Jing, JIANG, Changzhong et WU, Wei (2019). Toward fiber-, paper-, and foam-based flexible solid-state supercapacitors : electrode materials and device designs. *Nanoscale* 11 (15), p. 7041-7061. DOI : [10.1039/C8NR10301A](https://doi.org/10.1039/C8NR10301A) (cf. p. 29).
- [95] ZHANG, Xuotong, CHANG, Dongwu, LIU, Jiren et LUO, Yunjun (2010). Conducting polymer aerogels from supercritical CO<sub>2</sub> drying PEDOT-PSS hydrogels. *Journal of Materials Chemistry* 20 (24), p. 5080-5085. DOI : [10.1039/C0JM00050G](https://doi.org/10.1039/C0JM00050G) (cf. p. 29).
- [96] WANG, Xiaodong, LIU, Peipei, JIANG, Qinglin, ZHOU, Weiqiang, XU, Jingkun, LIU, Jing, JIA, Yanhua, DUAN, Xuemin, LIU, Youfa, DU, Yukou et JIANG, Fengxing (2019). Efficient DMSO-Vapor Annealing for Enhancing Thermoelectric Performance of PEDOT :PSS-Based Aerogel. *ACS Applied Materials & Interfaces* 11 (2), p. 2408-2417. DOI : [10.1021/acsami.8b19168](https://doi.org/10.1021/acsami.8b19168) (cf. p. 29).
- [97] ZHAO, Zhiheng, MOUSSA, Mahmoud, SHI, Ge, MENG, Qingshi, WANG, Ruoyu et MA, Jun (2016). Compressible, electrically conductive, fibre-like, three-dimensional PEDOT-based composite aerogels towards energy storage applications. *Composites Science and Technology* 127, p. 36-46. DOI : [10.1016/j.compscitech.2016.02.023](https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.02.023) (cf. p. 29).
- [98] ZHAO, Zhiheng, RICHARDSON, Georgia F., MENG, Qingshi, ZHU, Shenmin, KUAN, Hsu-Chiang et MA, Jun (2016). PEDOT-based composites as electrode materials for supercapacitors. *Nanotechnology* 27.042001 (4). DOI : [10.1088/0957-4484/27/4/042001](https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/4/042001) (cf. p. 29).
- [99] TANG, Yue, YEO, Kai Leng, CHEN, Yi, YAP, Lim Wei, XIONG, Wei et CHENG, Wenlong (2013). Ultralow-density copper nanowire aerogel monoliths with tunable mechanical and electrical properties. *Journal of Materials Chemistry A* 1 (23), p. 6723-6726. DOI : [10.1039/C3TA10969K](https://doi.org/10.1039/C3TA10969K) (cf. p. 30, 35, 86, 87).
- [100] PENG, Xinwen, WU, Kunze, HU, Yijie, ZHUO, Hao, CHEN, Zehong, JING, Shuangshuang, LIU, Qingzhong, LIU, Chuanfu et ZHONG, Linxin (2018). A mechanically strong and sensitive CNT/rGO-CNF carbon aerogel for piezoresistive sensors. *Journal of Materials Chemistry A* 6 (46), p. 23550-23559. DOI : [10.1039/C8TA09322A](https://doi.org/10.1039/C8TA09322A) (cf. p. 30, 38).
- [101] WU, Shuying, ZHANG, Jin, LADANI, Raj B., RAVINDRAN, Anil R., MOURITZ, Adrian P., KINLOCH, Anthony J. et WANG, Chun H. (2017). Novel Electrically Conductive Porous PDMS/Carbon Nanofiber Composites for Deformable Strain Sensors and Conductors. *ACS Applied Materials & Interfaces* 9 (16), p. 14207-14215. DOI : [10.1021/acsami.7b00847](https://doi.org/10.1021/acsami.7b00847) (cf. p. 30, 32, 38).
- [102] WORSLEY, Marcus A., KUCHEYEV, Sergei O., SATCHER, Joe H., HAMZA, Alex V. et BAUMANN, Theodore F. (2009). Mechanically robust and electrically conductive

- carbon nanotube foams. *Applied Physics Letters* 94 (7). DOI : [10.1063/1.3086293](https://doi.org/10.1063/1.3086293) (cf. p. 30, 86).
- [103] TSUI, Michelle N. et ISLAM, Mohammad F. (2017). Creep- and fatigue-resistant, rapid piezoresistive responses of elastomeric graphene-coated carbon nanotube aerogels over a wide pressure range. *Nanoscale* 9 (3), p. 1128-1135. DOI : [10.1039/C6NR07432D](https://doi.org/10.1039/C6NR07432D) (cf. p. 30, 38).
- [104] CHEN, Yiming, ZHANG, L., MEI, C., LI, Y., DUAN, G., AGARWAL, S., GREINER, A., MA, C. et JIANG, S. (2020). Wood-Inspired Anisotropic Cellulose Nanofibril Composite Sponges for Multifunctional Applications. *ACS applied materials & interfaces* 12 (31), p. 35513-35522. DOI : [10.1021/acsami.0c10645](https://doi.org/10.1021/acsami.0c10645) (cf. p. 30, 33, 36).
- [105] ZENG, Zhihui, WU, Tingting, HAN, Daxin, REN, Qun, SIQUEIRA, Gilberto et NYSTRÖM, Gustav (2020). Ultralight, Flexible, and Biomimetic Nanocellulose/Silver Nanowire Aerogels for Electromagnetic Interference Shielding. *ACS Nano* 14 (3), p. 2927-2938. DOI : [10.1021/acsnano.9b07452](https://doi.org/10.1021/acsnano.9b07452) (cf. p. 30, 33, 36, 48).
- [106] GAO, Huai-Ling, XU, Liang, LONG, Fei, PAN, Zhao, DU, Yu-Xiang, LU, Yang, GE, Jin et YU, Shu-Hong (2014). Macroscopic Free-Standing Hierarchical 3D Architectures Assembled from Silver Nanowires by Ice Templating. *Angewandte Chemie International Edition* 53 (18), p. 4561-4566. DOI : [10.1002/anie.201400457](https://doi.org/10.1002/anie.201400457) (cf. p. 31, 35).
- [107] BERCHMANS, Sheela, NIRMAL, R. G., PRABAHARAN, G., MADHU, S. et YEGNARAMAN, V. (2006). Templated synthesis of silver nanowires based on the layer-by-layer assembly of silver with dithiodipropionic acid molecules as spacers. *Journal of Colloid and Interface Science* 303 (2), p. 604-610. DOI : [10.1016/j.jcis.2006.07.060](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.07.060) (cf. p. 31).
- [108] BID, Aveek, BORA, Achyut et RAYCHAUDHURI, A. K. (2006). Temperature dependence of the resistance of metallic nanowires of diameter  $> 15$  nm : Applicability of Bloch-Grüneisen theorem. *Physical Review B* 74 (3). DOI : [10.1103/PhysRevB.74.035426](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.035426) (cf. p. 31, 66, 67, 81-84).
- [109] ZHOU, Yong, YU, Shu H., WANG, Cui Y., LI, Xiao G., ZHU, Yu R. et CHEN, Zu Y. (1999). A Novel Ultraviolet Irradiation Photoreduction Technique for the Preparation of Single-Crystal Ag Nanorods and Ag Dendrites. *Advanced Materials* 11 (10), p. 850-852. DOI : [10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199907\)11:10<850::AID-ADMA850>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199907)11:10<850::AID-ADMA850>3.0.CO;2-Z) (cf. p. 31).
- [110] HUANG, L.M., WANG, H.T., WANG, Z.B., MITRA, A., BOZHILOV, K.N. et YAN, Y.S. (2002). Nanowire Arrays Electrodeposited from Liquid Crystalline Phases. *Advanced Materials* 14 (1), p. 61-64. DOI : [10.1002/1521-4095\(20020104\)14:1<61::AID-ADMA61>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/1521-4095(20020104)14:1<61::AID-ADMA61>3.0.CO;2-Y) (cf. p. 31).
- [111] SUN, Y., MAYERS, B., HERRICKS, T. et XIA, Y. (2003). Polyol synthesis of uniform silver nanowires : A plausible growth mechanism and the supporting evidence. *Nano Letters* 3 (7), p. 955-960. DOI : [10.1021/nl034312m](https://doi.org/10.1021/nl034312m) (cf. p. 31).

- [112] YIN, Y., LU, Y., SUN, Y. et XIA, Y. (2002). Silver Nanowires Can Be Directly Coated with Amorphous Silica to Generate Well-Controlled Coaxial Nanocables of Silver/Silica. *Nano Letters* 2 (4), p. 427-430. DOI : [10.1021/nl025508+](https://doi.org/10.1021/nl025508+) (cf. p. 31).
- [113] MAYOUSSE, Céline (2014). *Elaboration d'électrodes transparentes souples à base de nanofils métalliques*. Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes. France. URL : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01304071/document> (cf. p. 31, 32, 52).
- [114] VIAU, G., FIÉVET-VINCENT, F. et FIÉVET, F. (1996). Nucleation and growth of bimetallic CoNi and FeNi monodisperse particles prepared in polyols. *Solid State Ionics* 84 (3), p. 259-270. DOI : [10.1016/0167-2738\(96\)00005-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00005-7) (cf. p. 31).
- [115] TOYBOU, Djadidi (2018). *Nanofils d'argent à dimensions maîtrisées : synthèse, toxicité et fabrication d'électrodes transparentes*. Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes. URL : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02025962> (cf. p. 31, 52).
- [116] TOYBOU, Djadidi, CELLE, Caroline, AUDE-GARCIA, Catherine, RABILLOU, Thierry et SIMONATO, Jean-Pierre (2019-02-14). A toxicology-informed, safer by design approach for the fabrication of transparent electrodes based on silver nanowires. *Environmental Science : Nano* 6, p. 684-694. DOI : [10.1039/C8EN00890F](https://doi.org/10.1039/C8EN00890F) (cf. p. 31).
- [117] YOUNG OH, Jae, LEE, Dongju, HOON JUN, Gwang, JIN RYU, Ho et HYUNG HONG, Soon (2017). High conductivity and stretchability of 3D welded silver nanowire filled graphene aerogel hybrid nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry C* 5 (32), p. 8211-8218. DOI : [10.1039/C7TC01889D](https://doi.org/10.1039/C7TC01889D) (cf. p. 32, 36, 40).
- [118] SUN, Yi et DU, Zhaoqun (2019). A Flexible and Highly Sensitive Pressure Sensor Based on AgNWs/NRLF for Hand Motion Monitoring. *Nanomaterials* 9. DOI : [10.3390/nano9070945](https://doi.org/10.3390/nano9070945) (cf. p. 32, 36-38).
- [119] AHMED, Mohammad Faisal, LI, Yan et ZENG, Changchun (2019). Stretchable and compressible piezoresistive sensors from auxetic foam and silver nanowire. *Materials Chemistry and Physics* 229, p. 167-173. DOI : [10.1016/j.matchemphys.2019.03.015](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.03.015) (cf. p. 32).
- [120] LIU, Wenming, LI, Weizhen, YUE, Lansong et GAN, Wenjun (2019). Construction of conductive three-dimensional structure by low content of silver nanowires and its application in epoxy resin. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 30 (13), p. 12307-12314. DOI : [10.1007/s10854-019-01589-2](https://doi.org/10.1007/s10854-019-01589-2) (cf. p. 32, 36).
- [121] WU, Chao, FANG, Lijun, HUANG, Xingyi et JIANG, Pingkai (2014). Three-Dimensional Highly Conductive Graphene-Silver Nanowire Hybrid Foams for Flexible and Stretchable Conductors. *ACS Applied Materials & Interfaces* 6, p. 21026-21034. DOI : [10.1021/am505908d](https://doi.org/10.1021/am505908d) (cf. p. 33, 40).
- [122] PANG, Yu, TIAN, He, TAO, Luqi, LI, Yuxing, WANG, Xuefeng, DENG, Ningqin, YANG, Yi et REN, Tian-Ling (2016). Flexible, Highly Sensitive, and Wearable Pressure and Strain Sensors with Graphene Porous Network Structure. *ACS Applied Materials & Interfaces* 8 (40), p. 26458-26462. DOI : [10.1021/acsami.6b08172](https://doi.org/10.1021/acsami.6b08172) (cf. p. 33, 38).

- [123] TANG, Yue, GONG, Shu, CHEN, Yi, YAP, Lim Wei et CHENG, Wenlong (2014). Manufacturable Conducting Rubber Ambers and Stretchable Conductors from Copper Nanowire Aerogel Monoliths. *ACS Nano* 8 (6), p. 5707-5714. DOI : [10.1021/nm502702a](https://doi.org/10.1021/nm502702a) (cf. p. 33, 36, 38, 124, 126, 166, 167).
- [124] HUANG, Jiankun, WANG, Hongbing, LIANG, Baoqiang, ETIM, Ubong J., LIU, Yuxiang, LI, Yanpeng et YAN, Zifeng (2019). Oriented freeze-casting fabrication of resilient copper nanowire-based aerogel as robust piezoresistive sensor. *Chemical Engineering Journal* 364, p. 28-36. DOI : [10.1016/j.cej.2019.01.071](https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.071) (cf. p. 33, 36, 38).
- [125] ZENG, Zhihui, LI, Weiwei, WU, Na, ZHAO, Shanyu et LU, Xuehong (2020). Polymer-Assisted Fabrication of Silver Nanowire Cellular Monoliths : Toward Hydrophobic and Ultraflexible High-Performance Electromagnetic Interference Shielding Materials. *ACS Applied Materials & Interfaces* 12 (34), p. 38584-38592. DOI : [10.1021/acsmi.0c10492](https://doi.org/10.1021/acsmi.0c10492) (cf. p. 33, 36, 40, 48).
- [126] ZHANG, Tianyi, ZHAO, Yan et WANG, Kai (2017). Polyimide Aerogels Cross-Linked with Aminated Ag Nanowires : Mechanically Strong and Tough. *Polymers* 9 (12), p. 530. DOI : [10.3390/polym9100530](https://doi.org/10.3390/polym9100530) (cf. p. 33, 36).
- [127] MUKAI, T, KANAHASHI, H, MIYOSHI, T, MABUCHI, M, NIEH, T.G et HIGASHI, K (1990). Experimental study of energy absorption in a close-celled aluminum foam under dynamic loading. *Scripta Materialia* 40 (8), p. 921-927. DOI : [10.1016/S1359-6462\(99\)00038-X](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(99)00038-X) (cf. p. 35).
- [128] BIN JIANG, ZHAO, QiuHong, HE, ChunNian, SHI, Chunsheng et ZHAO, Naiqin (2016). A novel method for synthesizing ultralight silver foams by the silver mirror reaction. *Materials Letters* 173, p. 80-83. DOI : [10.1016/j.matlet.2016.03.024](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.03.024) (cf. p. 35).
- [129] WAN, Yan-Jun, ZHU, Peng-Li, YU, Shu-Hui, SUN, Rong, WONG, Ching-Ping et LIAO, Wei-Hsin (2018). Anticorrosive, Ultralight, and Flexible Carbon-Wrapped Metallic Nanowire Hybrid Sponges for Highly Efficient Electromagnetic Interference Shielding. *Small* 14 (27), p. 1800534. DOI : [10.1002/sml.201800534](https://doi.org/10.1002/sml.201800534) (cf. p. 35, 48).
- [130] MOON, In Kyu, YOON, Seonno et OH, Jungwoo (2017). 3D Highly Conductive Silver Nanowire@PEDOT:PSS Composite Sponges for Flexible Conductors and Their All-Solid-State Supercapacitor Applications. *Advanced Materials Interfaces* 4.1700860 (22). DOI : [10.1002/admi.201700860](https://doi.org/10.1002/admi.201700860) (cf. p. 36).
- [131] MA, Yanan, YUE, Yang, ZHANG, Hang, CHENG, Feng, ZHAO, Wanqiu, RAO, Jiangyu, LUO, Shijun, WANG, Jie, JIANG, Xueliang, LIU, Zhitian, LIU, Nishuang et GAO, Yihua (2018). 3D Synergistical MXene/Reduced Graphene Oxide Aerogel for a Piezoresistive Sensor. *ACS Nano* 12 (4), p. 3209-3216. DOI : [10.1021/acsnano.7b06909](https://doi.org/10.1021/acsnano.7b06909) (cf. p. 38).
- [132] ZHUO, Hao, HU, Yijie, CHEN, Zehong, PENG, Xinwen, LIU, Linxiang, LUO, Qingsong, YI, Jiwang, LIU, Chuanfu et ZHONG, Linxin (2019). A carbon aerogel with super mechanical and sensing performances for wearable piezoresistive sensors. *Journal of Materials Chemistry A* 7 (14), p. 8092-8100. DOI : [10.1039/C9TA00596J](https://doi.org/10.1039/C9TA00596J) (cf. p. 38).

- [133] HUANG, Jiankun, ZENG, Jingbin, LIANG, Baoqiang, WU, Junwei, LI, Tongge, LI, Qing, FENG, Fan, FENG, Qingwen, ROOD, Mark J. et YAN, Zifeng (2020). Multi-Arch-Structured All-Carbon Aerogels with Superelasticity and High Fatigue Resistance as Wearable Sensors. *ACS Applied Materials & Interfaces* 12 (14), p. 16822-16830. DOI : [10.1021/acsami.0c01794](https://doi.org/10.1021/acsami.0c01794) (cf. p. 38).
- [134] LI, Qichao, LIU, Yamin, CHEN, Di, MIAO, Jianmin, LIN, Shujing et CUI, Daxiang (2021). Highly Sensitive and Flexible Piezoresistive Pressure Sensors Based on 3D Reduced Graphene Oxide Aerogel. *IEEE Electron Device Letters* 42 (4), p. 589-592. DOI : [10.1109/LED.2021.3063166](https://doi.org/10.1109/LED.2021.3063166) (cf. p. 38).
- [135] YANG, Zhipeng, LI, Hongqiang, ZHANG, Shifeng, LAI, Xuejun et ZENG, Xingrong (2021). Superhydrophobic MXene@carboxylated carbon nanotubes/carboxymethyl chitosan aerogel for piezoresistive pressure sensor. *Chemical Engineering Journal* 425. DOI : [10.1016/j.cej.2021.130462](https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130462) (cf. p. 38).
- [136] QIN, Zhen, LV, Yuhuan, FANG, Xiaohui, ZHAO, Biao, NIU, Fengxiao, MIN, Lizhen et PAN, Kai (2022). Ultralight polypyrrole crosslinked nanofiber aerogel for highly sensitive piezoresistive sensor. *Chemical Engineering Journal* 427. DOI : [10.1016/j.cej.2021.131650](https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131650) (cf. p. 38).
- [137] MA, Wenjing, JIANG, Zhicheng, LU, Tao, XIONG, Ranhua et HUANG, Chaobo (2022). Lightweight, elastic and superhydrophobic multifunctional nanofibrous aerogel for self-cleaning, oil/water separation and pressure sensing. *Chemical Engineering Journal* 430. DOI : [10.1016/j.cej.2021.132989](https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132989) (cf. p. 38, 48).
- [138] ZHANG, Hui, LIU, Nishuang, SHI, Yuling, LIU, Weijie, YUE, Yang, WANG, Siliang, MA, Yanan, WEN, Li, LI, Luying, LONG, Fei, ZOU, Zhengguang et GAO, Yihua (2016). Piezoresistive Sensor with High Elasticity Based on 3D Hybrid Network of Sponge@CNTs@Ag NPs. *ACS Applied Materials & Interfaces* 8 (34), p. 22374-22381. DOI : [10.1021/acsami.6b04971](https://doi.org/10.1021/acsami.6b04971) (cf. p. 38).
- [139] XU, Xiaojuan, WANG, Ranran, NIE, Pu, CHENG, Yin, LU, Xiaoyu, SHI, Liangjing et SUN, Jing (2017). Copper Nanowire-Based Aerogel with Tunable Pore Structure and Its Application as Flexible Pressure Sensor. *ACS Applied Materials & Interfaces* 9, p. 14273-14280. DOI : [10.1021/acsami.7b02087](https://doi.org/10.1021/acsami.7b02087) (cf. p. 38).
- [140] SI, Yang, WANG, Xueqin, YAN, Chengcheng, YANG, Liu, YU, Jianyong et DING, Bin (2016). Ultralight Biomass-Derived Carbonaceous Nanofibrous Aerogels with Superelasticity and High Pressure-Sensitivity. *Advanced Materials* 28 (43), p. 9512-9518. DOI : [10.1002/adma.201603143](https://doi.org/10.1002/adma.201603143) (cf. p. 38).
- [141] YAO, Weiquan, MAO, Renwei, GAO, Weiwei, CHEN, Weiqiu, XU, Zhen et GAO, Chao (2020). Piezoresistive effect of superelastic graphene aerogel spheres. *Carbon* 158, p. 418-425. DOI : [10.1016/j.carbon.2019.11.005](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.11.005) (cf. p. 38).
- [142] WU, Shiting, ZOU, Mingchu, SHI, Xiaowei, YUAN, Yongjun, BAI, Wangfeng, DING, Mingye et CAO, Anyuan (2019). Hydrophobic, Structure-Tunable Cu Nanowire@Graphene Core-Shell Aerogels for Piezoresistive Pressure Sensing. *Advanced Materials Technologies* 4 (10), p. 1900470. DOI : [10.1002/admt.201900470](https://doi.org/10.1002/admt.201900470) (cf. p. 38).

- [143] SHENG, Lizhi, LIANG, Yuan, JIANG, Lili, WANG, Qian, WEI, Tong, QU, Liangti et FAN, Zhuangjun (2015). Bubble-Decorated Honeycomb-Like Graphene Film as Ultrahigh Sensitivity Pressure Sensors. *Advanced Functional Materials* 25 (41), p. 6545-6551. DOI : [10.1002/adfm.201502960](https://doi.org/10.1002/adfm.201502960) (cf. p. 38).
- [144] ZHU, Lingfeng, WANG, Yancheng, MEI, Deqing et WU, Xin (2019). Highly Sensitive and Flexible Tactile Sensor Based on Porous Graphene Sponges for Distributed Tactile Sensing in Monitoring Human Motions. *Journal of Microelectromechanical Systems* 28 (1), p. 154-163. DOI : [10.1109/JMEMS.2018.2881181](https://doi.org/10.1109/JMEMS.2018.2881181) (cf. p. 38).
- [145] CAO, Xueyuan, ZHANG, Juan, CHEN, Siwei, VARLEY, Russell John et PAN, Kai (2020). 1D/2D Nanomaterials Synergistic, Compressible, and Response Rapidly 3D Graphene Aerogel for Piezoresistive Sensor. *Advanced Functional Materials* 30 (35). DOI : [10.1002/adfm.202003618](https://doi.org/10.1002/adfm.202003618) (cf. p. 38).
- [146] LI, Guochen, CHU, Zengyong, GONG, Xiaofeng, XIAO, Min, DONG, Qichao, ZHAO, Zhenkai, HU, Tianjiao, ZHANG, Ye, WANG, Jing, TAN, Yinlong et JIANG, Zhenhua (2021). A Wide-Range Linear and Stable Piezoresistive Sensor Based on Methylcellulose-Reinforced, Lamellar, and Wrinkled Graphene Aerogels. *Advanced Materials Technologies*. DOI : [10.1002/admt.202101021](https://doi.org/10.1002/admt.202101021) (cf. p. 38).
- [147] HUANG, Jingxia, WANG, Jinqing, YANG, Zhigang et YANG, Shengrong (2018). High-Performance Graphene Sponges Reinforced with Polyimide for Room-Temperature Piezoresistive Sensing. *ACS Applied Materials & Interfaces* 10 (9), p. 8180-8189. DOI : [10.1021/acsami.7b17018](https://doi.org/10.1021/acsami.7b17018) (cf. p. 38).
- [148] ZHU, Hao, DAI, Shengping, ZHOU, Xiaoshuang, DONG, Xu, JIANG, Yaoyao, CHEN, Yuewen, YUAN, Ningyi et DING, Jianning (2021). A highly sensitive piezoresistive sensor based on CNT-rGO aerogel for human motion detection. *Journal of Composite Materials* 55 (25), p. 3661-3669. DOI : [10.1177/00219983211020110](https://doi.org/10.1177/00219983211020110) (cf. p. 38).
- [149] YAO, Hong-Bin, GE, Jin, WANG, Chang-Feng, WANG, Xu, HU, Wei, ZHENG, Zhi-Jun, NI, Yong et YU, Shu-Hong (2013). A Flexible and Highly Pressure-Sensitive Graphene-Polyurethane Sponge Based on Fractured Microstructure Design. *Advanced Materials* 25 (46), p. 6692-6698. DOI : [10.1002/adma.201303041](https://doi.org/10.1002/adma.201303041) (cf. p. 38).
- [150] NIU, Fengxiao, QIN, Zhen, MIN, Lizhen, ZHAO, Biao, LV, Yuhuan, FANG, Xiaohui et PAN, Kai (2021). Ultralight and Hyperelastic Nanofiber-Reinforced MXene-Graphene Aerogel for High-Performance Piezoresistive Sensor. *Advanced Materials Technologies* 6 (11), p. 2100394. DOI : [10.1002/admt.202100394](https://doi.org/10.1002/admt.202100394) (cf. p. 38).
- [151] ZHAO, Xin, WANG, Wenlong, WANG, Zhe, WANG, Jiangnan, HUANG, Tao, DONG, Jie et ZHANG, Qinghua (2020). Flexible PEDOT :PSS/polyimide aerogels with linearly responsive and stable properties for piezoresistive sensor applications. *Chemical Engineering Journal* 395. DOI : [10.1016/j.cej.2020.125115](https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125115) (cf. p. 38).
- [152] HUANG, Jieyu, LI, Dawei, ZHAO, Min, KE, Huizhen, MENSAH, Alfred, LV, Pengfei, TIAN, Xiaojuan et WEI, Qufu (2019). Flexible electrically conductive biomass-based aerogels for piezoresistive pressure/strain sensors. *Chemical Engineering Journal* 373, p. 1357-1366. DOI : [10.1016/j.cej.2019.05.136](https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.136) (cf. p. 38).



- [153] LI, Xiao-Peng, LI, Yue, LI, Xiaofeng, SONG, Dekui, MIN, Peng, HU, Chen, ZHANG, Hao-Bin, KORATKAR, Nikhil et YU, Zhong-Zhen (2019). Highly sensitive, reliable and flexible piezoresistive pressure sensors featuring polyurethane sponge coated with MXene sheets. *Journal of Colloid and Interface Science* 542, p. 54-62. DOI : [10.1016/j.jcis.2019.01.123](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.01.123) (cf. p. 38).
- [154] PENG, Shuhua, WU, Shuying, ZHANG, Fan et WANG, Chun H. (2019). Stretchable Nanocomposite Conductors Enabled by 3D Segregated Dual-Filler Network. *Advanced Materials Technologies* 4 (7). DOI : [10.1002/admt.201900060](https://doi.org/10.1002/admt.201900060) (cf. p. 40).
- [155] CHENG, Xin-Bing, ZHANG, Rui, ZHAO, Chen-Zi et ZHANG, Qiang (2017). Toward Safe Lithium Metal Anode in Rechargeable Batteries : A Review. *Chemical Reviews* 117 (15), p. 10403-10473. DOI : [10.1021/acs.chemrev.7b00115](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00115) (cf. p. 41, 43).
- [156] FEW, Sheridan, SCHMIDT, Oliver, OFFER, Gregory J., BRANDON, Nigel, NELSON, Jenny et GAMBHIR, Ajay (2018). Prospective improvements in cost and cycle life of off-grid lithium-ion battery packs : An analysis informed by expert elicitations. *Energy Policy* 114, p. 578-590. DOI : [10.1016/j.enpol.2017.12.033](https://doi.org/10.1016/j.enpol.2017.12.033) (cf. p. 41).
- [157] LIU, Wei, LIN, Dingchang, PEI, Allen et CUI, Yi (2016). Stabilizing Lithium Metal Anodes by Uniform Li-Ion Flux Distribution in Nanochannel Confinement. *Journal of the American Chemical Society* 138 (47), p. 15443-15450. DOI : [10.1021/jacs.6b08730](https://doi.org/10.1021/jacs.6b08730) (cf. p. 42).
- [158] WANG, Hua, HU, Pei, LIU, Xueting, SHEN, Yue, YUAN, Lixia, LI, Zhen et HUANG, Yunhui (2021). Sowing Silver Seeds within Patterned Ditches for Dendrite-Free Lithium Metal Batteries. *Advanced Science* 8 (14). DOI : [10.1002/advs.202100684](https://doi.org/10.1002/advs.202100684) (cf. p. 42, 47, 48).
- [159] ZHANG, Rui, CHENG, Xin-Bing, ZHAO, Chen-Zi, PENG, Hong-Jie, SHI, Jia-Le, HUANG, Jia-Qi, WANG, Jinfu, WEI, Fei et ZHANG, Qiang (2016). Conductive Nanostructured Scaffolds Render Low Local Current Density to Inhibit Lithium Dendrite Growth. *Advanced Materials* 28 (11), p. 2155-2162. DOI : [10.1002/adma.201504117](https://doi.org/10.1002/adma.201504117) (cf. p. 43).
- [160] LU, Lei-Lei, GE, Jin, YANG, Jun-Nan, CHEN, Si-Ming, YAO, Hong-Bin, ZHOU, Fei et YU, Shu-Hong (2016a). Free-Standing Copper Nanowire Network Current Collector for Improving Lithium Anode Performance. *Nano Letters* 16 (7), p. 4431-4437. DOI : [10.1021/acs.nanolett.6b01581](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b01581) (cf. p. 43).
- [161] ZHANG, Ying, LIU, Boyang, HITZ, Emily, LUO, Wei, YAO, Yonggang, LI, Yiju, DAI, Jiaqi, CHEN, Chaoji, WANG, Yanbin, YANG, Chunpeng, LI, Hongbian et HU, Liangbing (2017). A carbon-based 3D current collector with surface protection for Li metal anode. *Nano Research* 10 (4), p. 1356-1365. DOI : [10.1007/s12274-017-1461-2](https://doi.org/10.1007/s12274-017-1461-2) (cf. p. 44).
- [162] WANG, Gang, LIU, Ting, FU, Xiangxiang, WU, Ziping, LIU, Meilin et XIONG, Xunhui (2021). Lithiophilic amide-functionalized carbon nanotube skeleton for dendrite-free lithium metal anodes. *Chemical Engineering Journal* 414. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128698> (cf. p. 44).

- [163] XIE, Yangyang, HAN, Zexun, LI, Huangxu, HU, Junxian, ZHANG, Liuyun, WANG, Aonan, CHANG, Shilei, XU, Jingyu, LIU, Congyin, LAI, Yanqing et ZHANG, Zhian (2022). Uniform nucleation of sodium/lithium in holey carbon nanosheet for stable Na/Li metal anodes. *Chemical Engineering Journal* 427. DOI : [10.1016/j.cej.2021.130959](https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130959) (cf. p. 44).
- [164] LIU, Shan, WANG, Aoxuan, LI, Qianqian, WU, Jinsong, CHIOU, Kevin, HUANG, Jiaying et LUO, Jiayan (2018). Crumpled Graphene Balls Stabilized Dendrite-free Lithium Metal Anodes. *Joule* 2 (1), p. 184-193. DOI : [10.1016/j.joule.2017.11.004](https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.11.004) (cf. p. 44).
- [165] DENG, Wei, ZHOU, Xufeng, FANG, Qile et LIU, Zhaoping (2018). Microscale Lithium Metal Stored inside Cellular Graphene Scaffold toward Advanced Metallic Lithium Anodes. *Advanced Energy Materials* 8 (12). DOI : <https://doi.org/10.1002/aenm.201703152> (cf. p. 44).
- [166] ZHOU, Jiahui, XIE, Man, WU, Feng, WEI, Guangling, MEI, Yang, HUANG, Ruling, TAN, Guoqiang, LI, Li et CHEN, Renjie (2022). Toward uniform Li plating/stripping by optimizing Li-ion transport and nucleation of engineered graphene aerogel. *Chemical Engineering Journal* 427. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130967> (cf. p. 44).
- [167] LI, Qi, ZHU, Shoupu et LU, Yingying (2017). 3D Porous Cu Current Collector/Li-Metal Composite Anode for Stable Lithium-Metal Batteries. *Advanced Functional Materials* 27 (18). DOI : [10.1002/adfm.201606422](https://doi.org/10.1002/adfm.201606422) (cf. p. 44).
- [168] LIU, Huan, WANG, Errui, ZHANG, Qi, REN, Yibin, GUO, Xianwei, WANG, Lin, LI, Guangyin et YU, Haijun (2019). Unique 3D nanoporous/macroporous structure Cu current collector for dendrite-free lithium deposition. *Energy Storage Materials* 17, p. 253-259. DOI : [10.1016/j.ensm.2018.07.010](https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.07.010) (cf. p. 44).
- [169] LU, Lei-Lei, GE, Jin, YANG, Jun-Nan, CHEN, Si-Ming, YAO, Hong-Bin, ZHOU, Fei et YU, Shu-Hong (2016b). Free-Standing Copper Nanowire Network Current Collector for Improving Lithium Anode Performance. *Nano Letters* 16 (7), p. 4431-4437. DOI : [10.1021/acs.nanolett.6b01581](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b01581) (cf. p. 44, 47).
- [170] PHATTHARASUPAKUN, Nutthaphon, WUTTHIPROM, Juthaporn, DUANGDANGCHOTE, Salatan et SAWANGPHRUK, Montree (2019). A 3D free-standing lithiophilic silver nanowire aerogel for lithium metal batteries without lithium dendrites and volume expansion : *in operando* X-ray diffraction. *Chemical Communications* 55 (40), p. 5689-5692. DOI : [10.1039/C9CC01528K](https://doi.org/10.1039/C9CC01528K) (cf. p. 44, 45, 47, 135, 136).
- [171] FAN, Meijing, CHEN, Baili, WANG, Kaili, YU, Qiuyuan, DING, Yi, LEI, Zhen, LIU, Feng, SHEN, Yongli et HE, Guang (2021). Robust silver nanowire membrane with high porosity to construct stable Li metal anodes. *Materials Today Energy* 21. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2021.100751> (cf. p. 44, 45, 47, 48).
- [172] ZHU, Zi-Wei, WANG, Zhen-Yu, LIU, Sheng, LI, Guo-Ran et GAO, Xue-Ping (2021). Uniform lithium plating within 3D Cu foam enabled by Ag nanoparticles. *Electrochimica Acta* 379. DOI : [10.1016/j.electacta.2021.138152](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138152) (cf. p. 44).

- [173] YANG, Chunpeng, YAO, Yonggang, HE, Shuaiming, XIE, Hua, HITZ, Emily et HU, Liangbing (2017). Ultrafine Silver Nanoparticles for Seeded Lithium Deposition toward Stable Lithium Metal Anode. *Advanced Materials* 29 (38). DOI : <https://doi.org/10.1002/adma.201702714> (cf. p. 44).
- [174] ZHANG, Rui, CHEN, Xiang, SHEN, Xin, ZHANG, Xue-Qiang, CHEN, Xiao-Ru, CHENG, Xin-Bing, YAN, Chong, ZHAO, Chen-Zi et ZHANG, Qiang (2018). Coraloid Carbon Fiber-Based Composite Lithium Anode for Robust Lithium Metal Batteries. *Joule* 2 (4), p. 764-777. DOI : [10.1016/j.joule.2018.02.001](https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.02.001) (cf. p. 44, 47).
- [175] YE, Huan, XIN, Sen, YIN, Ya-Xia, LI, Jin-Yi, GUO, Yu-Guo et WAN, Li-Jun (2017). Stable Li Plating/Stripping Electrochemistry Realized by a Hybrid Li Reservoir in Spherical Carbon Granules with 3D Conducting Skeletons. *Journal of the American Chemical Society* 139 (16), p. 5916-5922. DOI : [10.1021/jacs.7b01763](https://doi.org/10.1021/jacs.7b01763) (cf. p. 44).
- [176] WANG, Hua, WU, Jinyi, YUAN, Lixia, LI, Zhen et HUANG, Yunhui (2020). Stable Lithium Metal Anode Enabled by 3D Soft Host. *ACS Applied Materials & Interfaces* 12 (25), p. 28337-28344. DOI : [10.1021/acsami.0c08029](https://doi.org/10.1021/acsami.0c08029) (cf. p. 44, 47).
- [177] YANG, Tianyu, LI, Li, WU, Feng et CHEN, Renjie (2020). A Soft Lithiophilic Graphene Aerogel for Stable Lithium Metal Anode. *Advanced Functional Materials* 30 (30). DOI : <https://doi.org/10.1002/adfm.202002013> (cf. p. 44).
- [178] YANG, Yang, ZHAO, Min, GENG, Hongbo, ZHANG, Yufei, FANG, Yanxiong, LI, Chengchao et ZHAO, Jinbao (2019). Three-Dimensional Graphene/Ag Aerogel for Durable and Stable Li Metal Anodes in Carbonate-Based Electrolytes. *Chemistry – A European Journal* 25 (19), p. 5036-5042. DOI : [10.1002/chem.201805941](https://doi.org/10.1002/chem.201805941) (cf. p. 44).
- [179] ZHUANG, Huifeng, ZHAO, Ping et XU, Yue (2020). Superlithiophilic graphene-silver enabling ultra-stable hosts for lithium metal anodes. *Inorganic Chemistry Frontiers* 7 (4), p. 897-904. DOI : [10.1039/C9QI01457H](https://doi.org/10.1039/C9QI01457H) (cf. p. 44, 47).
- [180] ZHOU, Jiahui, WU, Feng, WEI, Guangling, HAO, Yutong, MEI, Yang, LI, Li, XIE, Man et CHEN, Renjie (2021). Lithium-metal host anodes with top-to-bottom lithiophilic gradients for prolonged cycling of rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources* 495. DOI : [10.1016/j.jpowsour.2021.229773](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229773) (cf. p. 44).
- [181] JIN, Song, YE, Yadong, NIU, Yijie, XU, Yansong, JIN, Hongchang, WANG, Jinxi, SUN, Zhaowei, CAO, Anmin, WU, Xiaojun, LUO, Yi, Ji, Hengxing et WAN, Li-Jun (2020). Solid-Solution-Based Metal Alloy Phase for Highly Reversible Lithium Metal Anode. *Journal of the American Chemical Society* 142 (19), p. 8818-8826. DOI : [10.1021/jacs.0c01811](https://doi.org/10.1021/jacs.0c01811) (cf. p. 44, 136, 138).
- [182] WU, Xuan, ZHANG, Wei, WU, Naiqi, PANG, Su-Seng, DING, Yi et HE, Guang (2021). Structural Evolution upon Delithiation/Lithiation in Prelithiated Foil Anodes : A Case Study of AgLi Alloys with High Li Utilization and Marginal Volume Variation. *Advanced Energy Materials* 11 (7). DOI : <https://doi.org/10.1002/aenm.202003082> (cf. p. 44, 136, 138).
- [183] LEE, Yong-Gun, FUJIKI, Satoshi, JUNG, Changhoon, SUZUKI, Naoki, YASHIRO, Nobuyoshi, OMODA, Ryo, KO, Dong-Su, SHIRATSUCHI, Tomoyuki, SUGIMOTO,

- Toshinori, RYU, Saebom, KU, Jun Hwan, WATANABE, Taku, PARK, Youngsin, AIHARA, Yuichi, IM, Dongmin et HAN, In Taek (2020). High-energy long-cycling all-solid-state lithium metal batteries enabled by silver-carbon composite anodes. *Nature Energy* 5 (4), p. 299-308. DOI : [10.1038/s41560-020-0575-z](https://doi.org/10.1038/s41560-020-0575-z) (cf. p. 44, 47, 169).
- [184] PARK, Cheol-Min, JUNG, Heechul et SOHN, Hun-Joon (2009). Electrochemical Behaviors and Reaction Mechanism of Nanosilver with Lithium. *Electrochemical and Solid-State Letters* 12 (9), A171. DOI : [10.1149/1.3152570](https://doi.org/10.1149/1.3152570) (cf. p. 45, 138, 139).
- [185] LIU, Bin, ZHANG, Ji-Guang et XU, Wu (2018). Advancing Lithium Metal Batteries. *Joule* 2 (5), p. 833-845. DOI : [10.1016/j.joule.2018.03.008](https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.03.008) (cf. p. 45, 46).
- [186] GAO, S., LI, X., LI, L. et WEI, X. (2017). A versatile biomass derived carbon material for oxygen reduction reaction, supercapacitors and oil/water separation. *Nano Energy* (33), p. 334-342. DOI : [10.1016/j.nanoen.2017.01.045](https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.01.045) (cf. p. 48).
- [187] XU, Liming, XIAO, Guyu, CHEN, Caibao, LI, Run, MAI, Yiyong, SUN, Guoming et YAN, Deyue (2015). Superhydrophobic and superoleophilic graphene aerogel prepared by facile chemical reduction. *J. Mater. Chem. A* 3 (14), p. 7498-7504. DOI : [10.1039/C5TA00383K](https://doi.org/10.1039/C5TA00383K) (cf. p. 48).
- [188] CERVIN, N.T., AULIN, C., LARSSON, P.T. et WÄGBERG, L. (2012). Ultra porous nanocellulose aerogels as separation medium for mixtures of oil/water liquids. *Cellulose* 19 (2), p. 401-410. DOI : [10.1007/s10570-011-9629-5](https://doi.org/10.1007/s10570-011-9629-5) (cf. p. 48).
- [189] SAI, H., FU, R., XING, L., XIANG, J., LI, Z., LI, F. et ZHANG, T. (2015). Surface modification of bacterial cellulose aerogels' web-like skeleton for oil/water separation. *ACS Applied Materials and Interfaces* 7 (13), p. 7373-7381. DOI : [10.1021/acsami.5b00846](https://doi.org/10.1021/acsami.5b00846) (cf. p. 48).
- [190] LI, Run, CHEN, Caibao, LI, Jing, XU, Liming, XIAO, Guyu et YAN, Deyue (2014). A facile approach to superhydrophobic and superoleophilic graphene/polymer aerogels. *J. Mater. Chem. A* 2 (9), p. 3057-3064. DOI : [10.1039/C3TA14262K](https://doi.org/10.1039/C3TA14262K) (cf. p. 48).
- [191] DAI, Yang, WU, Xinyu, LIU, Zhangshuo, ZHANG, Hao-Bin et YU, Zhong-Zhen (2020). Highly sensitive, robust and anisotropic MXene aerogels for efficient broadband microwave absorption. *Composites Part B : Engineering* 200. DOI : [10.1016/j.compositesb.2020.108263](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108263) (cf. p. 48).
- [192] CHEN, J., XIE, H., LAI, X., LI, H., GAO, J. et ZENG, X. (2020). An ultrasensitive fire-warning chitosan/montmorillonite/carbon nanotube composite aerogel with high fire-resistance. *Chemical Engineering Journal* 399. DOI : [10.1016/j.cej.2020.125729](https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125729) (cf. p. 48).
- [193] ZIMAN, John M. (2001). *Electrons and phonons : the theory of transport phenomena in solids*. Oxford classic texts in the physical sciences. Oxford : New York : Clarendon Press ; Oxford University Press. 554 p. ISBN : 978-0-19-850779-6 (cf. p. 66, 82).
- [194] AJMAL, Muhammad, LEE, Seunghun, CHO, Yong Chan, KIM, Su Jae, PARK, Sang Eon, CHO, Chae Ryong et JEONG, Se-Young (2012). Fabrication of the best

- conductor from single-crystal copper and the contribution of grain boundaries to the Debye temperature. *CrystEngComm* 14 (4), p. 1463-1467 (cf. p. 66, 82).
- [195] FUJIMORI, Masaaki, HEIKE, Seiji et HASHIZUME, Tomihiro (2006). Electrical conduction of Ag nanowire fabricated on hydrogen-terminated Si (100) surface. *Japanese journal of applied physics* 45 (3), p. 2184-2186. DOI : [10.1143/JJAP.45.1956](https://doi.org/10.1143/JJAP.45.1956) (cf. p. 81).
- [196] CHENG, Zhe, LIU, Longju, XU, Shen, LU, Meng et WANG, Xinwei (2015). Temperature Dependence of Electrical and Thermal Conduction in Single Silver Nanowire. *Scientific Reports* 5. DOI : [10.1038/srep10718](https://doi.org/10.1038/srep10718) (cf. p. 81, 83, 84).
- [197] KOLEŚNIK-GRAY, Maria M., HANSEL, Stefan, BOESE, Markus et KRSTIĆ, Vojislav (2015). Impact of surface and twin-boundary scattering on the electrical transport properties of Ag nanowires. *Solid State Communications* 202, p. 48-51. DOI : [10.1016/j.ssc.2014.11.006](https://doi.org/10.1016/j.ssc.2014.11.006) (cf. p. 81, 83, 84).
- [198] DEUTSCH, Moshe (1987). An accurate analytic representation for the Bloch-Grüneisen integral. *Journal of Physics A : Mathematical and General* 20 (13) (cf. p. 81).
- [199] GIBSON, Lorna J. et ASHBY, Michael F. (2001). *Cellular solids : structure and properties*. 2nd ed. Cambridge solid state science series. Cambridge : Cambridge UP. 510 p. ISBN : 978-0-521-49911-8. DOI : [10.1017/CBO9781139878326](https://doi.org/10.1017/CBO9781139878326) (cf. p. 86).
- [200] GUPTA, Shubham, MARTOĀA, Florian, ORGÉAS, Laurent et DUMONT, Pierre J. J. (2018). Ice-Templated Porous Nanocellulose-Based Materials : Current Progress and Opportunities for Materials Engineering. *Applied Sciences* 8 (12). DOI : [10.3390/app8122463](https://doi.org/10.3390/app8122463) (cf. p. 86, 94).
- [201] VAN WYK, C. M. (1946). Note on the compressibility of wool. *Journal of the Textile Institute Transactions* 37 (12), T285-T292. DOI : [10.1080/19447024608659279](https://doi.org/10.1080/19447024608659279) (cf. p. 87).
- [202] TOLL, Staffan (1998). Packing mechanics of fiber reinforcements. *Polymer Engineering & Science* 38 (8), p. 1337-1350. DOI : [10.1002/pen.10304](https://doi.org/10.1002/pen.10304) (cf. p. 87).
- [203] MASSE, Jean-Philippe, BEYER, K., BOUVARD, Didier, BOUAZIZ, Olivier, BRÉCHET, Yves et SALVO, Luc (2008). Mechanical Behavior of Non Sintered and Sintered Steel Wool. *Advanced Materials Research* 47-50, p. 121-124. DOI : [10.4028/www.scientific.net/AMR.47-50.121](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.47-50.121) (cf. p. 87).
- [204] MASSE, Jean-Philippe, BARBIER, Carine, SALVO, Luc, BRÉCHET, Yves, BOUAZIZ, Olivier et BOUVARD, Didier (2013). Mechanical and structural characterization of nonsintered and sintered steel wools by x-ray tomography : Description of the techniques and validation on virtual materials. *Journal of Materials Research* 28 (20), p. 2852-2860. DOI : [10.1557/jmr.2013.280](https://doi.org/10.1557/jmr.2013.280) (cf. p. 87).
- [205] MARTOĀA, F., COCHEREAU, T., DUMONT, P.J.J., ORGÉAS, L., TERRIEN, M. et BELGACEM, M.N. (2016). Cellulose nanofibril foams : Links between ice-templating conditions, microstructures and mechanical properties. *Materials & Design* 104, p. 376-391. DOI : [10.1016/j.matdes.2016.04.088](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.04.088) (cf. p. 94).

- [206] MOON, Robert J., MARTINI, Ashlie, NAIRN, John, SIMONSEN, John et YOUNGBLOOD, Jeff (2011). Cellulose nanomaterials review : structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews* 40 (7). DOI : [10.1039/c0cs00108b](https://doi.org/10.1039/c0cs00108b) (cf. p. 95).
- [207] MARKEVICH, Elena, SALITRA, Gregory et AURBACH, Doron (2017). Fluoroethylene Carbonate as an Important Component for the Formation of an Effective Solid Electrolyte Interphase on Anodes and Cathodes for Advanced Li-Ion Batteries. *ACS Energy Letters* 2 (6), p. 1337-1345. DOI : [10.1021/acsenergylett.7b00163](https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b00163) (cf. p. 135).
- [208] TAILLADES, G. et SARRADIN, J. (2004). Silver : high performance anode for thin film lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* 125 (2), p. 199-205. DOI : [10.1016/j.jpowsour.2003.07.004](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.07.004) (cf. p. 136, 138).







