



HAL
open science

Fonctionnalisation de polysaccharides pour les batteries Lithium-ion à base de silicium

Mariama Ndour

► **To cite this version:**

Mariama Ndour. Fonctionnalisation de polysaccharides pour les batteries Lithium-ion à base de silicium. Autre. Université de Picardie Jules Verne, 2020. Français. NNT : 2020AMIE0057 . tel-03823494

HAL Id: tel-03823494

<https://theses.hal.science/tel-03823494>

Submitted on 21 Oct 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 de Doctorat

*Mention Chimie
Spécialité Chimie organique-Sucrochimie*

présentée à *l'Ecole Doctorale en Sciences Technologies Santé (ED585)*

de l'Université de Picardie Jules Verne

par

Mariama Ndour

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Picardie Jules Verne

***Fonctionnalisation de polysaccharides pour les batteries
Lithium-ion à base de silicium***

Soutenue le 20/10/2020, après avis des rapporteurs, devant le jury d'examen :

M^{me} Catherine Amiel, Professeur, Université Paris Est-Créteil,
M^{me} Rita Baddour-Hadjean, DR CNRS ICMPE UMR 7182
M^{me} Nathalie Jarroux, Professeur, Université Paris-Saclay,
M. Bernard Lestriez, Maître de Conférences HDR, Univ Nantes
M^{me} Corinne Pau-Roblot, Maître de Conférences HDR, UPJV,
M^{me} Véronique Bonnet, Maître de Conférences HDR,
M. Jean-Pierre Bonnet, Maître de Conférences,
M. Sébastien Cavalaglio, Ingénieur CNRS,

Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinateur
Examinateur
Directrice de thèse
Co-encadrant
Membre invité



REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je remercie respectivement **Monsieur José Kovensky** et **Monsieur Mathieu Morcrette**, directeurs des laboratoires LG2A et LRCS, pour m'avoir accueillie au sein de leur unité et pour m'avoir soutenue pour le suivi du double diplôme de Doctorat en chimie et de Master en Management des entreprises (MAE).

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mes directeurs de thèse : **Madame Véronique Bonnet** et **Monsieur Jean-Pierre Bonnet** pour m'avoir fait confiance guidée tout au long de ce travail. Merci pour tout le soutien et pour toutes les idées constructives apportées. Encore un grand merci à Véronique pour ta grande disponibilité et ton soutien infailible et à Jean-Pierre pour ton optimisme et ton apport intellectuel.

Je tiens à remercier les membres de mon jury de m'avoir fait l'honneur d'accepter de juger ce travail : Madame **Catherine Amiel** et Madame **Rita Baddour-Hadjean** en tant que rapporteurs. J'associe également à ces remerciements Madame **Nathalie Jarroux**, Monsieur **Bernard Lestriez**, Monsieur **Sébastien Cavalaglio** et Madame **Corinne Pau-robot** qui ont également accepté d'examiner mon travail.

Un grand merci à Monsieur Bernard Lestriez et Madame **Martine Tessier** pour leurs apports tout au long de la thèse en tant que membre du comité de suivi individuel.

Je remercie tous les membres du Laboratoire qui m'ont aidée dans la réalisation de mes travaux et avec qui j'ai également pu discuter et échanger. Un grand merci à **Dominique Cailleu** pour sa disponibilité, pour tous les échanges et ses conseils mais aussi pour son aide sur les analyses en RMN du solide. J'associe à ces remerciements **Luc Aymard**, **Matthieu Courty** pour leur gentillesse et pour le temps passé sur mes nombreuses analyses thermogravimétriques.

Un grand merci à **Arash Jamali** et **Franck Dolhem** pour le temps accordé sur les analyses en microscopie électronique. Je remercie tout particulièrement **Sébastien Cavalaglio**, **Thibaut Chartrel** et **Tristan Lombard** pour leur aide suite aux différentes problématiques rencontrées sur la formulation d'électrodes et les tests électrochimiques. Un grand merci aussi à un ancien collègue **Cédric Epoune** avec qui j'ai beaucoup discuté sur les meilleures voies de synthèse et de purification.

Je remercie aussi Madame **Catherine Sarrazin** pour m'avoir permis d'accéder à la formation pour l'utilisation du SEC-MALLS et **Virginie Lambertyn** avec qui j'ai beaucoup aimé collaborer lors de ces analyses.

Un grand merci aussi à Monsieur **Cédric Przybylski** qui a effectué toutes les analyses MALDI-TOF et qui a aussi un apport sur l'analyse des échantillons de CMC.

Ces 3 ans (et demi) de thèse ont été une belle aventure scientifique, chimique mais également humaine. Les couloirs ont ainsi été les témoins de rencontres, de discussions mais aussi de rires. A mes collègues de bureau (anciens et actuels) avec qui j'ai passé de beaux moments de rire, de complicité : C'était un plaisir d'avoir passé ces moments avec vous. Merci à Séma, Lucie, Teddy, Marwa, Zak, Gaël, Matthieu, Chili, Jenny, Josip et Nely. J'espère que vous pourrez finir vos thèses sans trop de problèmes et vivre ce jour spécial. Un grand merci pour mes compagnons Dr.Teki, Dr Omri, Meriem et Dr. Awadaa pour vos soutiens sans faille. Un grand merci à Haawra et Meriem pour leurs bonnes humeurs, leurs disponibilités et leurs grandes gentillesse. Aux garçons (Teki et Mehdi) pour leurs conseils, leur soutien et leur présence. Je tiens à remercier tous les doctorants (anciens et actuels) du laboratoire que j'ai pu côtoyer et qui m'ont également fait partager leur joie de vivre. J'associe mes remerciements à tous les membres du laboratoire qui ont contribué à rendre ces moments agréables : ma petite Carole, Aurélie, Elodie, Imane, Caroline, Anne, David et Vincent...et à tous les autres membres.

Je ne peux pas terminer ces petits mots de remerciements sans penser à tous mes proches. Tout d'abord mon père qui est mon premier supporter : un grand merci à lui pour m'avoir poussé à suivre cette voie. Merci à toute ma famille (Mami, Ada, Mouhamed, Cheikh et Lamine) qui a cru en moi et qui m'a soutenu moralement. Merci à tous mes amis pour vos mots d'encouragements et pour votre présence (particulièrement à Nancy)...

MERCI à vous tous

Table des matières

REMERCIEMENTS	3
LISTE DES FIGURES	9
LISTE DES TABLEAUX	15
Introduction générale	19
<i>Chapitre 1: Polysaccharides, modifications chimiques et enzymatiques</i>	22
I. Généralités sur les polysaccharides	23
A. Polysaccharides de réserve	23
B. Polysaccharides structuraux	25
II. Polysaccharides : Structures chimiques et propriétés	28
A. Polysaccharides : Structures chimiques	28
1. Nomenclature des polysaccharides.....	28
2. Structures de polysaccharides	30
B. Propriétés physiques des polysaccharides	30
1. Température de transition vitreuse (Tv)	32
2. Poids moléculaires moyens.....	33
C. Polysaccharides : Solubilité et propriétés en milieu aqueux	36
1. Dissolution des polysaccharides.....	37
2. Propriétés des solutions de polysaccharides.....	39
3. Association des polysaccharides et caractéristiques des gels.....	45
III. Types de modifications chimiques et enzymatiques envisagées dans cette thèse (Oxydation, Greffage et clivage de fonctions ester) et propriétés chimiques des polysaccharides	48
A. Oxydation de polysaccharides médiée par le TEMPO	49
1. TEMPO oxydation de la cellulose	51
2. TEMPO oxydation des galactomannanes	54
B. Catalyse enzymatique des réactions sur les polysaccharides	57
1. Oxydation enzymatique des galactomannanes.....	58
2. Clivage de fonctions ester de la pectine méthylesterifiée	61
3. Transestérification de la pectine	70
C. Dérivatisation chimique : Greffage de lipides biosourcés ou de polymères sur les polysaccharides	72
1. Amidation	74
2. Esterification	76
3. Grafting from : Modification d'un polysaccharide par greffage de motif acrylamide	78
<i>Chapitre 2:</i>	84

<i>Les accumulateurs Lithium - ion : Application innovante pour les polysaccharides</i>	84
I. Accumulateurs au lithium	85
A. Principe de fonctionnement et grandeurs caractéristiques	85
1. Principe de fonctionnement	85
2. Grandeurs caractéristiques	86
B. Composition d'accumulateur Li-ion	87
1. Matériaux à l'électrode positive	90
2. Electrolytes	90
3. Matériaux d'électrode négative.....	95
II. Le SILICIUM, matériaux à l'électrode négative	97
1. Système d'alliages Li-Si	97
2. Impact de la formation du système d'alliage LiSi	99
<i>Chapitre 3 :</i>	102
<i>Amélioration de la cyclabilité : Vers une électrode à base de silicium stable</i>	102
I. Impact des caractéristiques du silicium	103
1. Morphologie et diamètre moyen des particules	103
2. Taux de silanol du silicium	107
3. Grammage de l'électrode (charges en matière active).....	108
II. Formulation et Procédés de mise en œuvre de l'électrode	109
1. Formulation de l'encre.....	109
2. Stockage de l'électrode et Maturation.....	112
3. Porosité de l'électrode/calandrage.....	114
III. Liants polymères pour électrodes négatives à base de silicium	115
A. Propriétés physico-chimiques des polymères impactant la tenue en cyclage électrochimique d'électrodes négatives composites a base de silicium – Exemple de la CMC	116
B. Polymères synthétiques non-fluorés : Acide poly(acrylique) (PAA) et polymères conducteurs électroniques	120
1. Acide poly(acrylique) (PAA)	120
2. Polymères synthétiques conducteurs	121
C. Polysaccharides et dérivés	122
1. Les polysaccharides végétaux	122
2. Polysaccharide bactérien : Gomme xanthane.....	129
3. Polysaccharide animal : Chitosane.....	131
<i>Chapitre 4 : Synthèse et caractérisation de polysaccharides modifiés par voie chimique et enzymatique</i> .	133
I. Oxydation de la cellulose et de la gomme de caroube	134
A. Oxydation médiée par le TEMPO de la cellulose	134

1.	Conditions réactionnelles et mécanisme	134
2.	Caractérisation (CPMAS, IRTF) et Détermination du degré d'oxydation (DO) : Comparaison de trois méthodes (conductimétrie, RMN et IRTF).....	136
3.	Cristallinité et stabilité thermique	140
B.	Oxydation médiée par le TEMPO de la gomme de caroube.....	143
1.	Conditions réactionnelles et mécanisme	143
2.	Caractérisation (CPMAS, IRTF, CES) et Détermination du degré d'oxydation.....	144
3.	Stabilité thermique	146
C.	Oxydation enzymatique de la gomme de caroube.....	148
1.	Conditions réactionnelles et mécanisme	148
2.	Caractérisation (CPMAS, IRTF, CES) et Détermination du degré d'oxydation.....	150
II.	Déestérification de la pectine	154
A.	Etude de la composition de la pectine	154
1.	Caractérisation des différentes pectines.....	154
B.	Modification de la pectine 85% méthylesterifiée commerciale par voie chimique	158
1.	Conditions réactionnelles et mécanisme	158
2.	Caractérisation (CPMAS, IRTF, CES) et Détermination du degré de méthylation (DM)....	159
C.	Modification de la pectine 85% méthylestérifiée commerciale par voie enzymatique	161
1.	Conditions réactionnelles et mécanisme	161
2.	Caractérisation (IRTF, CES) et Détermination du degré de méthylation (DM).....	162
III.	Greffage de lipides biosourcés sur les polysaccharides	164
A.	Transestérification de la pectine.....	164
1.	Conditions réactionnelles et mécanisme	164
2.	Caractérisation (RMN, IRTF) et Détermination du degré de substitution (DS)	165
B.	Greffage de lipides biosourcés sur la pectine par amidation	166
1.	Conditions réactionnelles et mécanisme	166
2.	Caractérisation (CPMAS, IRTF)	170
C.	Greffage de lipides biosourcés sur la cellulose par amidation	172
1.	Conditions réactionnelles et mécanisme	172
2.	Caractérisation (CPMAS, IRTF) et Détermination du degré de substitution	173
D.	Greffage de lipides biosourcés sur la cellulose par estérification	176
1.	Conditions réactionnelles et mécanisme	176
2.	Caractérisation (CPMAS, IRTF) et Détermination du degré de substitution (DS).....	177
IV.	Greffage de motifs acrylamide par polymérisation radicalaire sur la gomme de caroube	181
1.	Conditions réactionnelles et mécanisme	181
2.	Caractérisation (CPMAS, IRTF, CES) et Détermination du degré de substitution (DS)	182

3. Caractérisation morphologique et thermique (CES et ATG/MS)	183
<i>Chapitre 5 :</i>	187
<i>Mise au point de la formulation et Evaluation des polysaccharides choisis comme liant polymère pour l'électrode négative à base de silicium</i>	187
I. Choix du silicium et Paramètres de formulation	188
A. Choix du silicium et détermination du taux d'oxyde en surface	188
B. Paramètres de formulation de l'électrode à base de silicium	193
1. Effet du broyage sur le silicium	193
2. Effet du broyage sur le liant polymère	194
3. Différentes méthodes de mélange	196
II. La pectine : un liant polymère de choix	202
A. Effet du degré de méthylation sur les performances électrochimiques	202
1. Effet des trois niveaux de méthylation	202
2. Effet du grammage sur les performances du liant polymère	208
3. Effet de la méthode de déméthylation	210
4. Acide polygalacturonique	215
III. La carboxyméthylcellulose (CMC) : le liant polymère de référence	218
A. Effet du mode de mélange sur le polymère	218
B. Effet du mode de mélange sur l'électrode et sur les performances électrochimiques	225
IV. La cellulose oxydée : Possible remplaçant de la CMC en tant que liant polymère	231
V. La gomme de caroube : un polysaccharide intéressant comme liant polymère	235
1. Effet du grammage sur les propriétés du liant polymère	235
2. Effet de différentes gommes de caroubes sur les performances électrochimiques	237
VI. Comparaison des meilleurs liants polymères	240
Conclusion Générale	243
VII. Matériels et Méthodes	247
A. Matériels	247
1. Produits chimiques et solvants	247
2. Méthodes de caractérisation et instruments de formulation	247
B. Méthodes de modification des polysaccharides et de formulation de l'électrode	255
1. Modification sur les différents polysaccharides	255
2. Formulation de l'électrode	262
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	264

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Structure chimique de différents hexoses	25
Figure 1.2 : Structure chimique de l'homogalacturonane et du rhamnogalacturane de la pectine ²³ ...	27
Figure 1.3 : Représentation des interactions hydrogène inter et intramoléculaires ²⁹	31
Figure 1.4 : zones cristallines et zones amorphes d'un polymère comme la cellulose ³⁰	32
Figure 1.5 : Influence de la polydispersité sur la distribution des masses moléculaires ³³	34
Figure 1.6 : Représentation de la méthode Zimm et des paramètres Mw, Rg et A ₂ obtenus à partir des pentes et de l'extrapolation à zéro des valeurs expérimentales ³⁸	36
Figure 1.7 : Mécanisme de gélification des pectines faiblement méthylestérifiées en présence de calcium	46
Figure 1.8 : Mécanisme de l'oxydation d'hydroxyles primaires en groupements carboxyliques par le TEMPO ¹⁰⁵	50
Figure 1.9 : Mécanisme catalytique de l'oxydation de l'hydroxyle primaire en C6 de la cellulose par le système TEMPO/NaBr/NaClO dans l'eau à pH 10 ¹¹⁸	52
Figure 1.10 : Relation entre la taille cristalline (2 0 0) de cellulose I de différentes origines et de la teneur maximum de fonctions carboxylates sur la cellulose oxydée ¹¹⁹	52
Figure 1.11 : Relation entre les conditions de la réaction d'oxydation de la cellulose et le degré de polymérisation de la cellulose oxydée ^{121,122}	53
Figure 1.12 : Mécanisme d'oxydation de la galactomannane par le système TEMPO/laccase/O ₂ ¹³⁶	56
Figure 1.13 : Schéma de la réaction du cycle enzymatique de la galactose oxydase durant l'oxydation de l'hydroxyle du D-galactose en aldéhyde de l'oxogalactose ¹⁵⁴	59
Figure 1.14 : Dérivation du galactoglucomannane d'épinette oxydé par la galactose oxydase. (A) oxydation supplémentaire en dérivé d'acide galacturonique. (B) Propargylation et cycloaddition avec des alkylazides. (C) Allylation catalysée par l'indium ¹⁵⁴	61
Figure 1.15 : Différentes réactions sur la pectine lors du clivage de fonctions esters en fonction du pH, de la température et du temps de réaction ¹⁶⁹	63
Figure 1.16 : Degré de méthylation de la pectine en fonction de la température et de la durée de réaction ¹⁷³	64
Figure 1.17 : Récapitulatif des réactions de dépolymérisation observées lors de la désestérification de la fonction ester en milieu acide ou basique ¹⁷⁸	67
Figure 1.18 : Schéma réactionnel de la déméthylation de la pectine par la pectine méthylestérase ¹⁶⁷	68
Figure 1.19 : Modélisation de la nanostructuration de la population d'homogalacturonane dans la pectine ¹⁸⁰	69
Figure 1.20 : Mécanisme d'auto-activation de la lipase B <i>Candida Antarctica</i> ¹⁹⁶	71
Figure 1.21 : Préparation de nanoparticules à partir de polysaccharides ²⁰⁵	73
Figure 1.22 : Méthodes de greffage de polymères ou de copolymérisation avec des polymères d'origine synthétique ou naturel ²⁰⁷	74
Figure 1.23 : Schéma présentatif de la réaction d'amidation en présence d'agent de couplage EDC/NHS ²⁰⁸	75
Figure 1.24 : Principe de solvatation de la cellulose dans le système LiCl/DMAc ²²⁰	77
Figure 1.25 : Mécanisme général de la copolymérisation de l'acrylamide sur un polysaccharide support	79
Figure 1.26 : Mécanisme de copolymérisation par l'ion cérique ²⁴⁷	80
Figure 1.27 : Mécanisme de copolymérisation par le persulfate ²⁵¹	81
Figure 1.28 : Mécanisme de copolymérisation par irradiation au micro-onde ²⁴⁶	82

Figure 2.1: Principe de fonctionnement d'un accumulateur électrochimique Li-ion au cours de sa décharge (a) et de sa charge (b) ²⁵⁷	85
Figure 2.2 : Potentiels (V vs Li ⁺ /Li ⁰) et capacités spécifiques de quelques matériaux d'électrodes positives et négatives utilisés dans les accumulateurs lithium-ion.	87
Figure 2.3:Schéma des différents mécanismes de réaction des matériaux d'électrode (M= métaux de transition) ²⁵⁹	88
Figure 2.4 : Principaux solvants organiques utilisés dans les batteries Li-ion.....	92
Figure 2.5 : Structures des principaux sels de lithium étudiés dans la composition des électrolytes liquides organiques.....	92
Figure 2.6 : Schéma réactionnel proposé pour la réduction de FEC et VC ²⁹²	95
Figure 2.7 : Diagramme de phase du système d'alliage LiSi ³¹⁵	97
Figure 2.8: Courbe de titrage coulométrique pour le système Li-Si et LiSn à 415 °C ³²⁰	98
Figure 2.9 : Courbe électrochimique de lithiation et délithiation pour le silicium à température ambiante et à 450°C. ³²¹	98
Figure 2.10 : Expansion volumique en fonction de x dans Li _x Si	99
Figure 2.11 : Conséquences de l'expansion volumique de l'électrode négative à base de silicium ...	100
Figure 3.1 : a) Méthode de synthèse et b) processus de lithiation/délithiation de nanoparticules de SiNSs hiérarchiquement poreuses ³³⁴	105
Figure 3.2 : Comparaison du changement de morphologie sur (a) un film de silicium et des particules de silicium et (b) des nanofils de silicium après cyclage ³³⁵	106
Figure 3.3 : Nanostructure du silicium micrométrique broyé ³⁶⁰	110
Figure 3.4 : Impact du séchage de l'électrode sur les interactions entre le silicium et le liant polymère ³⁶⁷	112
Figure 3.5 : Mécanisme de la maturation d'électrode (a) et effet sur la rétention de capacité du silicium en présence de la CMC (b) ³⁷⁴	113
Figure 3.6: Principe du calandrage d'une électrode à base de silicium (a) et effet de la maturation avant et après calandrage (b) ³⁷⁷	115
Figure 3.7 : Classement des liants polymère en fonction de leur composition chimique, biodisponibilité et processibilité ⁴	116
Figure 3.8: Evolution des interactions possibles entre la CMC et les particules de silicium lors du cyclage électrochimique ⁴	119
Figure 3.9 : Structure de la cellulose.....	122
Figure 3.10 : <i>Structure du polygalactomannane</i>	123
Figure 3.11 : Structures chimiques de la gomme de guar (a) et de l'alginate de sodium (b), performances électrochimiques du silicium avec ces différents liants (c) et schéma illustratif du transfert Li-ion dans la gomme de guar (d) ⁴⁰²	124
Figure 3.12 : Capacité de délithiation des électrodes SINPs/GG et SINPs/LBG avec une vitesse de cyclage 0.05C et une électrode composite de 85 : 10 : 5, SINPs : C : polymère % en masse ⁴⁰¹	125
Figure 3.13 : Structure chimique de l'alginate de sodium	126
Figure 3.14 : Schéma illustratif de la double réticulation et son impact sur les performances électrochimiques de l'électrode ⁴⁰⁷	128
Figure 3.15 : Macro et nano-structuration de la gomme xanthane analogue au millepatte (a) et structure chimique de la gomme xanthane (b) ⁴²⁰	130
Figure 3.16 : Structure chimique de la chitosane	131
Figure 4.1 : Oxydation de la cellulose médiée par le TEMPO.....	135
Figure 4.2: Superposition des spectres infrarouges de la cellulose et de la cellulose oxydée avec 10éq de NaClO/cellulose.....	136

Figure 4.3 : Superposition des spectres RMN CPMAS de la cellulose native, R1 (MN001), R4 (MN004), R5 (MN005), R6 (MN006) et R7 (MN007) de la cellulose oxydée	137
Figure 4.4 : Dosage des fonctions d'acide carboxylique (COOH) de la cellulose oxydée (R6) par conductimétrie	138
Figure 4.5 : Superposition des diffractogrammes de la cellulose native et de la cellulose oxydée à 20 (rouge), 25 (bleu) et 34% (vert)	141
Figure 4.6 : Superposition des spectres ATG de la cellulose native (noire) et des différentes celluloses oxydées de DO 13% (R1-rouge), 20% (R4-bleu), 25% (R5-vert foncé), 34% (R6-rose) et 30% (R7-vert clair)	142
Figure 4.7 : Schéma de l'oxydation au TEMPO de la gomme de caroube	144
Figure 4.8 : Caractérisation de la gomme de caroube par infrarouge (a), par RMN CPMAS (b) après l'oxydation médiée par le TEMPO	145
Figure 4.9 : Caractérisation de la gomme de caroube par la chromatographie SEC-MALLS après l'oxydation médiée par le TEMPO et tableau récapitulatif des masses molaires en masse et en nombre (Mw, Mn) et de l'indice de polydispersité (Ip)	146
Figure 4.10 : Caractérisation de la gomme de caroube par thermogravimétrie couplée à la spectroscopie de masse (ATG-MS) après l'oxydation médiée par le TEMPO	147
Figure 4.11 : Schéma de l'oxydation de la gomme de caroube par la galactose oxydase	148
Figure 4.12 : Superposition des spectres FTIR (a) et RMN CPMAS (b) de la gomme de caroube (tracé noir) et de la gomme de caroube oxydée par la galactose oxydase	149
Figure 4.13 : Oxydation de la fonction aldéhyde de la gomme de caroube en fonction acide carboxylique par le couple I ₂ /KI ou par le NaClO ₂	150
Figure 4.14: Superposition des spectres FTIR (a) et RMN CPMAS (b) de la gomme de caroube oxydée par la galactose oxydase (tracé noir) et suroxydation par le couple I ₂ /KI (tracé rouge)	151
Figure 4.15 : Caractéristiques de la pectine de citron 85% méthylestérifiée (noir), de la pectine de citron 35% méthylestérifiées (rouge) et de la pectine de pomme 75% méthylésterifiée (bleu), a) Spectre infrarouge, b) Analyse thermogravimétrique	156
Figure 4.16 : Caractéristiques de la pectine de citron 85% méthylestérifiée, de la pectine de citron 35% méthylestérifiée et de la pectine de pomme 75% méthylestérifiée, a) Chromatogramme SEC/MALLS – détecteur réfractomètre –, b) Tableau récapitulatif des données d'analyses	157
Figure 4.17 : Déméthylation de la pectine 85% méthylesterifiées par saponification	159
Figure 4.19 : Caractéristiques de la pectine de citron 74% méthylesterifiée (noir) et la pectine déméthylée (DM=24%) par voie chimique (rouge), a) Chromatographe SEC/MALLS détecteur réfractomètre d) Tableau de comparaison des caractéristiques de la pectine 74% méthylesterifiée et de la pectine déméthylée par voie chimique	160
Figure 4.20 : Déméthylation enzymatique de la pectine 74% méthylestérifiées par la pectine méthylestérase	162
Figure 4.21 : Caractéristiques de la pectine de citron 85% méthylesterifiée (noir) et la pectine déméthylée (DM=24%) par voie enzymatique (rouge), a) Spectre infrarouge, b) Chromatographe SEC/MALLS détecteur réfractomètre –, c) Tableau de comparaison des caractéristiques de la pectine 85% méthylesterifié et de la pectine déméthylée par voie enzymatique	163
Figure 4.22 : Schéma réactionnel de la transestérification de la pectine de pomme 75% méthylestérifiée par le dodécanol	164
Figure 4.23 : Superposition des spectres IRTF de la pectine de pomme 55% méthylestérifiées, de PeceC12 (LAR) et de PeceC12 (CALB)	165
Figure 4.24 : Superposition des spectres RMN ¹ H de la pectine de pomme 55% méthylestérifiées de départ et de PeceC12 (LB) obtenu par transestérification catalysée par CALB avec le dodécanol.	166
Figure 4.25 : Schéma réactionnel de l'amidation de la pectine déméthylée par la dodécylamine	167

Figure 4.26 : Superposition des spectres IRTF de la pectine de pomme 55% méthylestérifiées, de la pectine déméthylée à 24% et de PeceC12.....	170
Figure 4.27 : Superposition des spectres RMN CPMAS du ¹³ C de la pectine de pomme (DM =55%), de la pectine déméthylée (M =24%) et du dodécylpectinamide	171
Figure 4.28 : Schéma réactionnel de l'amidation de la cellulose oxydée par couplage peptidique....	172
Figure 4.29 : Superposition des spectres IRTF de la cellulose oxydée (tracé noir) et de la cellulose couplée avec EDC/NHS nommée R6estNHS (tracé rouge).....	173
Figure 4.30: Superposition des spectres IRTF de la cellulose oxydée (tracé noir), de la cellulose greffée C12 (tracé rouge) et de la cellulose greffée C18 (tracé bleu).....	174
Figure 4.31 : Superposition des spectres RMN CPMAS de la cellulose oxydée (tracé noir), de la cellulose greffée C12 (tracé rouge) et de la cellulose greffée C18 (tracé bleu)	174
Figure 4.32: Schémas réactionnels de l'estérification de la cellulose et de la cellulose oxydée par le chlorure d'oléyle.....	176
Figure 4.33: Superposition des spectres FTIR de la cellulose (noir), de la cellulose greffée avec le C12 (rouge), de la cellulose greffée avec le C18 (bleu foncé), de la cellulose oxydée greffée avec le C12 (bleu clair) et de la cellulose oxydée greffée avec le C18 (rose)	178
Figure 4.34 : Superposition des spectres ¹³ C RMN CPMAS de la cellulose (noir), de la cellulose greffée avec le C12 (rouge), de la cellulose greffée avec le C18 (bleu foncé), de la cellulose oxydée greffée avec le C12 (bleu clair) et de la cellulose oxydée greffée avec le C18 (rose)	179
Figure 4.35 : Proposition de greffage de l'acrylamide sur la gomme de caroube.....	181
Figure 4.36 : Caractérisation de la gomme de caroube par infrarouge avant (noir) et après le greffage de l'acrylamide (rouge)	182
Figure 4.37 : Caractérisation de la gomme de caroube par RMN CPMAS avant (noir) et après le greffage de l'acrylamide (rouge)	183
Figure 4.38 : Caractérisation de la gomme de caroube par SEC-MALLS avant (noir) et après le greffage de l'acrylamide (rouge)	184
Figure 4.39 : Caractérisation de la gomme de caroube (noir) et de LBG-Am (rouge) par l'analyse thermogravimétrique	185
Figure 5.1 : Diffractogrammes du silicium de Alfa Aesar (noir) et de 2witech (rouge) indexés dans le groupe d'espace <i>F d-3m</i>	189
Figure 5.2 : a)Tableau des taux d'oxyde et b) superposition des thermogrammes ATG d'oxydation du Si Alfa Aesar (noir), Si Alfa Aesar traité au HF (rouge) et Si 2witech (bleu) jusqu'à 1400°C	190
Figure 5.3 : Courbes granulométriques du silicium Alfa Aesar (a) avant et (b) après la réduction de la couche de silanol par l'acide fluorhydrique	191
Figure 5.4 : Comparaison de la rétention de capacité en fonction du nombre de cycles des siliciums Alfa Aesar (noir), Alfa Aesar traité (rouge)et 2witech (bleu).....	192
Figure 5.5 : Courbe granulométrique du silicium 2witech et du silicium 2witech broyé au SPEX après une heure d'agitation avec une sonde à ultrason	193
Figure 5.6: Comparaison des images MEB du silicium 2witech avant (gauche) et après broyage au SPEX (droite) pendant 30 min.	194
Figure 5.7: Chromatographes de la pectine avant (noir) et après broyage au SPEX pendant 30 min à pH 7 (rouge) ou à pH 3 (bleu) et Tableau des masses molaires moyennes déterminées.....	195
Figure 5.8: a) Effet de la méthode de mélange au TURBULA et de la solution tampon acide sur la pectine ; b) Comparaison des trois méthodes de mélange : Agitation magnétique (rouge), TURBULA (bleu) et SPEX (vert) avec les profils de chromatographie de la pectine	198
Figure 5.9: Clichés d'électrode obtenu par la formulation (a) avec le SPEX et (b) avec le TURBULA ..	200
Figure 5.10 : Tests électrochimiques de l'électrode à base de silicium formulé par le SPEX + AM (Agitation Magnétique) (tracés noirs) ou le TURBULA (tracés rouges) après 30 cycles en présence de	

pectine 50% comme liant polymère, a) Courbe galvanostatique de la 1 ^{ère} perte de capacité d'une demi-cellule de Si/Li, b) Comparaison de la rétention de capacité du silicium en fonction du nombre de cycles	201
Figure 5.11 : Comparaison des clichés MEB des électrodes obtenues respectivement à partir de la pectine de citron respectivement 76% (haut gauche), 50% (haut droit) et 24% (bas) méthylesterifiée	205
Figure 5.12 : Tests électrochimiques, a) Courbe galvanostatique de la 1 ^{ère} perte de capacité d'une demi-cellule de Si/Li formulés avec de la pectine de citron méthylée à 76 (tracé noir), 50 (tracé rouge) et 24 % (tracé bleu), b) Comparaison de la rétention de capacité du silicium en fonction du nombre de cycles, c) Caractéristiques électrochimiques de silicium après 25 cycles en présence de pectine 76, 50 et 24 % comme liant polymère	207
Figure 5.13 : Tests électrochimiques, a) Courbe galvanostatique de la 1 ^{ère} perte de capacité d'une demi-cellule de Si/Li/pectine 76% méthylée comme liant polymère à des grammages de 1, 1,5 et 1,6 mg/cm ² , b) Comparaison de la rétention de capacité du silicium après 25 cycles	209
Figure 5.14 : Comparaison de la rétention de capacité du silicium après 25 cycles en présence de pectine 50% méthylée comme liant polymère à des grammages de 1 et 1,6 mg/cm ²	210
Figure 5.15 : Comparaison des images MEB des électrodes obtenues respectivement à partir de la pectine de citron déméthylée par voie chimique (a) et par voie enzymatique (b)	212
Figure 5.16 : Tests électrochimiques, a) Courbe galvanostatique de la 1 ^{ère} perte de capacité d'une demi-cellule de Si/Li/pectine méthylestérifiée 24% chimiquement (rouge) ou enzymatiquement (noir), b) Comparaison de la rétention de capacité du silicium en fonction du nombre de cycles des pectines déméthylées par voie chimique (rouge) et enzymatique (noir), c) Caractéristiques électrochimiques de silicium après 50 cycles en présence de pectine déméthylée par voie chimique et par voie enzymatique comme liant polymère.....	214
Figure 5.17 : Comparaison de la rétention de capacité du silicium en fonction du nombre de cycles en présence de la pectine de citron respectivement 76%, 50% méthylesterifiée et celle à 24% obtenue enzymatiquement.....	214
Figure 5.18 : Chromatogramme SEC de la pectine 24% méthylestérifiée et de l'acide polygalacturonique	216
Figure 5.19 : a) Comparaison de la rétention de capacité du silicium en fonction du nombre de cycles en présence de la pectine de citron respectivement 50% (noir) et 24% (rouge) méthylesterifiée et de l'acide polygalacturonique (bleu), b) Caractéristiques électrochimiques du silicium après 50 cycles	217
Figure 5.20 : Analyses de différentes CMC (90, 250 et 700) a) Superposition des chromatogrammes des différentes CMC natives, b) Tableau des masses molaires moyennes des différentes CMC natives	219
Figure 5.21 : Analyses de différentes CMC (90, 250 et 700) après broyage au SPEX pendant 30 min a) Superposition des chromatogrammes des différentes CMC, b) Détection UV des différentes CMC après broyage.....	220
Figure 5.22 : a) Spectre MALDI-TOF des grosses particules de la CMC700 après broyage, b) Spectre MALDI-TOF des petites particules de la CMC700 après broyage	222
Figure 5.23 : Analyses thermogravimétriques des CMC (90, 250 et 700) avant et après broyage, a) Superposition des thermogrammes des trois CMC natives, b) Superposition des thermogrammes des trois CMC après broyage, c) Comparaison des thermogrammes des CMC90 et 90 après broyage au SPEX, d) CMC250 et 250 après broyage au SPEX.....	224
Figure 5.24 : Comparaison des deux formations sur l'aspect des électrodes à 20 µm, a) formulation avec la CMC90 sans (gauche) et avec broyage au SPEX (droit) du polymère, b) formulation avec la CMC250 sans (gauche) et avec broyage au SPEX (droit) du polymère	227

Figure 5.25 : Tests électrochimiques, a) et c) courbes galvanostatiques de la 1 ^{ère} perte de capacité d'une demi-cellule de Si/Li en présence de CMC90 ou CMC250 avec deux méthodes de formulation tout SPEX (rouges) ou SPEX+Agitation magnétique (noires), b) et d) Comparaison de la rétention de capacité du silicium en fonction du nombre de cycles avec deux méthodes de formulation tout SPEX (rouges) ou SPEX+Agitation magnétique (noires).	229
Figure 5.26 : Comparaison des images MEB des électrodes avec la cellulose oxydée avec DO= 22% (gauche) et 34% (droite)	232
Figure 5.27 : Tests électrochimiques, a) Courbes galvanostatiques de la 1 ^{ère} perte de capacité d'une demi-cellule de Si/Li avec la cellulose oxydée DO= 13% (noir), 22% (rouge) et 34% (bleu foncé) et la CMC250 (bleu ciel) b) Comparaison de la rétention de capacité du silicium en fonction du nombre de cycles avec un loading de 1,6 mg/cm ² , c) Caractéristiques électrochimiques d'électrodes à base de silicium et différentes celluloses oxydées.....	234
Figure 5.28 : Tests électrochimiques, a) Courbes galvanostatiques de la 1 ^{ère} perte de capacité d'une demi-cellule de Si/Li avec LBG natif (noir), LBG oxydé à 40% (rouge) et LBG-Am (bleu), b) Comparaison de la rétention de capacité du silicium en fonction du nombre de cycles des différentes gomme de caroube avec un loading de 1,6 mg/cm ² , c) Perte de capacité au 1 ^{er} cycle avec les différents polysaccharides	237
Figure 5. 29 : Clichés MEB des électrodes à base respectivement de la gomme de caroube (haut gauche), de LBGCOONa (haut droit) et de LBG-Am (bas)	238
Figure 5.30 : Tests électrochimiques, a) Courbes galvanostatiques de la 1 ^{ère} perte de capacité d'une demi-cellule de Si/Li avec LBG natif (noir), LBG oxydé à 40% (rouge) et LBG-Am (bleu), b) Comparaison de la rétention de capacité du silicium en fonction du nombre de cycles des différentes gomme de caroube LBG natif (noir), LBG oxydé à 40% (rouge) et LBG-Am (bleu) avec un loading de 1,2 mg/cm ² , c) Caractéristiques électrochimiques du silicium après 30 cycles	240
Figure 5.31 : Tests électrochimiques, a) Comparaison de la rétention de capacité du silicium en fonction du nombre de cycles des meilleurs liants étudiés Pectine 24% méthylée (noir), cellulose 34% oxydée (bleu foncé), CMC 250 (bleu ciel) et le polymère PAA comme comparaison (rouge) pour un loading de 1,6 mg/cm ² , b) Caractéristiques électrochimiques du silicium après 50 cycles.....	241

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Tableau récapitulatif de quelques polysaccharides.....	28
Tableau 1.2 : Classement de certains polysaccharides commerciaux selon leur effet sur les systèmes aqueux ⁴²	40
Tableau 2.1 : Récapitulatif des différents matériaux d'électrodes et les types d'électrolytes étudiés pour les batteries Li-ion ²⁵¹	89
Tableau 4.1 : Conditions réactionnelles de la réaction d'oxydation de la cellulose.....	135
Tableau 4.2: Comparaison des degrés d'oxydation obtenus par conductimétrie et par RMN du solide	138
Tableau 4.3 : Récapitulatif des degrés d'oxydation déterminés par la conductimétrie suite à l'acidification avec HCl	139
Tableau 4.4 : Indice de cristallinité de la cellulose native et de la cellulose oxydée à 20 (R4), 25 (R5) et 34% (R6)	141
Tableau 4.5 : Degré d'oxydation de galactose et rendement des réactions obtenues par l'oxydation avec le couple I ₂ /KI ou le NaClO ₂	152
Tableau 4.6 : Caractérisation de la gomme de caroube native, de LBGCOONa (TEMPO) et LBGCOONa (galactose oxydase suivie par le couple I ₂ /KI) par SEC-MALLS	152
Tableau 4.7 : Composition en oses des différentes pectines de citron et de pomme utilisées.....	155
Tableau 4.8 : Récapitulatif des différents essais d'optimisation du greffage de la dodécylamine sur la pectine déméthylée (DM =24%).....	168
Tableau 4.9 : Récapitulatif des degrés de substitution et d'amidation des réactions R1, R2, R3, R6, R7 et R10.....	171
Tableau 4.11 : Degré de substitution sur les réactions 1,2 et 3 suite à la réaction d'amidation sur la cellulose oxydée	175
Tableau 4.12 : Réactions optimisées du greffage par estérification de chlorure de dodécyle et d'oléyle sur la cellulose et la cellulose oxydée	177
Tableau 4.13 : Récapitulatif du degré de substitution de la cellulose greffée avec le C12 (R1), de la cellulose greffée avec le C18 (R2), de la cellulose oxydée greffée avec le C12 (R3) et de la cellulose oxydée greffée avec le C18 (R4)	179
Tableau 5.1 : Masses molaires moyennes et indice de polydispersité de la pectine 50% méthylestérifiée après le mélange par le SPEX, l'agitation magnétique et le TURBULA dans une solution tampon citrate pH 3	199
Tableau 5.2 : Caractéristiques de la formulation d'électrodes à base de pectine (DM 74%, 50% et 24%)	203
Tableau 5.3 : Composition en masse (en g) de l'électrode à base de silicium	203
Tableau 5.4 : Caractéristiques des électrodes à base de silicium avec de la pectine de citron respectivement 76%, 50% et 24% méthylestérifiées comme liant polymère.....	204
Tableau 5.5 : Caractéristiques (a) de la formulation et (b) des électrodes à partir de la pectine déméthylée par voie chimique et par voie enzymatique	211
Tableau 5.6 : Caractéristiques des électrodes à base de CMC90 ou de CMC250 avec ou sans broyage du polymère	225
Tableau 5.7: Caractéristiques électrochimiques d'électrodes de silicium après 30 cycles en présence de CMC90 et CMC250 avec deux formulations : tout SPEX ou SPEX et un mélange magnétique du polymère	230
Tableau 5.8 : Caractéristiques des électrodes préparées avec la cellulose oxydée (DO=13, 22 ou 34%) et comparaison avec celle formulée avec la CMC250	231

Tableau 5.9 : Caractéristiques des électrodes à base de la gomme de caroube, de LBGCOONa et de LBG-Am	237
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

LISTE DES ABBREVIATIONS

AC : Acide citrique	GG : Gomme de guar
AGU : Unité acide galacturonique	Glc : Glucose
Alg-Na : Alginate de sodium	GO : Galactose oxydase
ATG : Analyse Thermogravimétrique	HG : Homogalacturonane
CMC : Carboxyméthylcellulose	HM : hautement méthylestérifiée
CPMAS : Cross-Polarization Magic Angle Spinning	HRP : Peroxyde de raifort
DA : Degré d'acétylation	Ip : Indice de polydispersité
DCC : <i>N,N'</i> -dicyclohexylcarbodiimide	LBG : Gomme de caroube
DE : Degré d'estérification	LM : faiblement méthylestérifiée
DMC : Diméthyle carbonate	LiPF ₆ : Hexafluorophosphate de lithium
DM : Degré de méthylation	Man : Mannose
DO : Degré d'oxydation	MEB : Microscopie électronique à balayage
DP : Degré de Polymérisation	Mn : Masse molaire moléculaire en nombre
DRX : Diffraction des rayons X	Mw : Masse molaire moléculaire en poids
DS : Degré de substitution	NaClO : Hypochlorite de sodium
EC : Ethylène carbonate	NaClO ₂ : Chlorite de sodium
EDC : 1-éthyl-3-(3- diméthylaminopropyl)carbodiimide	NHS : N-hydroxysuccidimide
EDX : Energie dispersive des rayons X	PAA : Acide polyacrylique
FEC : Fluoroethylene carbonate	pH : Potentiel hydrogène
FTIR : Infra-rouge à transformé de Fourier	pKa : Constante d'acidité
Gal : Galactose	PME : pectine méthylestérase
Gal.A : Acide galacturonique	

PTFE : Poly(tétrafluoroéthylène)

PVDF : Polyfluorure de vinylidène

RG I : Rhamnogalacturonane I

RG II : Rhamnogalacturonane II

RMN : Résonance magnétique nucléaire

SA : Alginate de sodium

SEC-MALS : Chromatographie d'exclusion stérique couplée à la diffusion de la lumière multiangles

SEI : Solid Electrolyte Interphase

TEMPO : (2,2,6,6-Tétraméthylpipéridin-1-yl)oxy

Tg : Température de transition vitreuse

VC : Vinylène carbonate

Introduction générale

Le développement de la technologie des batteries lithium débute vers les années 1970 avec les premiers modèles d'électrode négative à base de lithium métallique. Le lithium est le métal le plus électropositif ($E^\circ = -3,045 \text{ V vs. ESH}$) et le plus léger ($M = 6,941 \text{ g.mol}^{-1}$ et $\rho = 0,53 \text{ g.cm}^{-3}$), ce qui lui confère une capacité massique spécifique très élevée. Cette technologie est rapidement abandonnée suite à des problèmes de sécurité causés par la formation de dendrites sur la surface de l'électrode. Le lithium métal est très vite remplacé par un matériau d'insertion d'ion lithium fonctionnant à bas potentiel. La technologie lithium-ion se développe avec la découverte du carbone graphite en 1980. Le graphite possède un caractère lamellaire qui lui permet d'intercaler les ions Li^+ . Son faible coût et ses propriétés conductrices font de lui un matériau de choix pour la confection de batteries lithium-ion. D'ailleurs, les matériaux d'anodes à base de carbone représentent la quasi-totalité des matériaux commercialisés¹.

En raison de la capacité limitée des matériaux à base de carbone (372 mAh.g^{-1} pour le graphite), des recherches^{2,3} sont lancées sur d'autres matériaux d'électrodes prometteurs tels que l'étain ou encore le silicium. Cependant, le silicium a l'inconvénient de souffrir d'une expansion volumique très conséquente de 280% au cours de la réaction redox entraînant la percolation de l'électrode. Le silicium reste, cela dit, un excellent candidat grâce à sa capacité massique (3578 mAh/g) qui est dix fois plus grande que celle du graphite. Pour résoudre le problème de variation de volume, l'utilisation de liants polymères dans la formulation de l'électrode semble être une bonne alternative.

Le PVDF (polyfluorure de vinylidène) a été le premier liant polymère à être testé pour sa stabilité électrochimique. Mais il a très vite été supplanté par l'arrivée des polysaccharides tels que la carboxyméthylcellulose (CMC). On distingue actuellement trois types de liant polymère : les polymères synthétiques fluorés, les polymères synthétiques non-fluorés et les polymères d'origine naturelle comme les polysaccharides⁴.

Ces derniers confèrent, en général, de meilleures rétentions de capacité que les polymères synthétiques. Aujourd'hui, la majorité des études sur les performances de la batterie juge le polysaccharide comme un simple liant polymère bien que l'interaction de ce polymère avec

les différents constituants de l'électrode semble beaucoup impactée la stabilité de cette dernière. Quelques études plus poussées sont menées sur l'impact des propriétés du polymère et des procédés de formulation sur les capacités de l'électrode. La CMC est le polysaccharide le plus utilisé en tant que liant polymère. Elle est d'ailleurs reconnue comme une référence pour l'étude des autres polymères.

Plusieurs études ont montré un intérêt pour les groupements latéraux (fonctions polaires / apolaires ou conductrices ioniques / électroniques). Ces groupements latéraux sont capables de créer des interactions, voire de former des liaisons chimiques entre le polymère et la surface des particules de silicium. Ils peuvent également créer une réticulation physique avec la formation d'un réseau entre le carbone conducteur électronique et le silicium. Les propriétés physico-chimiques des polymères à l'origine de ces interactions et sur la performance de la batterie restent floues. Les polysaccharides sont des polymères complexes avec des propriétés qui diffèrent par les fonctions, les types de sucre mais aussi des liaisons osidiques (α et β), structure tridimensionnelle. Les performances apportées par le polysaccharide ne peuvent donc pas être expliquées seulement par leurs fonctions chimiques. En effet, la modification de polysaccharides par l'ajout de chaînes grasses est une des méthodes leur conférant la propriété de former des nano-assemblages. L'étude de ces nouveaux polymères ainsi que de la présence de diverses fonctions (carboxylates, hydroxyles, amine, amide...) et d'autres caractéristiques de polysaccharides natifs et modifiés (pectines, celluloses, polygalactomannanes) pourraient permettre de mieux comprendre l'intérêt des liants polysaccharidiques pour le maintien de la cohésion de l'électrode et les performances électrochimiques.

Cette thèse sera ainsi découpée en cinq chapitres :

Le chapitre 1 sera donc une étude bibliographique sur les polysaccharides, leurs propriétés et les différentes modifications chimiques de polysaccharides décrites en lien avec les objectifs de ce travail pour une étude poussée de l'impact du polymère liant. Le chapitre 2 sera un rappel de l'évolution des technologies sur les électrodes des accumulateurs au lithium et de l'étude du silicium en tant que matériau actif à l'électrode négative et l'impact de l'expansion volumique. Il sera suivi par le chapitre 3 consacré aux perspectives d'amélioration de la cyclabilité du silicium, de l'impact de la formulation et de la présentation de différents polymères liants et de leurs propriétés impactant les

performances électrochimiques. Les deux chapitres suivants concerneront les résultats obtenus. Le chapitre 4 porte sur la modification chimique et enzymatique des polysaccharides et la caractérisation des structures obtenues. Il est suivi par l'étude de l'effet des fonctions chimiques et/ou structures de ces derniers en tant que liant polymère sur les performances des accumulateurs au lithium-ion ainsi que la formulation de l'électrode qui s'avère un paramètre clé pour les performances de l'électrode.

*Chapitre 1: Polysaccharides,
modifications chimiques et
enzymatiques*

I. Généralités sur les polysaccharides

Les polysaccharides sont des polymères naturels, renouvelables qui sont une source de matières premières bon marché et respectueuse de l'environnement. Ils sont les composants majoritaires de la biomasse représentant 90% des hydrates de carbone dans la nature. Les polysaccharides (ou polysides) sont **d'origine végétale** (cellulose, amidon, pectine, galactomannane, ...) ou **d'origine animale** (chitine, glycogène)⁵. Ils sont formés d'unités d'oses reliés par une liaison O-glycosidique en chaînes ramifiée ou linéaire. Le terme général « glycane », un mot dérivé de *glyc-* pour sucre et *-an* pour polymère, est scientifiquement utilisé pour désigner un polysaccharide. On distingue ainsi les polysides homogènes (**homoglycane**) des polysides hétérogènes (**hétéroglycane**)⁶. Lorsque, le polysaccharide est constitué par deux ou plusieurs types de monosaccharides, il s'agit d'un hétéroglycane (exemple : pectine, galactomannane, alginate). L'homoglycane tel que la cellulose ou l'amidon est formé par un seul type d'oses. Cependant, les homoglycanes comme les hétéroglycanes peuvent avoir des architectures **linéaires** (exemple : cellulose, amylose, chitine), **ramifiées** (amylopectine, glycogène) ou encore **mixtes** (amidon constitué d'amylose et d'amylopectine). Les homoglycanes sont classés en fonction de la nature de l'unité osidique. Les glucanes sont des polymères de D-glucose, les xylanes des polymères de D-xylose et les galactanes des polymères de D-galactose. De même, les principales unités osidiques qui composent les hétéroglycanes permettent leur classification : un galactomannane est constitué de galactose et de mannose ; un araboxylane d'arabinose et de xylose etc ...). La complexité structurale des polysides oblige à avoir plusieurs classifications fondées sur la composition, la structure ou la fonction biologique. Dans cette dernière, les glycanes sont différenciés en **polysaccharides de réserve** ou **polysaccharides structuraux**.

A. Polysaccharides de réserve

L'**amidon**⁷⁻⁹ et le **glycogène** sont les principaux polysaccharides de réserve respectivement chez les végétaux et chez les animaux. Le glucose qui les constitue est la molécule source d'énergie. Le glycogène est présent dans toutes les cellules mais plus particulièrement stockés au niveau du foie et des muscles squelettiques. L'amidon, synthétisé par les plantes, est composé par l'**amylose** (environ 20%) et l'**amylopectine** (environ 80%). L'amidon est stocké principalement au niveau des graines pour une croissance future de la plante. L'amylose, est un homoglycane linéaire composé de résidus de D-glucopyrannose enchaînés

par des liaisons osidiques α -(1,4). Son degré de polymérisation varie entre 500 et 1000. L'amylopectine est un α -(1,4)-glycane avec des ramifications en α -(1,6) tous les 20-25 résidus D-glucopyrannose (Figure 1.1) de la chaîne principale. Il est composé en moyenne de 2000 unités de glucose. Le glycogène a la même structure que l'amylopectine mais avec des ramifications plus importantes, tous les 8-12 résidus glucose et les chaînes sont plus longues.

Les **fructanes** et les **galactomannanes**¹⁰ sont d'autres polysaccharides de réserve moins répandus qui sont respectivement présents dans les végétaux (artichaut, topinambour, graines de seigle et grains de caroube, guar...) et chez les champignons.

Les galactomannanes sont des polyosides formés d'une chaîne principale de mannoses avec des ramifications d'unités de galactose (Figure 1.1). Il existe plusieurs sources de galactomannanes qui se distinguent par la teneur en galactose dans le rapport mannose/galactose (M/G)¹¹. Les mannoses sont reliés par des liaisons osidiques β -(1,4) avec une ramification des galactoses par des liaisons α -(1,6). La différence entre les galactomannanes influe sur les interactions moléculaires et les propriétés rhéologiques notamment la viscosité. Le rapport (M/G) de la gomme de fenugrec à peu près égal à 1 :1 en fait le galactomannane commercial le plus ramifié. Celui de la gomme de guar est approximativement égal à 2 :1, la gomme de tara d'environ 3 :1 et la gomme de caroube d'environ 4 :1. Les galactomannanes les plus ramifiés (gomme de fenugrec ou de guar) interagissent préférentiellement avec l'eau. Les galactomannanes avec des chaînes peu ou pas ramifiées interagissent plutôt entre elles par le biais des zones non-substituées. Ces gommes sont généralement utilisées dans l'industrie agro-alimentaire comme épaississant.

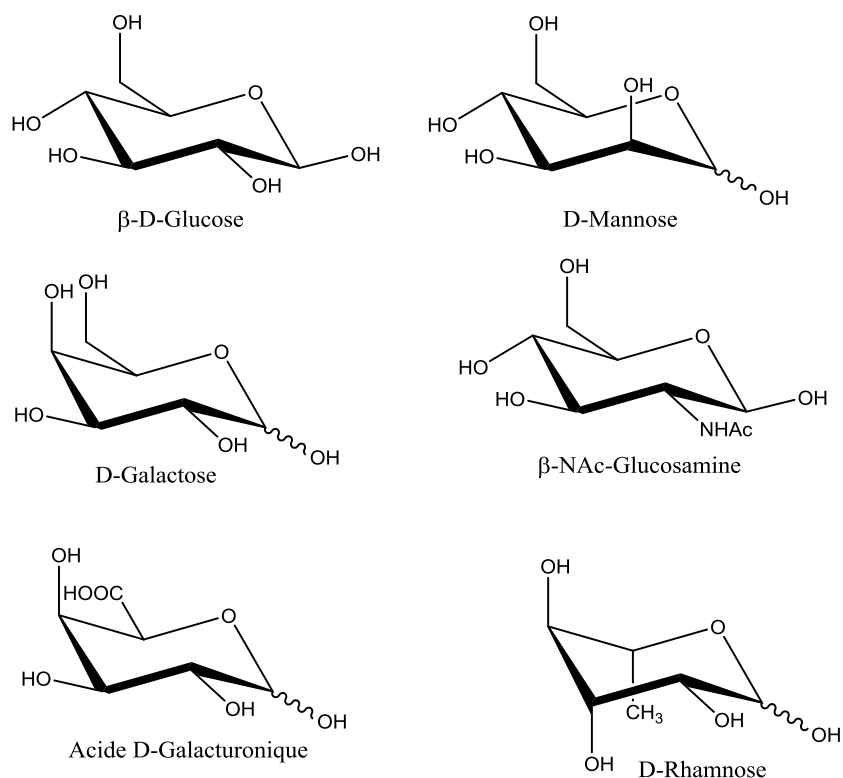


Figure 1.1 : Structure chimique de différents hexoses

B. Polysaccharides structuraux

La **cellulose**¹² est un composant structural majeur de la paroi cellulaire végétal, représentant 50% de la masse de matière vivante de la biosphère. Elle constitue avec la chitine, l'un des principaux polysaccharides structuraux. C'est un polysaccharide linéaire de type β -(1,4)-glucose (figure 1.1). Les liaisons β glucosidiques limitent les possibilités de rotation en comparaison avec les liaisons α glucosidiques de l'amidon. Ces liaisons induisent une conformation rigide plus étirée avec une rotation de 180° de chaque monomère par rapport à son voisin. Sa conformation dans une structure semi-cristalline rend la cellulose insoluble dans l'eau et très résistante à l'étirement. Elle est cependant très utilisée dans l'industrie grâce à diverses modifications¹³⁻¹⁵. La cellulose naturelle est notamment utilisée pour les vêtements (coton) et dans les matériaux composites comme les vitres de sécurité. Quelques traitements chimiques (blanchiment avec une solution de soude ou d'acide) permettent d'obtenir du coton médical ou encore du papier. Le nitrate de cellulose, est un explosif, qui est aussi utilisé comme thermoplastique en remplacement de l'ivoire des éléphants. L'acétate de cellulose est un autre dérivé beaucoup utilisé dans l'industrie textile et la fabrication des pellicules photographiques.

La **chitine**^{16,17} est l'homoglycane de l'exosquelette des crustacés et insectes. Elle est le composé organique le plus abondant après la cellulose. C'est un homoglycane linéaire, constituée de β (-1,4)-acétylglucosamine (figure 1.1). Comme pour la cellulose, chaque monomère est placé à 180° par rapport à son prédécesseur. Cette orientation permet de créer des liaisons hydrogènes et de former des fibres linéaires de très grande résistance. La chitine est le plus souvent désacétylée pour obtenir le chitosane qui est beaucoup utilisé dans le domaine médical comme un composé des fils de suture, des prothèses vasculaires et dentaires grâce à sa non toxicité et son effet non allergisant.

Les **pectines** comme les hémicelluloses sont des hétéropolysaccharides très complexes entrant dans la composition des parois cellulaires, en association avec la cellulose, de la plupart des végétaux supérieurs. Les pectines commerciales sont principalement issus des parois des fruits et légumes comme la pomme, le citron ou la betterave^{18,19}. La composition chimique dépend énormément de l'origine de la pectine. Cependant, le squelette est formé d'acide α -(1,4) galacturonique et de faibles quantités de rhamnose. La chaîne principale homogalacturonique (HG) est une zone dite lisse représentant généralement plus de 60% de la pectine. La zone dite hérissée, avec une chaîne rhamnogalacturonique (RG), présente souvent des ramifications d'autres types d'oses (galactose, arabinose, xylose, ...) ²⁰. La chaîne rhamnogalacturonique est constituée par un enchaînement répétitif de deux unités polysidiques : (1,2)- α -L-rhamnosyle et (1,4)- α -D-acide galactosyluronic (figure 1.2). L'acide galacturonique peut être ionisée (souvent sous forme de sels de sodium ou calcium), estérifié par le méthanol ou encore acétylé en position 2 et 3. La pectine est alors caractérisée par un degré de méthylation (DM) ou un degré d'acétylation (DA). Le degré de méthylation induit trois catégories de pectine. Les polygalacturonanes contiennent un faible degré de méthylation de 5%. Lorsque le degré de méthylation est inférieur à 50%, il s'agit de pectines faiblement méthylées (Low Methosyl). Au-dessus de 50%, les pectines sont fortement méthylées (High Methoxyl) et le degré de méthylation joue un rôle très important dans les propriétés de gélification et dans la flexibilité de la molécule. La pectine est d'ailleurs très utilisée dans l'industrie alimentaire pour ses propriétés de gélification^{21,22}.

Homogalacturonan

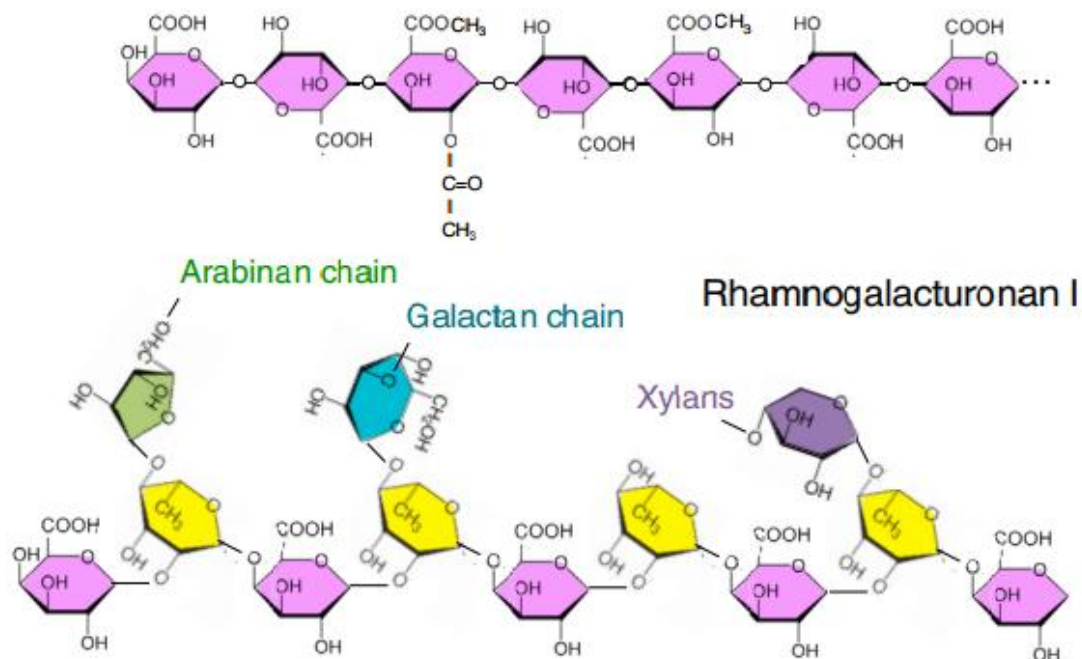


Figure 1.2 : Structure chimique de l'homogalacturonane et du rhamnogalacturane de la pectine²³

La diversité des composés osidiques et les types de liaison glycosidique (α ou β) font des polysaccharides des polymères très complexes. Ces polysaccharides peuvent ainsi adopter des structures tridimensionnelles simples (linéaire ou ramifiée) ou plus complexes comme dans le cas des carraghénanes (structure en double hélice). Il existe trois grandes catégories de carraghénanes qui sont aujourd'hui commercialisés (K, ι , λ -carraghénanes) dont les structures et les propriétés dépendent du nombre et de la position des groupements sulfatés ainsi que du nombre de ponts 3,6 anhydrogalactoses²⁴.

Le tableau 1.1 fait le bilan des différents polyosides cités dans ce chapitre et leurs classifications.

Tableau 1.1 : Tableau récapitulatif de quelques polysaccharides

Polyosides	Origine	Unités monomériques	Structure	Fonction biologique
Amidon	Plante	Hétéroglycane	Mixte	Reserve
Glycogène	Animal	Homoglycane	Ramifiée (hélice simple)	Reserve
Amylose	Plante	Homoglycane	Hélice double α	Reserve
Amylopectine	Plante	Hétéroglycane	Ramifiée	Reserve
Fructane	Mixte	Homoglycane	Ramifiée	Reserve
Galactomannane	Plante	Dihétéroglycane	Ramifiée	Reserve
Cellulose	Plante	Homoglycane	Linéaire (hélice simple)	Structure
Chitine	Animal et champignon	Homoglycane	Linéaire	Structure
Hémicellulose	Plante	Hétéroglycane	Ramifiée	Structure
Pectine	Fruits et légumes	Hétéroglycane	Complexe	Structure
Agar-agar	Algues rouges	Homoglycane	Linéaire	Structure
Carraghénane	Algues rouges	Homoglycane	Double hélice	Structure

II. Polysaccharides : Structures chimiques et propriétés

A. Polysaccharides : Structures chimiques

1. Nomenclature des polysaccharides

Il existe différentes nomenclatures des polysaccharides. L'une d'elles consiste à utiliser le nom commun du polysaccharide comme avec la cellulose ou encore la pectine. La nomenclature systématique consiste à ajouter le suffixe « an » sur le nom du polyoside principal dans la structure⁶. Un polysaccharide composé d'unités D-glucopyranosyl est un glucane (le pyranose faisant référence à un ose dont la structure chimique est composée d'un hétérocycle à 6 atomes (5 carbones et 1 oxygène)). Autrement dit, le glucane est composé de plusieurs unités de D-glucopyranose. Un polysaccharide comme la gomme de

caroube ou de guar est un galactomannane constitué par des unités de D-galactose et de D-mannose. Le nom se termine toujours par l'unité d'oses qui constitue la chaîne principale d'où le nom de galactomannane. La chaîne de mannose est ici ramifiée par le galactose et la fréquence du greffage dépend de l'origine et influe sur les propriétés du polysaccharide^{10,11}. Les glucomannanes contiennent des unités de D-glucoopyranoses sur la chaîne principale de D-mannopyranoses. Par contre, la pectine est composée d'une chaîne principale d'unités de D-galacturonopyranoses avec une faible quantité d'unités L-rhamnopyranoses. L'acide galacturonique étant le composant principal de la pectine (60%), la pectine est systématiquement nommée « galacturonane ou acide polygalacturonique^{18,20}. Si la chaîne principale est constituée de plusieurs types d'oses alors la nomenclature suit l'ordre alphabétique des sucres.

Les symboles α et β désignent la configuration de la liaison osidique c'est-à-dire du C1.^{5,25} La liaison osidique est une liaison covalente entre le groupe acétal du carbone anomérique d'un monomère et un groupement alcool de l'autre monomère. Dans le cas des oses de série D, , majoritaire dans la nature, la forme α correspond à la position de la liaison osidique (OR) et du groupe C⁶H₂OH de part et d'autre du plan moyen du cycle. Pour la forme β , les groupes sont du même côté du plan moyen du cycle. Pour les séries L, la forme β correspond à l'orientation du OH de l'acétal vers le dessous du plan moyen du cycle. La conformation de la liaison influence la dégradation enzymatique d'un polysaccharide. La liaison α peut être dégradée par des enzymes provenant de l'être humain. Par contre, les liaisons β ne peuvent pratiquement être dégradées que par des enzymes bactériennes. L'hydrolyse enzymatique est donc spécifique tandis que l'hydrolyse acide rompt toutes les liaisons osidiques si la réaction est conduite jusqu'à conversion totale.

L'utilisation des différents paramètres (configurations, séries, nature des oses, ramifications ...) permet de faire la nomenclature de l'unité répétitive et par conséquent de son polymère²⁵.

Par exemple, la cellulose est composée d'un ensemble d'unités de D-glucose reliées entre elles par des liaisons β -(1,4) osidiques. Cette composition permet de nommer le monomère de la cellulose par le β -(1,4)-D-glucoopyranose (AGU).

2. Structures de polysaccharides

Les polysaccharides, comme les protéines, sont définis par trois niveaux de structures : primaire, secondaire et tertiaire.

La **structure primaire** est identifiée par la composition chimique et l'ordre séquentiel des unités répétitives dans la chaîne. Elle correspond donc aux structures types définissant un polymère notamment linéaire, ramifié ou mixte. La **structure secondaire** donne la configuration dans l'espace de la molécule. L'auto assemblage de ces chaînes polysaccharidiques en des édifices plus complexes est décrite par la **structure tertiaire**. Les polysaccharides cristallisent généralement en adoptant une structure hélicoïdale simple, double ou triple. La cellulose, est un homopolymère linéaire avec des résidus de β -(1,4)-D-glucopyranoses comme structure primaire et qui a une structure tertiaire hélicoïdale simple. Les liaisons β osidiques entraînent, comme nous l'avons vu, une rotation à 180° du second glucose de la cellobiose d'où la formation de l'hélice simple. Les polyosides reliés par des liaisons β -(1,4) ont cette caractéristique qui conduit à la formation de rubans étirés. La structure secondaire n'est pas encore bien définie car la cellulose native est composée de trois formes α , β et γ ^{12,26} associés à la différence de tailles de cellulose disponible dans la nature. La forme α et β sont d'ailleurs les moins solubles avec de longues chaînes (DP de 500 à 1500 pour la cellulose de bois et jusqu'à 3000 pour le coton). La γ cellulose correspond à la partie dissoute dans l'eau d'ailleurs principalement composée d'hémicelluloses.

Les liaisons α -(1,4) osidiques permettent d'avoir des structures d'hélices plus complexes comme dans le cas de la gomme xanthane (structure hélicoïdale double).

La structure tertiaire du polysaccharide varie donc en fonction des paramètres caractéristiques du polysaccharide (configuration, ramifications, variété d'oses) de la structure primaire.

B. Propriétés physiques des polysaccharides

Les propriétés physiques des polysaccharides sont largement dépendantes de la forme de ces molécules. Les polysaccharides sont d'autant plus complexes que la majorité d'entre eux sont polymoléculaires et polydisperses⁶. Les structures chimiques notamment la nature des unités monomériques, de l'arrangement séquentiel dans le polymère, les connexions entre les monomères ou d'éventuels branchements vont directement influencer la forme de base de ces polymères et donc leurs propriétés physiques. La nature du milieu aqueux (présence

et concentration de résidus, de sel ou de solutés, d'autres sucres, pH, température,) va aussi impacter la conformation des polysaccharides²⁷. De plus, tous les traitements nécessaires à l'extraction des polysaccharides changent la conformation et les interactions entre les molécules. Après le traitement par chauffage dans un milieu aqueux, le polysaccharide est généralement dans un état amorphe (les atomes qui le composent sont désordonnés). Lorsqu'il y a un arrangement ordonné des atomes, le polymère est dit cristallin²⁸. La cellulose et la chitine sont des polymères caractéristiques, avec des régions cristallines plus larges que les régions amorphes. Les groupements hydroxyles, présents sur la macromolécule de la cellulose, sont impliqués dans la formation de plusieurs liaisons hydrogène intra et intermoléculaires et ainsi d'édifices cristallins ordonnés (figure 1.3).

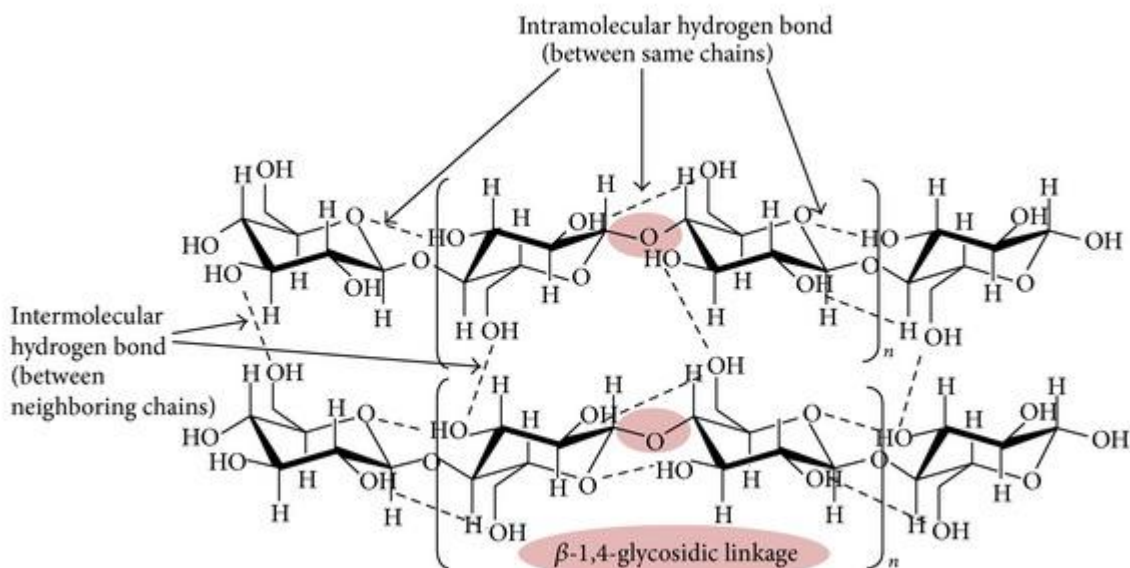


Figure 1.3 : Représentation des interactions hydrogène inter et intramoléculaires²⁹

Les phases amorphes de la cellulose peuvent être estimées par ses données cristallographiques. La teneur en composante cristalline est d'ailleurs évaluée à environ 70% par la comparaison de la densité de la phase cristalline de $1,59 \text{ g/cm}^2$ avec la densité de plusieurs échantillons¹². L'intensité relative de certaines bandes mesurées en spectroscopie infrarouge peut aussi renseigner sur le degré de cristallinité. La cellulose I est la forme naturelle et la plus abondante. Mais il y a aussi la cellulose II, III et IV qui sont obtenues à partir du traitement de la cellulose naturelle ou des dérivés de cette dernière²⁶. La figure 1.4 donne, pour exemple, une représentation de la cristallinité d'un polymère.

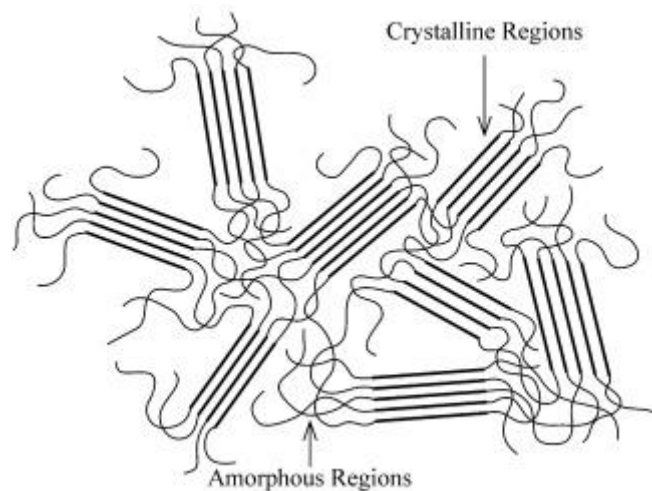


Figure 1.4 : zones cristallines et zones amorphes d'un polymère comme la cellulose³⁰

1. Température de transition vitreuse (T_v)

La structure conformationnelle globale dépend du mélange des chaînes qui sont enchevêtrées ou en interactions plus ou moins fortes. Ces interactions gouvernent les différents états de la matière et donc les propriétés des matériaux polymère. L'état de la matière (amorphe ou cristalline) mais aussi les propriétés d'un polymère peuvent être modifiées par la température²⁸. Lorsqu'un polymère est amorphe, il existe une température de transition vitreuse (T_v ou T_g en anglais) en dessous de laquelle le polymère est dur et fragile et au-dessus il devient mou et malléable. La valeur de cette température T_v dépend de la nature du polymère. Les polymères cristallins sont eux définis par une température de cristallisation (T_c) et une température de fusion (T_f)³⁰. La plupart des polysaccharides extraits sont amorphes hormis la cellulose ou encore la chitine qui sont des polysaccharides semi-cristallins avec de larges domaines cristallins. L'augmentation de la température pour un polymère à l'état vitreux entraîne un changement vers un état liquide visqueux à cause de l'évolution des mouvements des chaînes de polymère. Ce changement qui correspond à un écart de température est néanmoins indexé par une température médiane (T_{onset}). Un matériau peut passer d'un état vitreux à un état liquide visqueux par l'augmentation de la température ou l'ajout d'un plastifiant. Pour les polysaccharides, l'eau est le meilleur plastifiant car elle influe sur la température T_v de la macromolécule par les interactions hydrogène³¹.

2. Poids moléculaires moyens

La notion de polymolécularité⁶ est introduite lorsqu'un polysaccharide contient des unités de monomères en nombres différents. Les polysaccharides de plantes sont majoritairement polymoléculaires. Tous les polysaccharides sont polydisperses (plusieurs tailles de molécules) avec une population hétérogène d'oses. Ils ont une structure chimique et/ou une masse moléculaire variée pouvant être très grande (unités d'oses au-delà de 10^7). La plupart des polysaccharides sont d'ailleurs polydisperses et polymoléculaires. La caractérisation structurale d'un polysaccharide nécessite donc la détermination de la composition monosaccharidique, du type de liaison, des configurations anomériques, de la présence de groupes substituants aglycones et de la masse moléculaire moyenne.

a) Masse molaire moyenne (M_n ou M_w)

La masse molaire moyenne d'un polymère est la somme des masses atomiques qui compose la molécule. Contrairement aux polymères synthétiques où l'on peut avoir une seule taille de polymères selon la méthode de polymérisation, tous les polysaccharides sont polydisperses^{27,32}. La masse moléculaire sera donc représentée par une moyenne. Elle peut être définie en fonction du nombre (M_n) ou du poids (M_w) des molécules. La masse molaire en nombre (M_n) est expérimentalement obtenue par la somme totale des masses molaires de toutes les molécules de polysaccharides divisé par le nombre total de molécules. Elle correspond à la masse totale de l'échantillon divisée par le nombre total de molécules dans l'échantillon. M_n^{32} est calculée en utilisant l'équation 1 :

$$M_n = \frac{\sum i N_i M_i}{\sum i N_i} = \frac{w}{\sum i N_i} \text{ (équation 1)}$$

Où i est le nombre de molécules de polymère et N_i le nombre de polymère de masse molaire M_i .

La masse molaire en poids (M_w) correspond à la somme de la masse de toutes les molécules de polymère multipliée par la masse molaire de chaque molécule qui sera divisée par la somme totale des masses molaires de toutes les molécules. Elle ne fait donc pas seulement intervenir le nombre de molécules de polymère mais aussi la masse de chaque chaîne et par conséquent la taille de la molécule. La masse molaire en poids³² est donc calculée avec l'équation 2 :

$$M_w = \frac{\sum i N_i M_i^2}{\sum i N_i M_i} = \frac{\sum i N_i M_i^2}{w} \text{ (équation 2)}$$

Le calcul de la masse molaire en poids implique le carré de la masse molaire. Il est donc fortement influencé par la taille des molécules. La diffusion de lumière est d'ailleurs utilisée pour la détermination de la masse molaire en poids.

Les masses molaires en nombre ou en poids peuvent aussi être représentées par les équations 3 et 4:

$$M_n = DP_n M \text{ et } M_w = DP_w M \text{ (équations 3 et 4)}$$

Où DP est le degré de polymérisation de la chaîne et M est la masse molaire.

Elles sont exprimées en g/mol ou en Daltons (Da).

b) Indice de polymolécularité

Le ratio (M_w/M_n) permet de définir la polydispersité d'un polymère. Cette polydispersité conduit à représenter la masse moléculaire par une gaussienne. L'indice de polydispersité est toujours supérieur ou égal à 1 pour un polymère synthétique³³. Pour les polysaccharides, ce ratio est strictement supérieur à 1. L'indice de polydispersité est donc utilisé pour mesurer la largeur de la distribution de la masse moléculaire. Sur la courbe de l'occurrence (figure 1.5), représentant le nombre de molécules en fonction de la masse moléculaire, la masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) est au sommet de la gaussienne. La M_w sera plus ou moins proche du sommet selon la faiblesse ou non de la polydispersité.

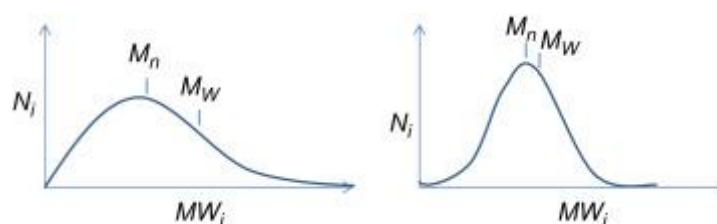


Figure 1.5: Influence de la polydispersité sur la distribution des masses moléculaires³³

c) Chromatographie d'exclusion stérique couplée à la diffusion de lumière (SEC-MALLS)

La masse des macromolécules est généralement déterminée par la diffusion de la lumière et la viscosité plus spécialement avec la **méthode de Zimm** et les **méthodes hydrodynamiques** comme la diffusion dynamique de la lumière (DLS), la chromatographie d'exclusion stérique (SEC) ou encore la résonance magnétique nucléaire ordonnée par la diffusion (DOSY). La

chromatographie d'exclusion stérique couplée à la diffusion de lumière laser à multi-angle (SEC-MALLS) est une méthode assez complète qui permet de déterminer entre autres, la masse molaire (M_w et M_n), le degré de polymérisation (DP), l'indice de polydispersité (I_p) et le rayon de giration (R_G)³⁴. Le principe de la SEC consiste en la séparation des molécules selon leur rayon de Stokes c'est-à-dire en fonction des tailles de particules. Les molécules passent dans une colonne remplies d'un gel poreux où les plus grosses molécules auront une trajectoire en dehors du gel et sortiront donc en premier. Les petites molécules pénétreront dans le gel et seront ralenties. La SEC est généralement couplée à un refractomètre et/ou un spectromètre UV pour la détection et/ou un détecteur à diffusion de la lumière. La mesure de l'indice de réfraction (RI) permet ainsi de déterminer la masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) et l'absorbance en UV informe sur la présence des **composés organiques chromophores** comme les diènes et les cétones^{35,36}. La diffusion de la lumière statique permet de déterminer la **masse moléculaire** moyenne en poids (M_w), le **rayon de giration** (R_G) et des informations sur la structure du polymère notamment la présence de ramifications.

Le rayon de giration permet de définir l'étendue spatiale occupée par un polymère. Il correspond ainsi à la distance moyenne entre une extrémité de la chaîne et le centre de masse de la chaîne. La diffusion de lumière laser à multi-angles (MALLS)³⁷ est une technique de diffusion avec une très grande fiabilité pour la détermination des propriétés structurales des polymères à condition de respecter les paramètres de solubilité et la connaissance de la valeur de l'incrément d'indice de réfraction (dn/dc : dérivé de l'indice de réfraction en fonction de la concentration). Plusieurs méthodes sont couramment utilisées pour la détermination de la morphologie des chaînes. La méthode de Zimm^{38,39} est cependant la plus connue. Elle consiste à isoler la lumière dispersée de la diffusion statique de la lumière et de supprimer les contributions indésirables de la diffusion multiple (figure 1.6). Dans le cas de dilutions infinies (faibles concentrations) et $q^2 R_G^3 / 3 \ll 1$, les valeurs de la masse molaire (M_w) et du rayon de giration sont obtenues en traçant l'intensité réduite en fonction de $q^2 = (4\pi/\lambda)^2 \sin^2(\theta)$. Elle est représentée par l'équation générale 5 suivante :

$$\frac{KC}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} \left[1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} R_G^2 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) + \dots \right] + 2A_2C + 3A_3C^2 + \dots \text{ (équation 5)}$$

Où C est la concentration de la solution, $K = \frac{4\pi^2 n_s^2}{\lambda^4 N} \left(\frac{dn}{dc}\right)^2$, R est la constante de calibration l_θ , n_s , R_g le rayon de giration, M_w la masse molaire moyenne en poids et A le second coefficient de viriel⁴⁰.

K dépend de la valeur de dn/dc . Cette valeur est propre au comportement de la molécule dans un solvant donné. La méthode Zimm est appliquée à plusieurs concentrations et une extrapolation à une concentration de zéro permet de déduire la masse molaire en poids (M_w).

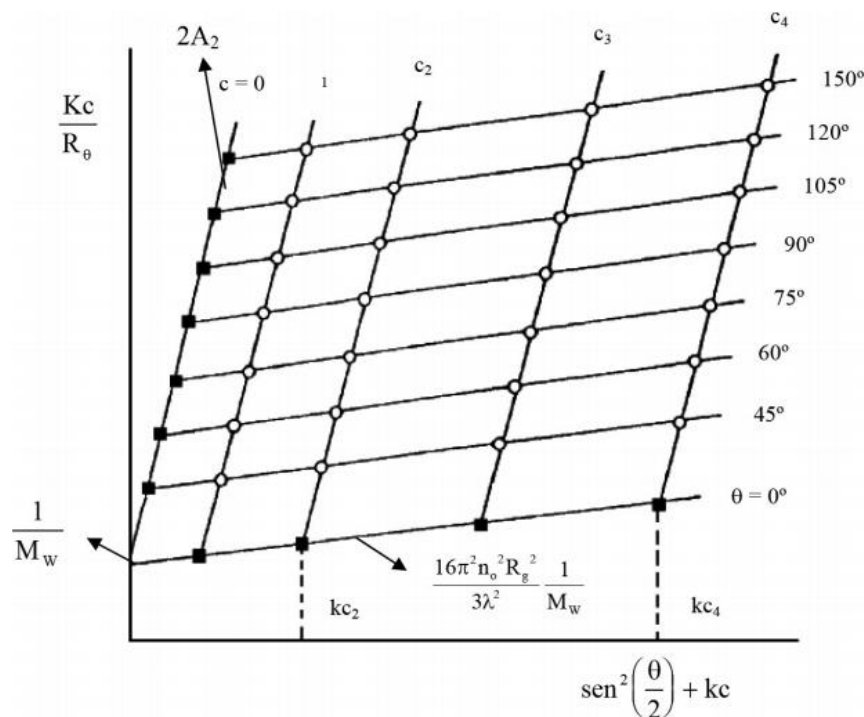


Figure 1.6 : Représentation de la méthode Zimm et des paramètres M_w , R_g et A_2 obtenus à partir des pentes et de l'extrapolation à zéro des valeurs expérimentales³⁸

C. Polysaccharides : Solubilité et propriétés en milieu aqueux

La plupart des polysaccharides sont hygroscopiques comme la pectine ou la cellulose. Une substance est dite hygroscopique lorsqu'elle capte l'humidité de l'air par absorption ou par adsorption. Les polysaccharides ont une très forte affinité avec l'eau et s'hydratent facilement dans un milieu aqueux. L'unité glycosidique peut capturer les molécules d'eau par la formation de liaisons hydrogènes de celles-ci avec ses fonctions hydroxyles. L'oxygène de l'hétérocycle et celui de la liaison glycosidique peuvent aussi former des liaisons hydrogènes avec l'eau. A température ambiante, le polysaccharide peut prendre environ 8 à 12%

d'humidité. Dans un milieu aqueux, le polysaccharide va se surhydrater, se déformer puis se dissocier. Lors du séchage d'un polysaccharide dans un milieu aqueux, les molécules d'eau vont se libérer assez lentement pour permettre des liaisons hydrogènes intermoléculaires. Les polysaccharides affectent la mobilité et la structuration des molécules d'eau auxquelles ils sont rattachés. Les mouvements de molécules d'eau vont être ralentis mais continuent d'interagir avec les autres molécules d'eau libre. Lors de la congélation, les particules solubles dans l'eau vont se concentrer autour des chaînes de polysaccharides⁴¹.

1. Dissolution des polysaccharides

Certains polysaccharides sont insolubles dans l'eau comme la cellulose ou la chitine qui sont semi-cristallines c'est-à-dire, avec une forte organisation. D'autres sont plutôt solubles dans de l'eau chaude (amidon, pectine) ou de l'eau froide (pullulane, gomme arabique). La dissolution des polysaccharides est vraiment liée au caractère amorphe ou cristallin de ces derniers. Pour les plus cristallins, elle nécessite la désintégration de la structure cristalline par la rupture des liaisons inter-polysaccharidiques permettant de créer de nouvelles liaisons polysaccharides-eau⁴¹. La solubilité des polysaccharides réside donc sur les interactions molécules-molécules et molécules-eau. Les polysaccharides amorphes sont généralement facilement solubles dans l'eau. Les interactions molécules-eau sont énergétiquement favorisées en formant une enveloppe autour de la chaîne de polysaccharides. Lorsque l'interaction molécule-eau est compensée par l'interaction molécule-molécule (condition θ), la conformation des chaînes sera uniquement définie par les angles de liaison et les interactions à courte portée. Le second coefficient de viriel (A_2) est la représentation de l'interaction molécule-eau dans l'équation de Zimm (équation 5).

Les interactions intramoléculaires fortes vont, par ailleurs, entraîner une certaine insolubilité représentée par la formation d'agrégats, de précipités ou de gel. D'ailleurs, la mise en solution de la plupart des polysaccharides ne conduit pas vraiment à une solution mais forme plutôt une suspension colloïdale. Les molécules dispersées dans l'eau vont former un colloïde de dimensions comprises entre le nanomètre et le micromètre d'où le terme d'hydrocolloïde⁴². La vitesse et le degré de la dissolution des hydrocolloïdes dépendent de la nature de celui-ci, de celle du système aqueux (pH, température, solutés). La solubilité des polysaccharides diminue avec la présence d'autres particules qui vont vouloir aussi interagir avec les molécules d'eau.

a) Polysaccharides chargés / polysaccharides neutres

Les polysaccharides ioniques sont généralement plus solubles dans l'eau que les polysaccharides neutres. Les groupes chargés vont permettre une meilleure interaction des polysaccharides avec les molécules d'eau et réduire les interactions intermoléculaires à cause des répulsions électrostatiques^{43,44}. La pectine est un exemple de polysaccharide avec des groupements chargés négativement ou simplement estérifiés avec le méthanol où la fréquence de ces groupements détermine la solubilité du dérivé. Les carraghénanes comme les pectines gélifient naturellement dans l'eau par la simple présence d'ions (K^+ , Na^+ ou le Ca^{2+} pour la pectine). Ces ions vont favoriser les zones de jonctions entre les chaînes de polymères par des interactions ioniques.

D'autre part, le chitosan est un polysaccharide chargé positivement par la protonation de ses amines primaires en C2 et qui, là encore, impacte sa solubilité¹⁷.

b) Polysaccharides linéaires / polysaccharides ramifiés

Les polysaccharides linéaires avec une forte cristallinité sont généralement insolubles. La ramification peut être un moyen d'augmenter leur solubilité en diminuant les interactions intermoléculaires ou encore le volume exclu comparé à un polysaccharide de même masse moléculaire.

La cellulose est un des polysaccharides les plus modifiés chimiquement pour accentuer sa solubilité et multiplier ainsi les domaines d'applications comme précédemment explicité (chapitre 1, I)¹⁴. Les galactomannanes sont une famille de gomme où le degré de ramification du mannose par le galactose influe beaucoup sur la solubilité. La gomme de caroube comme la gomme de guar ne peuvent pas gélifier seule dans l'eau et c'est pour cela qu'elles sont plutôt considérées comme des épaississants. Cependant, leur association avec d'autres polysaccharides comme le xanthane, va favoriser la formation d'un gel relativement stable. La gomme de caroube, moins ramifiée (galactose/mannose 1:4) va plus facilement gélifier par la formation de zone de jonction que la gomme de guar (galactose/mannose 1:2). Les zones de jonction correspondent aux régions où les molécules de polymères interagissent par des liaisons non covalentes comme des liaisons hydrogènes. La formation de ces régions va entraîner le phénomène de la gélification.

c) Groupes hydrophobiques

La présence de groupements hydrophobes peut aussi affecter la solubilité des polysaccharides. L'hydrophobicité est un paramètre qui caractérise le comportement de la surface des biomolécules par rapport à l'eau. Cette attirance va faciliter l'assemblage de ces molécules et donc augmenter la solubilité. Des molécules hydrophobes présentes dans le milieu auront tendance à être expulsées de l'assemblage et donc entraîner la formation d'un milieu biphasique.

2. Propriétés des solutions de polysaccharides

Les polysaccharides sont principalement utilisés en tant que **gélifiant, épaississant ou stabilisant**. Les propriétés d'écoulement ou de texturation des solutions aqueuses sont régies par la taille et la structure de ces polymères et leur conformation est fonction de la nature du milieu aqueux (température, pH, type d'ions). La plupart des polysaccharides peuvent adopter une multitude de conformations. Cependant, ces conformations seront dépendantes de la fonction chimique du polysaccharide. Les polysaccharides ioniques sont plus sensibles aux électrolytes et au pH de la solution⁴⁵⁻⁴⁷.

Les molécules de polysaccharides ont des conformations dynamiques. La mesure résultante sera donc celle d'une structure moyenne. La nature des liaisons osidiques joue cependant le rôle le plus important sur la structuration des polysaccharides. La liberté de mouvement autour de la liaison permet d'avoir une chaîne complètement flexible. Une grande flexibilité du polysaccharide à travers les liaisons osidiques va conduire à la formation de bobine aléatoire. Le tableau 1.2 fait un bilan des polysaccharides commerciaux généralement utilisés comme gélifiant, épaississant ou stabilisant.

Tableau 1.2 : Classement de certains polysaccharides commerciaux selon leur effet sur les systèmes aqueux⁴⁸

GELS	Alginates
	Carraghénanes
	Gomme arabique
	Hydroxypropylméthylcelluloses
	Méthylcelluloses
	Pectines
	Amidon
	Gomme de caroube et xanthane
EPAISSISSANT ET STABILISANT	Hydroxypropyl Alginates
	Carboxyméthylcelluloses
	Hydroxypropylméthylcelluloses
	Amidon modifié
	Gomme xanthane
	galactomannane (guar, caroube, tara, karaya)

a) Volume hydrodynamique (V_h)

Le volume hydrodynamique d'un polymère correspond au volume apparent occupé par le polymère en solution en tenant compte de son mouvement dynamique. Il dépend des interactions polymère-polymère, polymère-solvant et solvant-solvant, de la nature du polymère, de la distance dans l'espace entre les extrémités de la chaîne, du rayon de giration et de la température de la solution^{39,49,50}.

La forme et la taille seront à l'origine du volume balayé par les mouvements du polysaccharide. Pour une masse molaire en poids similaire, un polysaccharide linéaire aura généralement un volume hydrodynamique théorique supérieur à un polysaccharide branché, en fonction du repliement du polysaccharide linéaire. Le nombre de ramifications ajoute une dimension à la complexité du matériau. Deux polysaccharides avec des ramifications différentes peuvent avoir le même volume hydrodynamique. Cependant, la capacité d'un polysaccharide à épaissir un système aqueux dépend toujours de sa forme et

de son degré de polymérisation. Les polysaccharides capables de former des hélices (simples, doubles ou triples) produiront des solutions plus visqueuses à des concentrations plus faibles. Alors que ceux comme la cellulose ou la chitine avec des structures plus figées par interactions hydrogène fortes seront en général en suspension dans la solution. Les molécules flexibles occuperont un espace plus petit que les molécules rigides qui seront plus étendues. La rigidité est influencée par les liaisons glycosidiques (1-3, 1-4 ou 1-6) et leur configuration (α ou β).

La capacité d'hydratation des molécules et la présence de charges peuvent aussi influencer l'extension du polysaccharide. La cellulose, avec des unités β -(1-4)-D-glucopyranosyl et des liaisons glycosidiques β , forme des liaisons hydrogène entre l'atome d'oxygène du cycle d'une unité glucosyle et l'atome d'hydrogène de l'hydroxyle C3 d'une autre molécule de glucose. Les chaînes seront donc étroitement emboîtées, ce qui rend difficile leur hydratation^{45,51}.

L'amylose, avec ces liaisons α va favoriser l'hélicité des molécules⁹. La présence des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires va donc accentuer les interactions polymère-polymère et réduire les interactions polymère-solvant et vice versa. Une molécule linéaire fortement solvatée va donc naturellement former des structures aléatoires de type bobine.

Les polysaccharides négativement chargés, avec des carboxylates ou sulfates, auront un volume hydrodynamique plus élevé à cause de la répulsion des charges^{24,52}. L'expansion de la longueur de chaîne de bout en bout est la conséquence de l'augmentation du volume balayé par le polymère.

Cependant, les structures des polysaccharides dans un milieu aqueux ne peuvent pas être données de manière absolue. La nature du système solvant (présence de solutés, pH, température) a un effet important sur la conformation du polysaccharide. Les chaînes de polymères peuvent donc s'enrouler, s'étendre sous forme de barres rigides ou de bobines aléatoires ou encore avoir des structures intermédiaires. Toutefois, plus le volume hydrodynamique occupé par les molécules de polysaccharides est grand en solution, plus leur viscosité est élevée (à concentrations égales). Cette viscosité peut être associée à la collision entre les molécules.

b) Viscosité

La viscosité est une caractéristique commune des liquides. Elle est le frottement interne d'un fluide et représente ainsi la résistance du fluide à l'écoulement. Elle est fonction de la taille et de la structure des polymères au travers du volume balayé par les molécules. Pour une concentration similaire, la viscosité sera plus importante lorsque le polymère occupe un large volume de la solution. Les interactions polymère-solvant sont favorisées dans un bon solvant pour permettre une forte viscosité. Elle est par ailleurs très dépendante des paramètres du système de solvant^{53,54}.

Comme précédemment énoncé, le **pH** peut impacter la conformation des polysaccharides dans le milieu et donc la viscosité de la solution. Les polysaccharides anioniques sulfatés sont chimiquement stables ou peu impactés par les variations de pH. Cependant, la viscosité des solutions de polysaccharides anioniques avec des groupes carboxylates varie quand le pH se rapproche des valeurs du pKa de ces groupements (3,3-3,8)⁵⁵⁻⁵⁷. La moitié des groupements carboxylates (COO^-) est transformée en acide carboxylique (COOH). Les polysaccharides linéaires anioniques adoptent des conformations étendues par répulsion électrostatiques. La neutralisation des charges va donc entraîner la diminution de la viscosité par la rétractation des molécules.

La **présence de sel ou d'autres solutés** diminue l'hydratation des polysaccharides. En effet, l'hydratation des solutés présents dans la solution entre en compétition avec celle des polysaccharides. Cependant, les cations monovalents, comme le Na^+ ou le K^+ qui vont s'associer avec les COO^- ou SO_3^- , protègent les charges anioniques des polysaccharides, diminuant ainsi la répulsion électrostatique et permettent une meilleure flexibilité des chaînes de molécules. L'utilisation de cations multivalents, comme le Ca^{2+} , entraîne une agrégation des molécules de polysaccharides par association des 2 chaînes de polysaccharides par interaction ioniques et crée des particules de taille accrue. Ces agrégats occuperont des volumes de solution plus importants, d'où une plus grande viscosité. Certaines pectines et l'alginate sont des polysaccharides anioniques qui gélifient en présence de cations multivalents notamment avec le calcium (Ca^{2+})^{19,46,58-61}. Les carboxylates présents sur le polysaccharide vont complexer le calcium pour former ces agrégats de molécules qui augmentent leur volume hydrodynamique.

Enfin, la **température** est un des paramètres qui influe sur la viscosité des solutions de polysaccharides. Pour de la plupart d'entre eux, la viscosité de la solution diminue avec l'augmentation des températures⁶². Lors de la préparation d'une solution, la température modifie : (1) le taux d'hydratation des particules hydrocolloïdes, (2) l'exhaustivité de la dissolution et de la viscosité.

La plupart des hydrocolloïdes est obtenue par la dispersion à basse température des polymères hydrophiles avec un taux hydratation lent. La température est ensuite élevée pour permettre une solubilisation avec une faible viscosité. Cependant, un chauffage prolongé peut entraîner la dégradation du polymère par la diminution du degré de polymérisation. La température implique aussi : (3) un changement des caractéristiques rhéologiques (4) et une modification de la stabilité de l'hydrocolloïde.

Par exemple, les ι et κ -carraghénanes et la gomme de caroube sont des polysaccharides dont la viscosité maximale nécessite une modification de la température de la solution⁶³⁻⁶⁵. L'augmentation de la température de la solution diminue les volumes hydrodynamiques occupés par les molécules de polysaccharides. Ensuite, la gomme de caroube est un polysaccharide neutre avec de nombreuses fonctions hydroxyles. La hausse de la température perturbe les liaisons hydrogène intramoléculaires qui stabilisent les structures hélicoïdales simples, doubles et triples ou d'autres associations d'un polysaccharide particulier. Le polysaccharide transite alors de son état ordonné vers une conformation plus désordonnée (bobine aléatoire). L'augmentation des températures peut également perturber les liaisons hydrogène dans les agrégats de molécules moins ordonnées. Cette transition reste réversible car les molécules de polysaccharides sont généralement capables de retrouver leur structure ordonnée lors du refroidissement.

La structure de polysaccharides peut aussi être à l'origine de la modification de la viscosité. Les galactomannanes sont très représentatifs de la dépendance de la viscosité à la structure du polymère. Comme précédemment introduit dans le chapitre 1.I.A, la teneur en galactose définit l'origine de la gomme mais aussi les interactions intramoléculaires préférentielles dans la solution.

c) Rhéologie

La combinaison de la viscosité des solutions de polysaccharides et leur état solide élastique après leur mise en œuvre en font des matériaux **viscoélastiques**. L'élasticité de ces polysaccharides fait appel à leurs propriétés rhéologiques. Ces derniers font référence aux propriétés mécaniques du polymère qui sont exprimées par les effets de la contrainte et de la déformation en réponse à la force appliquée en fonction du temps. La déformation d'un matériau élastique est proportionnelle à la contrainte qui lui est appliquée mais le matériau reprend sa forme au retrait de la force. Le matériau liquide ou visqueux ne reprend pas sa forme initiale et sa déformation est plutôt proportionnelle à la vitesse. Les polysaccharides en solution ont les deux propriétés.

La plupart des polysaccharides sont composés de cycles pyranosidiques constitués de cinq atomes de carbone et d'un atome d'oxygène. La transition de la conformation chaise à la conformation bateau du cycle pourrait être à l'origine de l'élasticité des polysaccharides^{66,67}. Sachant que la conformation chaise est plus stable, une étude avec l'amylose, le dextrane et la cellulose montre le rôle de ce cycle sur les contraintes mécaniques et la modulation des liaisons glycosidiques en comparant la distance entre deux oxygènes glycosidiques pour les différentes conformations⁶⁸.

La plupart des solutions de polysaccharides sont non newtoniennes. Leur viscosité dépend du taux de cisaillement et du temps. L'écoulement de la dispersion (polysaccharide dans le solvant) est déterminé par les propriétés des particules dans la solution (forme, taille, degré d'hydratation, charges, flexibilité)^{48,69,70}. La dispersion peut ainsi être **pseudoplastique** ou **thixotrope**⁷¹. L'augmentation de la contrainte de cisaillement, dans un écoulement pseudoplastique, entraîne un écoulement plus rapide. L'écoulement pseudoplastique est caractéristique des polymères linéaires et permet leur solubilité. La pseudoplasticité dépend aussi du degré de polymérisation (DP), de la nature des sels dans le milieu et de la concentration des hydrocolloïdes.

Dans l'écoulement thixotrope, la viscosité diminue avec l'augmentation du cisaillement et du temps contrairement à un écoulement pseudoplastique qui est instantané. Une solution thixotrope forme un gel faible au repos. L'application d'une force de cisaillement lui confère les propriétés d'un fluide. Le degré de thixotropie est fonction du degré de substitution (DS), l'uniformité de la substitution et le DP du polymère. Certains dérivés de la cellulose et les

alginates sont des polysaccharides avec des comportements thixotropes. La carboxyméthylcellulose^{72,73} est un dérivé de la cellulose avec une substitution hétérogène. Les zones non substituées sont susceptibles de former des interactions intermoléculaires à partir des fonctions hydroxyles. Ces interactions sont à l'origine de la formation d'un gel faible qui s'écoule donc plus facilement.

Le module de cisaillement permet de caractériser la réponse viscoélastique d'un matériau face à sa déformation induite par une force externe appliquée. G' représente le module élastique qui est lié à l'énergie stockée. G'' est le module visqueux qui quantifie l'énergie dissipée sous forme de chaleur face à la contrainte appliquée. La tangente de perte ($\tan \delta$) correspond au rapport entre l'énergie perdue et l'énergie stockée. La gélification s'effectue donc lorsque l'énergie stockée est supérieure à l'énergie perdue ; le système est dit élastique. Il sera visqueux dans le cas contraire.

$$\tan \delta = G'' / G'$$

3. Association des polysaccharides et caractéristiques des gels

Les polysaccharides ont tendance à s'autoassocier par des interactions intermoléculaires pour former des cristallites. Cependant, un manque d'uniformité dans la structure va permettre de diminuer ces interactions et ainsi faciliter leur hydratation. Les polysaccharides sont hydratés par les molécules d'eau pour former une dispersion dans la solution. Les polysaccharides dans cette dispersion ont une meilleure affinité polysaccharide-polysaccharide. Des segments de molécules vont donc interagir par des liaisons hydrogène sur quelques unités. Ces interactions intermoléculaires peuvent entraîner la précipitation du polysaccharide ou la gélification par des zones de jonction. Les polysaccharides linéaires se lient ainsi pour donner une phase cristalline ordonnée qui peuvent conduire à une précipitation.

La cellulose est un polysaccharide linéaire dont les interactions intermoléculaires fortes conduisent à une structure semi-cristalline qui rend la cellulose de grandes masses moléculaires insolubles dans l'eau⁴⁵. Cependant, des dérivés de polysaccharides linéaires ou des polysaccharides naturellement ramifiés permettront d'avoir une solution plus stable. La carboxyméthylcellulose qui est un dérivé de la cellulose contenant des unités modifiées par des acides carboxyliques. Les fonctions carboxylates peuvent ainsi empêcher l'association

des molécules par répulsion des charges anioniques empêchant le rapprochement des segments et créant une extension des chaînes. Lorsque le pH est à 3, la moitié des fonctions carboxylates est transformée en fonctions acides carboxyliques (COOH). Les molécules moins ioniques résultantes peuvent s'associer et précipiter ou former un gel⁷².

Les carraghénanes sont des polysaccharides linéaires chargés négativement avec des groupements sulfatés (jusqu'à 30%). Cependant, ils ne précipitent pas à pH bas car le groupement sulfaté reste ionisé pour toutes les valeurs de pH.

La pectine est un polysaccharide qui peut d'ailleurs gélifier en fonction de la teneur en esters méthyliques^{21,22}. Les gels de pectines sont des gels physiques formés par associations locales entre chaînes macromoléculaires au niveau de zones de jonctions. Pour une faible teneur en méthoxyles, les fonctions carboxylates vont donc pouvoir interagir avec les cations multivalents dans la solution (généralement le calcium divalent). La gélification de la pectine faiblement méthylesterifiée a d'ailleurs été matérialisée par le modèle de la boîte-à-œufs (figure 1.7). Le calcium, naturellement présent dans le milieu ou ajouté, permet de former les zones de jonction avec les chaînes galacturoniques. Par la suite, les chaînes se dimérisent puis s'assemblent pour former des agrégats plus grands avec une forte contribution des forces de van der Waals et des liaisons hydrogène^{74,75}.

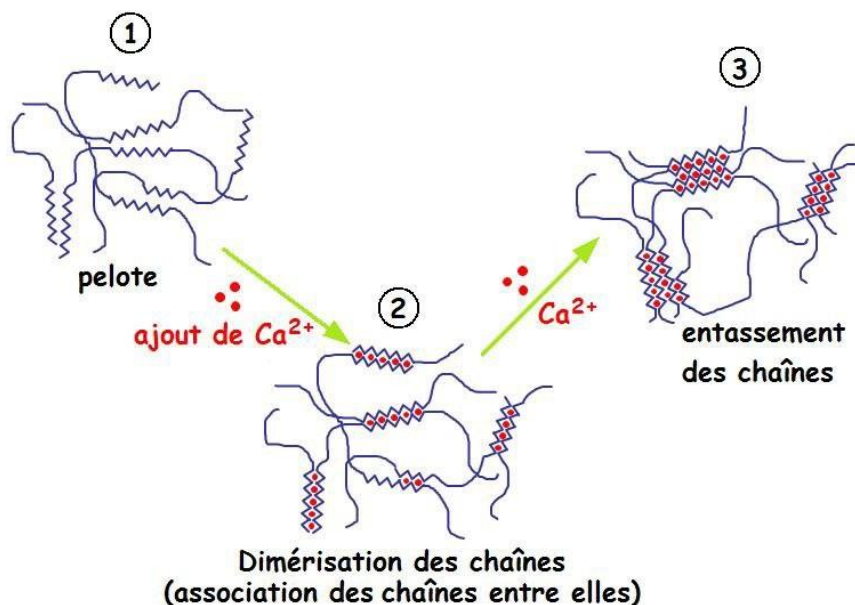


Figure 1.7 : Mécanisme de gélification des pectines faiblement méthylestérifiées en présence de calcium

La gélification des pectines à haut teneur en esters est d'une nature différente. Elle a lieu en milieu acide ($\text{pH} < 3,5$) avec la présence de co-soluté par le rapprochement des chaînes de pectines avec une combinaison de liaisons hydrogène et des interactions hydrophobes de type Van Der Waals. Les charges sont écrantées par l'acidité du milieu qui permet une augmentation des liaisons hydrogène. La présence de co-soluté (généralement du saccharose) permet aussi de promouvoir les interactions hydrophobes en diminuant l'activité de l'eau⁷⁶.

La gomme de guar est un polysaccharide naturel qui présente des branchements d'unités galactoses le long de la chaîne oligosaccharidique principale, qui vont plutôt entraîner la gélification de la solution. Le galactose en position ramifié dans un rapport de M/G 2 :1 par rapport à la chaîne principale de mannoses va interagir par des liaisons hydrogène et ainsi permettre la formation d'un gel⁷⁷. Pour la gomme de caroube, de la même famille mais avec une ramification plus faible (rapport M/G 4 :1), les interactions intermoléculaires se feront entre les segments de chaîne linéaire de deux molécules de polysaccharides différents^{65,78}.

La dernière possibilité structurale de gélification ou de précipitation des polysaccharides est associée à l'enchevêtrement de chaînes, en particulier dans le cas des polymères ramifiés. Ces enchevêtrements sont très présents dans le cas de polysaccharides avec des structures hélicoïdales multiples comme l'amylopectine⁹ ou la gomme arabique⁷⁹.

La formation d'un gel avec un polysaccharide nécessite donc une association par des zones de jonction qui permet un réseau de gel tridimensionnel. Les zones de jonction sont provoquées par des interactions intermoléculaires (hydrogène, ionique, Van Der Waals) ou tout simplement par des enchevêtrements. Les conditions d'hydratation des polysaccharides (température, pH, ajout de solutés) interviennent aussi sur leur manière de gélifier.

La précipitation ou l'insolubilité des polysaccharides résulte de la formation des zones de jonction sur des longues chaînes de molécules. Ces polysaccharides vont donc être partiellement solubles dans la solution. Les zones de jonction qui se créent après gélification vont entraîner un réseau compact avec une structure contractée. Ainsi, tous ces paramètres (structure, propriétés des polysaccharides) vont être importants dans le travail de thèse que nous avons effectué.

III. Types de modifications chimiques et enzymatiques envisagées dans cette thèse (Oxydation, Greffage et clivage de fonctions ester) et propriétés chimiques des polysaccharides

Les polysaccharides sont des polymères qui sont actuellement utilisés dans plusieurs domaines grâce à leurs diverses fonctionnalités. La modification de ces derniers permet de moduler leurs propriétés et ainsi d'élargir leurs champs d'application. La cellulose, par exemple, est un polymère insoluble dans son état naturel. Elle est cependant beaucoup utilisée dans divers domaines industriels comme la papeterie, le textile, le coton médical, les vitres de sécurité, les explosifs ou encore dans les pellicules de photographie. Toutes ces applications sont possibles grâce à des modifications chimiques plus ou moins simples comme une acétylation, une éthérification ou encore une estérification^{14,80-82}.

La pectine est un polysaccharide qui est beaucoup utilisée en tant que gélifiant, épaississant ou stabilisant dans l'alimentaire pour remplacer les gélatines animales^{19,83,84}. Elle est d'ailleurs bien connue pour la confection de confiture⁷⁶. Plusieurs études^{85,86} montrent les activités biologiques de la pectine dans la pharmacologie comme anti-tumoral, antioxydant, hypoglycémique ou encore immuno-régulateur. La pectine est cependant, un polysaccharide avec une composition complexe de plusieurs oses. Toutes les propriétés que peut apporter la pectine sont encore à définir. La plupart des modifications sur cette dernière consiste d'ailleurs à de l'hydrolyse chimique^{87,88} ou enzymatique⁸⁹ pour sélectionner les fragments, ou encore une déméthoxylation ou une désacétylation^{22,90,91} pour jouer sur les propriétés gélifiantes.

La gomme de caroube est un autre polysaccharide utilisé pour ces propriétés épaississantes. Elle est beaucoup comparée aux autres gommes de la même famille telles que la gomme de guar où la quantité de galactose par rapport aux mannoses en fait un meilleur épaississant pour de faible quantité⁹². Elle est aussi souvent combinée avec des hydrocolloïdes polysaccharidiques comme le carraghénane ou le xanthane pour former des gélifiants plus élastiques ou des stabilisants. Ces gommes sont utilisées dans le domaine pharmaceutique, cosmétique ou encore agroalimentaire^{93,94}. Plusieurs études montrent la possibilité d'utiliser la gomme de caroube pour la délivrance de principe actif^{95,96}, comme anti-reflux chez les enfants⁹⁷, anti-diabétique⁹⁸ ou encore anti-cancéreux⁹⁹.

Les propriétés physico-chimiques d'un polysaccharide peuvent varier selon plusieurs fonctions (structure, arrangement ...) comme nous l'avons vu auparavant. De plus, une petite modification peut impliquer de nouvelles propriétés. La suite de ce chapitre sera donc consacrée à différents types de modifications pouvant donner aux polysaccharides de nouvelles propriétés.

A. Oxydation de polysaccharides médiée par le TEMPO

L'oxydation par le TEMPO est une modification sélective de la fonction hydroxyle primaire en une fonction aldéhyde ou cétone. Elle conduit fréquemment à l'obtention de la fonction acide carboxylique par sur-oxydation. Le TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl) est un radical nitroxylé avec un électron délocalisé entre les atomes N et O. Il effectue une série redox (hydroxylamine, ion nitrosonium, TEMPO) par des transferts d'électrons qui permettent de catalyser la réaction d'oxydation. L'ion nitrosonium est réduit en hydroxylamine qui va se réoxyder en TEMPO (figure 1.8). La régénération en continu du TEMPO permet de maintenir la réaction d'oxydation en condition catalytique.

L'oxydation des polysaccharides par le TEMPO s'effectue généralement en présence de l'hypochlorite de sodium qui est l'oxydant primaire. De Nooy *et al.*^{100,101} ont été les premiers à démontrer le caractère sélectif de la réaction avec le système TEMPO/NaClO/NaBr. L'hypochlorite de sodium (NaClO) va oxyder le NaBr qui va lui aussi oxyder le TEMPO en un radical cationique *N*-oxoammonium. En milieu basique, ce radical réagit avec la forme dissociée du groupe hydroxyle pour donner une structure intermédiaire donc le clivage permet d'obtenir l'aldéhyde et la *N*-hydroxylamine. L'hydratation de l'aldéhyde en acétal combiné à la régénérescence du TEMPO permet l'obtention de l'acide carboxylique¹⁰²⁻¹⁰⁴.

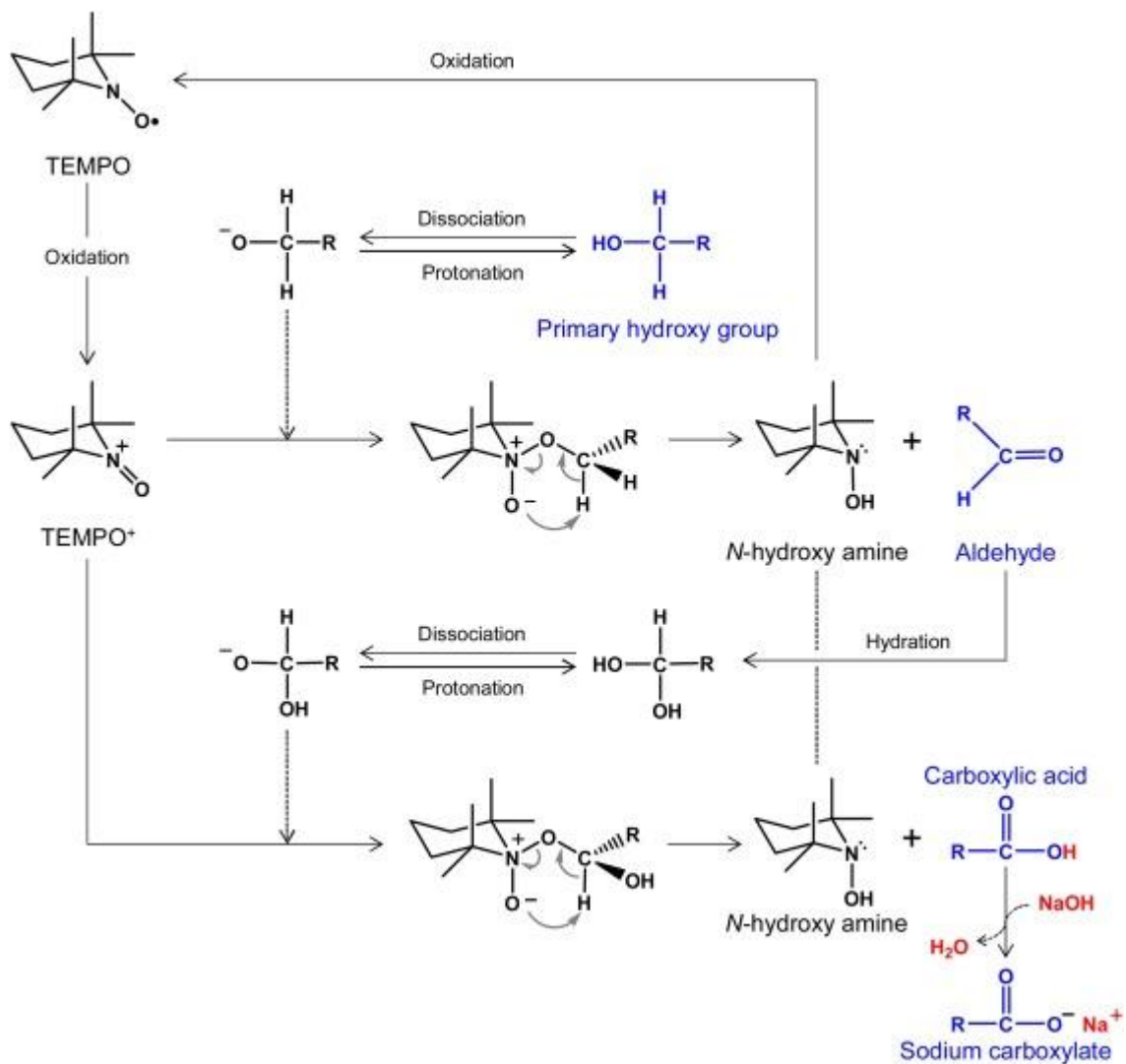


Figure 1.8 : Mécanisme de l'oxydation d'hydroxyles primaires en groupements carboxyliques par le TEMPO ¹⁰⁵

Les conditions de la réaction (choix du catalyseur, pH) impactent la régiosélectivité de l'oxydation et l'efficacité de la conversion. L'oxydation régiosélective des alcools primaires, par le TEMPO en présence d'oxydant tel que le NaClO, est optimale à faible température (0-4°C) dans un milieu basique (pH = 9-12). Cependant, l'oxydation d'hydroxyles secondaires peut subvenir comme cela a été montré pour le carraghénane¹⁰⁶ ou le pullulane¹⁰⁷ par une suroxydation. De plus, une dépolymérisation significative des polysaccharides est constatée par des β-éliminations. Cette dépolymérisation peut être due à l'alcalinité de la solution mais aussi à la concentration de TEMPO dans la solution. En l'absence de TEMPO en condition basique, le polymère se dégrade naturellement par des β-éliminations mais aussi par d'autres réactions secondaires. Le TEMPO joue donc le rôle de catalyseur et de molécule sacrificielle pour limiter la dégradation¹⁰⁸.

D'autres systèmes à base de TEMPO ont aussi été étudiés comme alternatives au système TEMPO/NaClO/NaBr. Le système TEMPO/NaClO/NaClO₂ permet d'atteindre des degrés d'oxydation similaires tout en réduisant significativement la dépolymérisation du polysaccharide^{109,110}. Le TEMPO et le NaClO sont ici utilisés en tant que catalyseur et le NaClO₂ joue le rôle de l'oxydant primaire. L'oxydation s'effectue à forte température dans un milieu acide ou neutre pendant plus de 24h.

L'oxydation au TEMPO électro-médiée est une autre alternative sans présence nécessaire de chlore¹¹¹⁻¹¹⁴. Ce système semble efficace avec une oxydation de ~ 0,9 mmol/g tout en gardant la structure cristalline de la cellulose de bois, par exemple, dans un tampon à pH 6,8 durant 2 jours. Une légère dégradation du polysaccharide est néanmoins observée.

L'oxydation au TEMPO assistée par une enzyme comme la laccase est un système qui permet la régénération du nitrosonium tout en ayant l'oxygène comme accepteur d'électron final¹¹⁵⁻¹¹⁷. Cependant, de grandes quantités de laccase et de TEMPO sont nécessaires et une plus longue durée de réaction car la laccase est dégradée par l'oxydation du TEMPO. Pour la cellulose de bois, les groupements carboxyliques obtenus seraient de l'ordre de 0,6 mmol/g et la dégradation du polysaccharide reste proportionnelle au taux de modification.

1. TEMPO oxydation de la cellulose

La cellulose est le polysaccharide dont l'oxydation médiée par le TEMPO est la plus étudiée. Le groupe d'Isogai a d'ailleurs beaucoup travaillé sur l'efficacité de cette méthode d'oxydation et ses conséquences sur la cellulose. Le système TEMPO/NaClO/NaBr est utilisé dans l'eau et le pH est stabilisé à 10 par une solution de NaOH (Figure 1.9). Ce pH optimal permet de garder l'équilibre entre la dissociation des groupes hydroxyles primaires et la formation de liaisons ioniques entre les alcoolates et le TEMPO⁺.

Le TEMPO catalyse une première fois la réaction pour permettre la formation d'un aldéhyde avant de réoxyder l'aldéhyde en acide uronique. L'acide est ainsi obtenu sous la forme carboxylate à pH basique.

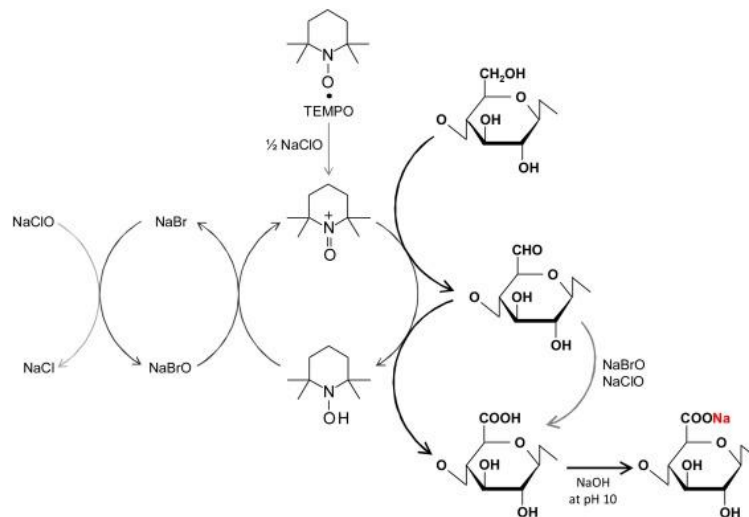


Figure 1.9 : Mécanisme catalytique de l'oxydation de l'hydroxyle primaire en C6 de la cellulose par le système TEMPO/NaBr/NaClO dans l'eau à pH 10¹¹⁸

Le degré d'oxydation de la cellulose dépend beaucoup de l'origine du polysaccharide. Une étude du groupe d'Isogai montre que la cellulose de bois est plus sensible à l'oxydation (figure 1.10). Cette cellulose, avec des tailles de cristaux d'environ 3 nm, peut être oxydée à plus de 1,5 mmol/g. La zone cristalline de plan (2 0 0) de ce type de cellulose contient des tailles de particules plus petites facilitant la solubilisation et l'accès aux hydroxyles primaires. Par comparaison, la cellulose d'algue dispose de particules de taille voisine de 14 nm, moins facilement oxydables avec une moyenne d'oxydation de 0,5 mmol/g de cellulose. Les celluloses de coton et bactérie (4-6 nm) permettent d'obtenir une oxydation entre 1 et 1,5 mmol/g.

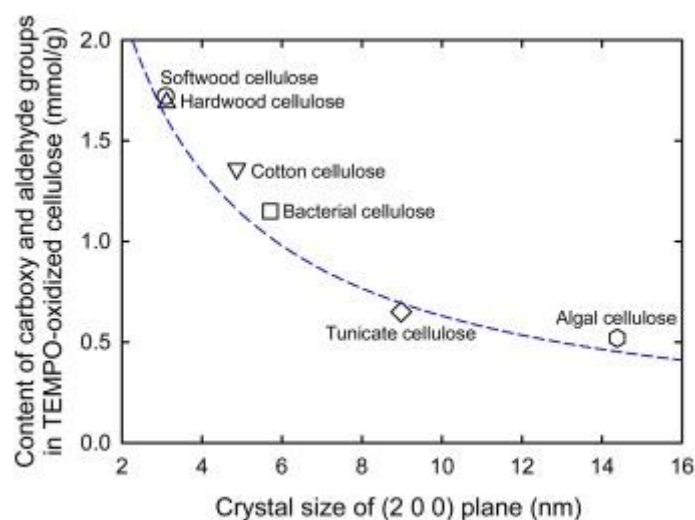


Figure 1.10 : Relation entre la taille cristalline (2 0 0) de cellulose I de différentes origines et de la teneur maximum de fonctions carboxylates sur la cellulose oxydée¹¹⁹

L'oxydation d'une pâte à papier kraft blanchie commerciale issue de résineux constituée de, environ 90% de cellulose et 10% d'hémicelluloses, par le système TEMPO / NaBr / NaClO dans l'eau à pH 10, permet d'obtenir de la cellulose oxydée qui reste insoluble dans l'eau avec des rendements voisins de $\approx 90\%$ (figure 1.11). La cellulose oxydée garde cependant la même structure que la cellulose I, même cristallinité avec des tailles de particules similaires¹²⁰. Les processus d'oxydation et de lavage permettent d'éliminer le mannose et le xylose provenant d'hémicelluloses. La teneur en carboxylates de la cellulose augmente de 0,01 mmol/g à 1,7 mmol/g proportionnellement à la quantité de NaClO ajoutée comme oxydant primaire.

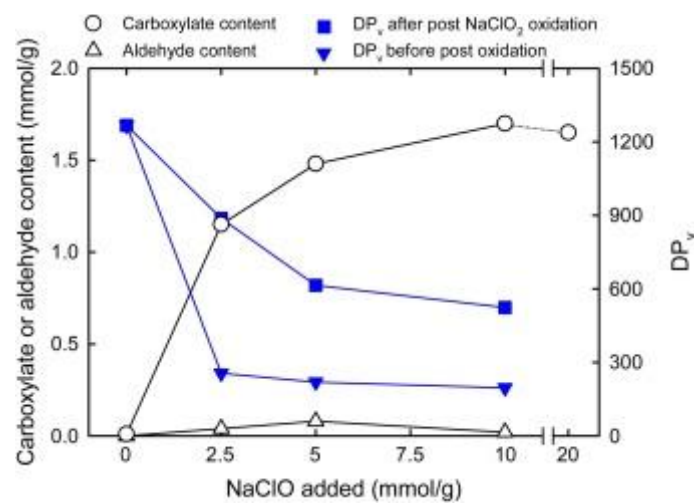


Figure 1.11 : Relation entre les conditions de la réaction d'oxydation de la cellulose et le degré de polymérisation de la cellulose oxydée^{121,122}

Une détermination du degré de polymérisation moyen par le viscosimètre montre une forte dégradation de la cellulose avec un DP inférieur à 300. Cette valeur correspond aux DP de nivellement observé pour les celluloses végétales par hydrolyse acide diluée. Une post-oxydation des aldéhydes résiduels par le NaClO₂ dans l'eau à pH 4-5 permet de réduire cette dépolymérisation et maintenir le DP supérieur à 500 mais cette dépolymérisation reste significative avec ce système^{121,123}.

Le NaOBr est connu comme étant un meilleur oxydant que le NaClO. Il est obtenu par la réaction entre NaBr et NaClO. Le NaBr est donc utilisé en tant que co-catalyseur pour maximiser le degré d'oxydation de la réaction^{104,124}. De plus, un maximum de 10 mmol de NaClO par gramme de cellulose permet d'oxyder toutes les positions primaires disponibles

en surface. Au-delà de cette quantité, l'oxydation tend à devenir plus stable. Cette oxydation s'accompagne de l'obtention de structures intermédiaires aldéhydiques en faible quantité.

Pour améliorer le degré d'oxydation, les fonctions aldéhydes peuvent être oxydées par un oxydant secondaire comme le NaClO_2 ou avec le diiode. L'obtention d'une quantité plus élevée d'oxydation nécessite la disponibilité de nouveaux sites d'hydroxyles primaires.

2. TEMPO oxydation des galactomannanes

L'oxydation par le TEMPO des galactomannanes n'a été étudiée que plus récemment par rapport à celle de la cellulose. Ces polysaccharides avec une solubilité intermédiaire sont plus facilement oxydables que la cellulose. La gomme de caroube tient sa faible solubilité de l'interaction entre les domaines de mannoses non ramifiés^{11,125,126}. Une oxydation de tous les hydroxyles primaires (des galactoses et mannoses disponibles) permet une meilleure solubilité de la gomme de caroube par une répulsion électrostatique plus forte due à la présence de fonctions carboxylates. Cette réaction ouvre donc une grande possibilité d'utilisation de ce polysaccharide oxydé avec de nouvelles propriétés structurales. L'oxydation des galactomannanes par le TEMPO a été entreprise avec le système TEMPO / NaBr / NaClO ^{116,127} ou avec le système TEMPO assisté par la laccase¹²⁸.

Le système TEMPO / NaBr / NaClO est, comme précédemment énoncé, plus efficace pour l'oxydation des hydroxyles primaires des galactomannanes. Les conditions de réaction sont quasiment les mêmes que dans le cas de la cellulose. Le pH est cependant fixé à 9,3 au lieu de 10,5 et la quantité d'oxydant primaire (NaClO) nécessaire pour l'oxydation de la majorité des hydroxyles primaires est beaucoup plus faible^{129,130}.

Sakakibara *et al.*¹²⁷ ont souligné le rôle de la flexibilité des chaînes de guar et de caroube pendant l'oxydation médiée par le TEMPO. Les unités de mannoses sont préférentiellement oxydées en raison de la disponibilité réduite des groupes HO-6 sur les chaînes latérales galactopyranosidiques. En effet, l'hydroxyle HO-3 du mannose et les hydroxyles HO-6 et HO-2 du galactose sont impliqués dans des liaisons hydrogène. De plus, l'augmentation de la chaîne latérale galactosylée induit une baisse de la possibilité que la chaîne principale soit sous sa forme étendue selon Petkowicz *et al.*¹³¹

La réaction d'oxydation des deux galactomannanes (LBG et GG) suit une cinétique de premier ordre mais la constante de vitesse pour la gomme de caroube est plus élevée (0,02

min⁻¹) que celle de la gomme de guar (0,01 min⁻¹).¹²⁷ Cette différence attribuable au rapport Gal / Man, induirait une certaine spécificité de l'oxydation médiée par le TEMPO dans les galactomannanes en raison de facteurs d'accessibilité. La quantité réduite de mannoses C-6 disponibles dans la gomme de guar sera donc un facteur limitant pour son oxydation.¹²⁵

La gomme de caroube sera, cependant, aussi plus touchée par le processus de β -élimination qui conduit à la dégradation du polysaccharide.^{132,133} La protection de la position anomérique de l'unité réductrice de GG et LBG, par la réduction de l'aldéhyde terminal de la forme ouverte en alcool avec NaBH₄, permet de diminuer la dépolymérisation par la réduction du monomère en extrémité de chaîne¹²². Cependant, même avec la minimisation de la β -élimination, la masse molaire (Mw) de la LBG sera quand même réduite de 20%. Cela prouve l'intervention d'autres mécanismes de dégradation qui peuvent être attribués à la présence d'espèces réactives (NaClO et NaBrO) en solution. L'oxydation médiée par le TEMPO permet, cependant d'obtenir une famille de galactomannanes oxydés en fonction de la quantité de NaClO et jusqu'à 100%.

La laccase est une oxydoréductase qui utilise l'oxygène comme oxydant primaire. Elle est utilisée pour remplacer l'oxydant secondaire NaBr/NaClO qui permet la régénération du TEMPO lors de la réaction d'oxydation (figure 1.12). Le dioxygène active la laccase par une réaction d'oxydoréduction pour permettre l'oxydation du TEMPO en TEMPO⁺ par l'enzyme.¹³⁴ La laccase combinée au TEMPO permet donc d'initier la réaction par une oxydation sélective des hydroxyles primaires en fonctions aldéhydiques puis en fonctions acides carboxyliques^{128,135}. En particulier, la laccase de *Trametes versicolor* convient comme oxydant secondaire dans la modification des polysaccharides de mannane. La capacité de la laccase à oxyder le TEMPO dépend du potentiel redox de l'enzyme.

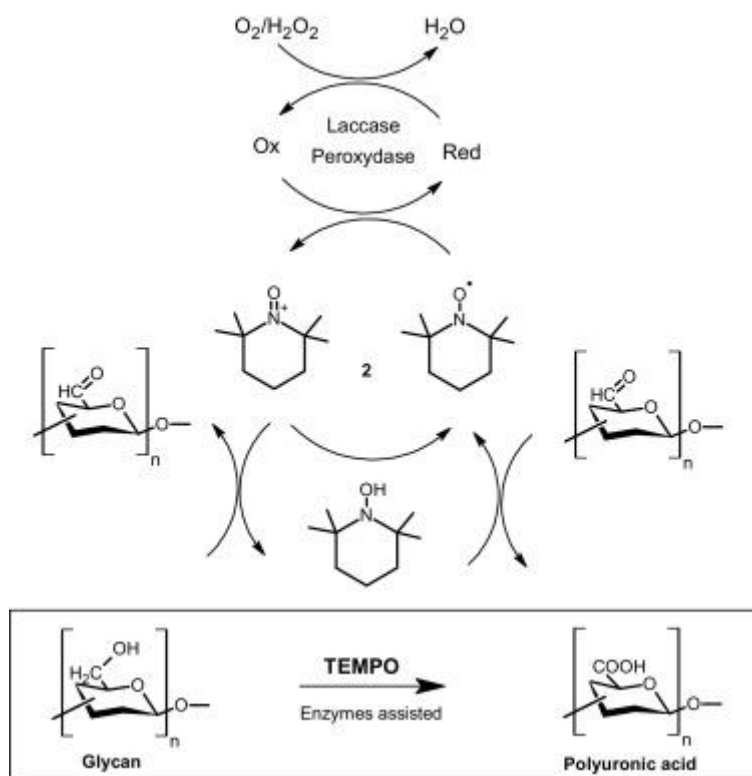


Figure 1.12 : Mécanisme d'oxydation de la galactomannane par le système TEMPO/laccase/O₂¹³⁶

L'oxydation par le système TEMPO assistée par la laccase est efficace pour oxyder les hydroxyles primaires tout en réduisant la dégradation du polymère. Les galactomannanes sont principalement oxydés sur le galactose. Ce système permet d'avoir des degrés d'oxydation de l'ordre de 25%¹³⁷. Ces valeurs restent faibles par rapport au système TEMPO / NaBr / NaClO qui permet des taux d'oxydation jusqu'à 100%¹²⁷.

Ces galactomannanes oxydés ont une potentielle application dans l'alimentation ou encore dans la pharmacologie. Ils peuvent être utilisés comme emballage alimentaire¹³⁸, agent de renforcement de papier¹³⁹ ou de principe actif¹²⁸.

L'oxydation médiée par le système TEMPO/NaClO/NaBr est, par sa haute sélectivité, une réaction très attractive avec des conditions plus douces (temps court, réaction douce et contrôlée). Des essais sur les polysaccharides plus ou moins solubles (galactomannane, pullulane, xanthane, amidon) montrent des degrés d'oxydation qui peuvent atteindre les 100%^{127,140,141}. Cette réaction a suscité l'intérêt des équipes travaillant sur les polysaccharides insolubles dans l'eau, comme la cellulose, la chitine ou l'amylose pour améliorer, voire obtenir des propriétés variées. La forte cristallinité de ces polysaccharides

rend cependant difficile l'accès aux fonctions hydroxyles^{120,142}. L'oxydation au TEMPO appliquée à la cellulose est très étudiée aujourd'hui.

B. Catalyse enzymatique des réactions sur les polysaccharides

Les enzymes sont des protéines qui sont capables de catalyser des réactions chimiques. L'enzyme est active dans l'eau pour catalyser une réaction sur un substrat spécifique. La catalyse enzymatique est donc une alternative verte aux réactions chimiques conventionnelles dans la modification et la fonctionnalisation des polymères. Elle permet de modifier un polymère tout en offrant divers avantages comme une grande sélectivité, une forte efficacité, des conditions douces et une recyclabilité du catalyseur. L'utilisation d'enzyme comme catalyseur permet aussi de remplacer les catalyseurs métalliques pour élargir le type d'applications. Les enzymes peuvent catalyser la modification d'un polymère grâce à des groupes fonctionnels situés dans les chaînes latérales d'acides aminés.

L'Union internationale de biochimie et biologie moléculaire (IUBMB) a classé les enzymes en six groupes principaux. Il existe actuellement plus de 3000 enzymes disponibles dans le commerce et réparties en 6 classes d'enzymes. Les hydrolases, les oxydoréductases, et les isomérases sont les enzymes les plus largement utilisées dans les biotransformations. Elles sont relativement stables et certaines sont aisément et concrètement utilisées comme catalyseurs. Les lyases, les transférases et les ligases sont en revanche présents en moindre quantité dans les cellules vivantes. Ce sont des enzymes moins stables donc cela complique leur purification à partir des organismes vivants qui les contiennent. Dans cette partie, nous nous intéressons plutôt à la première famille d'enzymes et notamment les **hydrolases** et les **oxydoréductases**^{143,144}.

Les hydrolases font partie d'une catégorie d'enzymes qui catalysent les réactions d'hydrolyse et de formations d'esters, d'amides, de lactones, de lactames, d'époxydes, de nitriles, d'anhydrides, de glycosides et de composés halocarbonés. Les hydrolases englobent plusieurs groupes dont les estérases, les glycosidases ou encore les peptidases. Les estérases hydrolysent généralement les esters en acides carboxyliques et en alcool. Les glycosidases hydrolysent les oligos et les polysaccharides en plus petits oligomères voire en monosaccharides. Les peptidases sont, quant à elles, utilisées pour catalyser l'hydrolyse des liaisons peptidiques¹⁴⁵.

La lipase et l'estérase sont des hydrolases qui permettent l'hydrolyse chimio, régio et / ou stéréo-sélective des esters d'acide carboxylique. Elles peuvent également, dans des conditions appropriées, catalyser les réactions inverses notamment l'estérification et la transestérification. Cette capacité fait des lipases ou des estérases les enzymes les plus largement utilisées avec près de 50% des travaux de biocatalyse rapportés dans le monde.

^{146,147}

Les oxydoréductases sont des enzymes qui permettent des réactions redox avec un transfert des protons, d'oxygène ou d'électron entre les molécules. Elles font intervenir un oxydant et un réducteur qui subissent respectivement une réaction de réduction en recevant des électrons et une réaction d'oxydation en perdant ces électrons. Elles sont classées en trois catégories : les oxydases, les déshydrogénases et les réductases. Les oxydases permettent de fixer l'oxygène. Les déshydrogénases entraînent le départ de deux hydrogènes contrairement aux réductases qui les fixent. Les oxydases sont en général activées par le dioxygène comme les laccases ou d'autres oxydants comme le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) pour les peroxydases. Les déshydrogénases peuvent être activées par des oxydants comme le Fe³⁺ ou les quinones. Ces enzymes sont généralement associés à des co-enzymes qui permettent d'effectuer la réaction complémentaire sur une autre molécule.^{148,149}

1. Oxydation enzymatique des galactomannanes

La galactose oxydase est une métallo-enzyme avec un complexe catalytique au cuivre. Le site actif unique comprend le dimère d'acides aminés tyrosine-cystéine interagissant avec l'ion métallique qui intervient dans le transfert de protons. Cet enzyme oxyde le groupe hydroxyle primaire C₆-OH du galactose ou des galactopyranosides avec une très grande régiosélectivité en fonction aldéhydique¹⁵⁰.

En solution aqueuse, Kieboom *et al.*¹⁵¹ ont cependant décrit la présence d'une forme hémiacétalique cyclique comme étant la structure prédominante. L'aldéhyde libre semble représenter moins de 1%. Une mise en solution dans un solvant organique permet de constater une augmentation de la concentration de la forme aldéhydique avant une transformation en d'autres composés. Bonnet *et al.*¹⁵² ont prouvé par des analyses RMN du proton et du carbone, la présence prédominante de la forme hydratée du 6-oxogalactose et des 6-oxogalactosides. Ils confirment aussi par ailleurs la présence d'un mélange racémique

des énantiomères D et L de la forme hydratée du 6-oxogalactose. Enfin, la réaction, effectuée en présence de galactose oxydase et de la catalase, est également appliquée aux polysaccharides contenant des galactosides tels que les galactomannanes.

Le groupe de Parikka a d'ailleurs étudié l'oxydation de plusieurs polysaccharides contenant des galactosides par le galactose oxydase^{153,154}. Des polysaccharides avec des teneurs en galactoses variant de 6% à 40%, ont été oxydés avec un système multi-enzymatique composé de catalase et peroxydase de raifort pour améliorer l'action de la galactose oxydase (figure 1.13).

La galactose oxydase est activée par la présence de dioxygène qui est utilisé comme un accepteur d'électrons et ainsi générer du peroxyde d'hydrogène. La forte concentration de peroxyde d'hydrogène dans le milieu rend la galactose oxydase inactive. La catalase permet alors la dismutation du peroxyde d'hydrogène en dioxygène et en eau. L'ajout de la peroxydase de raifort minimise la formation des produits dérivés des aldéhydes.

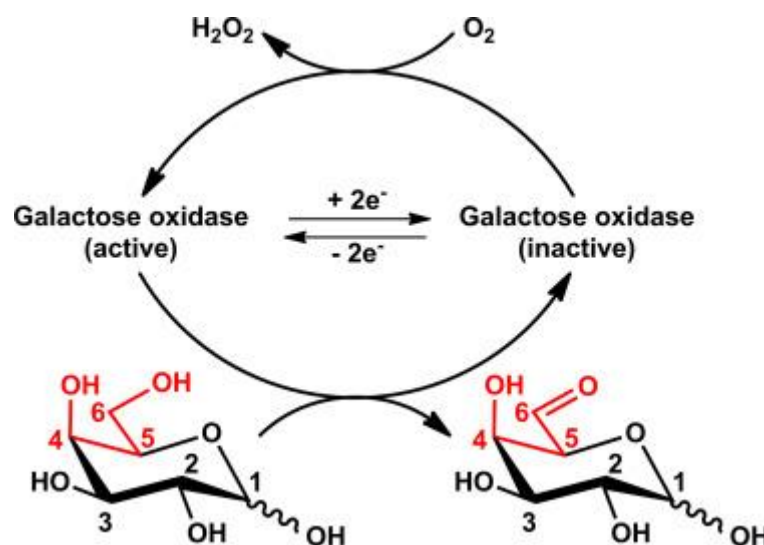


Figure 1.13 : Schéma de la réaction du cycle enzymatique de la galactose oxydase durant l'oxydation de l'hydroxyle du D-galactose en aldéhyde de l'oxogalactose¹⁵⁴

En effet, l'oxydation catalysée par la galactose oxydase entraîne la formation de produits dérivés de l'aldéhyde qui sont en majorité des hémiacétals¹⁵⁵ observées par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)¹⁵¹. Un produit dimérique, un produit de déshydratation et un aldéhyde insaturé ont ainsi été identifiés lors de l'oxydation des méthyl α -D-galactopyranoside et β -D-galactopyranoside.¹⁵² Le produit d'oxydation avec la GO peut aussi être suroxydé en acide uronique dans le cas des mono et des oligosaccharides. Pour les

polysaccharides, cette modification n'est pas automatique mais peut être observée en présence de NaClO_2 ou I_2/KI ^{156,157}. Les conditions de réaction utilisées par Frollini *et al.*¹⁵⁷ ont permis de transformer l'aldéhyde en acide carboxylique tout en minimisant la dégradation du polymère (figure 1.14). Parikka *et al.*¹⁵⁶ ont amélioré ce travail jusqu'à atteindre une conversion d'environ 63% des unités de galactopyranosides (soit 25% du polymère) et obtenir un polyélectrolyte d'une très bonne solubilité comparée à la gomme de guar native.

Yalpani & Hall avaient testé l'oxydation de la gomme de guar et de caroube par le galactose oxydase. Les produits de la réaction ont été analysés par RMN et par spectroscopie RPE mais le degré exact d'oxydation des unités galactosyles n'a pas été déterminé. La gomme de guar et la gomme de caroube sont des galactomannanes contenant respectivement environ 40% et 20% de résidus de galactose oxydables sous forme de groupes latéraux. Les galactoses oxydés ont pu être dérivés par une amination réductrice avec l'hydroxyalkylamine, la glycine et des dérivés d'albumine¹⁵⁸.

La réduction par le borohydrure de sodium (NaBH_4) suivie d'une méthanolyse acide ont permis de quantifier les aldéhydes par une chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM). Le degré d'oxydation des galactoses terminaux varie de 10 à 85% avec la majorité obtenue avec le xyloglucane. La gomme de guar détient cependant le degré d'oxydation le plus élevé avec 28% par rapport à sa masse molaire de 2600 kg/mol¹⁵³.

Dans une autre étude, les fonctions allyliques ou propargyliques ont été greffées avec succès sur le galactoglucomannane, la gomme de guar et le galactoxyloglucane (figure 1.14). Une réaction induite par l'indium avec des halogénures d'allyle ou bromure de propargyle a été menée après oxydation par la GO.¹⁵⁹

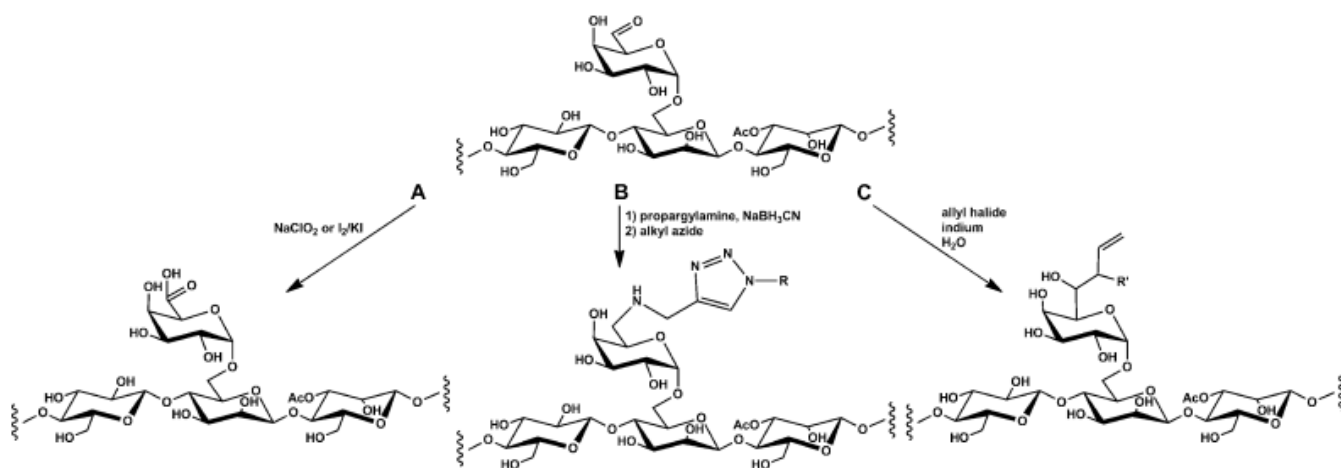


Figure 1.14 : Dérivation du galactoglucomannane d'épinette oxydé par la galactose oxydase. (A) oxydation supplémentaire en dérivé d'acide galacturonique. (B) Propargylation et cycloaddition avec des alkylazides. (C) Allylation catalysée par l'indium¹⁵⁴

La réaction catalysée par la galactose oxydase est très utile dans diverses oxydations sélectives de mono-, oligo - et polysaccharides en dérivés aldéhydiques. L'analyse complète des produits de réaction, par différentes techniques de spectrométrie, a mis en avant l'instabilité de l'aldéhyde qui se dégrade en plusieurs produits dont les hémiacétales. Ces derniers sont d'un intérêt particulier étant donné qu'ils peuvent être utilisés comme réticulant. L'oxydation entraîne des changements dans la physicochimie donc les propriétés des solutions de polysaccharides. La modification des polysaccharides par l'oxydation catalysée par la galactose oxydase (GO) est particulièrement utile pour préparer des produits d'applications variées, telles que, l'industrie du papier, champ pétrolière, entretien des fluides, etc.

Les produits aldéhydiques peuvent être suroxydés en acides uroniques ou encore subir des greffages par propargylation, alkylation ou allylation. Ces nouveaux produits ont d'autres applications grâce à leur hydrophobicité. Des études supplémentaires ont donc été menées pour augmenter les rendements de l'oxydation par le GO et obtenir de nouvelles sélectivités de substrat même si elles restent inférieures à celles de l'enzyme de type sauvage avec le galactose.

2. Clivage de fonctions ester de la pectine méthylesterifiée

La pectine est un hétéropolysaccharide complexe avec une chaîne linéaire principale

d'acides D-galacturoniques liés en α (1-4) méthylestérifiés ou non et intercalés par des rhamnoses. Trois grandes chaînes sont connues : les homogalacturonane (HG), rhamnogalacturonane I (RG-I) et rhamnogalacturonane II (RG-II).^{160,161} La pectine, en plus de la chaîne principale d'acide galacturonique, contient entre autres, du rhamnose, du fucose, de l'arabinose, du xylose, du mannose, du galactose et du glucose.

Les pectines commerciales sont généralement extraites à chaud avec une solution acide à partir des marcs de pomme ou d'écorces d'orange en raison de leur forte teneur en pectine. La structure chimique des pectines varie selon la source végétale, les facteurs environnementaux, les conditions d'extraction et les techniques de modification. Ces paramètres affectent le rendement en pectine et les caractéristiques moléculaires, comme le degré d'estérification, la teneur en acide galacturonique, la masse molaire et la rhéologie.¹⁶² La complexité et la variabilité de la structure nécessite une caractérisation plus poussée par fractionnement. Cependant, les pectines sont communément classées selon leur degré d'estérification (DE) comme pectine hautement méthylestérifiée (HM) ou faiblement (LM)^{163,164}. La pectine faiblement méthylestérifiée (LM) est d'ailleurs obtenue par le clivage des esters de la pectine (HM) qui est, elle, naturellement présente dans la nature. Lorsque ce degré d'estérification (DE) est supérieur à 50% (HM), un gel peut se produire dans des conditions acides (typiquement à pH 3) avec des concentrations élevées de sucre. Le rapprochement des chaînes de pectines par un écrantage des charges et une augmentation des liaisons hydrogène permet la formation d'un gel. La gélification est, de plus, facilitée par la présence de co-soluté (généralement du saccharose) destiné à promouvoir les interactions hydrophobes en diminuant l'activité de l'eau. Pour un degré inférieur à 50%, la pectine est dite à faible teneur en esters méthyliques (LM) et peut former des gels par l'interaction de cations divalents, en particulier Ca^{2+} , entre les groupes carboxyle libres^{165,166}. Les zones de jonction s'établissent ainsi dans les régions galacturoniques par des liaisons ioniques au niveau des fonctions carboxylates.

Le clivage des fonctions esters est une des dégradations chimiques bien connues de la pectine (figure 1.15). Elle peut s'effectuer par la voie chimique en solution aqueuse en fonction du pH et de la température ou par une voie enzymatique à l'aide d'enzymes spécifiques.¹⁶⁷ La pectine peut également être dépolymérisée soit par hydrolyse (acide ou enzymatique) des liaisons α (1, 4), soit par des réactions de β -élimination qui provoquent la

rupture des liaisons glycosidiques adjacentes à un groupe estérifié entre les résidus d'acides galacturoniques et l'apparition d'une double liaison entre les carbones C-4 et C-5¹⁶⁸.

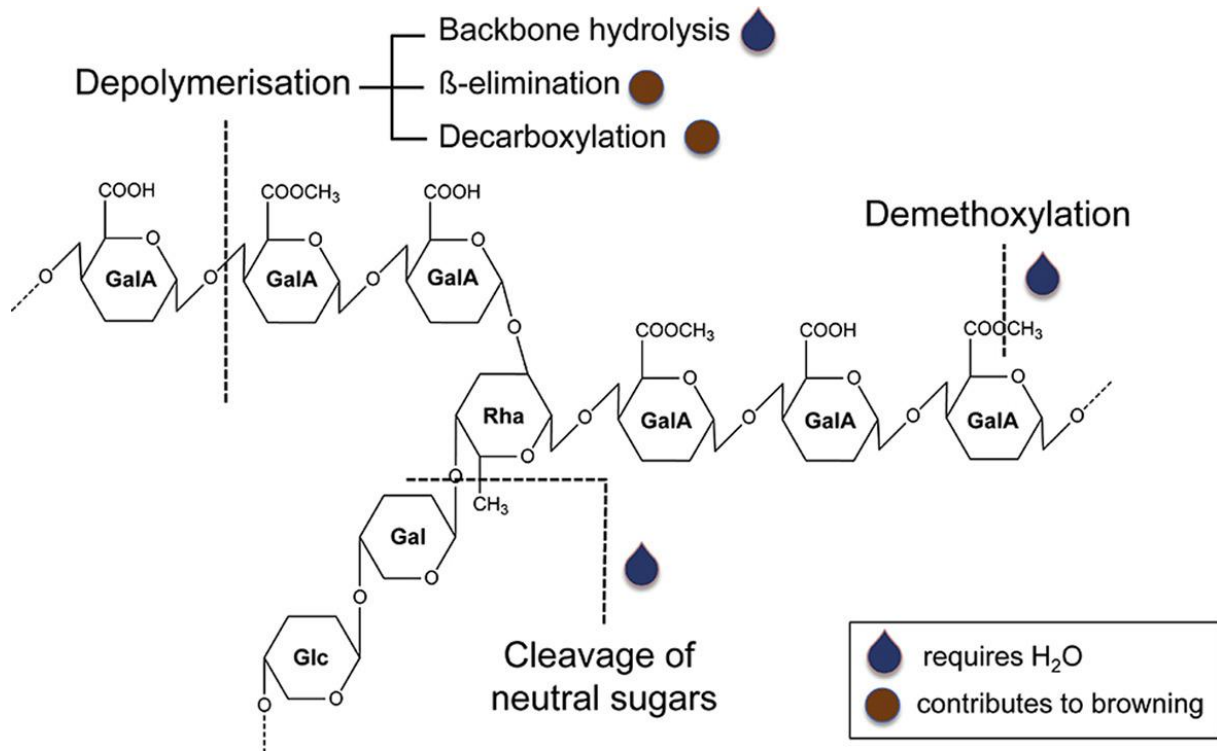


Figure 1.15 : Différentes réactions sur la pectine lors du clivage de fonctions esters en fonction du pH, de la température et du temps de réaction¹⁶⁹

a) Par voie chimique

La désésterification comme la dépolymérisation de la pectine dépendent essentiellement du pH et de la température. Selon le milieu de réaction (pH acide ou basique), la désésterification de la pectine conduit à un polysaccharide plus ou moins déméthylé avec des propriétés différentes.

(1) Desésterification en milieu acide

En milieu acide (pH = 1-3), la désésterification prédomine pour une température inférieure à 10 °C. A plus forte température, une dépolymérisation pouvant conduire à une dégradation totale des pectines a lieu assez rapidement.^{170,171}

En partant d'une pectine à haute teneur en esters méthyliques de 70,3%, Evageliou *et al.*^{88,172} ont étudié l'effet du pH, du type de sucre et du recuit thermique sur la pectine. Une solution de pectine à 5% en masse avec un pH ajusté à 4 est mélangée avec une solution de co-soluté à 95°C. La variation des différents paramètres a permis de mieux comprendre les

interactions impliquées dans la gélification de la pectine à haute teneur en méthyl esters. La cinétique de déméthylation acide de la pectine de pomme à haute teneur en esters méthyliques (DM =80%), à une concentration initiale de pectine fixée, un pH de 0,5 et des températures données, a été déterminé de second ordre¹⁷³. La pectine a ainsi été déméthylée à trois températures avec un temps de réaction variant de 120 min à T = 80 ° C, de 260 min à T = 50 ° C et de 400 min à T = 65 ° C pour atteindre des (DE ou DM) inférieurs à 30% (figure 1.16). Le taux de déméthylation augmente de manière exponentielle avec la température. De plus, la durée de réaction est plus faible pour la plus forte température (120 min pour 80°C) avec une constante cinétique de $28,2 \cdot 10^5$ mol/L/min. Les résultats ont également montré la «pureté» de la pectine déméthylée avec une forte teneur en acide anhydro-galacturonique. Cependant, la diminution de la viscosité intrinsèque, en fonction du temps de réaction, prouve une dépolymérisation partielle de la pectine. Les pectines à faible teneur en esters méthyliques produites par une déméthylation à des températures supérieures à 65 ° C, montrent de plus petites espèces qui sont associées à l'hydrolyse de matériaux non polyuroniques pendant le traitement acide, abaissant ainsi le poids moléculaire moyen. Cette réduction de masse molaire (Mw de 60000 à 10000 g/mol) est observée à 80 min avec un degré de méthylation de 30%.

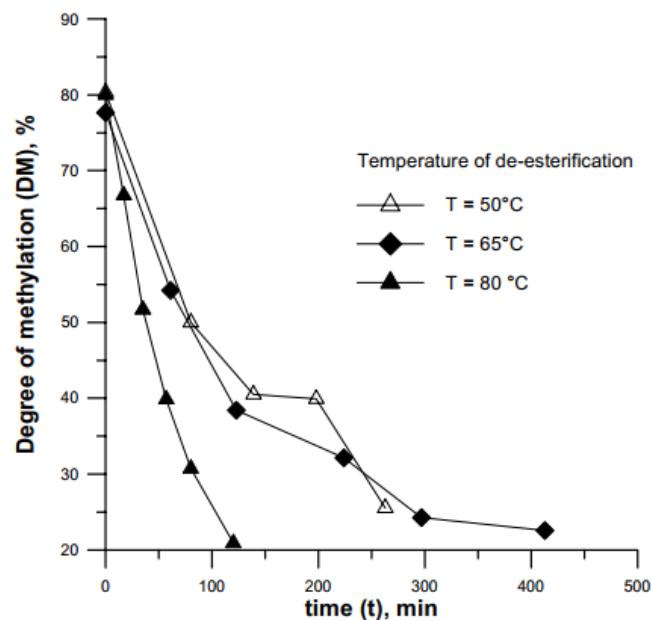


Figure 1.16 : Degré de méthylation de la pectine en fonction de la température et de la durée de réaction¹⁷³

L'étude de Diaz *et al.*⁸⁷ concerne l'analyse sur l'ampleur des effets de la dégradation non enzymatique des pectines c'est à dire la β -élimination, l'hydrolyse acide et la déméthylation lors du chauffage. Des solutions tamponnées pH 4,0 à 8,5 de pectines de citron, ont été chauffées à 75, 85, 95 et 110 ° C pendant 0 à 300 min⁸⁷. Un suivi de l'évolution du méthanol produit et des groupements formés pendant le chauffage a été effectué ainsi que la détermination des masses moléculaires et de la viscosité, à la fois par, chromatographie d'exclusion stérique et viscosimétrie capillaire. Les résultats de cette étude montrent, qu'à pH 4,5, les énergies d'activation lors de l'hydrolyse acide, de la β -élimination et de la déméthylation sont respectivement de 95, 136 et 98 kJ/mol. L'hydrolyse acide se produit donc plus rapidement que l'élimination. Cependant, un taux important de méthylestérification (DM 93%) favorise une β -élimination même dans des conditions acides¹⁷⁴. Il a d'ailleurs été constaté qu'à pH 4,5, il n'y avait que 2% de déméthylation lors du chauffage de la pectine de citron à 95°C pendant 300 min. Un degré initial d'ester méthylique élevé retarde donc l'hydrolyse acide pendant le chauffage. De plus, l'hydrolyse acide et la β -élimination réduisent significativement la viscosité relative et la masse moléculaire.

(2) Desestérification en milieu basique ou neutre

En milieu neutre ou alcalin, à basse température, les substances pectiques sont désestérifiées sans incidence notable sur leur degré de polymérisation. L'élévation de température favorise cependant les réactions de β -élimination^{87,175}.

Renard et Thibault¹⁷⁶ ont étudié la déméthylation des pectines d'agrumes commerciales (86% en poids d'acide galacturonique et 73% de degré de méthylation) entre pH 8 et 11. Les réactions sont effectuées, pour des températures comprises entre 15 et 45°C dans des tubes hermétiquement fermés dans un tampon éthanolamine /HCl 0,2 M. L'analyse de la quantité de méthanol libérée, par chromatographie en phase gazeuse, montre une déviation marquée par rapport à la pseudo-cinétique de premier ordre attendue par rapport aux groupes carboxyméthyles aux valeurs de pH plus élevées.

Cette déviation pourrait être expliquée par les changements de pH qui se sont produits pendant la saponification. La constante de vitesse de la réaction ($k = 27 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$) a été calculée en utilisant une équation de vitesse intégrée prenant en compte les variations de

pH. L'équation d'Arrhenius a permis de déterminer l'énergie d'activation de cette réaction ($E_a = 42\text{--}49 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

Renard et Thibault¹⁷⁶ ont d'ailleurs noté que l'augmentation de la température favorise la β -élimination et que toute augmentation du pH augmente le taux de déméthylation. La déméthylation est donc énergétiquement plus favorable dans un milieu basique ($E_a = 42\text{--}49 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

Plus récemment, Frascasso *et al.*¹⁷⁷ ont approfondi l'étude de la déméthylation sur la rhéologie en utilisant trois pectines de citron commerciales avec différents degrés d'estérification. La déméthylation est effectuée dans une solution de soude concentrée à $\sim 3 \text{ mol/L}$ ($\text{pH} = 10$) à une température de 50 à 60°C par un processus hydrolytique alcalin et acide séquentiel¹⁷⁷. La masse molaire (M_w), le degré de méthylation (DM), la composition en monosaccharides, et le comportement rhéologique des pectines d'agrumes natives et modifiées ont été étudiés par spectroscopie RMN¹³C tandis que l'observation de l'homogénéité et de la morphologie a été faite par SEM. Les pectines de citron modifiées, dans un milieu alcalin pendant 1h, présentent des quantités plus élevées de monosaccharides neutres et une plus faible quantité d'acides uroniques que la pectine native. Ces monosaccharides neutres, principalement le galactose, l'arabinose et le rhamnose correspondent à la composition typique de la région de Rhamnogalacturonane-I (RG-I).

Selon les spectres infrarouges, seul l'échantillon S1 (pectine modifiée S1) subit une diminution du degré de méthylation. La faible quantité d'acides uroniques peut être due au temps de réaction mais aussi au degré d'estérification qui est très proche des LM et rendent ainsi la modification plus difficile. Cette modification implique, par ailleurs, une diminution des masses molaires respectivement de 10%, 29,98% et 25,29% pour les échantillons S1, S2 et S3. Les tests rhéologiques montrent un comportement pseudoplastique des pectines d'agrumes natives et modifiées. Lors d'un cisaillement oscillatoire à 25 °C, les pectines modifiées sont, cependant, moins visqueuses avec une meilleure dissolution dans l'eau et des gels moins forts, et de bonne stabilité par rapport à la pectine native.

Les différentes études montrent que la réaction de désestérification est accompagnée de la diminution des masses molaires par un clivage des sucres neutres sur la région

Rhamnogalacturonane-I (RG-I). Einhorn-Stoll *et al.*¹⁷⁸ montrent que, en partant d'une pectine fortement méthylestérifiée dans un milieu acide ou basique avec une humidité de 80% (figure 1.17), ces deux réactions seront accompagnées d'une dépolymérisation préférentiellement par une décarboxylation ou une β -élimination et en dernier lieu par une hydrolyse acide.

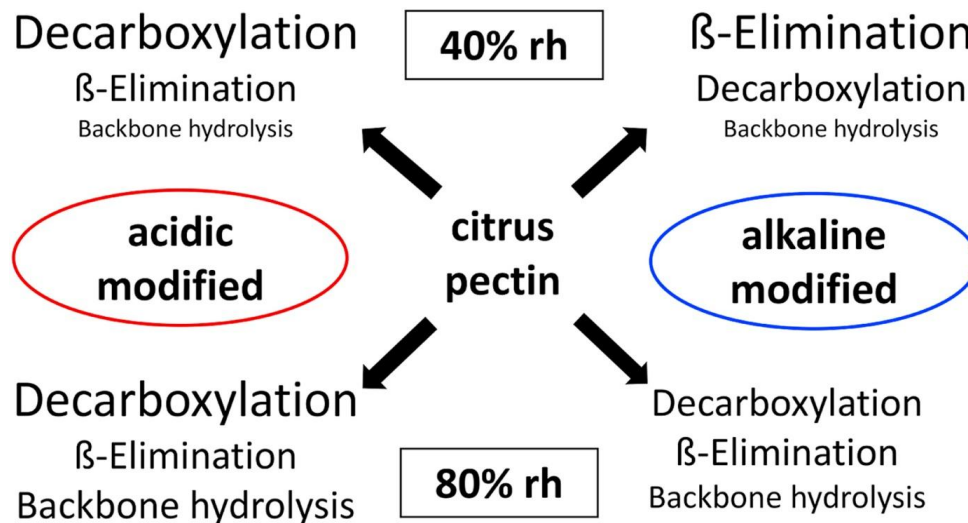


Figure 1.17 : Récapitulatif des réactions de dépolymérisation observées lors de la désésterification de la fonction ester en milieu acide ou basique¹⁷⁸

Pour maintenir la viscosité de ces pectines, il faudrait préférentiellement maintenir de faibles niveaux d'estérification tout en évitant les dégradations par β -élimination ou par hydrolyse acide. Frascasso *et al.*¹⁷⁷ suggèrent de travailler avec la pectine méthylestérase à température modérée (environ 60-70°C). Les enzymes induisent généralement des réactions douces qui permettent d'éviter les réactions de dégradation des polymères, comme nous l'avons vu auparavant. La diminution de la température de traitement permet de réduire les taux d'élimination.

b) Par voie enzymatique

Les pectines sont des polysaccharides très sensibles aux enzymes dont les actions ont été bien étudiées, avec par exemple la pectine méthylestérase^{167,179,180}, la polygalacturonase^{181,182} et ou encore la pectine lyase¹⁸³. La laccase et la peroxydase, précédemment étudiées pour l'oxydation de la galactomannane, ont aussi été utilisées sur la pectine pour réticuler l'acide férulique (C₁₀H₁₀O₄)^{184,185}. La pectine méthylestérase est spécifique au clivage de l'ester méthylique de galacturonate dans la pectine. L'utilisation de

cet enzyme permet ainsi d'obtenir un maximum d'acides polygalacturoniques tout en minimisant la rupture des chaînes de polysaccharides.

La pectine méthylestérase est une enzyme qui joue un rôle important *in vivo* chez les plantes. Cet enzyme catalyse l'hydrolyse des esters méthyliques de la pectine qui est l'un des principaux composants de la paroi cellulaire des plantes¹⁸⁶. Cette hydrolyse entraîne la production de méthanol et la libération des groupes acides carboxyliques. Elle est, par ailleurs, présente dans les plantes ; mais aussi dans les champignons, les bactéries et les levures. Les études de la désestérification enzymatique de la pectine sont, par conséquent, souvent effectuées avec plusieurs sources de PME.

La pectine méthylestérase (PME), appelée aussi pectine déméthoxylase ou pectase, est en effet une enzyme qui catalyse l'hydrolyse de la liaison C(O)-O du groupe ester méthylique de la pectine. Ralet *et al.*¹⁶⁷ ont produit une série de pectines avec différents taux d'esters méthyliques à partir d'une pectine très fortement méthylée. La déméthylation est effectuée par la voie enzymatique avec de la pectine méthylestérase végétale et de champignon en comparaison avec les voies chimiques acides et basiques. Les variations de pKa en fonction du degré d'ionisation dépendent de la méthylestérification. Cependant, une valeur unique pK₀ de 2,90 ± 0,15 a été estimée pour la valeur intrinsèque. Les mesures expérimentales de la liaison au calcium supposent une dimérisation progressive des pectines avec une distribution en bloc des groupes carboxyles en présence d'ions calcium. La Figure 1.18 représente cette réaction de déméthylation des fonctions ester par la PME.

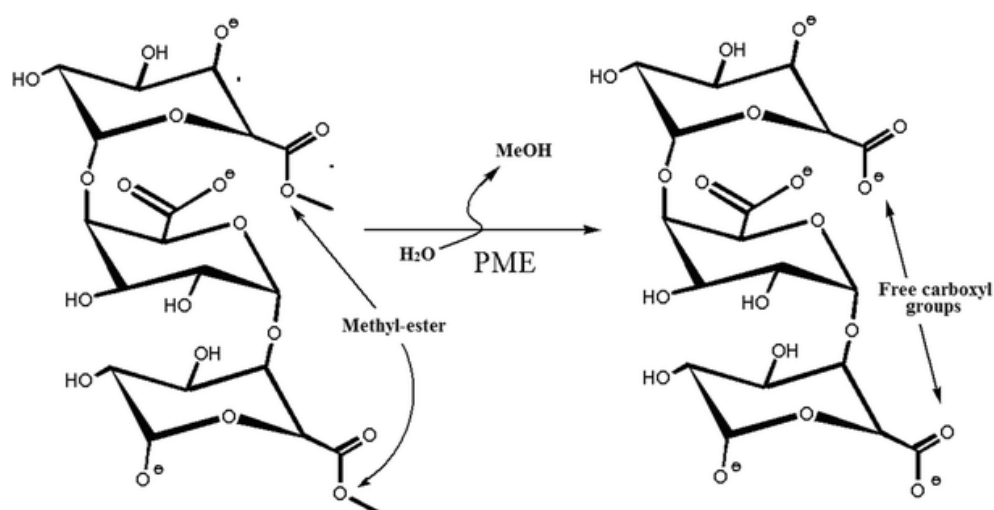


Figure 1.18 : Schéma réactionnel de la déméthylation de la pectine par la pectine méthylestérase¹⁶⁷

Au-delà de cette valeur de pK_0 unique, le mode de désésterification reste influencé par la valeur du pH. La pectine méthylestérase fongique (PME) avec un pH isoélectrique (pI) et un pH optimal acides et une PME végétale de pI et pH optimal alcalin ont été utilisées pour la désésterification d'une pectine d'agrumes hautement estérifiée à pH 4,5 et à pH 8,0. Les profils de désésterification entre chaînes et intra-chaînes montrent que le pH n'a pas d'effet sur le mode de désésterification de l'une ou l'autre des deux enzymes. A pH 4,5 et à pH 8,0, les PME fongiques utilisent un mécanisme de déméthylestérification aléatoire au niveau intra-chaîne alors que les PME végétales opèrent par un mécanisme de déméthylestérification processive.¹⁷⁹

Les profils de désésterification permettent de quantifier et de déterminer la distribution de la charge anionique dans une population d'un modèle d'homogalacturonane pectique (HG) (figure 1.19). Une digestion limitée par l'endo-polygalacturonase (EPG), après l'action de la pectine méthylestérase de *Carica papaya* (CpL-PME) par exemple, donne le mode d'action de l'enzyme en fournissant les blocs (DMB) déméthylestérifiés chargés négativement sous forme d'oligomères.

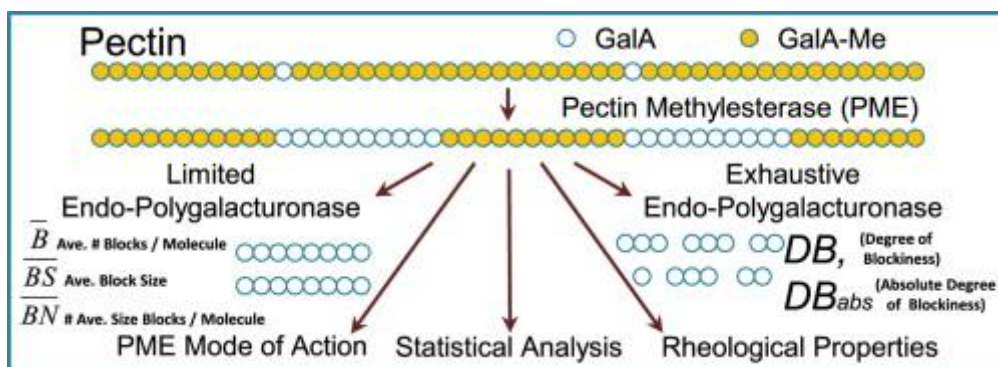


Figure 1.19 : Modélisation de la nanostructuration de la population d'homogalacturonane dans la pectine¹⁸⁰

Cette modélisation (figure 1.19) montre un mécanisme processif d'attaques multiples comme précédemment démontré^{179,187}. La taille moyenne du DMB diffère selon le pH de la réaction (4,5 ou 7,5) (degré de processivité $P < 0,05$). Le degré absolu d'occurrence de blocs (DB_{abs}) est inversement linéaire par rapport au degré global de méthylestérification (DM), aux deux valeurs de pH de la réaction. L'augmentation du DB_{abs} et de la taille moyenne du

DMB, avec une corrélation positive significative ($P < 0,001$), indique l'efficacité de la PME pour la diminution du DM entraînant la formation d'un système nanostructuré¹⁸⁰.

Les PME de plantes et la plupart des PME bactériennes ont un pHi neutre ou basique et déméthylent de manière processive libérant des groupes de résidus acides galacturoniques. Les PME fongiques avec un pHi acide, quant à elle, agissent plutôt de manière aléatoire créant, dans la plante, des substrats préférentiels pour les polygalacturonases et les pectates lyases.¹⁸⁸

L'étude de Yoo *et al.*¹⁸⁹ met en avant l'action des sels ioniques monovalents sur la gélification de la pectine faiblement méthyl estérifiée. Deux enzymes PME, d'orange de Valence (p-PME) et d'*Aspergillus aculeatus* (f-PME) sont utilisés mais la désestérification avec la f-PME est limitée à l'obtention d'un DE 30,5–31,9%. La PME d'orange (p-PME) permet de réduire le DE de la pectine à 16,0–17,2%, entraînant la formation de gel. Le gel de pectine formé avec du KCl est significativement plus stable que le gel formé avec le NaCl. La réduction du DE et la présence de KCl produiraient ainsi des gels encore plus stables. Kastner *et al.*¹⁹⁰ ont confirmé l'importance de la présence des sels ioniques monovalents sur les propriétés des matériaux, la gélification et la stabilité au stockage des échantillons de pectine déméthylée. L'enrichissement en sodium de la solution de pectine augmente la surface des particules de pectine et favorise ainsi les interactions pectine-eau. La formation de gel peut être retardée par l'ajout dans un système sucre (saccharose)-acide en réduisant le nombre de liaisons hydrogène⁹¹. Cependant, elle se retrouve accélérée dans un système sucre-calcium en réduisant la répulsion électrostatique. La présence des groupes carboxyle libres (-COONa) limite les réactions de dégradation, en particulier la dépolymérisation par décarboxylation, et favorise ainsi la stabilité de la pectine.

3. Transestérification de la pectine

Pour faire ce type de réaction, nous pouvons utiliser des lipases. Les lipases sont des enzymes qui catalysent l'hydrolyse des triglycérides en acides gras et en glycérol au niveau interface lipide-eau *in vivo*. Elles sont utilisées dans plusieurs réactions comme l'estérification, la transestérification, la réaction d'addition de Michael ou encore l'aminolyse en solvants organiques.^{191–194} L'analyse structurale par DRX des lipases montre généralement une conformation où le site actif est protégé par une boucle d'acide aminé. Cette boucle s'ouvre

lorsque l'enzyme est exposé à une interface eau-huile en système biphasique et permet la disponibilité du site actif de l'enzyme entraînant ainsi l'augmentation de l'activité catalytique de la lipase¹⁴⁴. La lipase pancréatique porcine (PPL), la lipase de *Candida rugosa* (CRL) et la lipase B de *Candida antarctica* (CALB) sont les plus utilisés pour la transestérification des polysaccharides. Le greffage du glycérol sur la pectine dans des conditions douces par estérification enzymatique a été étudié avec une large gamme de lipases et d'estérases. L'utilisation de la lipase pancréatique porcine (PPL) ou de *Candida rugosa* conduit à l'obtention d'une liaison glycérol-pectine. Le carbone (C1) du glycérol forme ici un monoester avec l'hydroxyle primaire en 6- d'unités saccharidiques de la pectine¹⁹⁵. La lipase de *Candida Antarctica* a été utilisée pour catalyser la synthèse de pectine esters d'acide gras, dans des solvants organiques ou dans des milieux sans solvant^{144,193}.

La lipase B de *Candida Antarctica* (CALB) est une protéine globulaire de type hydrolase d'ester carboxylique. Une particularité de la CALB est que le site de liaison du substrat hydrophobe est directement exposé au solvant. La CALB possède un mécanisme d'auto-activation qui lui permet de rester ouvert dans l'eau au-delà d'une certaine énergie mais aussi de s'ouvrir en présence d'une surface hydrophobe^{196,197}.

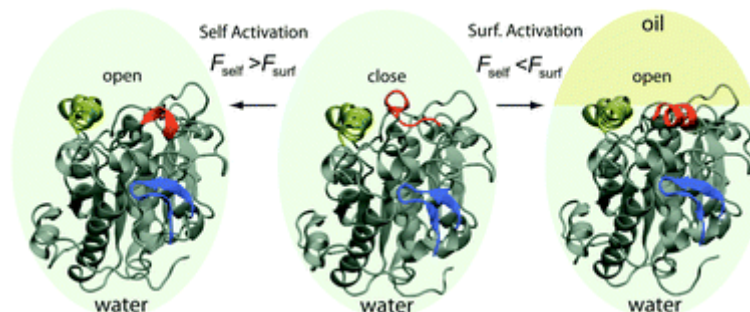


Figure 1.20 : Mécanisme d'auto-activation de la lipase B *Candida Antarctica*¹⁹⁶

La lipase B de *Candida Antarctica*, nommée Novozyme (N435), présente une stabilité thermique significative (jusqu'à 100°C). Elle est réutilisable jusqu'à dix fois tout en gardant une activité de plus de 80% de son activité initiale. Elle est généralement la plus utilisée pour des estérifications et ses performances dépendent du type d'alcool et acide utilisés¹⁹⁸⁻²⁰⁰.

La réaction de transestérification implique la présence d'un ester et d'un alcool. Cette réaction s'effectue en deux étapes : une première étape qui consiste à l'acylation conduisant

à la formation de l'acyl-enzyme et une deuxième étape qui permet la désacylation de l'enzyme en le transfert sur le polysaccharide et la libération du produit^{201,202}.

Les réactions de transestérification sont généralement réversibles. Cependant, l'équilibre peut être déplacé si le produit secondaire est retiré ou par la réduction de la nucléophilie du groupe partant de l'ester utilisé. L'introduction de groupes attracteurs d'électrons (esters énoliques) tels que les esters vinyliques ou isopropényliques semble être la plus efficace puisqu'ils libèrent les énols instables en tant que sous-produits. Les énols se tautomérisent rapidement pour donner les aldéhydes ou les cétones correspondants rendant la réaction irréversible¹⁴⁴.

L'acylation enzymatique vise à produire des polysaccharides amphiphiles ayant des propriétés tensioactives. La lipase de *Candida Antarctica* peut être utilisée pour catalyser la synthèse de pectine esters d'acides gras, dans des solvants organiques ou dans des milieux sans solvant. Cependant, la transestérification de la pectine par cet enzyme n'est pas beaucoup étudiée. Broek *et al.*²⁰³ ont étudié la transestérification de la pectine de pomme (75% méthylée) avec du laurate de vinyle en utilisant la lipase B de *Candida Antarctica* dans du CO₂ supercritique (scCO₂) à 300 bars et 100 ° C pendant 96 h. La réaction a également été effectuée avec de la pectine de pomme et de la pectine de betterave dans du *t*-butanol comme solvant. Des analyses infrarouges montrent un degré de substitution (DS) plus élevé dans le *t*-butanol (DS autour de 0,29) que celui obtenu en milieu supercritique (DS autour de 0,14). Les propriétés principales de la pectine native comme la gélification et la capacité de formation d'un film, ont été maintenues en plus de l'acquisition de nouvelles propriétés telles que la diminution de la solubilité dans l'eau et l'imperméabilité à la vapeur d'eau du film.

C. Dérivatisation chimique : Greffage de lipides biosourcés ou de polymères sur les polysaccharides

Les polysaccharides sont généralement modifiés pour obtenir de nouvelles propriétés ou pour simplement adapter l'usage du polymère pour une application donnée. Ils semblent être les matériaux les plus prometteurs dans la préparation de supports nanométriques²⁰⁴. De plus, la variété des propriétés physico-chimiques et la facilité des modifications chimiques de ces polysaccharides permettent la préparation d'un large éventail de

nanoparticules. Quatre mécanismes sont connus pour préparer des nanoparticules à base de polysaccharides, qui sont la réticulation covalente, la réticulation ionique, le complexe de polyélectrolytes et l'auto-assemblage de polysaccharides modifiés hydrophobiquement²⁰⁵.

Les polysaccharides forment très facilement des structures nanométriques complexes avec les sels ioniques comme la pectine faiblement méthylesterifiée avec les ions calcium qui a été présentée précédemment. Le greffage de lipides biosourcés ou de polymères synthétiques sur les polysaccharides entraîne un auto-assemblage des particules pour former des structures spécifiques (figure 1.21). Ces produits sont amenés à former des micelles, des membranes ou même des structures beaucoup plus complexes. L'hydrophobicité des particules est à l'origine de ces phénomènes d'assemblage des parties hydrophobes par des forces répulsives afin de minimiser au maximum le contact avec l'eau. Mizrahy et Peer²⁰⁵ l'ont bien illustré avec un exemple de groupements hydrophobes greffés sur des polysaccharides pour une application thérapeutique.

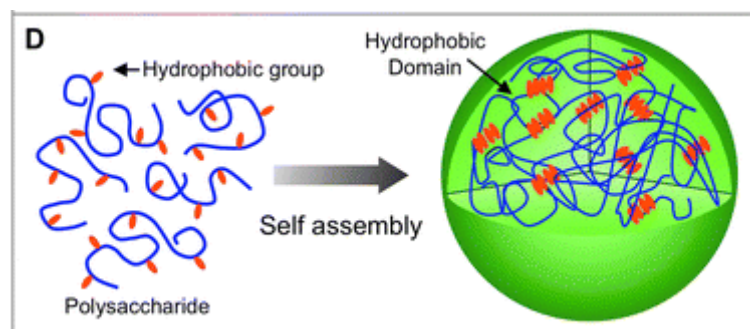


Figure 1.21 : Préparation de nanoparticules à partir de polysaccharides²⁰⁵

Le greffage de groupements hydrophobes sur les polysaccharides peut s'effectuer par des réactions chimiques simples comme l'estérification, l'amidation ou encore par des réactions de copolymérisation. Le greffage de copolymères se fait principalement par trois voies²⁰⁶ de synthèse (figure 1.22) :

- « **Grafting to or onto** » qui correspond au greffage du polymère sur le polymère fonctionnel principal.
- « **Grafting from** » qui s'effectue par la polymérisation de monomères sur le polymère principal. Cette approche favorise le taux de greffage et la dispersibilité du produit dans le solvant.

- « **Grafting through** » qui consiste à une polymérisation de macromonomères vinyliques sous la présence d'un initiateur.

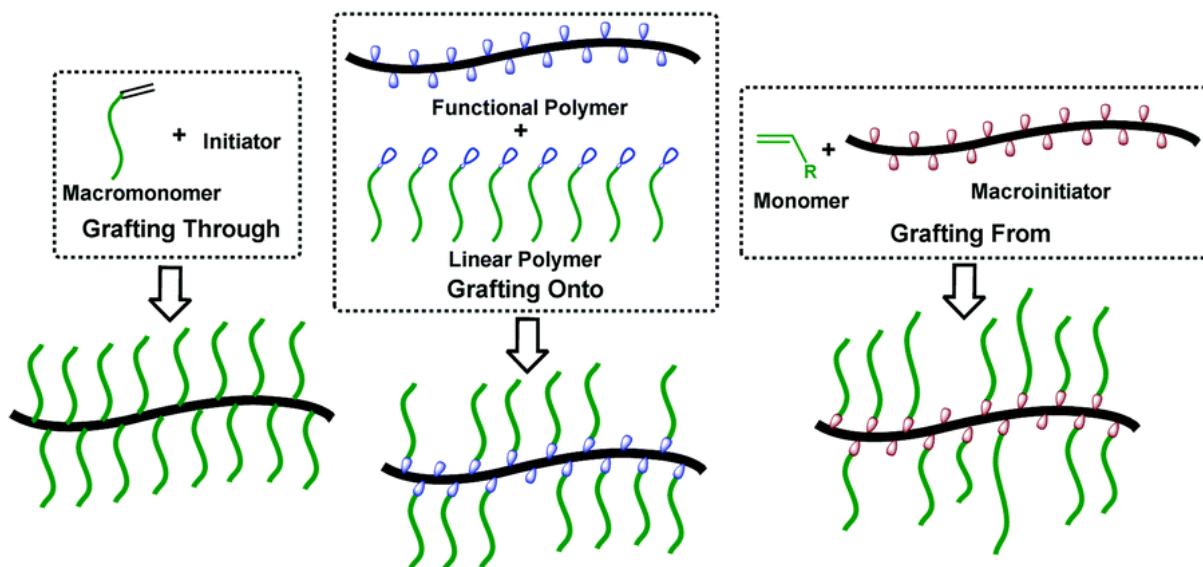


Figure 1.22 : Méthodes de greffage de polymères ou de copolymérisation avec des polymères d'origine synthétique ou naturelle²⁰⁷

1. Amidation

L'amidation est une réaction qui nécessite la présence d'une fonction acide carboxylique et d'une amine. Les acides uroniques doivent être activés pour réagir en tant qu'électrophiles avec des nucléophiles d'amine pour générer des amides. Cette réaction est peut-être initiée par la chaleur ou par l'activation de l'acide carboxylique en le transformant en chlorure d'acyle ou en anhydride d'acide ou via des agents de couplage peptidiques. Les agents de couplage classiquement utilisés pour cette réaction sont des carbodiimides tel que le *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) ou le 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide (EDC), tous deux solubles dans l'eau.

Le carbodiimide va former un intermédiaire réactionnel (O-acylisourée) très réactif avec l'acide carboxylique (figure 1.23). Cet intermédiaire va par la suite réagir avec une amine pour donner un amide. Cependant, l'instabilité de cet intermédiaire dans les solutions aqueuses peut entraîner son hydrolyse, régénérer l'acide carboxylique et relarguer un substitut d'urée. Pour une meilleure stabilité de l'intermédiaire réactif et une efficacité de couplage plus élevée, ce réactif est souvent combiné avec le *N*-hydroxysuccinimide (NHS) ou son analogue soluble dans l'eau, le Sulfo-NHS.

Le couplage EDC/NHS (figure 1.23) permet l'obtention de l'amide en deux étapes. Tout d'abord, l'EDC active les groupes carboxyles et forme un intermédiaire O-acylisourée.²⁰⁸ Cet intermédiaire, en présence de NHS va donner un ester du NHS qui est considérablement plus stable et permet une conjugaison efficace aux amines primaires à pH physiologique.

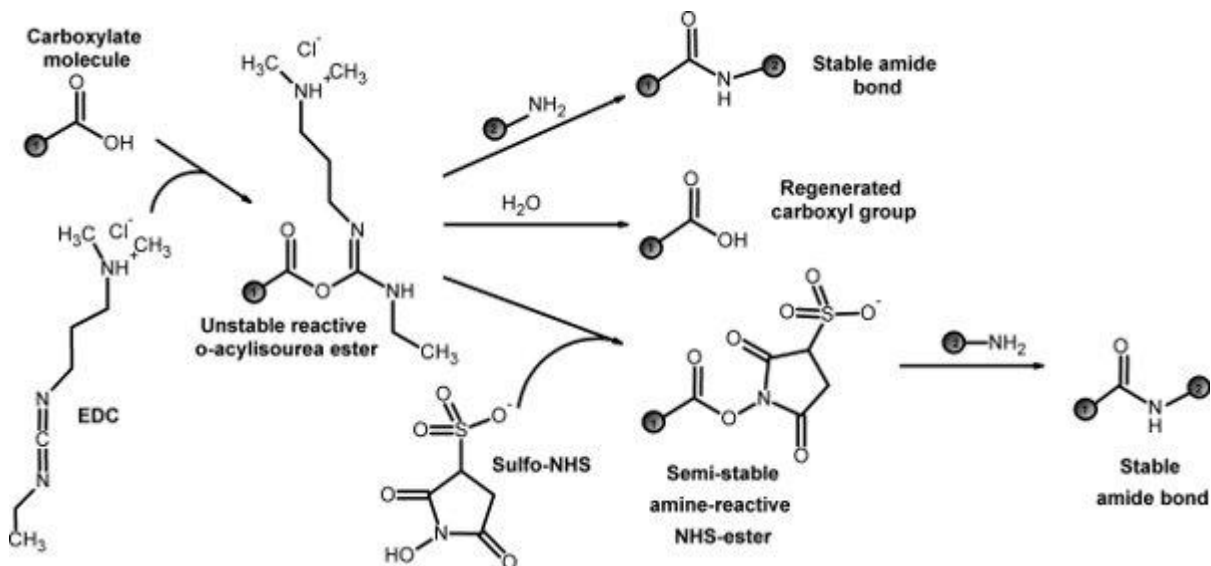


Figure 1.23 : Schéma présentatif de la réaction d'amidation en présence d'agent de couplage EDC/NHS²⁰⁸

Les esters réagissent directement avec les amines pour former des amides dans une réaction appelée aminolyse. Dans un contexte polysaccharidique, la pectine hautement méthylée (DM = 0,73) a été traitée avec diverses alkylamines (*n*-butyl jusqu'à *n*-octadécyl) dans le DMF. Des produits *N*-alkylamides ont été formés, dans des conditions hétérogènes (8, 25 ou 45°C), avec un degré de substitution en amide entre 0,4 et 0,55^{209,210}. Les *N*-Alkylpectinamides présentent certains avantages par rapport à d'autres dérivés alkylés de pectine comme une facilité de préparation. La liaison amide est suffisamment résistante à l'hydrolyse par des acides ou des bases. De plus, les rendements obtenus suite à la réaction de la pectine avec des composés aliphatiques non ramifiés sont relativement élevés. La réaction entre la pectine et la bis (3-aminopropyl) amine (APA) en utilisant le couple EDC/NHS comme agent de couplage permet de former des hydrogels physiques. Ces copolymères pectine-greffée-bis (3-aminopropyl) amine (pec-g-APA) présentent une transition de phase sol-gel électrostatique induite pour des valeurs de pH entre 4-8 en fonction de leur concentration. La gélification (transition de phase) peut être contrôlée par la composition de l'APA ainsi que la concentration du copolymère²¹¹.

Le greffage sur la cellulose nécessite l'obtention de dérivés d'acides carboxyliques par une oxydation au TEMPO. De plus, ce greffage est plus difficile à cause de manque d'accessibilité des fonctions. La dodécylamine et l'octadécylamine ont été greffées avec le couple EDAC/NHS. Cependant, le degré de substitution reste faible (environ 1 AGU couplé avec l'amine) sur les nanocristaux de cellulose²¹². L'utilisation du même couple de catalyseur a permis obtenir une efficacité de greffage de 46,3% sur une cellulose oxydée obtenue par le blanchissement du bois²¹³. Calderón-Vergara *et al.*²¹⁴ ont réalisé une post-oxydation de la cellulose oxydée qui permet de compléter l'oxydation partielle des aldéhydes en acides carboxyliques pour obtenir un degré de substitution de 34% et 52% après et avant amidation avec l'octadécylamine (ODA) sur la nanocellulose. Cette réaction a influencé les propriétés physicochimiques de la nanocellulose après amidation car les produits obtenus peuvent être utilisés comme des agents émulsifiants avec une affinité élevée pour les phases polaires.

Dans la littérature, un ratio molaire de ½ est recommandé pour l'obtention de l'amide. Wang *et al.*²¹⁵ ont approfondi la démarche en étudiant la concentration nécessaire du couple pour un greffage optimal en utilisant l'acide polyacrylique supporté sur de la silice. Plusieurs concentrations ont été préparées et un suivi de l'activation a été effectué par la spectroscopie infrarouge. La concentration 0,1M EDC et 0,2M NHS permet d'obtenir une bande d'élongation plus importante du produit intermédiaire NHS-ester que du carbonyle à température ambiante pour une durée de réaction d'une heure. L'augmentation de la concentration ne montre aucun changement sur les intensités des bandes. Le PAA a donc pu être greffé à 70% avec la L-leucine méthylesterifiée.

2. Esterification

Le greffage de chaînes aliphatiques par l'estérification peut s'effectuer par différentes voies de synthèse. Leur greffage sur des polysaccharides comme la cellulose a d'ailleurs été beaucoup étudié par la méthode en milieu homogène ou hétérogène^{212,216,217}. L'acétate de cellulose est obtenu, par l'acétylation de la cellulose, avec de l'anhydride acétique dans une solution d'acide acétique avec de l'acide sulfurique ou de l'acide perchlorique comme catalyseur. L'acide acétique solubilise l'acétate de cellulose et permet ainsi d'augmenter l'accessibilité aux groupements hydroxyles des parties amorphes et en surface des microcristaux.

Pour une longueur de chaîne de plus de 4 carbones, l'encombrement stérique et la polarité rendent le greffage difficile. L'utilisation de solvant comme le système *N,N*-diméthylacétamide (DMAc) / chlorure de lithium (LiCl) permet de dissoudre la cellulose en réduisant les interactions hydrogènes intermoléculaires entre les chaînes de molécules de cellulose²¹⁸. Les protons hydroxyles de la cellulose vont former de fortes liaisons hydrogènes avec les ions Cl⁻ pendant que les cations Li⁺ vont être solvaté par le DMAc (figure 1.24). Les molécules de cellulose vont ainsi pouvoir bien se disperser dans le système LiCl/DMAc pour former une solution homogène^{219,220}.

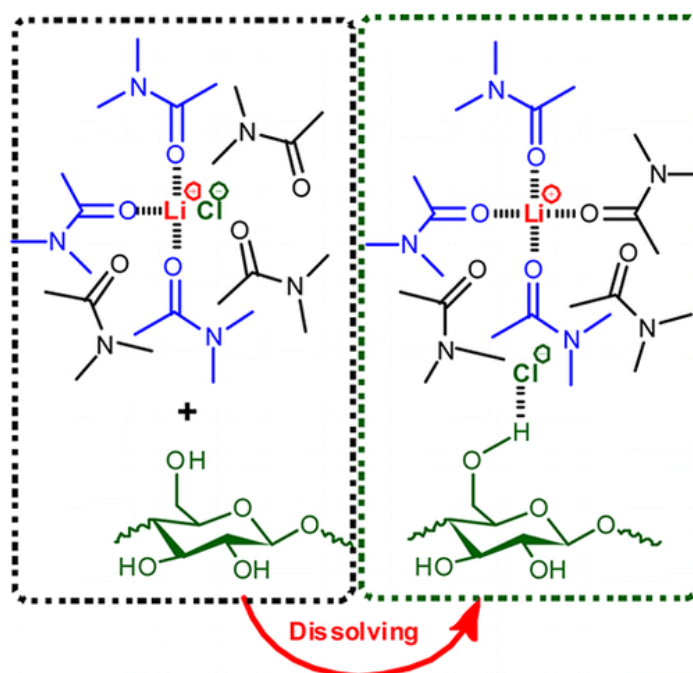


Figure 1.24 : Principe de solvataion de la cellulose dans le système LiCl/DMAc²²⁰

Dans les systèmes de solution homogène, les groupes hydroxyles primaires sont préférentiellement estérifiés par rapport aux hydroxyles 2 et 3. La pyridine ou des dérivés comme la 4-pyrrolidinopyridine sont généralement utilisés comme catalyseur ou agent piégeant de l'acide chlorhydrique. Le problème avec la méthode homogène est la difficulté du recyclage des sels de lithium. Cependant, la méthode hétérogène donne de faible degré de substitution (DS) à cause du manque d'accessibilité des sites réactifs.

Edgar *et al.*²²¹ ont été les premiers à utiliser des chlorures d'acyle dans le système de solvant (LiCl/DMAc). La réaction avec les chlorures d'acyle entraîne le dégagement de HCl qui peut dégrader la cellulose d'où la nécessité d'utiliser un agent de piégeage (pyridine, triméthylamine, DMAP (*N,N*-diméthyl-4-aminopyridine))^{222,223}. Des anhydrides peuvent aussi

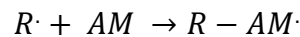
être utilisés par cette méthode mais l'usage des chlorures d'acyle reste plus simple et efficace avec des DS plus élevés. Willberg-Keyrilainen et Ropponen²²⁴ ont par ailleurs synthétisé des esters de cellulose avec des chaînes grasses (C₈, C₁₂, C₁₆) dont un DS de 1,1 avec le chlorure d'acyle et 0,55 avec l'anhydride pour le C₈. D'autres réactifs ont plus récemment été utilisés comme le N,N'-carbonyldiimidazole (CDI)²²⁵ ou le chlorure de tosyl²²⁶ avec de bon DS tout en évitant la dégradation de la cellulose. De plus, le degré de substitution joue sur la solubilité de l'ester de cellulose. Plus il sera grand et plus l'ester pourra se solubiliser dans différents solvants organiques. Le degré de substitution joue aussi un rôle important sur la dégradation thermique de la cellulose. Les esters de cellulose ont une stabilité thermique inférieure à celle de la cellulose native. La longueur de la chaîne influence les propriétés thermiques. Le point de fusion diminue fortement pour des chaînes entre 2 et 6 carbones mais il augmente légèrement entre 8 et 18 carbones^{227,228}. Le système de solvant LiCl/DMAc a ainsi permis par ces différentes voies de greffer une large gamme de chaînes avec d'excellents degrés de substitution et une distribution uniforme.

3. Grafting from : Modification d'un polysaccharide par greffage de motif acrylamide

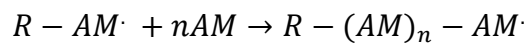
Le greffage d'acrylamide sur les polysaccharides peut se faire par la méthode « grafting to » en utilisant le polyacrylamide.²²⁹ Cette méthode permet de greffer des polymères de tailles régulières mais la méthode « grafting from » est plus facile notamment pour les polymères peu accessibles car elle permet de meilleurs taux de greffage²³⁰. Le greffage d'acrylamide sur les polymères et plus particulièrement sur les polysaccharides a été étudié par plusieurs groupes. Ces copolymères dérivés de polymères synthétiques et de polysaccharides sont généralement utilisés dans le but d'obtenir de nouvelles propriétés pour des applications en tant que matériaux biomédicales ou biodégradables. Des copolymères de polysaccharide-g-polyacrylamide qui ont été préparés avec l'amidon²³¹, la gomme de guar²³² ou encore la gomme xanthane²³³ sont étudiés pour leur capacité de superabsorbance. Le greffage d'acrylamide par la méthode grafting from s'effectue par une polymérisation radicalaire d'une grande variété de monomères vinyliques. Cette polymérisation implique des étapes d'initiation, de propagation et terminaison qui peuvent avoir lieu simultanément par couplage disproportionné ou en transfert de chaîne^{234,235}. Le greffage suivra donc un mécanisme non contrôlé qui induit des tailles de chaînes différentes et rend difficile la caractérisation des produits greffés. Le greffage copolymérique peut se faire en présence ou

non de système d'initiateur ou de catalyseur, notamment l'azobisisobutyronitrile (ABIN), les ions cériques (ceric ammonium nitrate (CAN))²³⁶, les persulfates (ammonium ou potassium persulfate)²³⁷, les peroxides ou assisté par différentes techniques tels que les γ irradiations^{238,239} ou encore des irradiations par micro-onde^{240,241}. La copolymérisation va suivre le mécanisme de polymérisation (figure 1.25) une fois initiée par l'une des techniques citées ci-dessus.

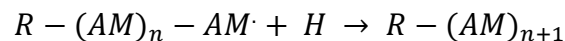
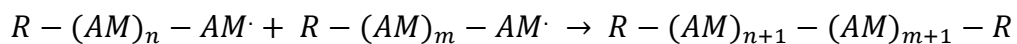
Amorçage : Formation de radicaux libres



Propagation : Copolymérisation par greffage successif



Terminaison : copolymère poly(A)-g-poly(B)



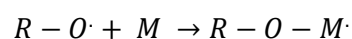
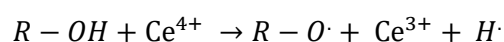
R : polysaccharide ; AM : acrylamide

Figure 1.25 : Mécanisme général de la copolymérisation de l'acrylamide sur un polysaccharide support

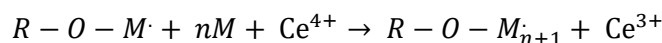
a) Polymérisation initiée par l'ion cérique

Le cérium (IV) a été largement utilisé avec différents réducteurs dans la polymérisation de monomères vinyliques²⁴²⁻²⁴⁶. L'initiation par le couple redox Ce^{4+}/Ce^{3+} est une méthode privilégiée car elle permet d'éviter l'homopolymérisation et favorise l'initiation sur le polysaccharide (figure 1.26). L'utilisation du cérium est généralement réalisée en milieu acide pour optimiser une concentration maximale de Ce^{4+} et évite la forme oxydée $Ce(OH)_3$. Le greffage de monomère vinylique tel que l'acrylamide sur un polysaccharide support peut être décrit selon la réaction :

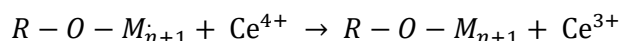
Amorçage :



Propagation :



Terminaison :



Où ROH : polysaccharide ; M : monomère vinylique

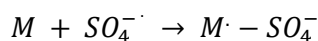
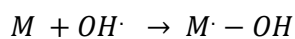
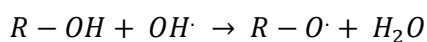
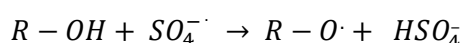
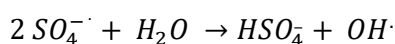
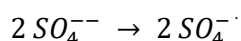
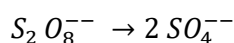
Figure 1.26 : Mécanisme de copolymérisation par l'ion cérique ²⁴⁷

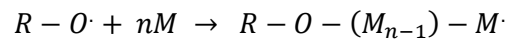
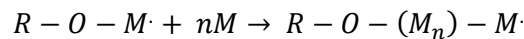
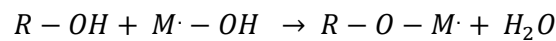
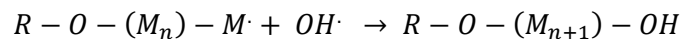
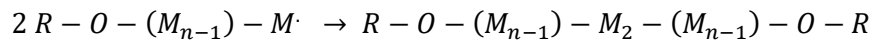
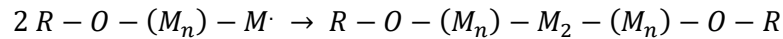
Dincer *et al.*²⁴⁸ ont étudié la dépendance de la masse molaire et du taux de polymérisation par rapport à la concentration d'un système d'initiateur redox de méthionine ammonium nitrate de cérium, de la durée et de la température de la réaction. L'augmentation de la température au-delà de 55°C diminue la masse molaire et le taux de polymérisation. Une forte concentration de Ce(IV) (supérieur à $1,25 \cdot 10^{-3}$ M) a un effet néfaste sur la masse molaire mais favorise la polymérisation. Le temps de réaction plus long est cependant un effet positif sur les deux facteurs d'étude.

b) Polymérisation initiée par le persulfate

Le persulfate a été le plus utilisé sous sa forme ammonium, potassium ou ferreux pour le greffage d'acrylamide sur la méthylcellulose²²⁹, la gomme de guar²⁴⁹ ou encore le chitosane²⁵⁰. L'augmentation de la concentration montre une évolution de l'efficacité et du taux de greffage jusqu'à une limite. L'augmentation de l'initiateur entre en concurrence avec l'augmentation de la formation du radical libre qui est capable d'attacher le polysaccharide support ou ses dérivés. Cela implique la formation de macroradicaux qui sont capables de se greffer aux monomères vinyliques et ainsi initier une homopolymérisation (figure 1.27). L'augmentation de la température est plus favorable à des faibles concentrations de persulfate. Le chauffage entraîne la décomposition du sulfate en radicaux libres qui vont initier le mécanisme de la réaction de greffage.

Amorçage :



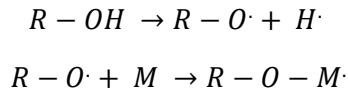
Propagation :**Terminaison :****Figure 1.27 :** Mécanisme de copolymérisation par le persulfate²⁵¹

Cette méthode entraîne différentes initiations sur le polymère support ainsi que sur le monomère. La diversité de l'initiation va impliquer la formation de différentes tailles de greffes qui sont indépendantes de la durée de la réaction en plus de favoriser l'homopolymérisation. Hossein Hosseinzadeh²⁴⁷ a rapporté l'effet de différentes conditions de réaction sur la greffe d'acrylamide (AM) sur le k-carraghénane (kC). L'initiateur de persulfate de potassium (KPS) a été utilisé sous atmosphère d'argon dans un milieu aqueux homogène. La spectroscopie FTIR a permis d'observer une augmentation du greffage suite à l'augmentation des paramètres de la réaction (concentration, temps, température) comme précédemment défini avec les autres polysaccharides. L'augmentation supplémentaire des conditions de réaction défavorise le greffage.

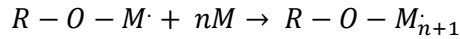
c) Polymérisation assistée par micro-onde

Le micro-onde a été introduit pour améliorer les procédés limitant la synthèse de matériaux greffés à partir des polysaccharides. Il permet d'éviter l'utilisation de solvant toxique tout en réduisant les temps de réaction avec la formation sélective et propre d'un taux élevé de produits greffés^{240,241} (figure 1.28). De plus, le copolymère obtenu par irradiation avec le micro-onde montre des propriétés plus intéressantes pour une exploitation commerciale. Une efficacité et un taux de greffage plus élevés peuvent être obtenus avec ou sans initiateur dans un court temps de réaction²⁵². Les liaisons polaires seront sélectivement excitées entraînant une rupture / clivage qui va permettre de créer des sites de radicaux libres sur le polysaccharide support. Les liaisons C-C ne seront pas altérées grâce à leur non-polarité.

Amorçage : Irradiation au micro-onde (MW)



Propagation :



Terminaison :

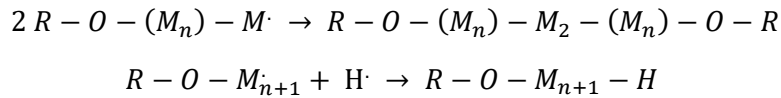


Figure 1.28 : Mécanisme de copolymérisation par irradiation au micro-onde²⁴⁶

L'alginate²⁵³ ou encore le chitosane²⁵⁴ ont été utilisés pour la synthèse de copolymères avec l'acrylamide comme monomère. Les copolymérisations ont été effectuées uniquement par une irradiation aux micro-ondes (MW) sans initiateur radicalaire ni catalyseur. Elle a été utilisée pour générer les sites de radicaux libres sur le squelette du polysaccharide. Dans des conditions de greffage optimales, Singh *et al.*²⁵⁴ ont obtenu un taux de greffage de 169% à une puissance de 80% MW en 1,16 min.

Toutefois, la présence d'une faible quantité d'initiateur ou de catalyseur permet de faciliter l'initiation de la réaction. Singh *et al.*²⁵⁵ ont synthétisé de l'amidon-g-poly(acrylonitrile) en utilisant une très faible concentration de persulfate de potassium ($1,4 \cdot 10^{-3}$ M) par la méthode conventionnel) sur l'amidon de pomme de terre sous irradiation aux micro-ondes (1200 W) sans la mise en place une atmosphère inerte. Le xanthane-g-poly (acrylamide)²³³ ainsi que le caroube-g-poly(acrylamide)²⁵⁶ ont été induit par des ions cériques avec une assistance par des irradiations MW. Le greffage sur la gomme de caroube montre des taux voisins de ~ 100% au bout de 2,5 min à une puissance de 480 W avec des temps d'irradiation et de refroidissement alternés de 1 min. Le caractère sorbant de ces copolymères pourrait constituer un atout important pour d'autres applications.

Pour conclure, le greffage de molécules hydrophiles est une réaction qui peut être plus ou moins simple en fonction de la voie appliquée et des propriétés du polysaccharide. L'amidation et l'estérification sont des réactions connues pour leur simplicité et leur adaptabilité. La difficulté réside dans la caractérisation des produits obtenus. Le greffage

d'acrylamide par la méthode grafting from est assez aléatoire mais reste la voie la plus efficace pour l'obtention du copolymère.

La plupart des polysaccharides naturels cités dans ce chapitre ont déjà été utilisés comme liant polymère dans les batteries lithium-ion. Cependant, les paramètres d'application ne sont pas bien définis et entraîne un amalgame sur les propriétés réelles du polysaccharide. Le chapitre suivant sera une introduction sur le fonctionnement des batteries Li-ion, leur évolution et plus particulièrement celui du silicium. Elle permettra de mieux comprendre le fonctionnement des batteries à base de silicium et l'intérêt de l'utilisation des polysaccharides en tant que liant polymère.

Chapitre 2:

*Les accumulateurs Lithium -
ion : Application innovante pour
les polysaccharides*

I. Accumulateurs au lithium

A. Principe de fonctionnement et grandeurs caractéristiques

1. Principe de fonctionnement

L'accumulateur (batterie) lithium-ion, est un générateur électrochimique, qui transforme l'énergie chimique en une énergie électrique par des réactions d'oxydo-réduction. Contrairement à la pile qui est un générateur non rechargeable, l'accumulateur est aussi capable de transformer l'énergie électrique en une énergie chimique d'où les notions de décharge et de charge. Les accumulateurs comme les piles sont formés par une cellule électrochimique dans laquelle s'opère le transfert de charges. La cellule se compose de deux électrodes reliées par un circuit électrique externe (figure 2.1). Ces électrodes sont généralement plongées dans une solution électrolytique (isolant électrique) qui permet le transport de matière sous forme d'ions.

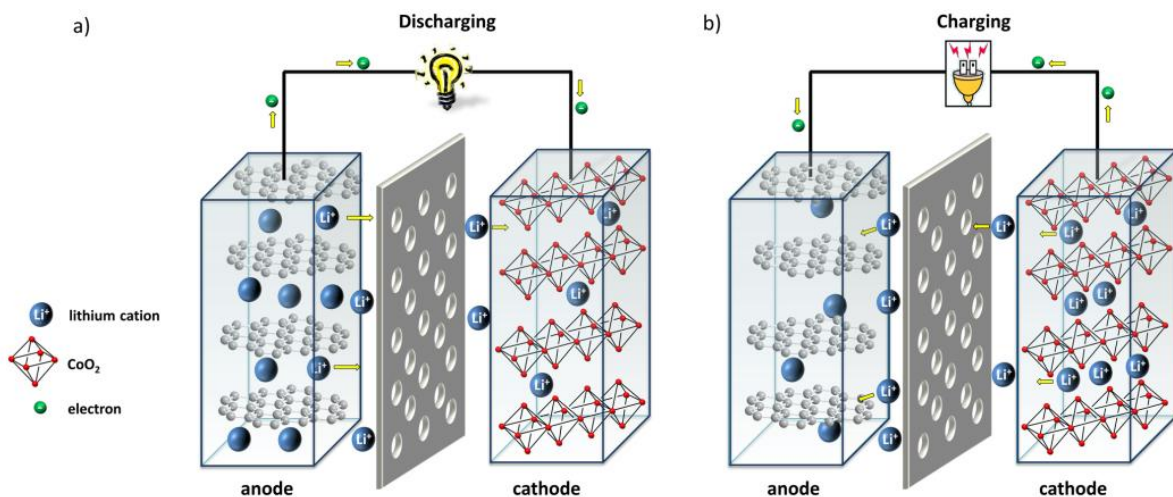


Figure 2.1: Principe de fonctionnement d'un accumulateur électrochimique Li-ion au cours de sa décharge (a) et de sa charge (b)²⁵⁷

En régime de décharge, l'énergie électrique produite par le système est récupérée par un appareil externe. L'électrode négative (anode) est le siège de l'oxydation et la réduction se passe au niveau de l'électrode positive (cathode). Les ions Li^+ sont transportés, dans l'électrolyte, en sens opposé des électrons par le phénomène de migration. En régime de charge, le courant est inversé : l'oxydation se passe sur l'électrode positive et la réduction à l'électrode négative. Néanmoins, les électrodes sont nommées conventionnellement par rapport au régime de décharge.

2. Grandeurs caractéristiques

Une cellule se définit par plusieurs caractéristiques qui informent sur les performances de l'accumulateur. Ces grandeurs dépendent de nombreux paramètres tels que les matériaux d'électrode, l'électrolyte, la conception de l'accumulateur ou encore les conditions d'utilisation. Ils sont généralement rapportés à la masse (volume) des éléments constitutifs de la batterie. Dans le cas particulier de l'étude de l'électrode, ils seront rapportés à la masse du matériau actif ou à son volume.²⁵⁷

a) Capacité

La capacité est la quantité d'électricité qui peut être délivrée ou stockée par le générateur pour un courant nominal au cours du temps. Elle s'exprime en Coulombs (C) ou plus usuellement en Ampère-heure (Ah) sachant que $1\text{ C} = 1\text{ A}\cdot\text{s}$ et $1\text{ A}\cdot\text{h} = 3600\text{ A}\cdot\text{s}$.

La capacité spécifique de l'électrode est habituellement rapportée à la masse du matériau actif pour permettre la comparaison entre différents matériaux d'électrodes. Elle est définie par l'équation 2.1 :

$$C = \frac{n \times F}{Mw} = \frac{n \times 96485(\text{As/mol})}{Mw(\text{g/mol})} = \frac{n \times 26801}{Mw} (\text{mAh/g})$$

Où n le nombre d'électrons transférés lors de la réaction redox, F la constante de Faraday (96485 C/mol) et M la masse molaire du matériau actif.

b) Puissance et énergie

La puissance est le rapport de l'énergie fournie ou absorbée par le générateur sur la durée de circulation. Elle dépend de la cinétique de la réaction d'oxydo-réduction, de la conductivité et de la mobilité des ions.

L'énergie théorique est le maximum d'énergie fournie par le système de générateur. Elle est fonction de la capacité théorique et du voltage. L'énergie spécifique fait référence à l'énergie maximum qui peut être utilisée par rapport à la masse du matériau actif.

$$E_{\text{theo}} = C_{\text{theo}} \times V \text{ et } E_{\text{spec}} = \frac{E}{m}$$

c) Régime de cyclage (charge/décharge)

Le régime de cyclage noté C/n correspond à la vitesse d'échange de charges imposée à la cellule en n heures. Elle s'exprime en A/h.

d) Capacité de rétention

La capacité de rétention définit la cyclabilité (durée de vie) de la cellule sans perdre plus de 20% de sa capacité initiale. Autrement dit, il s'agit de l'aptitude de l'électrode à garder la même capacité pendant un certain nombre de cycles (charge/décharge).

B. Composition d'accumulateur Li-ion

Dans le milieu industriel, les accumulateurs Li-ion sont conçus sur la base d'une électrode positive à base de lithium. Il existe une multitude de matériaux d'électrodes qui se différencient par leur structure et leur composition chimique (figure 2.2)²⁵⁸.

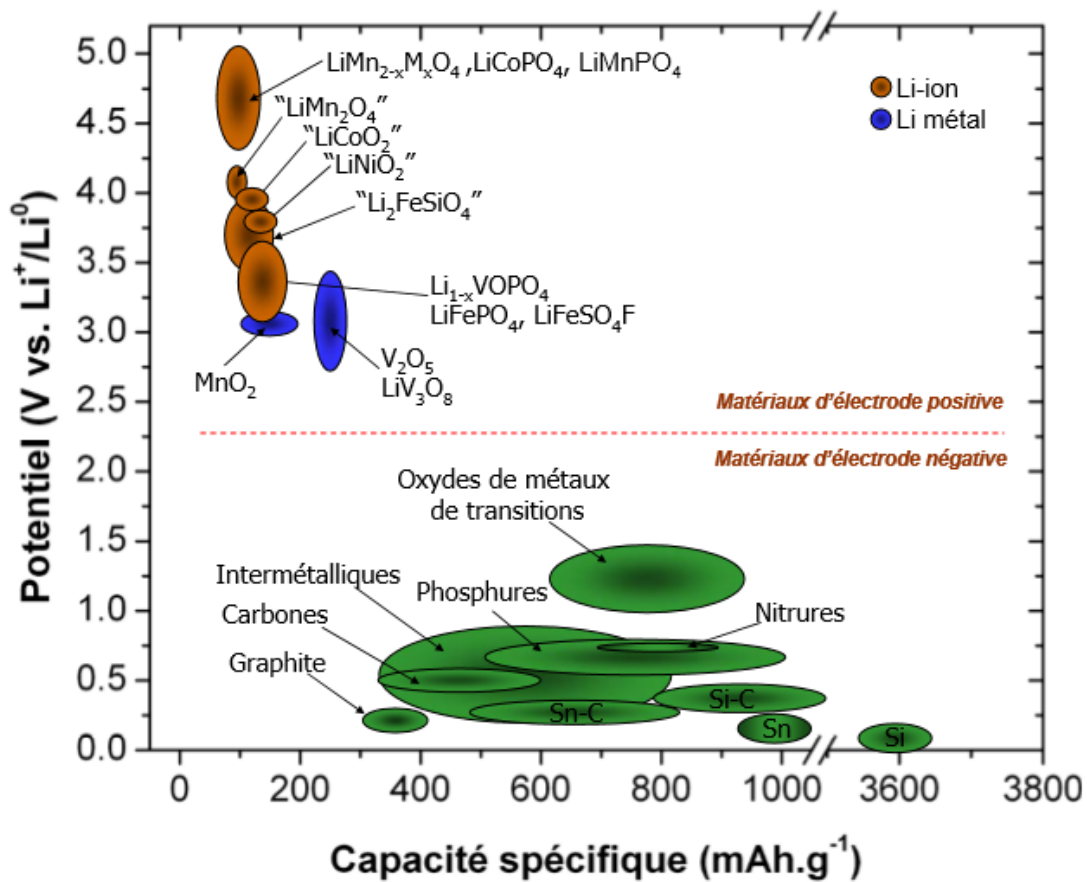


Figure 2.2 : Potentiels (V vs Li⁺/Li⁰) et capacités spécifiques de quelques matériaux d'électrodes positives et négatives utilisés dans les accumulateurs lithium-ion.

Cette différence de structure et de composition chimique est à l'origine de mécanismes réactionnels entraînant des comportements très différents en cyclage. On distingue ainsi les matériaux d'insertion, de conversion et d'alliage (figure 2.3).

Les matériaux d'insertion sont les plus utilisés dans le domaine industriel. Le système d'électrode LiCoO_2 /graphite est un exemple de batterie lithium-ion avec un fonctionnement par insertion. Les ions Li^+ s'intercalent dans les sites interstitiels vacants de la structure cristalline du graphite. Ces matériaux ont une structure stable, une excellente réversibilité et une très bonne tenue en cyclage. Cependant, ils ont une faible capacité et peuvent entraîner des problèmes de sécurité lors de surcharge comme dans le cas du LiCoO_2 .

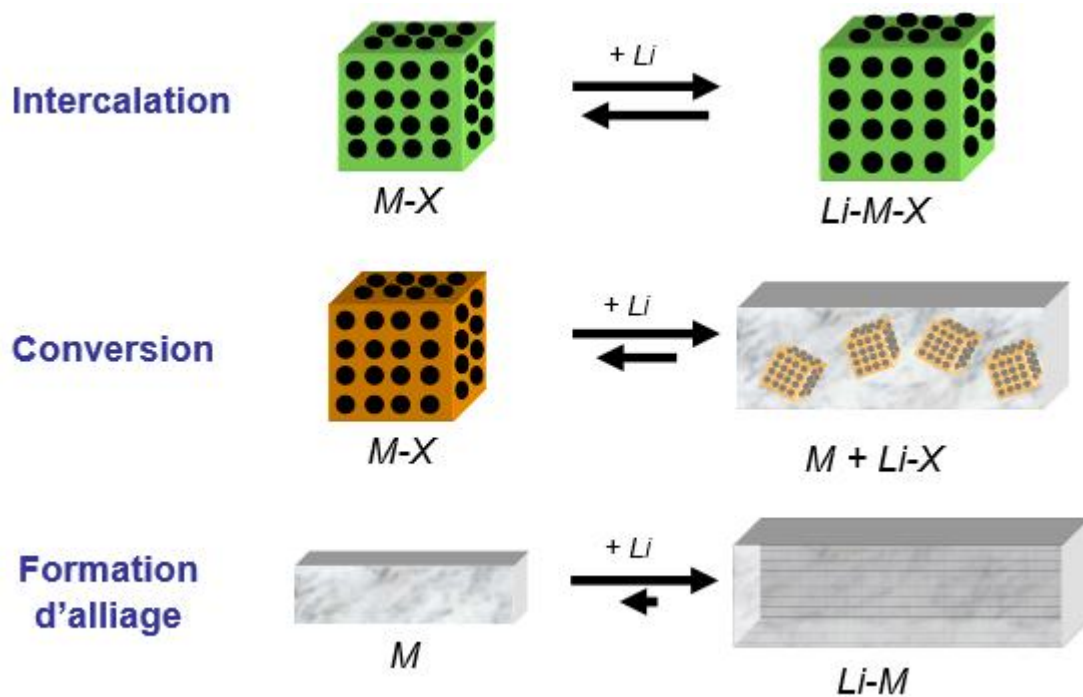


Figure 2.3: Schéma des différents mécanismes de réaction des matériaux d'électrode (M= métaux de transition)²⁵⁹

Les matériaux de conversion sont pour le moment peu applicables aux accumulateurs Li-ion. Ils font intervenir une décomposition en sel métallique et sel de lithium. Malgré une capacité supérieure à celle du graphite et une bonne tenue en cyclage, une irréversibilité importante au premier cycle ainsi qu'un potentiel de fonctionnement élevé (supérieur à 1 V vs. Li^+/Li^0) les rendent pour le moment inadaptés aux batteries lithium ion.

De nombreux binaires ont été étudiés en tant que **matériaux d'alliage** dans les accumulateurs Li-ion. La formation de ces alliages a lieu à bas potentiel, entre 0,1 V (Si) et 0,9 V (Sb). Les éléments utilisés pour la formation de l'alliage tels que Sn, Si, Al et Sb ont

l'avantage d'être bon marché, abondants et d'avoir des capacités massiques et volumiques très élevées. L'inconvénient majeur de ce type de système est l'expansion volumique à la suite de la réaction avec le lithium. Elle entraîne d'importantes contraintes mécaniques et une perte de cohésion électrique au sein de l'électrode. Cette expansion est estimée à 95% pour LiAl, 240% pour $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$, 280% pour $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ et 360% pour $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ contre 10% dans le cas du graphite. De plus, cette expansion entraîne une augmentation de la couche de passivation SEI (**Solid Electrolyte Interphase**) qui isole électriquement l'électrode. Il est alors constaté une chute drastique de la capacité.

Pour bien définir et étudier le comportement des éléments des électrodes, des systèmes type piles boutons ou swagelok sont le plus souvent utilisés. Une seule des deux électrodes est en général étudiée et l'autre électrode sert de référence. Par exemple dans le cas de l'étude de l'électrode négative, le lithium est le plus souvent pris comme référent. Le tableau 2.1 fait le bilan des différents matériaux étudiés aux électrodes mais aussi comme électrolyte qui peut être liquide ou solide dans des batteries Li-ion.

Tableau 2.1 : Récapitulatif des différents matériaux d'électrodes et les types d'électrolytes étudiés pour les batteries Li-ion ²⁶⁰

Cathode	Electrolyte	Anode
M_xO_y (M = V, Mn)	Liquide Organique	Lithium métal/ alliages
MS_2 (m = v, ti)		
$\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (M = Co, Cr etc)	Liquide Ionique	Carbones lithiés
$\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (M = Co, Cr etc)	Polymère gel	Alliages à base de Sn/Si
$\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$	Céramique solide	Oxydes métalliques 3D
Composés depolyanion	Polymère solide	Hybrides métalliques/
Li_xMPO_4 (M = Fe, Co, Mn)		Nitrides
$\text{Li}_x\text{VOPO}_4, \text{LiVPO}_4\text{F}$		
Molécules Organiques	Systèmes Hybrides	Molécules Organiques
Quinone $\text{Li}_4\text{C}_6\text{O}_6$		Terephthalate $\text{Li}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$

1. Matériaux à l'électrode positive

Les chalcogénures, comme le sulfure de titane et de molybdène, ont été les premiers matériaux utilisés comme électrode positive dans les batteries lithium-ion solides dans les années 70. Par la suite, des oxydes de manganèse et de vanadium ont été testés dans les microbatteries au lithium^{261,262}. Plus récemment, des **oxydes de métaux** de transition ont remplacé les sulfures grâce à leur stabilité et leur potentiel élevé par rapport au lithium.

LiCoO₂ est un des premiers composés de structure lamellaire type α -NaFeO₂ à être commercialisé, avec une capacité spécifique maximale de 150 mAh/g. Cependant, le cobalt pose des problèmes de sécurité, de toxicité et de coût de matières premières. Une alternative à ces problèmes a été de remplacer partiellement le cobalt par un ou plusieurs métaux et ainsi de former des solutions solides de type LiCo_xM_{1-x}O₂. Les phases LiMn_{0,5}Ni_{0,5}O₂ (150 mAh/g) ou LiCo_{0,33}Ni_{0,33}Mn_{0,33}O₂ (200 mAh/g) sont parmi les plus prometteuses et les plus étudiées à ce jour^{263,264}. En dehors des oxydes de métal, les olivines constituent de bons matériaux pour l'électrode positive. Le LFP (LiFePO₄), polyanion, de la famille des phospho-olivines, respecte beaucoup des critères d'un matériau à l'électrode pour une batterie Li-ion. Il a l'avantage d'être constitué d'éléments non toxiques et abondants, d'être compatible avec la plupart des électrolytes et permettre l'intercalation du lithium à un potentiel d'utilisation (3,5 V vs. Li⁺/Li⁰). Ce matériau présente une capacité gravimétrique (170 mAh/g) et permet aussi d'avoir une grande densité d'énergie²⁶⁵. L'inconvénient majeur est sa faible conductivité ionique et électrique qui limite le transport du lithium. Ce problème peut cependant être contourné par la diminution de la taille des particules, avec le dopage par des ions (Na⁺, Mg²⁺, Mn⁴⁺...) ou l'enrobage avec des matériaux conducteurs comme le carbone^{261,262,266}.

2. Electrolytes

L'électrolyte est un élément clé des accumulateurs lithium-ion. Il permet l'échange des cations lithium (Li⁺) entre l'électrode positive et l'électrode négative. Avec le séparateur, il agit également comme une barrière physique et assure l'isolation électronique des deux électrodes. L'électrolyte peut être liquide avec une solution de sel de lithium ou encore solide avec un polymère ou une céramique

Plusieurs travaux ont été rapportés sur les différents types d'électrolyte en partant de l'**électrolyte liquide** (LE), l'**électrolyte en gel de polymère** (GPE) et enfin les **électrolytes tout**

solide (SSE).²⁶⁷⁻²⁷⁰ Idéalement, l'électrolyte doit présenter plusieurs caractéristiques comme une haute conductivité ionique dans une large plage de température, une large fenêtre de stabilité électrochimique, chimiquement inerte, être éco-compatible, avoir un faible coût ainsi qu'un processus de traitement facile²⁷¹. Cependant, les électrolytes à la pointe font face à des problématiques différentes. L'utilisation des électrolytes liquides nécessitent généralement l'ajout d'additifs (FEC, LiNO₃, LiFSi, VC) pour permettre l'obtention d'une couche de SEI stable. L'évaporation de ces additifs mène rapidement à la perte de capacité de l'électrode. Les autres types d'électrolytes affectent négativement la densité énergétique de l'accumulateur.²⁶⁷

a) Electrolytes liquides

Actuellement, il existe deux types d'électrolytes liquides : les électrolytes **organiques liquides** et les électrolytes **liquides ioniques solvatés**.

Un grand travail est en train d'être effectué sur l'utilisation des liquides ioniques en tant qu'électrolyte. Les liquides ioniques ont une excellente stabilité thermique et permettent d'éviter l'évaporation du solvant. Combiner aux électrolytes organiques avec une très bonne conductivité ionique et un bon transport de Li⁺, ils pourraient permettre d'améliorer la capacité de stockage d'énergie, la stabilité thermique, la cyclabilité et la sûreté de la batterie²⁷²⁻²⁷⁴. Les électrolytes liquides ioniques solvatés sont ainsi constitués par un mélange de sel de lithium et de solvant comme dans le cas des solvants organiques. Cependant, le sel de lithium est sous la forme d'un complexe cationique solvaté, associé à un anion et il reste une quantité négligeable de solvant libre. Les électrolytes liquides ioniques solvatés les plus utilisés sont le [Li(glyme)]⁺TFSI⁻ et le [Li(glyme)]⁺FSI⁻ où le glyme est généralement le triglyme ou le tétraglyme²⁷⁵. Les liquides ioniques ont une forte viscosité et une faible conductivité ionique qui pourraient nuire à la migration des Li⁺. Cependant, une dilution par l'ajout de solvant avec une faible polarité pourrait permettre d'avoir de meilleures performances comme le démontre le groupe de Watanabe²⁷³.

Les électrolytes les plus utilisés dans les batteries Li-ion restent cependant les électrolytes organiques liquides de type carbonates. Ils sont composés d'un mélange de deux ou plusieurs solvants organiques (diméthyle carbonate (**DMC**), éthylène carbonate (**EC**), propylène carbonate (**PC**), diéthyle carbonate (**DEC**) ou encore éthyle méthyle carbonate (**EMC**)) (figure 2.4) dans lequel est dissous un sel de lithium à des concentrations suffisantes

pour assurer une conductivité ionique de l'ordre de 10^{-3} S/cm à température ambiante. Les sels de lithium les plus courants utilisés sont LiBF_4 , LiClO_4 , LiTFSI , LiPF_6 ou encore LiAsF_6 (figure 2.5) avec une conductivité ionique respective de 4,9 ; 8,4 ; 9,0 ; 10,7 et 11,1 mS/cm pour une concentration molaire dans un mélange de solvants (EC/DMC) à 25°C ^{276,277}.

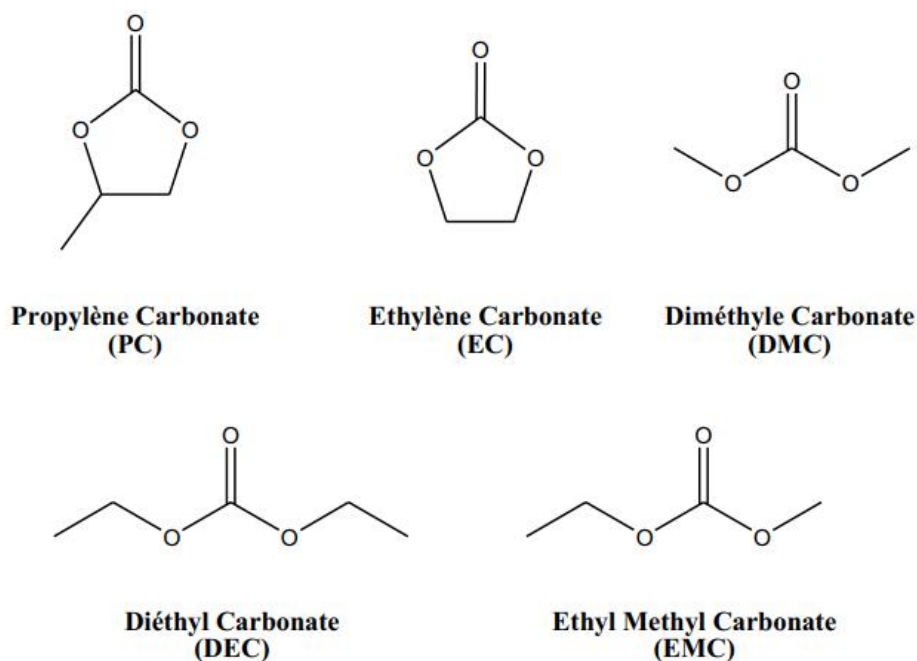


Figure 2.41 : Principaux solvants organiques utilisés dans les batteries Li-ion

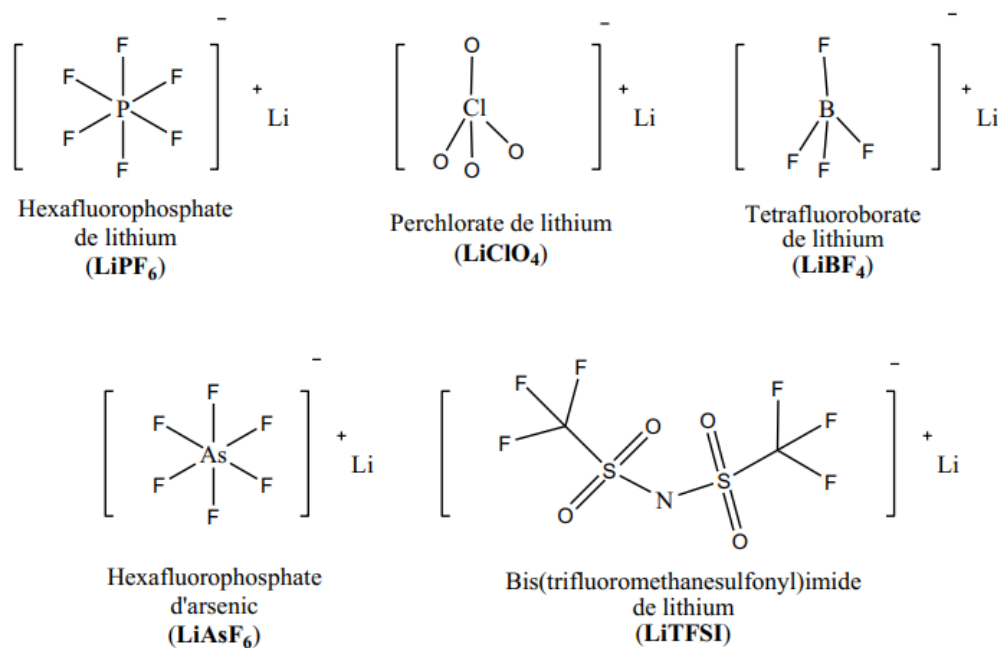


Figure 2.5 : Structures des principaux sels de lithium étudiés dans la composition des électrolytes liquides organiques

Le LiPF_6 est aujourd'hui le sel de lithium le plus utilisé comme électrolyte liquide organique. Il permet de faire des compromis en termes de dissociation, mobilité ionique et stabilité électrochimique et garder une bonne fonctionnalité même s'il reste thermiquement instable et sensible à l'eau. Le LiTFSI peut être utilisé dans certaines conditions grâce à sa stabilité dans l'eau mais il reste moins intéressant en termes de conductivité ionique²⁷¹.

Le LP30 (nom commercial de l'électrolyte composé de 1M de LiPF_6 dans un mélange 1 : 1 en masse d'EC et DMC) est l'électrolyte typique utilisé dans les batteries au lithium. Cet électrolyte a une bonne conductivité ionique ($\sigma = 15 \text{ mS.cm}^{-1}$) et est stable jusqu'à 4,5 V.

b) Formation de la couche SEI

Lors de la 1ère réduction, à bas potentiel (inférieure à 0,8 V), il se forme une couche de passivation à la surface des particules suite à la dégradation de l'électrolyte (sels et solvants). Cette couche, nommée SEI (**Solid Electrolyte Interphase**), est bénéfique au fonctionnement de la batterie. Elle est initialement observée sur une électrode au lithium par Dey *et al*^{278,279} en 1970 puis étudiée sur le graphite pour plus de sécurité à partir de 1990 par Fong *et al*²⁸⁰. La couche de passivation à l'anode (SEI) est constituée des produits de réduction suite à la réaction entre l'électrolyte et l'électrode due à des pertes d'électrons au niveau de l'anode. La formation de cette dernière intervient lorsque le potentiel redox de l'électrode est en dehors de la fenêtre électrochimique de l'électrolyte^{23,24}.

Elle permet le transport des cations Li^+ et agit comme une barrière physique aux électrons, empêchant la décomposition supplémentaire de l'électrolyte. Si cette couche n'est pas stable, la surface de l'électrode redevient exposée à une nouvelle réduction de l'électrolyte. La SEI devient donc plus épaisse avec une augmentation de son impédance entraînant une perte irréversible de capacité^{26,27}.

Il est aujourd'hui connu que ses propriétés (composition, épaisseur, morphologie, densité) peuvent significativement influencer les performances de la batterie. Pour une bonne cyclabilité, la SEI idéale devrait présenter une très faible conductivité électronique, avoir une bonne adhésion aux matériaux d'électrodes et de bonnes propriétés mécaniques (flexibilité) afin d'accommoder de possibles tensions internes dues aux variations volumiques. Elle doit aussi être assez fine pour permettre une circulation correcte du lithium lors de la lithiation/délithiation^{271,276,284,285}.

L'homogénéité de sa composition et de sa morphologie est nécessaire pour permettre une meilleure protection de la surface de l'électrode. La composition et la résistivité de la couche dépendent de la nature de l'électrolyte et du matériau d'électrode mais aussi du régime et de la température de cyclage. Cependant, elle est généralement formée d'une couche interne de composés inorganiques (LiF, Li₂CO₃, Li₂O) et d'une couche externe de composés organiques (dilithium éthylène de glycol carbonate (Li₂EDC) et LiOR (R dépendant du solvant)). Sa composition exacte reste complexe mais plusieurs techniques sont aujourd'hui utilisées pour étudier cette couche de passivation^{271,283,285,286}.

Afin d'améliorer la stabilité de la SEI et ainsi, les performances électrochimiques, des additifs peuvent être ajoutés à l'électrolyte. Ces additifs viendront ainsi renforcer certaines propriétés de la SEI comme l'homogénéité ou encore la stabilité chimique, mécanique et électrochimique.

c) Additifs

Un film de SEI efficace peut être à l'origine de meilleures performances et d'une plus longue durée de vie de la batterie. Les additifs aux électrolytes permettent d'avoir une couche SEI plus fine et d'augmenter la résistance de la cellule. L'additif doit donc avoir une fenêtre électrochimique plus étroite que celle de l'électrolyte pour se décomposer avant celui-ci²⁸⁷⁻²⁸⁹.

Dans le cas des électrodes négatives au silicium, les additifs tels que le carbonate de vinylène (**VC**) ou le carbonate de fluoroéthylène (**FEC**) sont les plus souvent ajoutés dans la solution électrolytique pour améliorer les propriétés de la SEI. Le FEC est un bon additif qui se réduit avec une perte de HF pour donner une molécule de VC et le LiF (figure 2.6)^{289,290}. Le VC se réduit pour former des polycarbonates qui vont recouvrir le matériau actif et éviter la réduction de l'électrolyte. L'utilisation de ces additifs carbonates cycliques augmente l'efficacité coulombique et la flexibilité de la couche SEI.²⁹¹⁻²⁹³

Wu *et al.*²⁶⁷ ont rapporté que la présence de LiF dans la SEI entraîne une faible impédance interfaciale. La formation de LiF augmente le potentiel de réduction de FEC (de ~0,8 V à 1,5-2 V) avec un pic de réduction à 1,7 V mesuré pour les électrolytes avec FEC. Un ajout de 0,5% en masse de LiF dans un électrolyte carbonate permet de stopper la croissance des dendrites et d'augmenter la durée de vie de la batterie^{294,295}. Zhang *et al.*²⁸⁹ ont d'ailleurs indiqué 10%

en masse de FEC comme étant la quantité d'additif idéale dans l'électrolyte carbonate pour former une couche SEI riche en LiF avec de très bonnes performances^{296,297}.

Le VC est actuellement l'additif le plus efficace pour augmenter la durée de vie des batteries à base de graphite. Plusieurs études ont permis de comparer le VC comme électrolyte additif avec le carbonate de propylène (PC), le carbonate d'éthylène (EC) ou encore l'additif FEC^{276,280,298}.

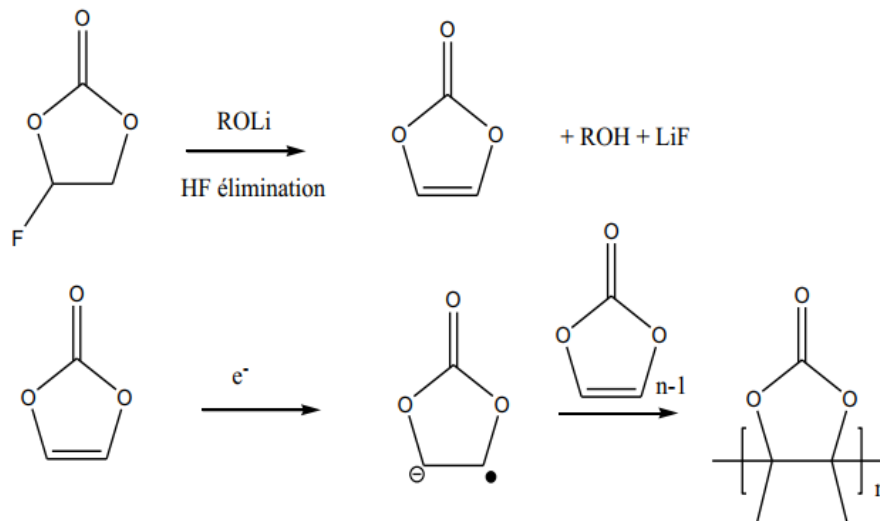


Figure 2.6 : Schéma réactionnel proposé pour la réduction de FEC et VC²⁹²

3. Matériaux d'électrode négative

Les matériaux à base de carbone représentent la quasi-totalité des matériaux commercialisés. Les matériaux d'électrode négative peuvent donc être divisés en deux grandes parties : les **matériaux carbonés** et les **alternatives au carbone**.

Le graphite, allotrope du carbone, est le premier matériau à être utilisé comme anode dans les accumulateurs lithium-ion et reste le plus courant. Il a l'avantage d'être un très bon conducteur électrique, chimiquement stable, peu toxique et subit une faible expansion volumique. Le lithium est intercalé de manière réversible (LiC_6) à un potentiel d'équilibre inférieur à 0,1 V avec une bonne cyclabilité et une capacité de 372 mAh/g²⁹⁹⁻³⁰². Un intérêt particulier a été porté sur le carbone mésoporeux (MCMB) dont la morphologie et la méthode de préparation influencent grandement le comportement électrochimique. Les nanotubes de carbone ont aussi fait l'objet d'étude. Ils confèrent aux ions une grande

mobilité et de bonnes propriétés mécaniques avec une capacité de l'ordre de 600 mAh/g³⁰³⁻³⁰⁶.

Un faible potentiel de travail, des capacités volumétriques et gravimétriques élevées, un faible coût, une bonne stabilité chimique et une faible expansion volumique, sont autant de qualités qui rendent difficile le remplacement du carbone. De part son potentiel de travail bas, des risques de formation de dendrites sont possibles par le dépôt de lithium métal en charge entraînant ainsi des court-circuits.

Pour remplacer la traditionnelle anode à base de carbone, des alliages de métaux ont été étudiés pour leur stabilité et leur conductivité^{282,307}. Le titanate de lithium, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), de structure spinelle, est un exemple d'oxyde métallique dans lequel le lithium s'insère réversiblement en formant une structure compacte de type NaCl. Il permet d'éviter la formation de la SEI. Ce matériau présente de très bonnes tenues en cyclage avec une capacité de 175 mAh.g⁻¹. Grâce à son potentiel de travail élevé (1,5 V vs. Li^+/Li), il s'avère très performant pour des hauts régimes et peut donc être réservé à des applications de puissance^{308,309}.

Beaucoup d'autres composés sont étudiés comme les matériaux de conversion (oxydes métalliques (CoO , FeO , Fe_2O_3 , NiO , hydrures ou sulfures). Ces matériaux semblent être intéressants par leur capacité élevée mais ils sont accompagnés d'une perte importante de capacité irréversible³¹⁰⁻³¹³.

Le silicium, matériau d'alliage, semble être un très bon concurrent au graphite avec une capacité dix fois supérieure (3579 mAh/g pour $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$). C'est le 2^e élément le plus abondant de la croûte terrestre. Son faible potentiel réducteur (inférieur à 0,4 V vs Li^+/Li) et son faible prix en font un matériau à l'anode très prometteur pour les accumulateurs Li-ion³¹⁴. Cependant, le silicium fait parti des matériaux dont l'usage à l'électrode négative entraîne une forte expansion volumique de 280% lors de la lithiation qui entraîne plusieurs conséquences. Une compréhension de ce phénomène d'expansion et de ces conséquences nécessite une étude plus profonde du système d'alliage LiSi.

II. Le SILICIUM, matériaux à l'électrode négative

1. Système d'alliages Li-Si

Le diagramme de phase (Figure 2.7) obtenu sur la base de l'étude du système d'alliage LiSi montre la formation de plusieurs phases cristallines : $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ($\text{Li}_{4,4}\text{Si}$), $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ ($\text{Li}_{3,25}\text{Si}$), Li_7Si_3 ($\text{Li}_{2,33}\text{Si}$), $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ($\text{Li}_{1,7}\text{Si}$). En 2009, Okamoto *et al.*³¹⁵ montre la présence d'une phase LiSi stable mais sa formation n'est pas observée à cause d'une cinétique lente. Elle se décompose au-delà de 470°C.³¹⁵⁻³¹⁷

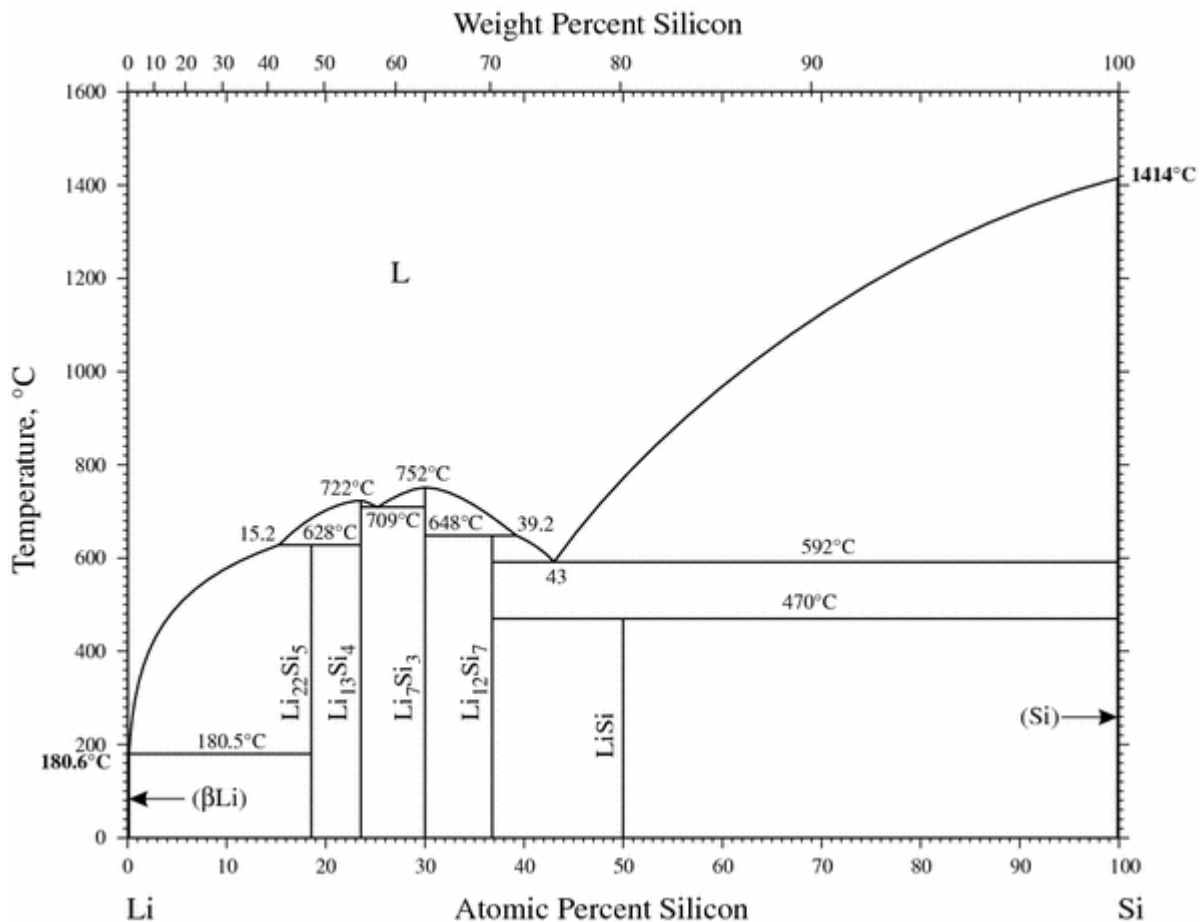


Figure 2.7 : Diagramme de phase du système d'alliage LiSi³¹⁵

L'étude électrochimique du système Li-Si à haute température (415°C) confirme que les différents alliages formés sont en accord avec le diagramme de phase. Le titrage du système LiSi, en utilisant le système LiSn comme matrice, avec un électrolyte de sel fondu eutectique LiCl-KCl montre l'apparition de quatre domaines. La figure 2.8 représente ainsi la première lithiation de l'électrode de silicium avec les quatre plateaux correspondant respectivement à

un mécanisme biphasé et chaque marche entre deux correspond à une phase définie pure.

317–320

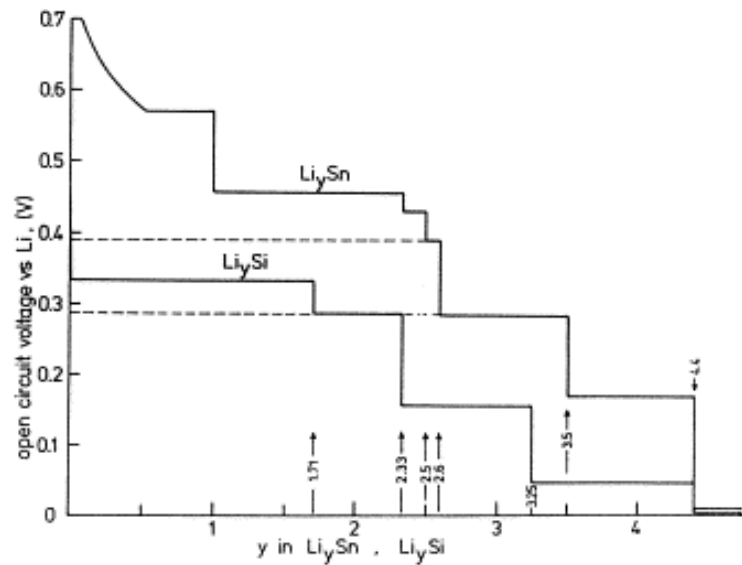


Figure 2.8: Courbe de titrage coulométrique pour le système Li-Si et LiSn à 415 °C ³²⁰

A température ambiante (25°C), le silicium ne forme pas ces phases cristallisées précédemment définies à 415°C mais subit une transition de la phase Si cristalline vers un matériau lithié amorphe. Les phases $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ($\text{Li}_{4,4}\text{Si}$) et $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ ($\text{Li}_{3,25}$) sont intercalées avec une capacité réversible majoritaire pour la phase $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$. La figure 2.9 montre le comportement électrochimique de l'électrode négative suite à l'insertion du lithium à température ambiante et à 450°C².

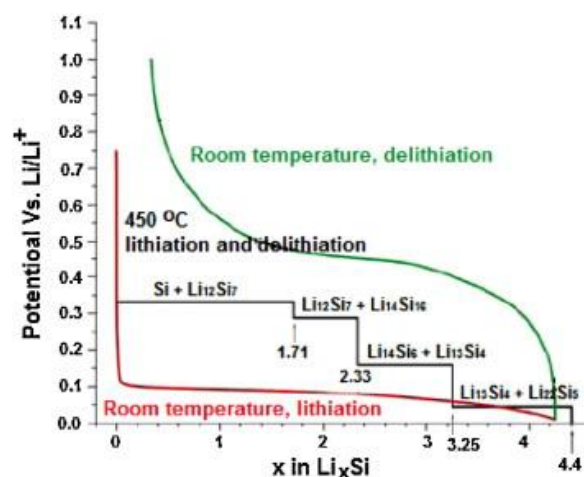


Figure 2.9 : Courbe électrochimique de lithiation et délithiation pour le silicium à température ambiante et à 450°C. ³²¹

Une étude électrochimique supplémentaire couplée à la diffraction XRD, menée par Obrovac et Christensen³²², montre l'apparition d'une nouvelle phase cristalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ avec une capacité maximale de 3579 mAh/g. En condition de cyclage, lors de la première décharge, le potentiel chute rapidement avant de former un plateau vers 0,2 V. Si la décharge atteint 0 V, le matériau lithié amorphe se cristallise en fin de lithiation en $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. L'étude de la phase met en évidence l'apparition de la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ lorsque la décharge est inférieure à 50 mV. Néanmoins, l'insertion du lithium peut être incomplète et la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ peut être absente même si le potentiel est inférieur à 50 mV à cause de la faible diffusion du lithium.^{314,322,323}

De plus, la formation de l'alliage LiSi est à l'origine d'une expansion volumique. Cette dernière peut être très importante en fonction du nombre de lithium inséré et ainsi jouer sur la stabilité de l'électrode. Plusieurs conséquences à cette expansion peuvent être constatées notamment une délamination de l'électrode, une formation d'une couche SEI instable ou tout simplement la désintégration des particules de silicium.

2. Impact de la formation du système d'alliage LiSi

a) Expansion volumique

La rapide chute de capacité lors du cyclage est la conséquence des fortes variations de volume dans la plupart des alliages avec le lithium. Cette expansion est à l'origine de contraintes mécaniques entraînant la fragmentation des particules. La capacité diminue après chaque cycle et une perte de cohésion est constatée au sein de l'électrode. Cette expansion volumique (figure 2.10) évolue quasi linéairement avec le taux Li/Si jusqu'à 275 % qui correspond à la formation du système $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. Une limitation de la profondeur de lithiation ne peut donc pas jouer sur la variation de volume.

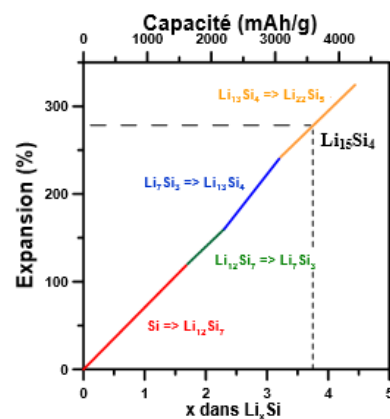


Figure 2.10 : Expansion volumique en fonction de x dans Li_xSi

b) Perte drastique de la capacité réversible

Les trois principales conséquences précédemment citées sont donc à l'origine de la perte drastique de la capacité. L'électrode peut se détacher du collecteur après plusieurs cycles (figure 2.11, délamination). Ce phénomène survient suite à l'apparition de plusieurs craquelures par la perte de connexion entre les particules de silicium. Le détachement de l'électrode du collecteur va ainsi provoquer une isolation électrique de la batterie.

Le deuxième phénomène, qui peut être constaté, est la formation d'une couche SEI instable (figure 2.11). Comme expliqué dans le paragraphe (I.B.2.a.1), elle permet le transport de Li^+ et bloque les électrons pour éviter la décomposition de l'électrolyte.^{282,324} L'épaisseur de cette couche joue un rôle très important sur la vitesse des réactions électrochimiques. Elle est de l'ordre de quelques nanomètres. L'expansion volumique suivie de la délithiation entraîne une cassure de cette dernière et l'obtention de fragments irréguliers. Après plusieurs cycles, cette couche irrégulière va s'épaissir afin de recouvrir et protéger les surfaces de silicium exposées.

L'expansion volumique sur plusieurs cycles peut aussi entraîner une désintégration des particules de silicium (figure 2.11, pulvérisation).

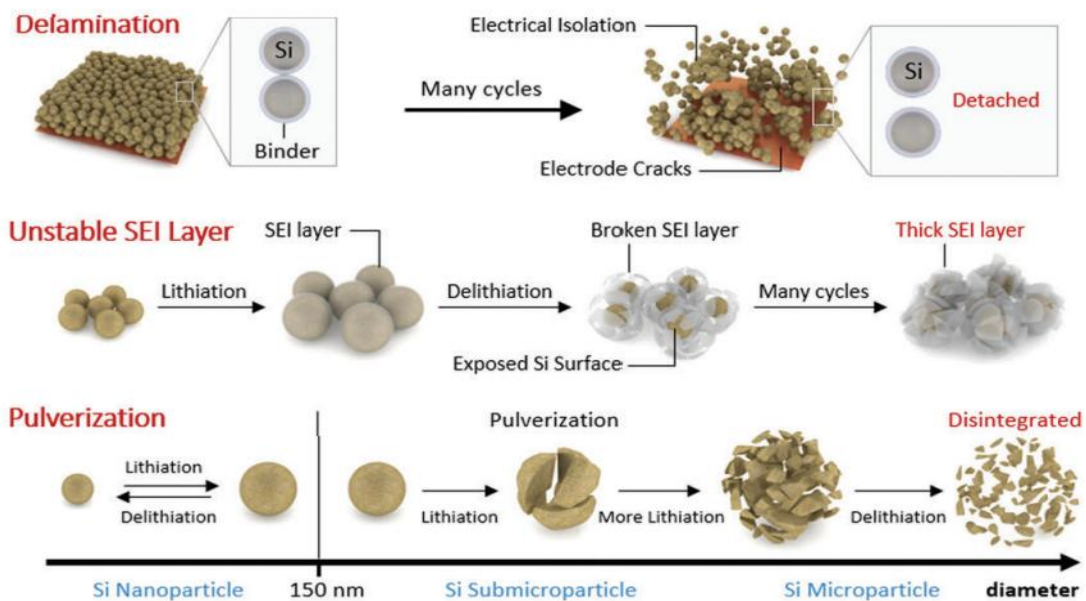


Figure 2.11 : Conséquences de l'expansion volumique de l'électrode négative à base de silicium

Comme nous l'avons vu au cours de ce chapitre, les batteries Li-ion sont des cellules électrochimiques qui fonctionnent par des réactions d'oxydo-réduction qui permettent d'effectuer des cycles de charge et de décharge. Elles sont donc composées d'électrodes positives, d'électrolyte et enfin d'électrodes négatives. Plusieurs matériaux ont été utilisés en tant qu'électrode positive. Cependant, le LFP (LiFePO_4), reste le plus utilisé grâce aux différents avantages pour les batteries Li-ion (non toxique, abondant, compatible avec la plupart des électrolytes et intercalation du lithium à un potentiel de 3,5 V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$). Les électrolytes ont été beaucoup étudiés pour pallier aux problèmes relatifs à la stabilité de la batterie et surtout à la couche de passivation (SEI). Pour les batteries à base de silicium, les électrolytes organiques liquides comme les carbonates sont les plus utilisés, accompagnés d'additifs type VC ou FEC qui améliorent la flexibilité de la SEI et augmentent l'efficacité coulombique.

Le silicium est un bon matériau actif, avec une très bonne capacité spécifique de 3580 mAh/g, pour l'électrode négative Li-ion. La réaction avec le lithium entraîne cependant une perte irréversible drastique de la capacité liée à l'expansion volumique.

Le chapitre suivant va donc montrer les différentes approches effectuées sur le silicium, la formulation et le choix du liant polymère pour permettre d'améliorer la cyclabilité et ainsi les rétentions de capacité du silicium.

Chapitre 3 :
Amélioration de la cyclabilité :
Vers une électrode à base de
silicium stable

Pour posséder une bonne stabilité en cyclage électrochimique et une grande capacité les électrodes composites à base de silicium doivent posséder certaines propriétés structurales :

- Une structure nanoporeuse pour accommoder la variation de volume lors du cyclage électrochimique et la diffusion de l'électrolyte.
- Un réseau conducteur électrique percolant à travers toute l'électrode, pour contrer la faible conductivité du silicium
- Une surface externe de l'électrode stable pour permettre la formation d'une couche de passivation : SEI Solid Electrolyte Interphase, fine et stable à la surface du silicium.

Pour obtenir ces propriétés structurales, différents paramètres peuvent alors être modifiés comme la morphologie du silicium (diamètre moyen des particules, taux d'oxyde de surface en particulier), le choix du matériau conducteur (type d'additif carboné), le choix d'un liant polymère (structure et masses molaires moyennes) ou encore les paramètres associés à la formulation. Beaucoup de recherches ont été menées ces dernières années pour résoudre les principales problématiques liées à l'expansion volumique du silicium au cours du cyclage, à la faible conductivité de l'électrode composite et à l'instabilité de la couche de SEI³²⁵ et ainsi améliorer la tenue en cyclage d'électrodes à base de silicium.

I. Impact des caractéristiques du silicium

1. Morphologie et diamètre moyen des particules

Une des solutions possibles pour contrer les effets négatifs de l'expansion volumique du silicium, est de jouer sur la morphologie et le diamètre des particules. Plusieurs études sur la stratégie de design du silicium ont ainsi montré l'intérêt de contrôler la morphologie des particules de silicium pour améliorer les performances des batteries Li-ion^{314,326}. Des **systèmes poreux, des particules creuses ou non** (nanoparticules, structures cœur-coquille solides, structures cœur-coquille creuses, structures type « œuf »), **des nanofils, des nanofibres / nanotubes**, et des **composites à base de silicium** ont ainsi été successivement envisagés³²⁷⁻³³⁰. Plusieurs exemples avec des nanoparticules, des nanotubes, des films sont ainsi venues confirmer que la taille et la forme des particules de silicium ont une grande influence sur la capacité électrochimique mesurée et la rétention de capacité.

Un système à **structure « jaune / coquille »** en particulier, similaire à un œuf, permet de créer un espace entre le silicium, la silice et le carbone externe. Les couches protectrices de silice et de carbone permettent d'éviter des réactions irréversibles avec l'électrolyte et d'avoir une couche de SEI stable. Ce système possède des performances électrochimiques améliorées avec une capacité réversible de 785 mAh.g^{-1} après 100 cycles comparé à un système Si@C à structure cœur-coquille³²⁷. Cependant, le composite Si/C qui possède une porosité supérieure est peut-être plus intéressant encore car il permet d'accommoder le changement de volume lors du cyclage. Le composite Si/C présente une capacité réversible de 2500 mAh.g^{-1} pour une vitesse de cyclage de 1 C après 100 cycles et une efficacité coulombique de plus de 98%³³¹. Des études avec les **nanocomposites** Si/nanotubes de carbone, Si/graphène ont montré de bonnes capacités réversibles après 100 cycles. Il est cependant important d'homogénéiser le mélange avec le silicium pour obtenir une stabilité électrochimique correcte pour l'électrode³¹⁴. Une bonne dispersion permet par ailleurs d'éviter la formation d'agglomérats qui sont des zones avec plus de probabilité de fracture ou de pulvérisation durant le cyclage^{332,333}.

L'importance de la morphologie des particules de silicium sur le comportement électrochimique a pu être aussi démontrée par l'utilisation seule d'un silicium hiérarchiquement poreux (hp-SINSs) dans une publication de Cia *et al.*³³⁴. Une coque mésoporeuse, composée de nanoparticules de 3 nm et un cœur solide de 100 nm, à base de nanosphères de silice est réduite en silicium en présence de vapeur de magnésium (figure 3.1). Le MgO formé et la silice résiduelle sont finalement enlevés par un traitement à l'acide chlorhydrique. Cette étude a permis de souligner l'importance de la porosité des nanoparticules de silicium par rapport à un silicium commercial. Le hp-SiNS donne une capacité réversible de 1800 mAh/g après 200 cycles, là où le silicium commercial conduit à une capacité inférieure à 1000 mAh/g après seulement 100 cycles.

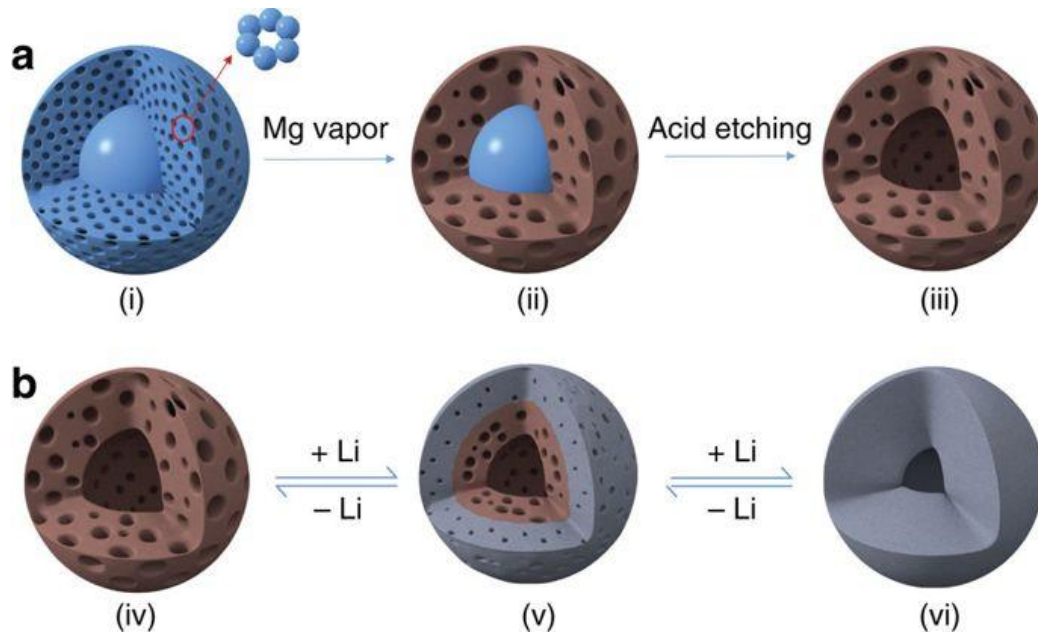


Figure 3.1 : a) Méthode de synthèse et b) processus de lithiation/délithiation de nanoparticules de SiNSs hiérarchiquement poreuses³³⁴

Grace à cette structure, l'expansion volumique s'effectue à l'intérieur de la coque, préservant ainsi l'intégrité des particules. La méso-porosité et le vide interne facilitent la formation d'une couche de passivation (SEI) stable et permettent une bonne diffusion des ions. Cette structure permet ainsi d'augmenter la durée de cyclabilité du silicium avec une capacité réversible maintenue lors des cyclages.

L'étude de Chan *et al.*³³⁵ reste parmi les designs les plus intéressants avec une capacité de rétention stable à 3125 mAh/g sur 100 cycles. Ils ont ainsi fabriqué des nanofils de silicium par dépôt chimique en phase vapeur sur une couche d'acier inoxydable. Ces nanofils de Si ont une conductivité électronique suffisante le long de l'axe longitudinal et peuvent donc fonctionner sans l'ajout de carbone. La figure 3.2 présente la différence se produisant entre le silicium massif, des nanofils et des particules de silicium avant et après cyclage. Une désagrégation est observée dans le cas du Si massif et des particules alors que l'intégrité de l'électrode est, en théorie, conservée dans le cas des nanofils.

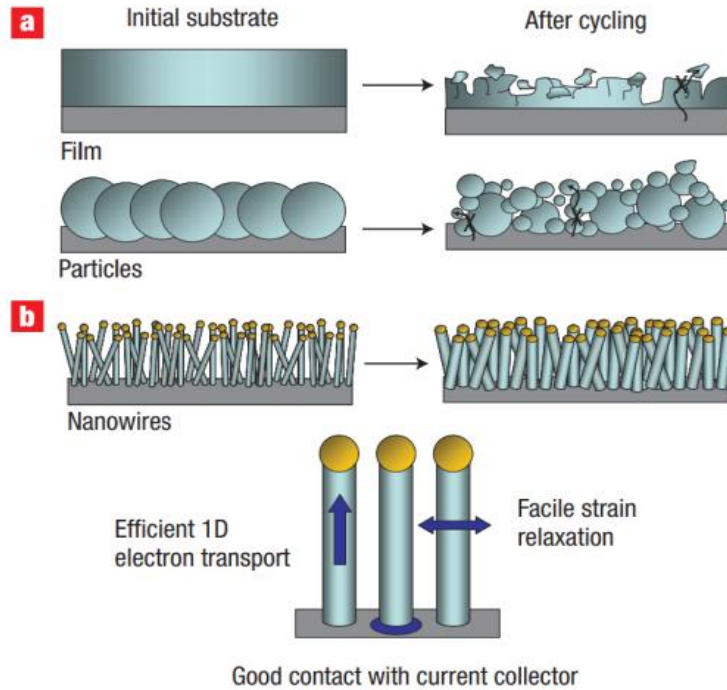


Figure 3.2 : Comparaison du changement de morphologie sur (a) un film de silicium et des particules de silicium et (b) des nanofils de silicium après cyclage³³⁵

L'utilisation du silicium seul comme anode présente également d'autres inconvénients que la variation de volume, à savoir la possibilité de fortes réactions de surface avec l'électrolyte, il faut aussi souligner la faible conductivité électrique intrinsèque du silicium. Dans ce contexte, l'étude de composites (Si/métaux), des matériaux très conducteurs, tels que les systèmes Si/Ag, Si/TiSi₂, Cu₃Si a été entreprise et ces matériaux ont montré de très bonnes stabilités sur 100 cycles³³⁶. L'utilisation Cu₃Si en particulier a permis d'obtenir des performances supérieures à celles mesurées pour des nanoparticules de Si^{337,338}. D'autre part, l'addition d'une couche d'Al₂O₃ sur la surface de nano-câbles de CuSi a été également testée par Hwang *et al.*³²⁹ Cette couche fait office de couche de protection pour réguler la diffusion de l'électrolyte dans l'électrode et faciliter la formation d'une couche de SEI stable. Une capacité spécifique de 1560 mAh.g⁻¹ après 100 cycles a pu être obtenue pour cette structure.

En conclusion de ce paragraphe, l'utilisation de particules de taille nanométrique permet ainsi d'éviter la pulvérisation du silicium³³⁹⁻³⁴¹. Néanmoins, les nanostructures de silicium entraînent plusieurs désavantages, notamment :

- Une grande réactivité avec l'électrolyte due à la grande surface de contact entraînant une faible cyclabilité et une grande capacité irréversible

- Des densités d'énergie basses
- Une étape de synthèse compliquée à faible rendement à partir de précurseurs à haut coût
- Des problèmes de sécurité inhérents aux particules de taille nanométrique

Ces désavantages peuvent être diminués en choisissant des particules de Si de diamètres supérieurs (micrométrique). De plus, le silicium micrométrique est à la fois peu cher, commercialement disponible en grande quantité et possède une densité d'énergie plus grande que le silicium nanométrique^{342,343}.

2. Taux de silanol du silicium

Le silicium est le deuxième élément le plus abondant sur la croûte terrestre après l'oxygène. Il est essentiellement présent sous la forme de dioxyde de silicium, plus communément appelé quartz et de très nombreux silicates. L'utilisation du silicium pour les batteries nécessite a priori un degré de pureté supérieur de 90% pour obtenir de bonnes capacités³⁴⁴⁻³⁴⁶. Le taux d'oxyde en surface du silicium impacte les performances électrochimiques de ce dernier. Des oxydes de type SiOx sont naturellement présents à la surface du silicium et leur quantité augmente sous atmosphère ambiante³⁴⁶. Le broyage planétaire à billes peut aussi favoriser l'augmentation de cette couche s'il est effectué sous atmosphère ambiante. Wang *et al.*⁵⁴ ont estimé cet effet du broyage à un pourcentage de 24% de SiOx soit près de 12% d'oxyde en surface. Une étude de Toudjine *et al.*³⁴⁷ a par ailleurs mis en avant l'impact du taux d'oxyde sur les performances électrochimiques. Ces auteurs ont oxydé du silicium par chauffage sous air ou en contact avec de l'eau. L'oxydation du silicium entraîne la formation d'une couche SiO₂ épaisse et dense avec une plus forte porosité ainsi que la formation de bulles de H₂ résultantes de la réaction du silicium avec l'eau. La formation du dihydrogène rend difficile la production à grande échelle³⁴⁸. De plus, la silice est a priori inactive électrochimiquement par rapport au lithium. La forte densité de la silice limite l'accès au silicium et réduit la réactivité de ce dernier. Cependant, une quantité de 11% SiO₂ permettrait de bénéficier de toute la capacité spécifique du silicium. Une légère augmentation de la couche d'oxyde ne compromet donc pas la performance électrochimique initiale du silicium³⁴⁹.

3. Grammage de l'électrode (charges en matière active)

Le grammage en silicium est un paramètre très important qui intervient directement dans la rétention de la capacité de l'électrode à base de silicium en fonction du nombre de cycles. Il correspond à la quantité de silicium présente sur la surface de l'électrode. Même avec une capacité théorique de 3578 mAh/g, le silicium ne fonctionne pas correctement avec un grammage supérieur à 1-2 mg/cm². La capacité diminue lorsque le grammage augmente suite à de forts stress mécaniques entre le silicium, les différents constituants de l'électrode et l'interface du collecteur de courant. Le type de carbone additif conducteur joue aussi un rôle très important sur la stabilité du cyclage de l'électrode à base de silicium. En effet, il existe une valeur seuil de grammage pour laquelle une perte drastique de la capacité sera constatée. Elle est de 1,75 mg/cm² pour les particules de carbone, 2,25 mg/cm² pour les nanotubes de carbone et de 3 mg/cm² pour les nanofeuillets de carbone³⁵⁰. Les nanofeuillets agissent ici comme un lubrifiant et permettent le glissement des particules de silicium. Cette propriété va minimiser le stress mécanique en plus de limiter la rupture de la couche SEI. Le carbone black choisi avec une taille de particules d'environ 40 nm ne permet pas de garder la cohésion de l'électrode au-delà de 2 mg/cm² de silicium. Le choix du type de carbone est donc aussi important que celui du silicium et du polymère liant pour avoir une stabilité de cyclage. La taille des particules du carbone conducteur doit ainsi être ajustée à la taille du silicium pour permettre une distribution homogène et ainsi éviter les agrégats de particules de silicium³⁵¹. Une étude de Karkar *et al.*³⁵² montre en particulier, l'impact du choix du polymère liant ainsi que du pourcentage en masse de liant sur l'efficacité sur le 1^{er} cycle en fonction du grammage. Pour un grammage de 1 mg/cm², un faible pourcentage en masse de liant (4%) donne une forte irréversibilité au 1^{er} cycle alors que pour un grammage plus élevé de 2,5 mg/cm², ce maximum est atteint avec un pourcentage de liant autour de 7-8% en masse dans la formulation. La conclusion est que la faible quantité de liant ne permettrait pas de recouvrir tout le silicium et ainsi agir comme une SEI artificielle³⁵³⁻³⁵⁵. Cette forte capacité irréversible sera donc attribuée à l'absence d'une couche protectrice avant la formation de la SEI pour minimiser le contact avec l'électrolyte. De plus, la faible quantité de liant pour un grammage de 2,5 mg/cm² impliquerait une perte de contact suite à une dégradation mécanique de l'électrode^{100,350}. La modification de la surface du collecteur de

courant pourrait aussi permettre de limiter la délamination de l'électrode pour des grammages plus élevés^{3,356-359}.

Mazouzi *et al.*³⁵⁶ ont d'ailleurs travaillé dans ce sens en utilisant une mousse de cuivre pour créer une électrode en 3D. Cette électrode permet de travailler à un grammage de 10 mg/cm² de silicium sur 400 cycles avec une amélioration des performances en puissance.

II. Formulation et Procédés de mise en œuvre de l'électrode

La formulation et la mise en œuvre de l'électrode consiste en trois grandes étapes : 1) le mélange, 2) l'enduction et 3) le séchage. Le mélange est ici l'étape la plus importante. La technique de mélange joue sur l'homogénéité de l'encre mais aussi sur l'activation du matériau actif (silicium). L'enduction permet d'avoir une épaisseur du film uniforme mais aussi d'avoir un grammage (charge de silicium dans la surface de l'électrode) stable. Le type de matériaux utilisés, électroactifs ou non, ainsi que le procédé de mélange mis en œuvre vont avoir un impact déterminant sur les propriétés de l'électrode finale. L'étape de séchage a une influence particulière sur les interactions mises en jeu entre les composants de l'électrode. D'autres étapes peuvent être ajoutées à cette mise en œuvre pour permettre d'améliorer les propriétés de l'électrode. Le mélange se fait à partir d'appareils spécifiques permettant d'avoir une bonne homogénéisation des composants de l'encre pour l'électrode.

1. Formulation de l'encre

a) Broyage mécanique

Des appareils de mélange telles que les broyeurs à billes de type planétaire (Fritsch Pulverisette 7) ou vibratoire (SPEX) sont le plus souvent utilisés pour la préparation de l'encre pour les électrodes. Ces broyeurs sollicitent mécaniquement la poudre par des collisions avec des billes en mouvement. Ils assurent les procédés de broyage et de mélange pour permettre l'obtention d'un mélange homogène par un broyage énergétique et rapide jusque dans le domaine nanométrique. Le rapport volumique billes/cellules, le nombre de billes et l'énergie fournie par l'appareil sont des paramètres qui vont jouer sur l'efficacité du broyage. Le **broyeur planétaire** est constitué d'un disque rotatif horizontal sur lequel sont fixées des jarres tournant en sens opposé du disque. La rotation de la jarre fait rouler les

billes contre la paroi (effet de friction) alors que la rotation du plateau provoque un choc sur les billes (effet d'impact). Le **broyeur vibratoire (SPEX)** est une méthode de broyage plus énergétique que la précédente. L'échantillon ainsi que les billes sont introduits dans une cellule fixée dans un étau relié à un arbre. Ce broyage s'effectue par un mouvement de rotation en « 8 » à une fréquence habituellement de 14 Hz. Ce broyeur est celui qui est le plus souvent utilisé dans le broyage des composites à base de silicium. Gauthier et al^{360,361} ont ici montré qu'il était possible de travailler avec du silicium micrométrique par le recyclage de wafers de silicium pour obtenir des capacités comparables voire supérieures à l'utilisation de silicium nanométrique sur plus de 500 cycles. Le protocole de broyage du silicium micrométrique est réalisé pendant 20 heures dans un broyeur à billes (SPEX) sous argon. Les particules micrométriques (2 μm en moyenne) vont former après broyage des agglomérats dispersés de particules sub-micrométriques. Une étude complémentaire avec du Si 20 mesh a montré que, de façon intéressante, la morphologie du Si après broyage ne dépend pas de la taille des particules initiales. La nature amorphe ou cristalline du silicium pourrait cependant impliquer une structuration différente après le broyage³⁶². Le silicium micrométrique commercial donne ainsi, après le broyage, deux populations d'agglomérats inhomogènes autour de 2-3 μm et de 10-20 μm ³⁶⁰. Cette méthode de formulation permet d'obtenir une nano-structuration avec des cristallites de 10 nm. Il en résulte la présence de nombreux domaines cristallins et des joints de grains comme représenté dans la figure 3.3^{363,364}.

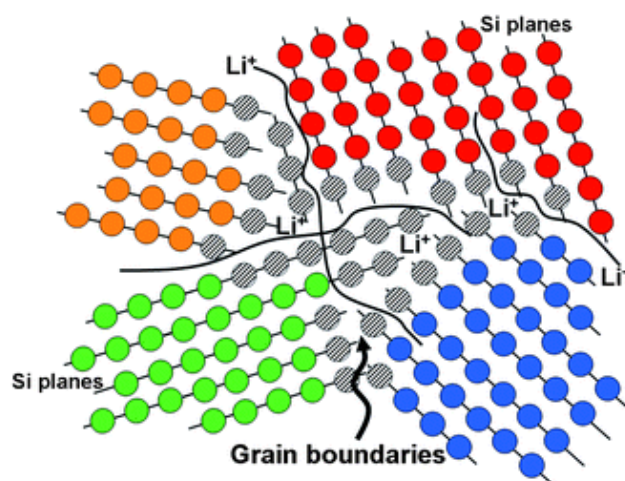


Figure 3.3 : Nanostructure du silicium micrométrique broyé³⁶⁰

Cette nano-structuration permet ainsi d'avoir les avantages du silicium nanométrique en utilisant, au départ du silicium micrométrique. Ce silicium « nanométrique » obtenu *in situ* donne de meilleures performances électrochimiques que le silicium micrométrique non broyé mais aussi une meilleure stabilité dans le temps que du silicium initialement nanométrique. L'interface au niveau des limites de grains, permettant une amélioration de la diffusion du lithium dans le matériau, pourrait expliquer ces meilleures performances^{336,365}.

Le broyage du silicium dans ces conditions permet en plus de diminuer le taux d'oxyde à la surface du silicium en enlevant les couches de silice. Une faible couche permet l'interaction entre le silicium et le polymère. Le broyage au SPEX provoque cependant une dégradation importante du liant polymère. Cette dégradation joue énormément sur les propriétés du polymère et de l'électrode finale. Chartrel *et al.*³⁶⁶ ont ainsi montré l'impact de cette technique sur l'acide polyacrylique (PAA) comme liant polymère. Cette étude récente démontre l'impact du SPEX sur les performances électrochimiques avec différentes masses molaires de PAA. Dans le cas de la formulation avec le broyage du PAA450K, la capacité du silicium est quasi-totalement perdue au bout des 20 cycles. Lorsque le polymère est rajouté après le broyage au SPEX des poudres, la capacité du silicium est conservée avec une efficacité de 65%.

b) Séchage de l'électrode

Le séchage de l'électrode est une étape importante car il va également contrôler l'organisation des constituants de l'électrode. Hochgatterer *et al.*³⁶⁷ ont émis l'hypothèse que la procédure de séchage permet de consolider les liaisons entre le silicium et le polymère par la formation de fonctions esters (figure 3.4) entre l'alcool du silanol et l'acide carboxylique de la CMC dans le cas de ce liant polymère.

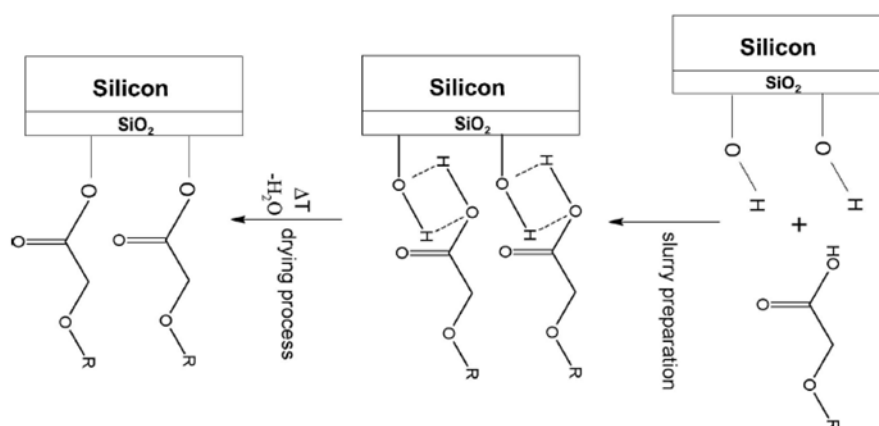


Figure 3.4 : Impact du séchage de l'électrode sur les interactions entre le silicium et le liant polymère³⁶⁷

Outre la possibilité de liaison entre les constituants, le séchage va permettre la création de pores grâce à l'évaporation du solvant, essentiels pour l'accommodation de l'expansion volumique³⁶⁸. La vitesse de séchage influe beaucoup sur les propriétés de l'électrode tant sur la microstructure que sur les performances électrochimiques³⁶⁹. Une vitesse d'évaporation trop rapide par la présence d'une source de chaleur élevée entraîne une migration du liant à la surface de l'électrode. Une perte de l'adhérence à l'interface électrode – collecteur de courant peut aussi être observée, entraînant une délamination et peut ainsi être à l'origine d'une diminution drastique de performances^{370,371}. Jaiser *et al.*³⁷² ont caractérisé la présence du liant polymère à la surface de l'électrode grâce à une étude d'analyse dispersive en énergie. Cette étude démontre un enrichissement en liant à la surface lors de l'application de taux de séchage élevés. Ce phénomène dépend de deux processus fondamentaux, à savoir l'action capillaire et la diffusion^{369,373}.

2. Stockage de l'électrode et Maturation

La maturation est une étape supplémentaire qui peut être ajoutée à la formulation de l'électrode pour permettre d'améliorer encore les rétentions de capacité. Elle consiste à stocker l'électrode sous atmosphère humide pendant 2 à 3 jours avant le séchage sous vide (Figure 3.5a)³⁷⁴. Ce procédé a été initié par R. Hernandez et le groupe de B. Lestriez³⁷⁵ avec la CMC et le PAA utilisés comme liants et en milieu tampon acide à pH 3. Les bénéfices de cette étape supplémentaire sont plus particulièrement visibles dans le cas de la CMC avec une meilleure stabilité de la rétention de capacité après 50 décharges^{351,352}. La stabilisation du pH à cette valeur permet de renforcer la connexion entre la CMC et les autres constituants

de l'électrode par l'introduction de plusieurs protons qui vont initier de nouvelles interactions³⁷⁴. Cette étape permet aussi d'augmenter la force d'adhésion de l'électrode sur le collecteur de courant. Grâce à l'humidité, l'acide citrique contenu dans la solution tampon ainsi que les fonctions de la CMC vont corroder le collecteur de courant en créant des liaisons Cu-OOC, Cu₂O et Cu(OCOR)₂³⁷⁵. Ces liaisons vont renforcer l'adhérence entre l'électrode et le collecteur et ainsi permettre de diminuer le phénomène de délamination. L'irréversibilité au premier cycle de la cellule avec la CMC est d'ailleurs efficacement réduite. De plus, les performances électrochimiques montrent une nette amélioration de la rétention de capacité avec la CMC suite à la maturation (figure 3.5b)^{352,374}.

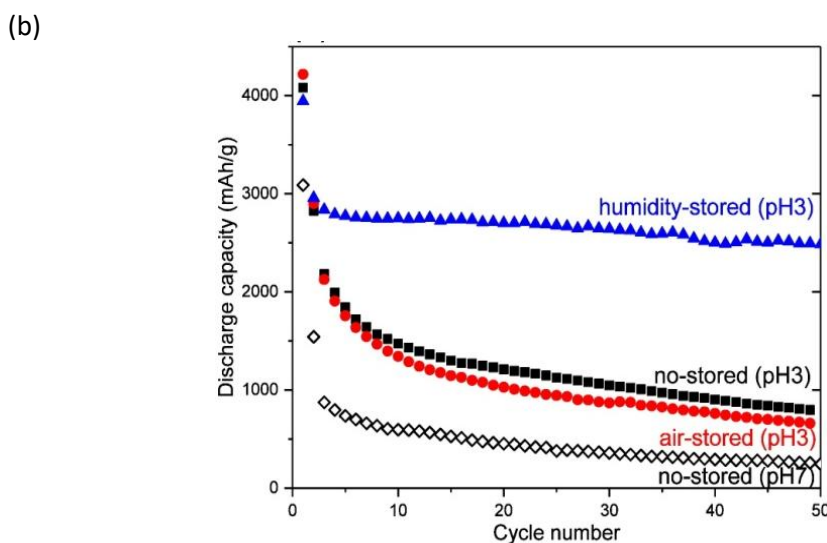
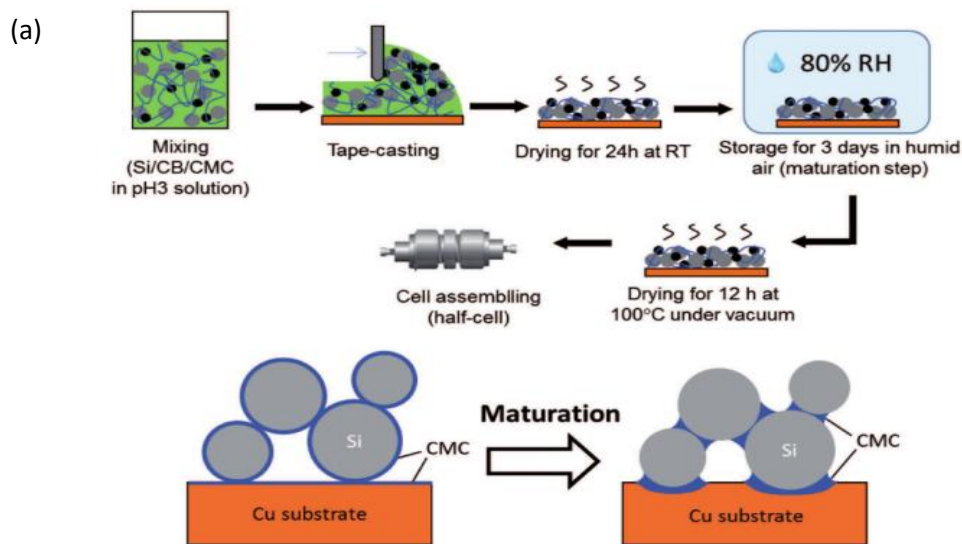
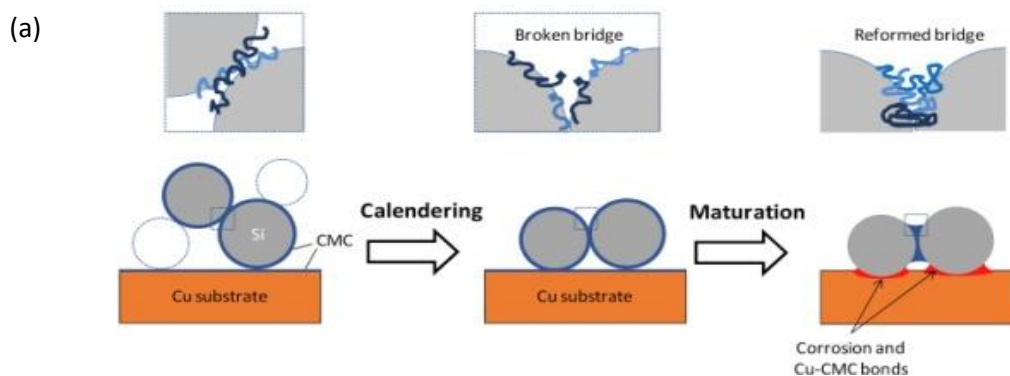


Figure 3.5 : Mécanisme de la maturation d'électrode (a) et effet sur la rétention de capacité du silicium en présence de la CMC (b)³⁷⁴

3. Porosité de l'électrode/calendrage

La porosité est une propriété fondamentale du composite à base de silicium, dont le contrôle permet d'obtenir une bonne stabilité de l'électrode. Son augmentation permet d'accroître le volume disponible pour l'accommodation de l'expansion volumique due à l'alliage LiSi. Cette porosité peut être apportée au travers des différents constituants de l'électrode. Pour le silicium, cela peut se faire en jouant sur sa morphologie comme précédemment décrit^{334,335}. L'ajout d'un liant polymère semble aussi être une solution pour diminuer la surface de contact avec le silicium et maintenir une adhérence entre l'électrode et le collecteur de courant. Kim *et al*³⁷⁶ ont, en particulier, utilisé un système d'électrode négative à base de silicium à haute porosité. Sur une poudre (diamètre de 10 μ m) de silicium macroporeux (diamètre des pores 100 nm), sont ajoutés successivement le polysaccharide (agarose) puis le carbone. L'agarose est ici utilisé comme source de carbone et liant polymère. La bonne dispersion de ces particules est aussi essentielle pour augmenter les probabilités de contacts et atteindre la capacité maximale de l'électrode. Cependant, une porosité trop importante pénalise le contact électronique au sein de l'électrode et la densité d'énergie de la batterie.

Le calendrage est un procédé qui permet de fabriquer des feuillets ou des films. Il est souvent utilisé dans la mise en œuvre des électrodes à base de carbone pour contrôler la porosité. Cependant, le calendrage est néfaste pour les électrodes à base de silicium. Il diminue la porosité par une compression de l'électrode qui induit une modification des interfaces. Cela dit, Karkar *et al*³⁷⁷ ont proposé une solution aux problématiques apportées par l'utilisation du calendrage sur les électrodes à base de silicium. Il consiste à réaliser une maturation de l'électrode après le calendrage (figure 3.6).



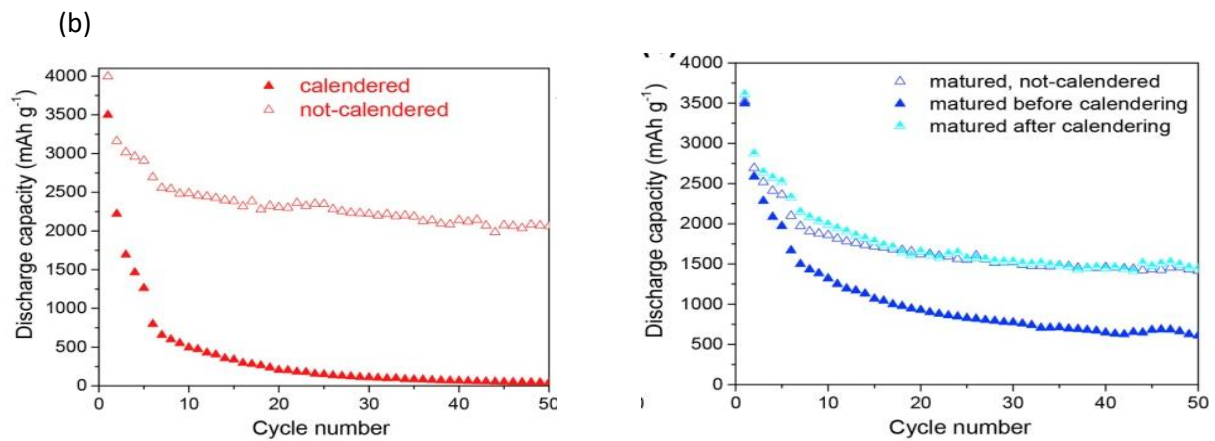


Figure 3.6: Principe du calandrage d'une électrode à base de silicium (a) et effet de la maturation avant et après calandrage (b)³⁷⁷

III. Liants polymères pour électrodes négatives à base de silicium

L'intérêt de l'utilisation d'un polymère en tant que liant permet d'absorber l'expansion volumique du silicium qui entraîne la perte drastique de la capacité comme précédemment explicité dans le chapitre 2.II.2. Le fluorure de poly(vinylidène) (PVDF) et le poly(tetrafluoroéthylène)-teflon (PTFE) sont les premiers polymères à avoir été testés et utilisés comme liants d'électrodes négatives. Ils sont largement utilisés comme liants dans la fabrication de batteries et de piles au lithium, notamment pour les cathodes. Il s'agit de polymères très hydrophobes, possédant des liaisons fortes C-C et C-F ce qui leur confère une stabilité chimique et mécanique très élevée. Le PVDF, plus utilisé que le PTFE, présente une bonne résistance aux tensions mécaniques élevées et offre également une bonne stabilité électrochimique au contact des mélanges d'électrolytes. Aujourd'hui encore, le PTFE est très utilisé dans le domaine de l'industrie en raison de sa stabilité mécanique et sa forte adhérence au collecteur de courant. Dans le cas des tests de ces polymères fluorés comme liants d'anodes à base de silicium, les résultats ont été très décevants. Ceci pourrait s'expliquer par les propriétés intrinsèques de ce type de polymère (hydrophobicité en particulier). De plus, ils sont insolubles en milieu aqueux et nécessitent donc l'utilisation de solvants organiques toxiques comme le NMP (N-méthyl-2-pyrrolidone), ce qui génère un impact négatif en termes d'éco compatibilité et complique la recyclabilité des composants.

Dans le but de proposer une démarche plus « verte » et plus respectueuse de l'environnement, il apparaît ainsi pertinent de remplacer ces polymères fluorés par d'autres

polymères synthétiques non fluorés ou encore des biopolymères solubles dans l'eau ou l'éthanol. Bressel *et al.*⁴ ont récemment publié un article de revue de ces différents liants polymères « verts » selon l'aptitude de traitement (recyclage), la composition chimique et la disponibilité dans la nature (Figure 3.7).

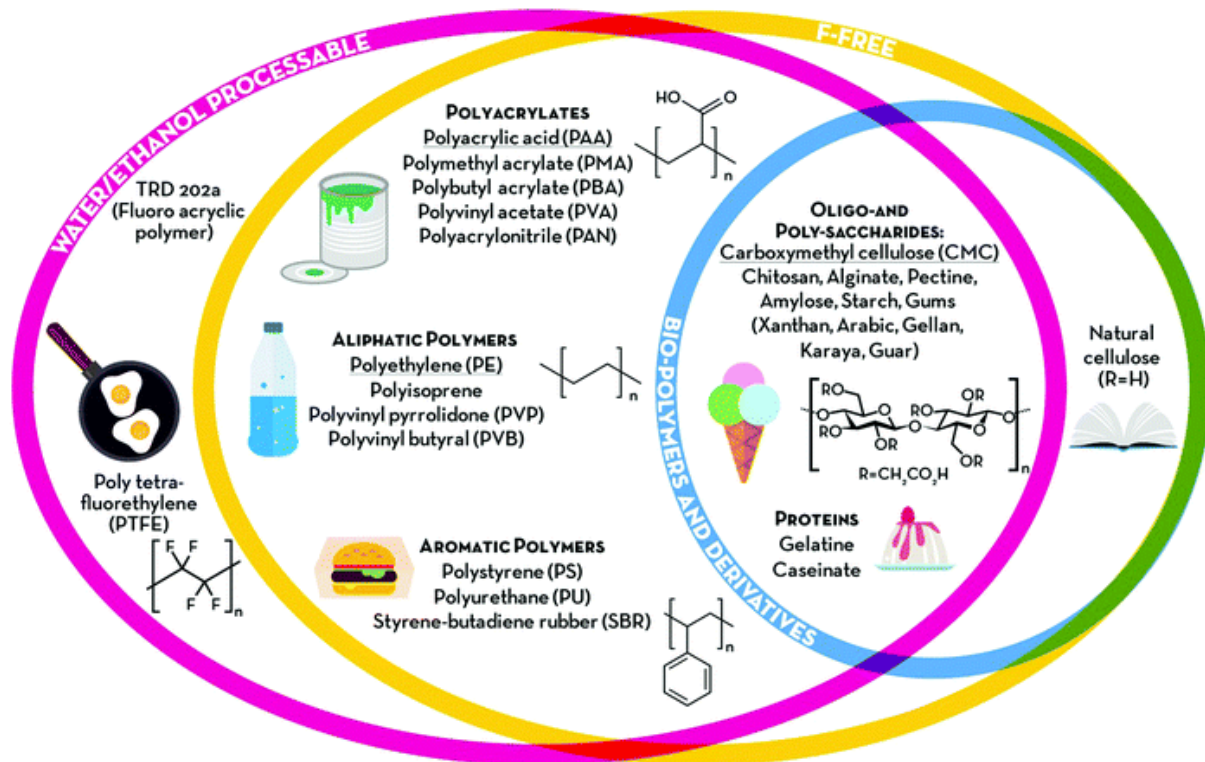


Figure 3.7 : Classement des liants polymère en fonction de leur composition chimique, biodisponibilité et processibilité⁴

A. Propriétés physico-chimiques des polymères impactant la tenue en cyclage électrochimique d'électrodes négatives composites a base de silicium – Exemple de la CMC

Afin de commenter les aspects physico-chimiques des liants polymères importants pour les propriétés électrochimiques de l'électrode composite, nous allons prendre comme exemple la carboxyméthylcellulose, (CMC). Ce biopolymère semi-synthétique est le plus étudié et utilisé comme liant d'anodes à base de silicium. C'est un polysaccharide semi-synthétique dérivé de la cellulose par la substitution partielle des fonctions hydroxyles –OH par des fonctions carboxyméthyles –CH₂-COOH. Un degré de substitution, correspondant à la fraction de fonctions –OH substituées, peut être ainsi défini (variant ainsi en théorie entre 0

et 3). La CMC est commercialement produite sous la forme de sels de carboxylate avec un DS compris entre 0,4 et 1,5. Ce polymère constitue un exemple, extrêmement étudié, pour déterminer quelles propriétés physico-chimiques d'un liant polymère impactent la stabilité de la capacité de l'anode composite à base de silicium^{351,374,378,379}. Il faut ici distinguer :

- 1) les propriétés du polymère seul comme ses **masses molaires moyennes Mn et Mw, le type de fonctions latérales et leur taux de substitution (DS), les propriétés mécaniques,**
- 2) les **interactions polymère/solvant** qui vont contrôler l'extension des chaînes de polymère en solution et les **interactions polymère/silicium** qui vont contrôler l'extension des chaînes de polymère sur le silicium.

Dans le cas de la CMC, les **interactions polymère/solvant** dépendent énormément du degré de substitution des fonctions carboxyliques. La conformation et la densité de charge du polymère dans l'eau dérivent du DS et influent son hydrophobicité et l'interaction avec les autres constituants de l'électrode³⁷⁸. En dessous d'un DS de 1 et au dessus de 1,2, la CMC va adopter respectivement une conformation en pelote et en hélicoïde. Lorsque le DS est compris entre 1 et 1,2, ce polysaccharide aura une conformation étendue. Dans le cas des **interactions polymère/silicium** il faut noter que la CMC présente des fonctions carboxylates de sodium ou de potassium. Ces fonctions carboxylates, en milieu acide, vont ainsi pouvoir réagir avec les fonctions silanol –SiOH du silicium, donnant éventuellement des esters, et jouer ainsi sur la rétention de capacité.

Les masses molaires moyennes Mn et Mw ainsi que les taux de substitution DS vont aussi entrer aussi en jeu comme le montre l'étude de Lee *et al*³⁷⁹ en utilisant différentes masses molaires de CMC avec des degrés de substitution variés. Cette étude montre que la CMC250 (cad 250000 g/mol) avec DS=1,2 et la CMC90 (90000 g/mol) avec DS=0,7 permettent d'avoir les meilleures rétentions de capacité. Ceci démontre clairement l'importance à la fois des interactions polymère/silicium mais aussi de la longueur des chaînes sur les propriétés électrochimiques. Plusieurs articles ont par ailleurs démontré la capacité de la CMC à interagir chimiquement avec les matériaux actifs pour influencer le comportement électrochimique de l'électrode (estérification des silanols en particulier)^{367,380-383}. Cependant, la nature des interactions entre le polymère et les autres constituants de l'électrode notamment le silicium reste sujet à caution. Il semble en particulier important ici

de tenir compte de l'impact du pH sur les types d'interactions possibles. A ce niveau, il est important, pour le raisonnement, de faire intervenir le point isoélectrique du silicium et le pKa de la CMC. Ces potentiels, où les molécules sont sous la forme d'ions mixtes, permettent de définir les types d'interactions existantes (attractives +/- ou répulsives ++ et --). Le pI est de 3,5 pour le Silicium, égal au pKa de la CMC. Ainsi, le silicium est neutre à cette valeur et recouvert à sa surface par des silanols (-SiOH). Lorsque le pH est inférieur à 3,5, le silicium à la surface est sous la forme chargée positivement -SiOH²⁺ et les fonctions de la CMC sont sous la forme acide (-COOH). Il y a donc possibilité d'interaction de type hydrogène et même de liaison covalente (estérification). En revanche, un pH plus élevé entraîne la formation d'anions -SiO⁻ et de fonctions carboxylates -COO⁻. Ce pH entraîne une forte répulsion entre les composants d'où la formation d'une dispersion qui ne permet pas une bonne rétention de la capacité. Différentes études confirment ici que les liaisons de type Van Der Waals sont trop faibles et ne permettent pas de maintenir une bonne cohésion et une bonne conductivité électrique. Mazouzi *et al.*³⁸³ ont démontré ainsi la nécessité de se placer à un pH de 3 pour permettre la formation de liaisons covalentes entraînant une amélioration de la rétention de capacité. Les liaisons covalentes étant plus fortes que les liaisons hydrogène, les interfaces sont donc plus solides permettant ainsi une dégradation du sel LiPF₆ diminuée et une amélioration de l'adhérence. L'acidification du milieu, effectuée avec une solution tampon d'acide citrique (**AC**) et de potasse (**KOH**), permet ainsi l'obtention d'une rétention de la capacité limitée à 1200 mAh/g jusqu'à 700 cycles. Cependant, d'autres études suggèrent la nécessité d'établir des interactions hydrogène permettant un mécanisme **d'auto-réparation**. Bridel *et al.*³⁸² soutiennent cette hypothèse dans une étude menée avec un composite Si/C/CMC dans les proportions 33/33/33 (CMC250 ou CMC700, DS=0,9). Dans ces conditions, si le pH est ajusté à 3, la quantité de liaison covalente par estérification sera importante d'où une perte de capacité élevée au cours du cyclage.

La figure 3.8 proposée par Bresser⁴ présente les différentes interactions possibles entre le silicium et la CMC et l'impact de l'expansion volumique sur ces interactions. Il suppose ainsi que les liaisons entre les fonctions carboxyliques du liant et le silanol du silicium peuvent être de type hydrogène ou covalente. En présence de liaisons hydrogène, la connexion entre le silicium et le polymère va se reformer suite à la régénération des interactions entre les différentes fonctions. Cependant, la rupture de liaisons covalentes est définitive.

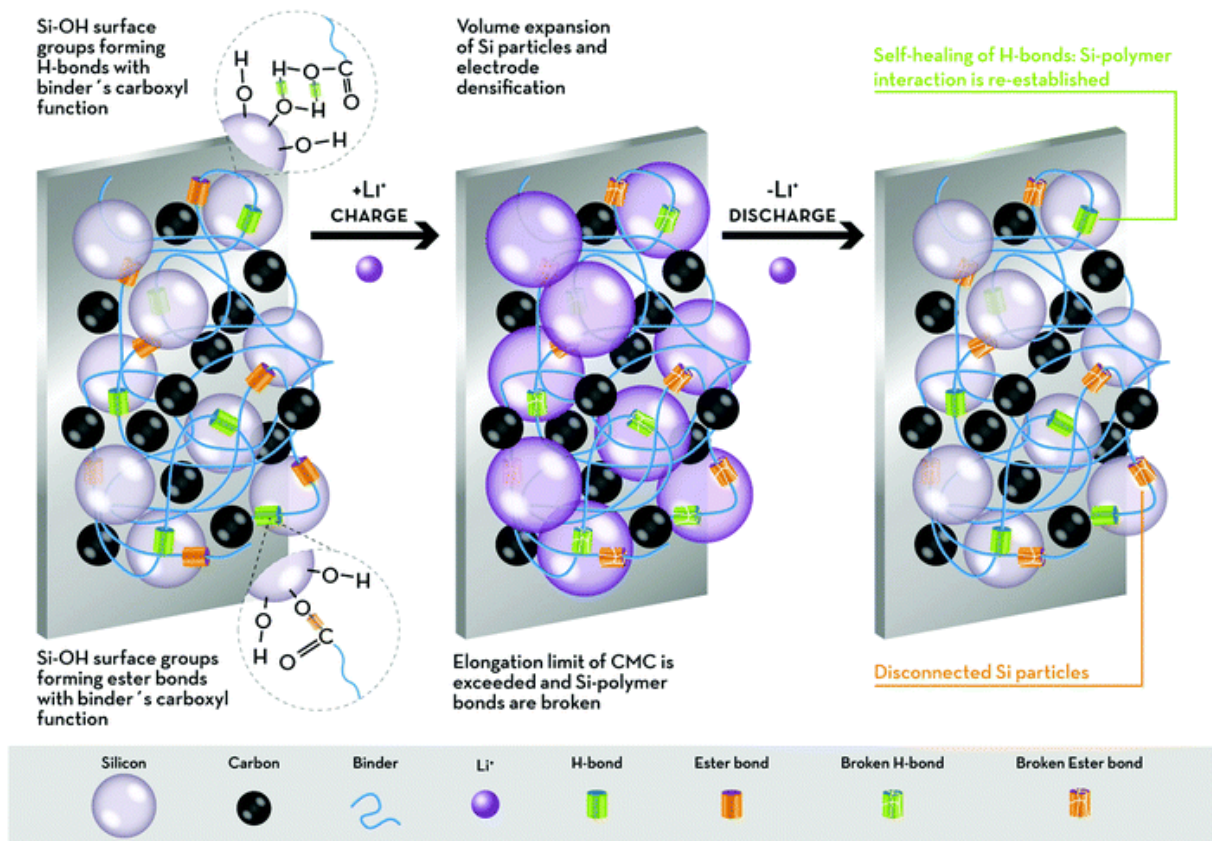


Figure 3.8: Evolution des interactions possibles entre la CMC et les particules de silicium lors du cyclage électrochimique⁴

Il est également nécessaire de tenir compte des fonctions hydroxyles présentes sur la CMC et du fait que tous les acides carboxyliques n'auront pas la possibilité de réagir avec le silanol (gène stérique et accessibilité). Il est ainsi très vraisemblable que seule une très faible fraction des fonctions $-COOH$ réagisse pour donner des fonctions esters.

De façon générale, nous pouvons conclure que le choix d'un liant polymère approprié doit suivre plusieurs critères⁴ :

- Assurer une bonne cohésion entre les particules de matériau actif et l'agent conducteur
- Garantir une bonne adhérence de l'électrode sur le collecteur de courant
- Traitement facile des électrodes
- Être insoluble dans l'électrolyte et provoquer un faible gonflement de l'électrolyte
- Être stable électrochimiquement sans affecter le transport d'électrons ou d'ions dans l'électrode composite

- Générer un faible coût supplémentaire et être idéalement « vert »

B. Polymères synthétiques non-fluorés : Acide poly(acrylique) (PAA) et polymères conducteurs électroniques

1. Acide poly(acrylique) (PAA)

L'acide polyacrylique (PAA) est un polymère synthétique de type polyélectrolyte anionique faible dont le degré d'ionisation dépend du pH de la solution. Ce polymère synthétique a, tout comme la CMC, été particulièrement étudié pour la stabilisation d'électrodes à base de silicium en raison notamment de son fort pourcentage en fonctions acide carboxylique. Le PAA possède un -COOH par unité monomère (DS= 1). Cette forte concentration associée avec une distribution régulière des fonctions carboxyliques dans les chaînes permettraient, a priori, au PAA d'avoir une connexion plus importante avec le silicium. Ces fonctions permettraient d'avoir un meilleur transport du lithium et une pré-couche de SEI stable en recouvrant le silicium de manière uniforme.

Cependant, cette forte concentration en fonctions acide carboxylique pourrait nuire à l'interaction avec le carbone additif. Plusieurs études^{352,384} montrent ainsi une meilleure performance avec le PAA en termes de rétention de capacité de la CMC. Ce polymère permet d'obtenir de bonnes performances avec une rétention de 2000 mAh/g au bout de 50 cycles. Une étude a combiné ces 2 polymères, réticulation de PAA avec de la CMC permettant d'avoir un copolymère avec une très forte résistance mécanique sans modifier sa déformabilité. Ce copolymère permet ainsi d'obtenir de meilleures rétentions de capacité avec 2200 mAh/g au bout de 100 cycles. Le PAA ainsi que la CMC ont, en effet, une bonne résistance à la contrainte mécanique et à l'extension avant rupture avec respectivement 90 MPa et 37 MPa. Par ailleurs, les performances des électrodes à base de Si dépendent de l'acido-basicité des composants de l'anode, en particulier le PAA (comme décrit précédemment pour la CMC). L'ajout de cations (Na^+ , Li^+ , K^+ , NH_4^+) modifie les interactions mises en jeu dans l'électrode³⁸⁵ et par conséquent, les propriétés électrochimiques. Le groupe de Komaba^{384,386} a, en particulier, étudié les liants PVDF, PAH, $\text{PAH}_{0.4}\text{Na}_{0.6}$, $\text{PAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8}$ et PANA. Ils ont découvert que le $\text{PAH}_{0.2}\text{Na}_{0.8}$ (PAA neutralisé à 80% avec pH ~ 6.7) est le liant le plus efficace pour améliorer les performances électrochimiques d'une anode à base de Si/graphite. Porcher *et al.*³⁸⁷ ont, par ailleurs, étudié l'effet du PAA (acide polyacrylique) et PAA-Li sur le rendement coulombique pour une électrode de Si avec une charge de 2,5 mAh/cm². Pour les 5 premiers cycles, les PAA et PAA-Li permettent d'obtenir

une efficacité coulombique quasi totale (99%). Ces auteurs expliquent ces résultats par le fait que la forme neutre du PAA possède une conformation plus allongée en solution qui permet de mieux recouvrir le silicium et former une pré-SEI³⁸⁸.

Les masses molaires moyennes des polymères (M_n et M_w) ont aussi un effet important sur les performances électrochimiques de l'anode à base de silicium. Tout d'abord, Kasinathan *et al.*³⁸⁹ montrent une meilleure conductivité avec l'électrode contenant du PAA250K (0,056 S/cm à 8% en masse et 0,121 S/cm à 4% en masse), mais, la rétention de capacité est optimale pour la PAA250K et PAA450K à 8% en masse. Une étude plus poussée sur l'impact des masses molaires moyennes du liant et du procédé de formulation sur les performances électrochimiques a permis de déterminer une moyenne de masse molaire optimale pour le PAA entre 24000 et 150000 g/mol³⁹⁰. Chartrel *et al.*³⁶⁶ ont également démontré que le broyage au SPEX, très énergétique, dégrade fortement les chaînes de PAA, cette dégradation étant dépendante également des masses molaires moyennes initiales du polymère. Cette étude a été réalisée avec des PAA15K, PAA450K et PAA3M. Les meilleures performances électrochimiques ont été obtenues pour le PAA450K, avec 15% en masse du liant polymère, et sans broyage mécanique du polymère. Cette étude a permis également de démontrer que le broyage mécanique du carbone conducteur avec le silicium demeurerait indispensable pour avoir un bon comportement électrochimique du composite.

2. Polymères synthétiques conducteurs

Une autre approche pour l'amélioration des performances électrochimiques du composite est de jouer sur la conductivité électronique du liant polymère. Ainsi, en utilisant un liant de type polymère conducteur électronique intrinsèque en pourcentage important, celui-ci pourra percoler dans tout le composite, améliorant le transfert électronique. De plus, ce type de polymère jouant à la fois le rôle de liant et d'additif conducteur, pourrait permettre de diminuer le taux d'additif carbone conducteur et ainsi améliorer les capacités massiques des anodes composites. Wu *et al.*³⁹¹ ont ainsi testé la polyaniline (PANI) polymère à conductivité électrique élevée, stable chimiquement et très facile à synthétiser. La polyaniline permet a priori un recouvrement uniforme des particules de silicium tout en laissant assez d'espace pour l'électrolyte liquide, donnant une matrice 3D poreuse. Le poly(3,4-éthylènedioxy-thiophène) : poly(styrène sulfonate) (PEDOT:PSS), un mélange de polymères conducteurs très largement étudié, a également été testé en combinaison avec

un polysaccharide, permettant de réduire la quantité de carbone additif³⁹²⁻³⁹⁴. Il faut néanmoins noter que ces polymères conducteurs sont des systèmes redox, avec des formes oxydées et réduites, semi-conductrices ou conductrices. Le potentiel de l'anode d'un accumulateur au lithium n'est ainsi pas forcément adapté pour avoir la forme conductrice bien présente.

C. Polysaccharides et dérivés

1. Les polysaccharides végétaux

a) Cellulose et dérivés

La cellulose est le polymère naturel le plus abondant, qui se retrouve dans tous les végétaux, constituant ainsi une ressource terrestre renouvelable. Elle est constituée d'unités de glucoses reliées par des liaisons de type glycosidiques β (1,4) (figure 3.9). A ce jour, son utilisation principale dans le domaine des batteries reste comme séparateur pour les accumulateurs^{395,396} mais la cellulose sous différentes formes (microfibrilles et nanocristaux en particulier) a été récemment testée avec succès pour la production d'électrodes d'accumulateurs Li-ion³⁹⁷. La plupart des études réalisées se concentre en fait, sur l'utilisation de la CMC comme liant d'anodes, en particulier à base de silicium (cf paragraphe III A). Cette cellulose substituée est beaucoup plus soluble, en particulier en phase aqueuse^{378,397-400}. Ainsi, la cellulose naturelle ne constitue pas à priori un très bon liant à cause de son manque de solubilité, ne pouvant être formulée qu'en phase solide, contrairement à la CMC. Or nous avons vu que cette formulation en phase solide n'est pas idéale dans la mesure où le polymère y est fortement dégradé suite aux chocs mécaniques³⁶⁶. Nous avons précédemment vu les paramètres physico-chimiques du liant polymère impactant la formulation (cf paragraphe III A).^{352,378,379} En complément, nous pouvons souligner ici que l'efficacité de la CMC étant en grande partie attribuée aux fonctions COOH, une attention particulière est portée aux polymères présentant ces fonctions et autorisant un procédé de mise en œuvre par voie aqueuse.

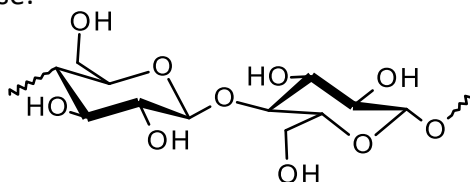


Figure 3.9 : Structure de la cellulose

b) Polygalactomannanes

Plus récemment, d'autres polysaccharides d'origine végétale, de la famille des polygalactomannanes tels que la gomme de guar, la gomme de caroube ou encore la gomme de tara ont été testés en tant que liant d'électrodes négatives⁴⁰¹⁻⁴⁰³. Une caractéristique commune de ces polysaccharides est qu'ils ne contiennent pas de fonction acide carboxylique. Le galactomannane est un polymère ramifié provenant de différentes graines de **légumineuses** - Fabaceae. Il est composé d'une chaîne principale de mannose ((1,4)- β -D-mannopyrannose) à laquelle est branchée une unité de galactose par un pont en 1-6. (Figure 3.10) Le ratio entre le mannose et la galactose dépend de l'origine végétale de la gomme (guar : 2/1, tara : 3/1, et caroube : 4/1)¹⁰.

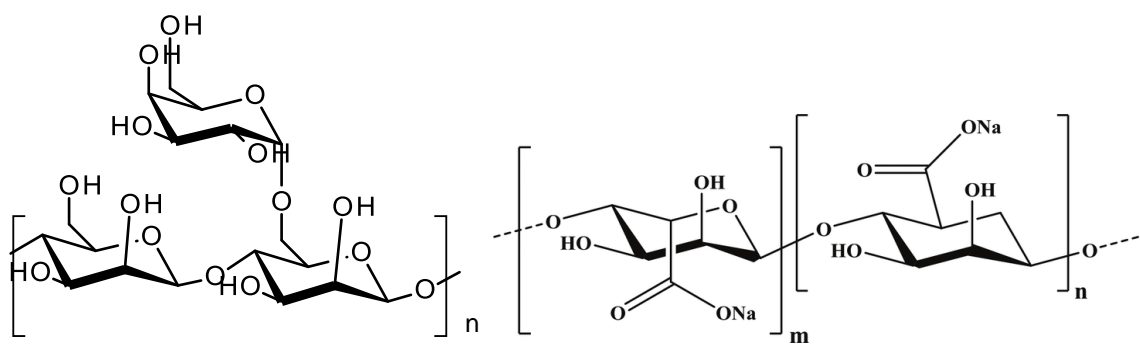
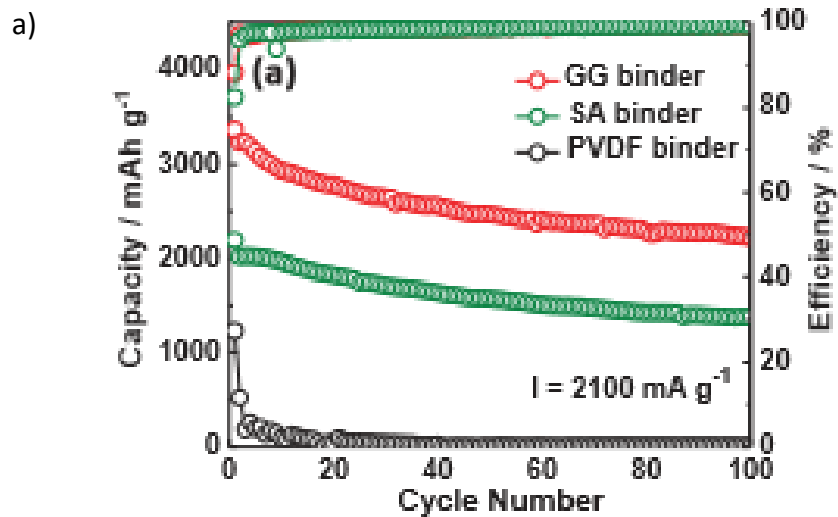


Figure 3.10 : Structure de la gomme guar et de l'alginate de sodium

Liu *et al.*⁴⁰² ont comparé la gomme de guar (GG) à l'alginate de sodium (SA) en tant que liants polymère d'anodes à base de silicium. L'alginate est un autre type de polysaccharide provenant d'algues brunes et contenant des fonctions carboxyliques sur toutes les unités monomériques en position 6.

Néanmoins, les tests électrochimiques montrent une forte liaison entre la gomme de guar et les nanoparticules de silicium avec une capacité de décharge de 2222 mAh.g⁻¹ et un rendement coulombique de 99,5% alors que l'alginate de sodium permet la rétention d'une capacité de 1377 mAh.g⁻¹ seulement avec un rendement de 99,3% après 100 cycles (figure 3.11). La stabilité de l'électrode a aussi été testée en fixant la capacité d'insertion de lithium à 1000 mAh.g⁻¹. La liaison Si-GG permet de prolonger la capacité de l'électrode à 500 cycles de plus que le système Si-SA. Cette capacité indique la présence d'un grand nombre de groupements polaires pouvant augmenter l'intensité d'interaction entre le liant et les nanoparticules de silicium.



b)

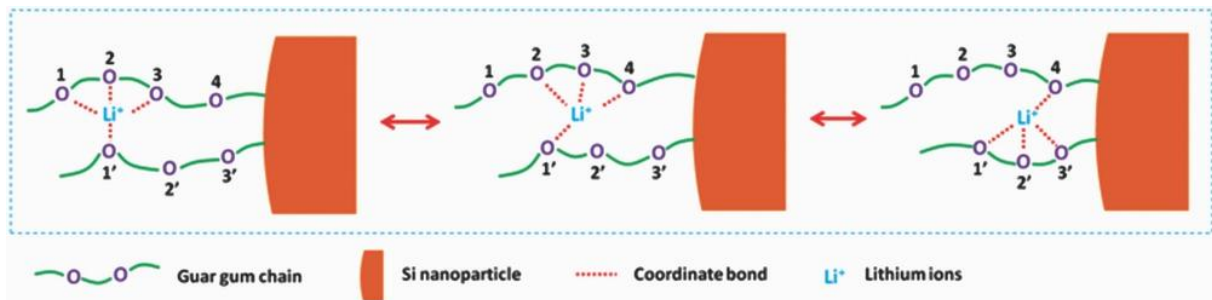


Figure 3.11 : Performances électrochimiques du silicium avec ces différents liants (a) et schéma illustratif du transfert Li-ion dans la gomme de guar (b)⁴⁰²

Une plus forte polarité est remarquée sur la gomme de guar grâce à une forte présence de groupements hydroxyles. Ces groupements vont former des liaisons plus solides avec le silicium actif par des interactions hydrogènes. Ces interactions sont démontrées en infrarouge par un shift des pics caractéristiques de la gomme de guar après le mélange avec le silicium. En effet, il a été reporté que les nanoparticules de silicium sont recouvertes d'une couche de silanol qui vont former des ponts hydrogène avec les groupements hydroxyles de la gomme de guar (GG). De plus, une analyse thermique (ATG) montre un taux de liaison de 32% pour le GG alors qu'il n'est que de 19% pour l'alginate (SA).

K.Dufficy *et al.*⁴⁰¹ sont allés plus loin en montrant l'importance de la viscosité du polysaccharide pour une électrode à base de nanoparticules de silicium. Ils sont partis de deux galactomannanes (gomme de guar et gomme de caroube) qui sont par la suite comparés à la CMC-Na et au PVDF. Ces galactomannanes se différencient par leur degré de substitution en galactose sur la chaîne de mannose (2 :1) pour la gomme de guar et (4 :1)

pour la gomme de caroube. Le degré de substitution donne à ces polysaccharides des propriétés uniques par rapport à la viscosité, la force et leur capacité d'auto-assemblage^{10,11,126}.

La plupart des interactions liant-Si (CMC, alginate, PAA) font intervenir les groupements carboxyliques où intervient une réaction de condensation avec le silanol en surface du silicium. Pour les galactomannanes, il a été démontré que les interactions se faisaient entre les groupements OH les moins polaires sur les galactoses et la couche de silanol sur le silicium⁴⁰²⁻⁴⁰⁴. Ces interactions sont à l'origine de la stabilité de l'électrode. Or les galactomannanes, à faible degré de substitution tel que la gomme de caroube (LBG), ont une grande viscosité (30 Pa/s à 2 wt % LBG) due à l'auto-association des régions mannanes¹¹. Les galactoses deviennent difficiles d'accès d'où le manque de stabilité par rapport à la gomme de guar (GG). La figure 3.12 montre les performances électrochimiques de la gomme de guar et de la gomme de caroube.

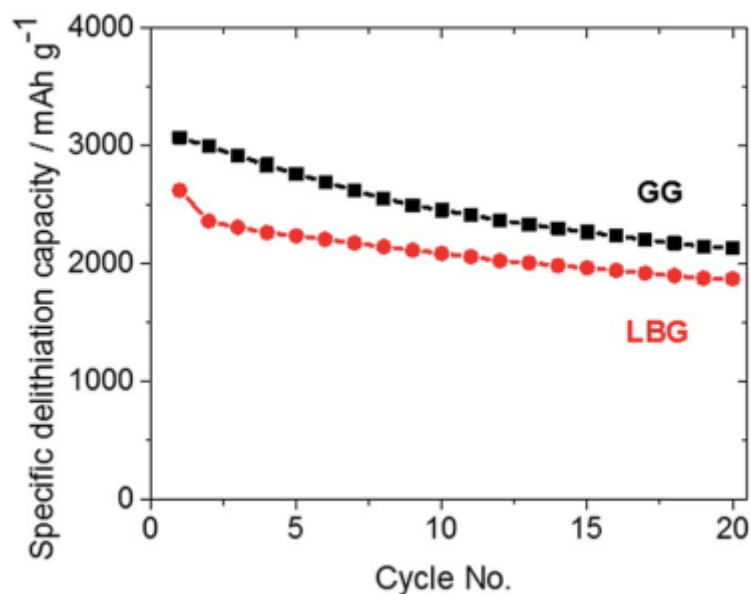


Figure 3.12 : Capacité de délithiation des électrodes SINPs/GG et SINPs/LBG avec une vitesse de cyclage 0.05C et une électrode composite de 85 : 10 : 5, SINPs : C : polymère % en masse⁴⁰¹

Ces gommages permettent d'avoir 75% de rétention de la capacité initiale du silicium. Avec 2150 mAh/g pour la gomme de guar par rapport à 1850 mAh/g pour la gomme de caroube, cette dernière est cependant moins performante à cause de la forte viscosité. La voltampérométrie et le cyclage ont permis de montrer la capacité du GG à être utilisé

comme liant polymère. Après 100 cycles, le système SiNPs/GG se stabilise avec une capacité de 1000 mAh/g supérieure à celles du LBG et Na-CMC sans l'ajout d'un stabilisant (FEC). L'efficacité coulombienne 99% indique une réversibilité du système avec la formation de SEI stable même avec la chute de la capacité⁴⁰¹.

c) Les polysaccharides d'algues

- **Alginate** : Algues brunes

Outre la cellulose, l'alginate a aussi été très exploité dans la formulation de l'électrode négative à base de silicium afin de contrer l'expansion volumique suite à la formation de système LiSi^{330,405-408}. Constituant principal de l'algue brune, l'alginate est connu comme un copolymère linéaire contenant deux blocs β -D-mannuronate (M) liés en β -(1,4) à l' α -L-guluronate (G). Il a la particularité d'être un copolymère avec les deux types de liaisons glycosidiques α et β -(1 \rightarrow 4) en plus de contenir un groupement carboxylique sur chaque unité monomérique (figure 3.13). L'alginate comme la pectine gélifie en présence de cations divalents comme Ca²⁺ par complexation⁵⁹. Cette gélification permet d'améliorer les propriétés mécaniques de l'alginate^{58,61}.

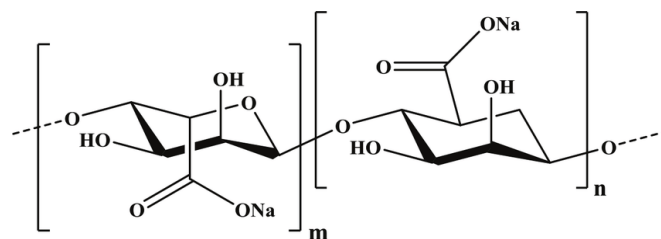


Figure 3.13 : Structure chimique de l'alginate de sodium

Kovalenko *et al.*³³⁰ ont comparé l'alginate à la CMC et au PVDF. L'alginate semble avoir les mêmes propriétés mécaniques et pas d'interactions avec l'électrolyte. L'alginate montre cependant une meilleure stabilité de la capacité qu'avec la CMC. La capacité spécifique d'extraction de Li pour une densité de courant de 4200 mA/g varie entre 1700 et 2000 mAh/g. Cette meilleure performance peut s'expliquer par l'homogénéité de la distribution des fonctions carboxylates sur l'alginate. En effet, les carboxylates sont naturellement présents sur l'alginate. Par contre, ceux de la CMC sont obtenus par l'éthérisation de la cellulose. Cette modification chimique n'est pas contrôlée d'où une distribution aléatoire. Un monomère peut être modifié sur plusieurs positions et d'autres monomères n'auront pas de fonctions carboxyliques. Cette forte concentration avec une distribution uniforme des

fonctions carboxylates dans l'alginate peut être à l'origine d'un meilleur transport des ions Li^+ et de la formation d'une SEI stable.

Jie Liu *et al.*⁴⁰⁵ mettent en avant, l'effet de la complexation de l'alginate de sodium avec des ions calcium (Ca^{2+}) pour augmenter les performances de l'anode Si/C (1822 mAh/g après 120 cycles avec une rétention de 82,3%). Les propriétés mécaniques de l'alginate sont significativement augmentées par la complexation des ions Ca^{2+} dans les blocs G (acide α -L-guluronique). L'hydrogel d'alginate a permis d'augmenter les performances de l'anode SiC avec une rétention de 1822 mAh/g alors que l'alginate de sodium permettait une rétention de 698 mAh/g au bout des 120 cycles. Devic *et al.*⁴⁰⁸ insistent sur l'impact direct de l'environnement de la coordination, sur les performances de l'électrode, en inspirant de l'étude de Zhang *et al.*⁴⁰⁹. Une addition de chlorure de calcium (0,15 équivalent par alginate) permet d'avoir une rétention de 86% après 300 cycles contre juste 21% pour l'alginate de sodium. L'apport d'une double réticulation (ionique et covalente) permet de conserver les bonnes propriétés de liaisons intrinsèques et améliore la diffusion des ions Li^+ . Pour cela, Gendensuren *et al.*⁴⁰⁷ ont en plus de l'insertion des Ca^{2+} , réticulé l'alginate avec le polyacrylamide. Ce dernier fournit une forte adhérence dans l'électrode avec une résistance à la pénétration de l'électrolyte. La figure 3.14 montre l'effet de différentes réticulations de l'alginate sur les performances électrochimiques.

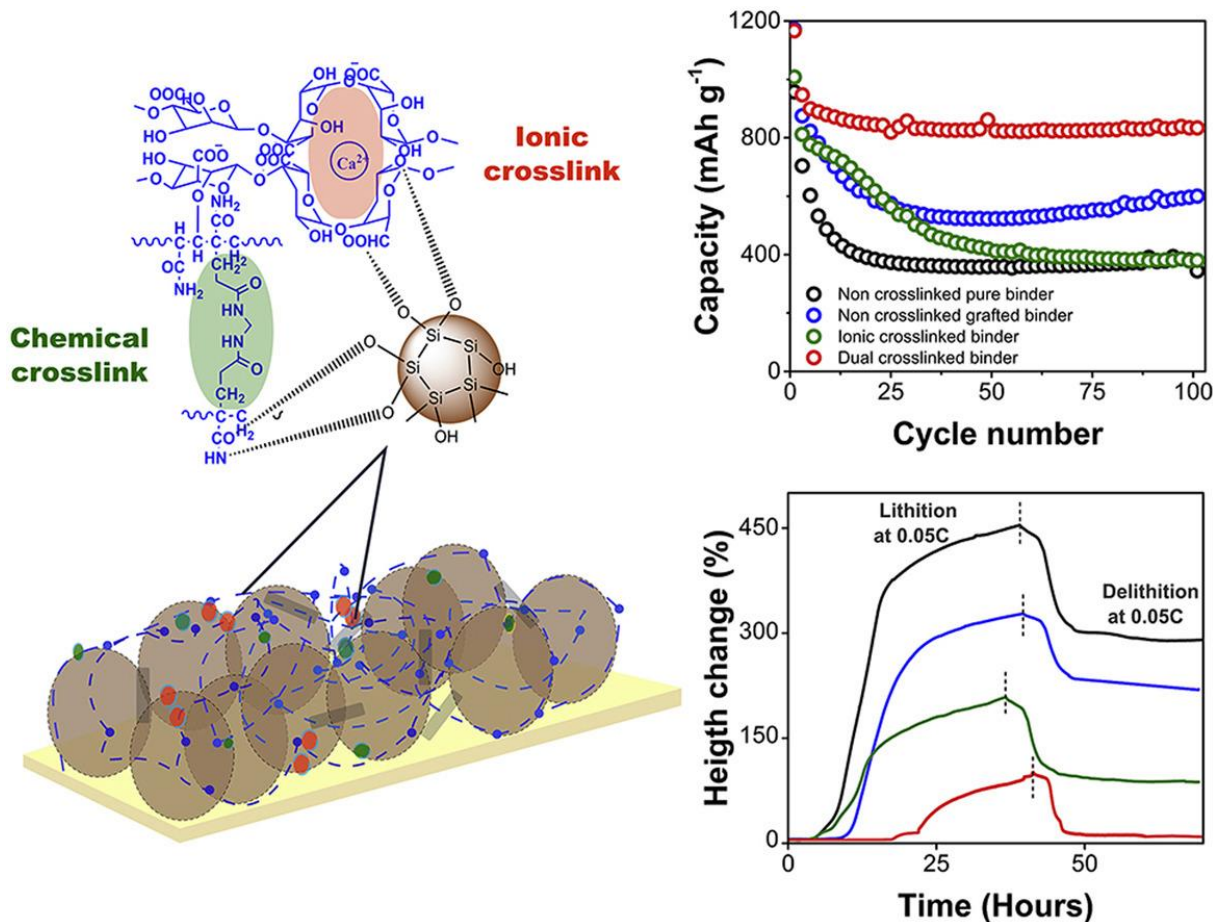


Figure 3.14 : Schéma illustratif de la double réticulation et son impact sur les performances électrochimiques de l'électrode⁴⁰⁷

D'autres polysaccharides d'algues comme l'agar-agar⁴¹⁰ (algues rouges) ou les carraghénanes ont aussi fait l'objet de tests électrochimiques en tant que liant polymère. Mais ils sont le plus souvent utilisés dans les électrolytes^{411,412}.

d) Pectine et amylose

Les pectines sont des polyosides présents dans les plantes à fleur et en particulier dans les parois végétales des fruits et légumes comme la pomme, le citron ou la betterave. La pectine est formée d'une chaîne principale homogalacturonique avec une faible quantité de chaîne rhamnogalacturonique. Contrairement à la CMC, les monomères de la pectine sont reliés par des liaisons glycosidiques α -(1 \rightarrow 4). Elle détient aussi des esters de méthyle dont la quantité influe sur la flexibilité de la molécule ainsi que sur la gélification. Plus le degré d'estérification sera faible et plus la pectine sera rigide. La gélification se fait par la complexation majoritairement des ions Ca^{2+} au niveau des fonctions carboxylates. Cependant, la pectine est synthétisée de manière naturelle avec un fort degré de méthylation (DM : 70 – 80%) au niveau de la paroi végétale¹⁸.

Yoon *et al.*⁴¹³ ont démontré l'importance de la liaison glycosidique (α et β) et des fonctions latérales (COOH et OH) dans l'utilisation des polysaccharides comme liant polymère. La pectine, la CMC et l'amylose ont fait l'objet de comparaison dans cette étude. L'amylose est un polysaccharide de D-glucose qui s'organise en hélice α par des liaisons en (1,4). C'est le principal constituant de l'amidon avec l'amylopectine. La pectine a montré une rétention de capacité et une cyclabilité nettement supérieures à celles de la CMC et de l'amylose. Les liaisons α de la pectine, lui confère une flexibilité en permettant le changement de conformation (chaise \leftrightarrow bateau)⁴¹⁴. De plus, les fonctions COOH peuvent former des liaisons covalentes avec les OH de la couche supérieure sur le silicium. L'efficacité de la pectine comme liant polymère, vient donc de sa flexibilité et des nombreuses fonctions acides carboxyliques qui permettent de canaliser le gonflement de l'anode lors de la lithiation et ainsi d'éviter la perte de capacité de l'électrode.

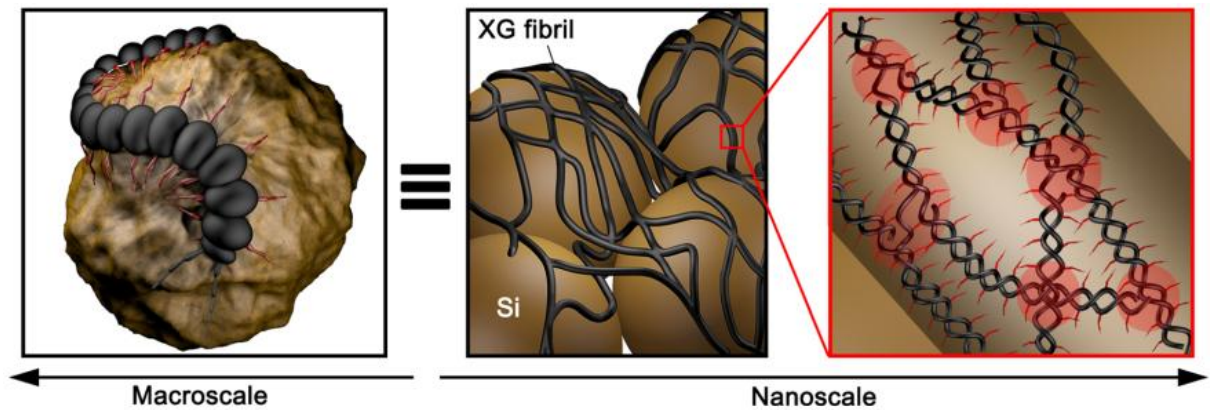
Dans une autre publication, Yitian Bie *et al.*⁴¹⁵ ont fait l'étude d'un amidon oxydé, qui est un mélange d'amylose et d'amylopectine, comme liant polymère. L'amylopectine est un polysaccharide ramifié formé d'unités D-glucose avec des liaisons α -(1 \rightarrow 4) et α -(1 \rightarrow 6). Ces deux types de liaisons sont la source de plusieurs ramifications, qui vont favoriser les liaisons polymère-Si. Le mélange de l'amylose (25-30%) et l'amylopectine (70-75%) oxydés avec plusieurs chaînes latérales (COOH, COH, CH₂OH) a permis de mettre en évidence l'importance de la conformation, de la multi-ramification et de la force de l'adhésion comparé aux liants polymères tels que la CMC et l'alginate communément utilisés. La pectine reste cependant un polysaccharide peu étudié pour la rétention de capacité du silicium. C'est un polymère très complexe donc les paramètres variables comme le degré de méthylation ou encore la constitution en termes d'oses reste à étudier pour mieux comprendre sa capacité de rétention.

2. Polysaccharide bactérien : Gomme xanthane

La gomme xanthane est un polysaccharide ramifié, obtenu par l'action d'une bactérie (*Xanthomonas campestris*), qui est stable en milieu acide. Elle est formée par une combinaison de quatre oses : le glucose, le mannose, l'acide glucuronique et l'acide pyruvique (figure 3.15). La structure primaire de cette gomme consiste en une chaîne de cellulose ramifiée en position 3 par un trisaccharide⁴¹⁶⁻⁴¹⁸. La gomme xanthane native a une superstructure en **double hélice** dont le trisaccharide de la chaîne latérale permet une forte

adhérence avec la surface du silicium. En effet, une étude⁴¹⁹ avec le LiFePO_4 montre d'ailleurs une meilleure force d'adhésion (0,085 N/m) qu'avec la CMC (0,050 N/m).

a)



b)

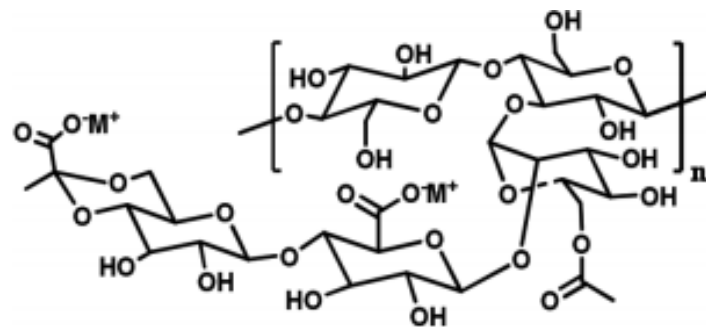


Figure 3.15 : Macro et nano-structuration de la gomme xanthane analogue au millepattes (a) et structure chimique de la gomme xanthane (b)⁴²⁰

Jeong *et al.*⁴²⁰ ont étudié l'impact de cette superstructure et de sa charge électrostatique en comparant leurs effets par rapport à celles d'autres polysaccharides comme la cellulose (linéaire), l'amylopectine (hélice branchée), l'alginate de sodium (linéaire chargée), gomme xanthane lithiée ou sodée (hélicoidale). La gomme xanthane native a permis d'avoir une rétention de capacité de 2150 mAh/g alors que les autres montrent une capacité inférieure à 1500 mAh/g. Cette étude montre que ces deux propriétés de la gomme de xanthane sont des paramètres très intéressants pour la rétention de capacité pour les électrodes à base de silicium. Ce polymère a d'ailleurs été testé dans d'autres systèmes d'électrode comme le sulfure⁴²¹ et le graphite²⁸⁰ où il montre d'excellentes rétentions de capacité.

3. Polysaccharide animal : Chitosane

Le chitosane est un polysaccharide dérivé de la chitine par une désacétylation (figure 3.16). On parle de chitosane lorsque le degré de désacétylation est supérieur à 50%. C'est un polyside, soluble en milieu aqueux acide, composé d'une distribution aléatoire de D-glucosamine et de N-acétyl-D-glucosamine liés en β -(1,4)^{16,17}. La chitine provient de la carapace des crustacés, du squelette des calmars ou encore de la paroi des champignons.

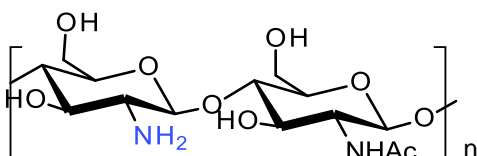


Figure 3.16 : Structure chimique du chitosane

Yue *et al.*⁴²² ont fait l'étude de la rétention de capacité avec le carboxyméthylchitosane. Ce dernier donne une capacité de 950 mAh/g après 50 cycles. La présence de ces différentes fonctions (COOH, OH, NH₂) permet de maximiser les sites d'adsorption et faciliter les interactions avec le silicium. Le NH₂, en milieu acide, se protone en NH₃⁺ pour permettre une interaction ion-dipôle avec SiO⁻ du silicium. L'utilisation du composite polymère alginate-carboxyméthylchitosane permet d'avoir une capacité de 750 mAh/g après 100 cycles⁴²³. Les carboxylates (COO⁻) de l'alginate interagissent avec les amines protonées du chitosane pour former une structure d'échafaudage poreuse. Cette structuration du composite liant apporte une protection réversible supplémentaire contre l'expansion. Chen *et al.*⁴²⁴ se sont orientés sur la réticulation du chitosane avec le glutaraldéhyde pour former un réseau 3D permettant de limiter les mouvements des particules de silicium. Les groupes amines du chitosane vont se réticuler avec le dialdéhyde du glutaraldéhyde. 2,5% seulement de glutaraldéhyde vont permettre à l'électrode composite Si/CS-GA de maintenir une capacité de 1969 mAh/g après 500 cycles.

Plusieurs études ont été menées sur les propriétés du silicium pour résoudre la problématique de l'expansion volumique. Différentes morphologies (systèmes poreux, particules creuses, nanofils, nanotubes, composites) ont montré de très bonnes rétentions de capacités notamment avec les nanofils de silicium qui permet une rétention de 3125 mAh/g pour 100 cycles. Cependant, ces systèmes sont coûteux et ont le désavantage d'avoir

une grande réactivité avec l'électrolyte, une faible densité et des problèmes de sécurité dues à la taille nanométrique.

L'utilisation de silicium micrométrique permet de résoudre ces problèmes. Néanmoins, il est important de veiller à la quantité d'oxyde à la surface du silicium qui ne doit pas dépasser 12% de SiO₂ pour une bonne conductivité.

Dans les systèmes composites (silicium, carbone et liant polymère), la limite du grammage en silicium dépend du type de carbone conducteur. Les étapes de la formulation (broyage, séchage, stockage et maturation) peuvent aussi influencer la capacité du silicium. Le broyage de microparticules permet de favoriser l'obtention d'une nanostructuration et des joints de grains qui facilitent le transport du lithium (Li⁺). Le séchage à forte température permettrait d'augmenter l'intensité des liaisons par une déshydratation totale. L'ajout d'une étape de maturation renforce l'adhérence entre l'électrode et le cuivre pour minimiser le phénomène de délamination.

Au-delà du processus de formulation, le liant polymère est un élément essentiel dans les électrodes composites à base de silicium et de carbone. Le liant polymère favorise la stabilité de la capacité. Les polysaccharides ont des propriétés très intéressantes en tant que liant polymère. Plusieurs polysaccharides (CMC, alginate, polygalactomannanes, pectine) ont montré de meilleures performances pour le silicium par rapport aux polymères synthétiques initialement utilisés (PVDF et PTFE). Néanmoins, toutes les propriétés de ces polysaccharides et des conditions d'obtention de l'électrode qui rentrent dans l'amélioration de la rétention de capacité ne sont pas bien définies. Le polymère est souvent présenté comme un simple liant.

Le chapitre suivant écrit les modifications effectuées sur différents polysaccharides (cellulose, gomme de caroube et pectine). Ces familles de polymères nous permettent ensuite d'effectuer une étude sur l'impact de différents paramètres (quantité de fonctions, interaction entre les fonctions et le silanol, morphologie et taille des particules) sur l'amélioration des performances électrochimiques du silicium.

*Chapitre 4 : Synthèse et
caractérisation de
polysaccharides modifiés par voie
chimique et enzymatique*

Différentes modifications sont entreprises dans ce chapitre pour permettre d'effectuer l'étude des propriétés des polysaccharides sur les performances électrochimiques. Ils permettront de comparer plusieurs paramètres d'un polymère liant. Pour cela, nous avons utilisé trois polysaccharides très disponibles dans la nature avec des propriétés différentes : la cellulose, la pectine et la gomme de caroube. La cellulose qui est un polymère semi-cristallin utilisé dans plusieurs domaines et notamment la papeterie suite à son blanchissement.

L'oxydation est proposée suite à l'intérêt observé des polymères disposant de fonctions acides carboxyliques comme la CMC, le PAA ou encore l'alginate). Cette oxydation médiée par le TEMPO est effectuée sur la cellulose et la gomme de caroube. Une comparaison pourra être faite

La pectine qui est un polysaccharide plus complexe nécessite l'étude de sa composition avant de s'intéresser au degré de méthylation qui influe les propriétés de gélifiant de cette dernière.

Le greffage de chaînes grasses par la transestérification, l'amidation et l'estérification sera aussi développé dans cette partie sur la pectine et la cellulose.

La dernière partie correspondra au greffage d'acrylamide par une polymérisation radicalaire. Cette modification apporte l'aspect gélatineux du polyacrylamide et la présence de plusieurs fonctions amides qui pourront interagir avec le silicium. Ce type de polysaccharide-g-polyacrylamide est qualifié de produits superabsorbants.

I. Oxydation de la cellulose et de la gomme de caroube

A. Oxydation médiée par le TEMPO de la cellulose

1. Conditions réactionnelles et mécanisme

La cellulose α a été oxydée à l'aide du catalyseur TEMPO en présence de NaClO (hypochlorite de sodium) en se basant sur la méthode de Saito *et al.*¹²⁰ Cette réaction est plus simple et moins chère que la carboxyméthylation. L'oxydation de la cellulose permet d'obtenir des fonctions acides carboxyliques en position 6 du motif glucosidique (AGU)

(Figure 4.1). La cellulose oxydée tend à se solubiliser dans un milieu aqueux alors que la carboxyméthylcellulose (CMC) va plutôt gélifier.

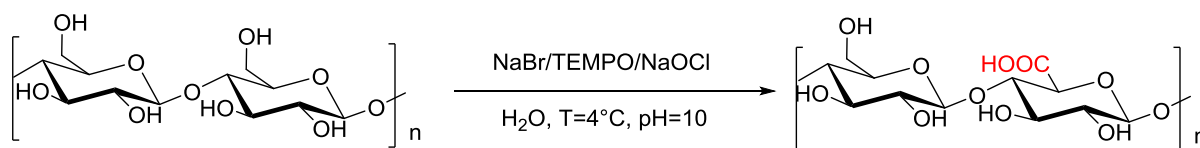


Figure 4.1 : Oxydation de la cellulose médiée par le TEMPO

Cette méthode semble permettre une oxydation optimale des fonctions hydroxyles accessibles avec 10 mmol/g de NaClO (1,62éq) par rapport à l'unité monomérique (AGU). En partant de cette méthode, nous avons mené l'oxydation de la cellulose α avec différents ratios molaires de NaOCl pour étudier l'évolution de l'oxydation et l'effet sur les caractéristiques telles que la solubilité, la dégradation, la cristallinité, la stabilité thermique. L'hypochlorite de sodium à 14% chloré est utilisé et les autres paramètres de la réaction sont fixés afin de déterminer l'impact du ratio Substrat/NaClO. Les conditions propices à un degré d'oxydation optimal ont été retenues. Le tableau 4.1 résume les conditions de l'étude. Le produit fini est obtenu sous la forme carboxylate pour éviter les dégradations supplémentaires dues à l'acidification lors du processus de traitement.

Tableau 4.1 : Conditions réactionnelles de la réaction d'oxydation de la cellulose

R°	Masse de cellulose	Masse de TEMPO	Masse de NaBr	Volume de NaOCl	Temps	Température
1	510 mg (1éq)	14.75 mg	162 mg (0.5éq)	1.32 mL (1éq)	24h	0-4°C
2	510 mg (1éq)	14.75 mg	162 mg (0.5éq)	2.65 mL (2éq)	24h	0-4°C
3	510 mg (1éq)	14.75 mg	162 mg (0.5éq)	3.98 mL (3éq)	24h	0-4°C
4	510 mg (1éq)	14.75 mg	162 mg (0.5éq)	6.65 mL (5éq)	24h	0-4°C
5	510 mg (1éq)	14.75 mg	162 mg (0.5éq)	9.3 mL (7éq)	24h	0-4°C
6	510 mg (1éq)	14.75 mg	162 mg (0.5éq)	13.2mL (10éq)	24h	0-4°C
7	510 mg (1éq)	14.75 mg	162 mg (0.5éq)	20 mL (15éq)	24 h	0-4°C

Un rendement massique de 92% obtenu sur une moyenne de 20 essais permet de dire que la cellulose n'est pas beaucoup dégradée dans les conditions de réaction. Les produits obtenus ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et par la résonance magnétique nucléaire du solide (polarisation croisée à l'angle magique de rotation [CPMAS]) afin de déterminer la composition structurale et fonctionnelle de la cellulose.

2. Caractérisation (CPMAS, IRTF) et Détermination du degré d'oxydation (DO) : Comparaison de trois méthodes (conductimétrie, RMN et IRTF)

Le spectre IR montre l'existence de fonctions acides carboxyliques par la présence de bande carbonyle à 1730 cm^{-1} par comparaison avec le spectre de la cellulose de départ qui ne présente pas de signal dans cette zone du spectre (Figure 4.2).

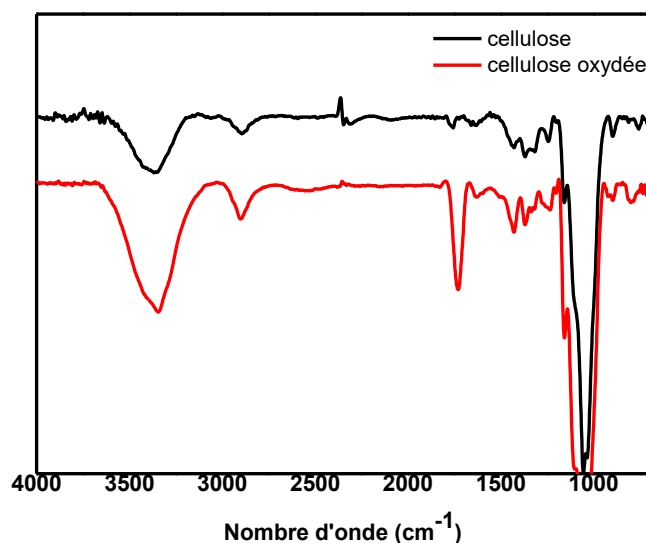


Figure 4.2: Superposition des spectres infrarouges de la cellulose et de la cellulose oxydée avec 10éq de NaClO/cellulose

La RMN CPMAS (Figure 4.3) confirme l'efficacité de l'oxydation avec le signal du C de l'acide à 174 ppm. Sur le spectre du ^{13}C de la cellulose native, il y a le pic du carbone anomérique à 110 ppm. Le carbone C4 est représenté par les deux pics entre 85 et 95 ppm. Les pics entre 75 et 85 ppm sont attribués aux carbones C2, C3 et C5. Le carbone C6 correspond aux pics

entre 60 et 70 ppm. L'oxydation se faisant sur le carbone C6, on observe d'ailleurs la diminution de ce dernier et l'apparition du pic d'acide carboxylique vers 174 ppm. Le dernier pic à 220 ppm correspond au signal de l'aldéhyde qui est l'étape intermédiaire de l'oxydation médiée par le TEMPO. Nous avons ainsi pu estimer le degré d'oxydation de la réaction en utilisant le rapport des intégrations des pics par l'équation 4.1 :

$$DO = \frac{Int\ C=O}{Int\ C=O + Int\ C_6} \text{ (Équation 4.1)}$$

Avec 1éq de NaClO est supérieur, nous obtenons un degré d'oxydation de 0,135 c'est à dire 13%, valeur qui sera par la suite confirmée par la conductimétrie alors que Isogai *et al.*¹²⁰ obtiennent 11% avec 1,62éq. La superposition des spectres RMN (Figure 4.3) montre l'évolution de l'oxydation en fonction de la quantité d'hypochlorite de sodium.

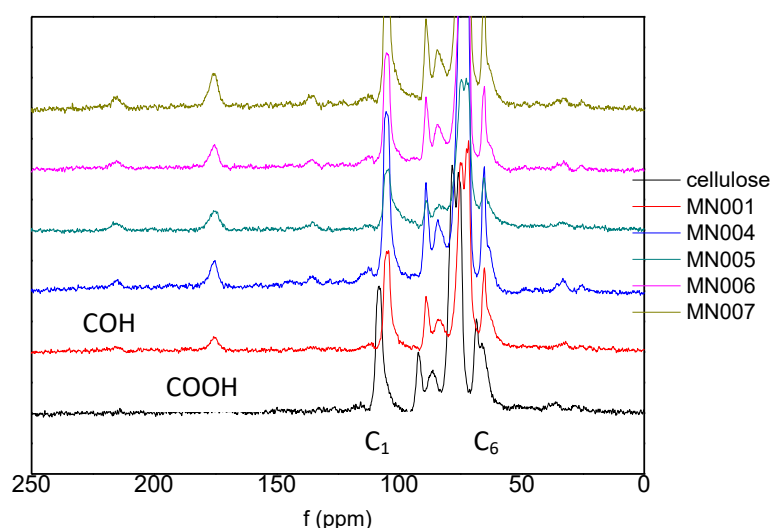


Figure 4.3 : Superposition des spectres RMN CPMAS de la cellulose native, R1 (MN001), R4 (MN004), R5 (MN005), R6 (MN006) et R7 (MN007) de la cellulose oxydée

Une méthode plus précise de calculer le degré d'oxydation définit dans la littérature est la détermination de la quantité d'acide carboxylique dans un échantillon par la conductimétrie⁴²⁵. Cette technique consiste à effectuer un dosage acido-basique d'un échantillon de la cellulose oxydée. La bande horizontale correspond au dosage de l'acide carboxylique de l'échantillon par la base (Figure 4.4).

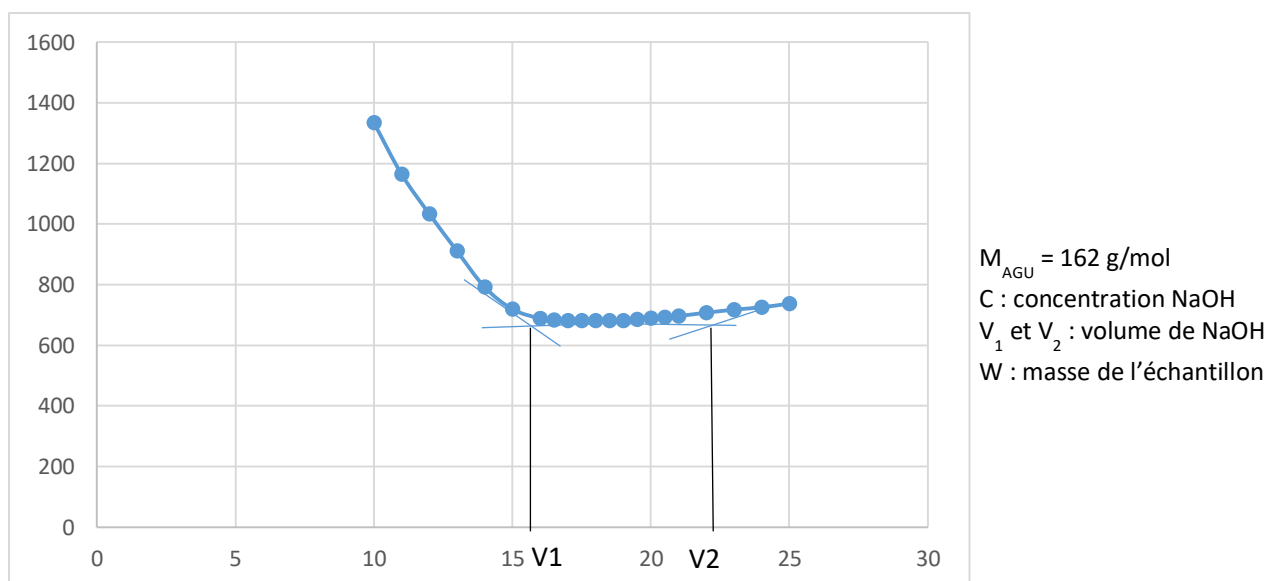


Figure 4.4 : Dosage des fonctions d'acide carboxylique (COOH) de la cellulose oxydée (R6) par conductimétrie

L'équation 4.2 permet de déterminer le degré d'oxydation de l'échantillon :

$$DO = \frac{162C(V2 - V1)}{w - 36C(V2 - V1)} \quad (\text{Équation 4.2})$$

Le tableau 4.2 recense les degrés d'oxydation obtenus par conductimétrie et par RMN du solide.

Tableau 4.2: Comparaison des degrés d'oxydation obtenus par conductimétrie et par RMN du solide

R°	NaClO (eq/AGU)	DO _{cond}	DO _{RMN}
1	1	0,135	0,13
4	5	0,155	0,144
5	7	0,184	0,174
6	10	0,253	0,265
7	15	0,191	0,234

Ce tableau montre des valeurs assez similaires pour les deux méthodes avec une oxydation maximale pour la réaction R6 (10 équivalents de NaClO/g de cellulose).

Cependant, le degré d'oxydation obtenu par Tang *et al.*⁴²⁶ correspond au double de la valeur obtenue (53%). L'ajout du NaClO s'est fait rapidement en espace de 10 min. le pH de la réaction varie rapidement en fonction de la quantité de NaClO dans le milieu. Le fort taux d'oxydation pourrait donc être dû à une suroxydation des hydroxyles en position 2 et 3.

D'autre part, il ne donne pas aussi d'éventuelle information sur un traitement chimique (HCl) qui pourrait jouer sur la détermination du degré d'oxydation.

Les fonctions obtenues à la fin de la réaction étant sous la forme carboxylate, il se pourrait que le temps de mélange de l'échantillon dans le milieu acide HCl 0,01 M préalablement à l'analyse ne suffise pas à acidifier toutes les fonctions. L'acidification des réactions 5 et 7 avec une solution de HCl à 2 M montre une augmentation du degré d'oxydation (22 et 24%). Cependant, l'utilisation d'une forte concentration en acide entraîne la dégradation du polysaccharide par dépolymérisation (hydrolyse des liaisons glucopyranosidiques)¹⁷³. Une analyse des échantillons de la réaction 5 et 7 après une heure et 5 jours dans la solution acide à 0,01 M montre une augmentation du degré d'oxydation. La même méthode a donc été effectuée sur la réaction 6. Le tableau 4.3 montre l'évolution du degré d'oxydation en fonction des conditions de traitement acide avant analyse conductimétrique.

Tableau 4.3 : Récapitulatif des degrés d'oxydation déterminés par la conductimétrie suite à l'acidification avec HCl

Degré d'oxydation (DO)	HCl (0,01 M) 30 min	HCl (2 M) 30 min	HCl (0,01 M) 1 h	HCl (0,01 M) 5 jrs
R5 (7éq NaClO)	0,184	0,22	0,25	0,27
R6 (10éq NaClO)	0,253	-	0,287	0,34
R7 (15éq NaClO)	0,191	0,239	0,208	0,26

Pour vérifier la démarche, une acidification de la réaction 6 lors du traitement avec une solution de HCl à 0,5 M est effectuée pendant 24 heures. L'analyse IR a permis de vérifier l'obtention des fonctions sous la forme acide. Un shift de la bande carboxylate à 1610 cm⁻¹ est observé vers la bande d'acide carboxylique à 1730 cm⁻¹. Le degré d'oxydation est ainsi calculé par le rapport des aires du signal de l'acide carboxylique (1730 cm⁻¹) et de la structure de base de la cellulose (950-1500 cm⁻¹). Un degré d'oxydation de 34% est obtenu par cette méthode. Ce même échantillon précédemment traité (HCl 0,5M) est par la suite analysé par conductimétrie dans un milieu acide (HCl 0,01 M). L'analyse conductimétrique donne la même valeur de degré d'oxydation (DO = 0,34) que l'analyse infrarouge.

Un degré d'oxydation maximal de 46% a été obtenu sur l'échantillon R6 caractérisé par IR et RMN CPMAS. Ce taux d'oxydation reste très satisfaisant par rapport à la littérature (23-53%)^{426,427}.

Le degré d'oxydation augmente assez lentement par rapport à la quantité de NaOCl rajoutée. Cependant, le degré d'oxydation obtenu pour la réaction R5 est inférieur à celui de la réaction R4. Le même phénomène est constaté pour les réactions R6 et R7. Les différences de valeurs de degré d'oxydation obtenues peuvent être expliquées par la cristallinité de la cellulose. La cellulose α a une cristallinité très élevée qui peut atteindre plus de 90%. L'accès à ces zones cristallines nécessite la rupture des interactions intermoléculaires des fonctions hydroxyles.

3. Cristallinité et stabilité thermique

L'étude de la cristallinité de la cellulose permet de mieux discuter l'hypothèse sur l'évolution du degré d'oxydation par rapport au type de cellulose utilisé. L'index de cristallinité CrI des différentes celluloses oxydées est calculé en utilisant l'équation 4.3 de la méthode de Segal *et al*⁴²⁸:

$$CrI (\%) = \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{200}} \times 100\% \text{ (Équation 4.3)}$$

Où I_{200} est la hauteur du diffractogramme du pic (200) ($2\theta = 22,6^\circ$ pour la cellulose I, $2\theta = 21,7^\circ$ pour la cellulose II), et I_{am} est la hauteur du fond amorphe ($2\theta = 19,0^\circ$ pour la cellulose I, $2\theta = 16,0^\circ$ pour la cellulose II).

La figure 4.5 représente le diffractogramme de la cellulose native et de trois celluloses oxydées de DO 20, 25 et 34% respectivement. Les pics de diffraction à $2\theta = 14,8^\circ$, $16,4^\circ$, $22,6^\circ$ et $34,2^\circ$ sont indexés en tant que plans (110), (200) et (040), respectivement, montrant la caractéristique du cristal de cellulose I. Après que la cellulose native a été oxydée avec le système TEMPO / NaBr / NaClO, les intensités des pics des celluloses oxydées sont beaucoup moins intenses du à l'aspect cotonneux qui complique l'analyse. Nous observons une diminution de la zone amorphe mais pas de changement significatif concernant la zone cristalline. Cela indique la résistance à l'oxydation des cristaux de cellulose I. Les réactifs ont une faible accessibilité aux zones cristallines ; la réaction d'oxydation n'a donc pas détruit la

structure de la cellulose I. L'excès d'hypochlorite de sodium entrainerait donc une dégradation de la cellulose dans la zone amorphe par des coupures de chaines.

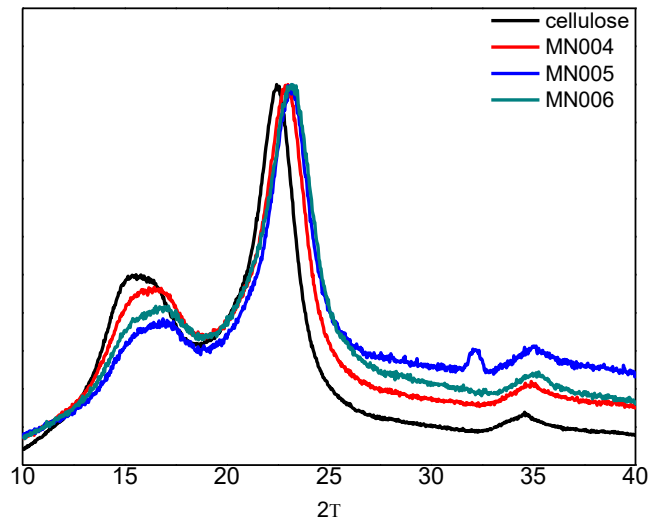


Figure 4.5 : Superposition des diffractogrammes de la cellulose native et de la cellulose oxydée à 20 (rouge), 25 (bleu) et 34% (vert)

Le calcul de l'index de cristallinité (tableau 4.4) vient confirmer l'hypothèse de la dégradation de la zone amorphe. La cellulose native, avec un index de cristallinité de 49%, détient donc une forte zone amorphe. L'oxydation de la cellulose se fera donc sur cette zone sans pour autant toucher la zone cristalline. L'excès de NaClO ainsi que la variation du pH lors de la réaction pourraient entrainer la dégradation de la partie amorphe d'où les valeurs d'indice de cristallinité légèrement supérieures de la cellulose oxydée par rapport à la cellulose native.

Tableau 4.4 : Indice de cristallinité de la cellulose native et de la cellulose oxydée à 20 (R4), 25 (R5) et 34% (R6)

Echantillon	DO _{conductimétrie}	Crl (%)
Cellulose	n.d	49
R4 (5éq NaClO)	0,2	52
R5 (7éq NaClO)	0,27	60
R6 (10éq NaClO)	0,34	56

L'analyse thermogravimétrique (Figure 4.6) permet de comparer la stabilité thermique de la cellulose par rapport à la cellulose oxydée.

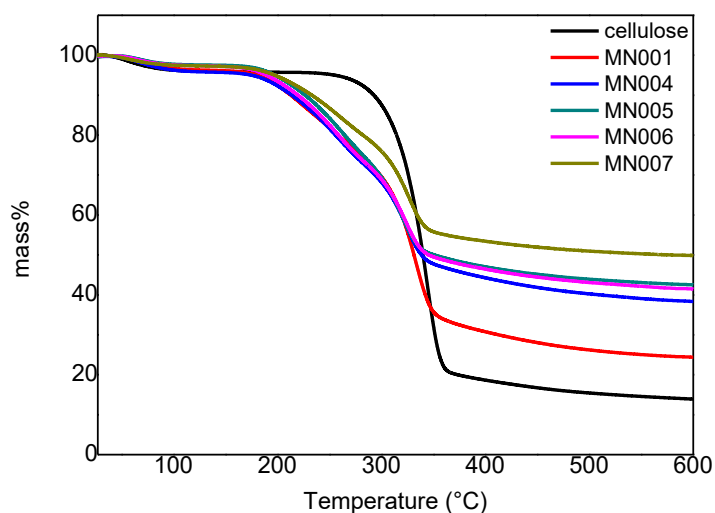


Figure 4.6 : Superposition des spectres ATG de la cellulose native (noire) et des différentes celluloses oxydées de DO 13% (R1-rouge), 20% (R4-bleu), 25% (R5-vert foncé), 34% (R6-rose) et 30% (R7-vert clair)

La cellulose se dégrade en deux phases (Figure 4.6 courbe noire). Une première perte d'eau légère vers 60°C due au caractère hygroscopique des polysaccharides. La deuxième phase commence par une déshydratation (345°C) qui va entraîner un réarrangement de la structure de la cellulose pour permettre une perte dioxyde de carbone ($M = 44 \text{ g/mol}$)⁴²⁹. Ces deux principales pertes de masse vont par la suite entraîner la dégradation progressive du polysaccharide par des pertes de fragments ($M = 17 \text{ g/mol OH}$, $M = 27 \text{ g/mol CH}_2\text{-CH}$, $M=28 \text{ g/mol CH}_2\text{-CH}_2$, $M = 29 \text{ g/mol CHO}$, $M = 30 \text{ g/mol CH}_2\text{O}$) jusqu'à la dégradation complète du polysaccharide avec la scission des chaînes et une décarboxylation. La dégradation de la cellulose oxydée se fera plutôt en trois étapes (Figure 4.6) avec la légère perte d'eau à 60°C suivie par la seconde perte d'eau et de dioxyde de carbone ($M = 44 \text{ g/mol}$). Ces deux pertes vont entraîner le réarrangement de la structure pour permettre les différentes pertes de masses qui vont conduire à la dégradation complète de la cellulose par les décarboxylations et les scissions des chaînes. Cependant, les pertes de masses ne sont pas aussi importantes que sur la cellulose native. Ce phénomène est dû à la présence des sels de sodium et d'autres résidus dans le milieu qui ralentissent la dégradation.

La température de dégradation de la cellulose native est ainsi déterminée à 300°C alors que les celluloses oxydées se dégradent à partir de 250°C. Le degré d'oxydation ne semble donc pas beaucoup influencer la température de dégradation mais plutôt la perte de masse associée par la présence des sels. La taille des polymères pourrait aussi intervenir sur la rapidité de la dégradation. La zone amorphe contenant des chaînes de polysaccharides plus courtes aura tendance à se dégrader plus facilement d'où la différence de masse finale (masse après calcination à 600°C).

La réaction d'oxydation de la cellulose à partir du TEMPO est une réaction assez facile à effectuer. Le degré d'oxydation varie en fonction de la quantité d'hypochlorite de sodium (NaClO) rajoutée. La valeur maximale de 46% s'approche de la valeur de 53% obtenue dans la littérature pour la même quantité de NaClO.

Une hypothèse a été émise sur la dégradation de la partie cristalline pour permettre l'accessibilité à plus de sites modifiables. Les valeurs d'indice de cristallinité des celluloses oxydées montrent cependant que la dégradation s'effectue majoritairement sur la partie amorphe.

B. Oxydation médiée par le TEMPO de la gomme de caroube

Ce polysaccharide est peu coûteux et utilisé en agroalimentaire comme épaississant. C'est un ingrédient important d'Extractis, partenaire de ce projet.

1. Conditions réactionnelles et mécanisme

Les mêmes conditions d'oxydation de la cellulose (R4-5éq) ont été utilisées pour oxyder la gomme de caroube. Cependant, ces conditions entraînent une trop forte dégradation du polysaccharide avec une perte de masse de 82%. Les conditions de réaction sont donc légèrement modifiées pour éviter la dégradation complète du polysaccharide lors de l'oxydation (Figure 4.7). En suivant les conditions de Braz *et al.*¹³⁰, le pH de la solution est maintenu à 9,3 et la quantité d'hypochlorite de sodium est réduite à 3ml.

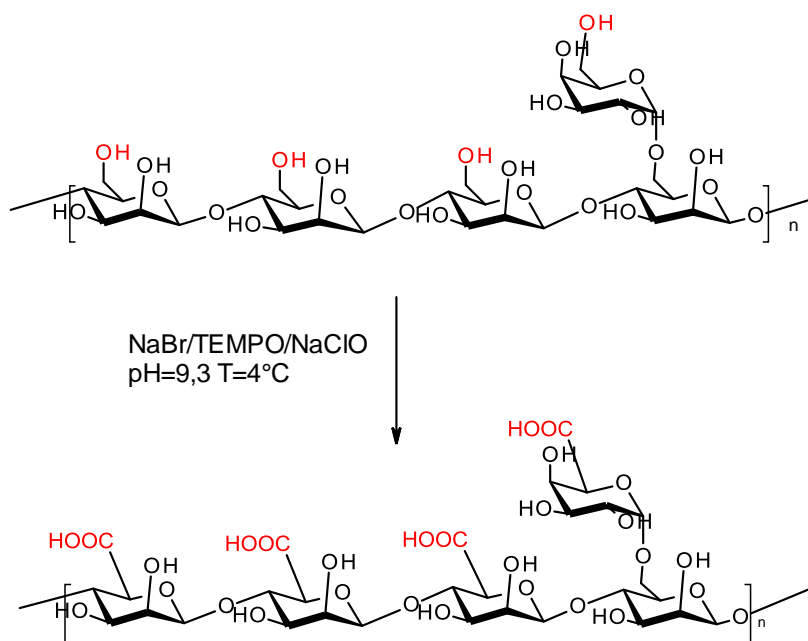


Figure 4.7 : Schéma de l'oxydation au TEMPO de la gomme de caroube

2. Caractérisation (CPMAS, IRTF, CES) et Détermination du degré d'oxydation

La caractérisation de la gomme de caroube, après la réaction, montre la présence de fonctions carboxylates. Sur le spectre infrarouge, nous observons l'apparition de fortes bandes à 1606 et 1412 cm^{-1} attribuables respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique de la fonction carboxylate (figure 4.8a).

La caractérisation par RMN du solide confirme la présence de fonctions carboxylates avec l'apparition du pic à 175 ppm et le dédoublement du pic du carbone anomérique qui est plus net (figure 4.8b). Ce dédoublement peut s'expliquer par la présence des fonctions acides carboxyliques sur les deux types d'oses (galactose et mannose) en plus des fonctions hydroxyles sur les unités non oxydées.

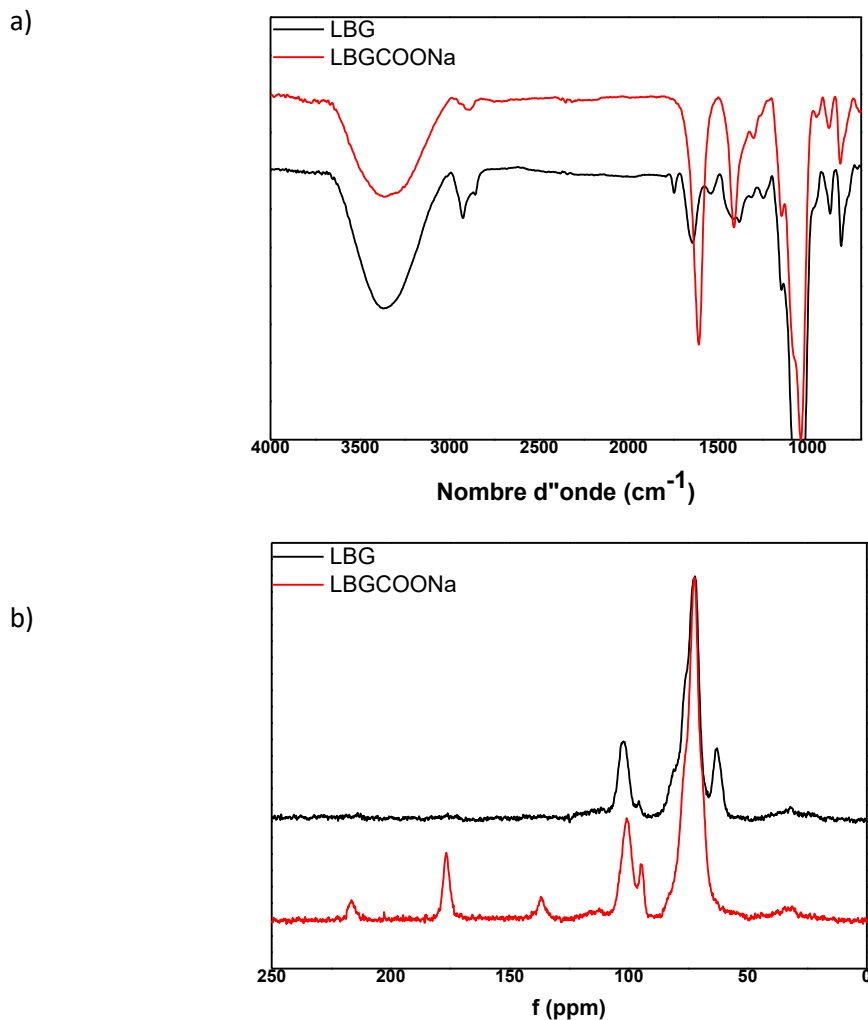
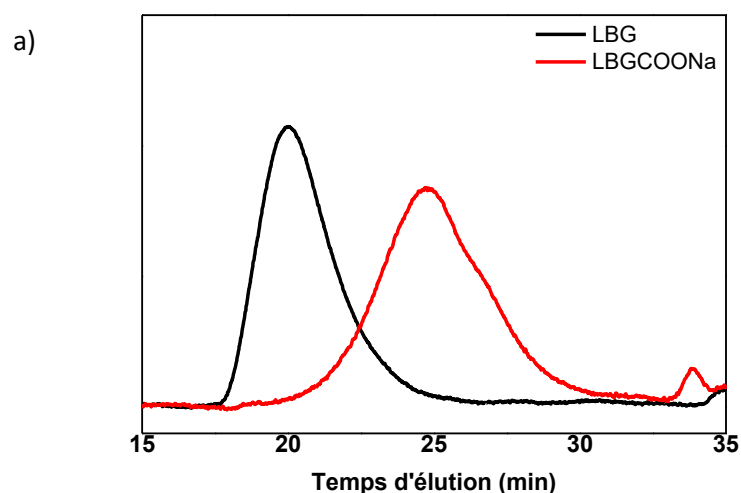


Figure 4.8 : Caractérisation de la gomme de caroube par infrarouge (a), par RMN CPMAS (b) après l'oxydation médiée par le TEMPO

Le degré d'oxydation varie en fonction du temps de la réaction. Nous obtenons, en effet, un degré d'oxydation de 40% après 12h et 70% au bout de 24 h contrairement à la publication de référence où les auteurs indiquent obtenir 70% au bout de 4 h.¹³⁰ Ces degrés d'oxydation sont calculés en utilisant l'aire de la bande de la fonction carboxylate rapportée à celle du squelette du saccharide sur le spectre infrarouge.

Lorsque la gomme de caroube est oxydée à 40%, il n'est pas possible de la solubiliser dans l'éluant habituel (solution tampon nitrate $H_2O/NaNO_3/NaN_3$) donc seule la gomme de caroube oxydée à 70% a pu être analysée par la chromatographie d'exclusion stérique pour déterminer sa masse molaire (Figure 4.9).



b)

Gomme de caroube	Mn (kDa)	Mw (kDa)	Ip
LBG	611	850	1,4
LBGCOONa	66	135	2

LBG	611	850	1,4
LBGCOONa	66	135	2

Figure 4.9 : Caractérisation de la gomme de caroube par la chromatographie SEC-MALLS après l'oxydation médiée par le TEMPO (a) et tableau récapitulatif des masses molaires en masse et en nombre (Mw, Mn) et de l'indice de polydispersité (Ip) (b)

La masse molaire de la gomme de caroube native est de 850000 g/mol et le LBGCOONa (DO= 70%) a une masse molaire de 135000 g/mol avec une plus grande polydispersité de 2. L'oxydation au TEMPO est une technique d'oxydation sélective très efficace de la position 6 cependant elle implique une dégradation importante du polysaccharide natif à cause de la variation du pH et de l'oxydant qui peut, dans certains cas, oxyder d'autres positions.

3. Stabilité thermique

La caractérisation de la gomme caroube par la thermogravimétrie permet de mettre en évidence le caractère hygroscopique de ce polysaccharide (figure 4.10 tracé noir).

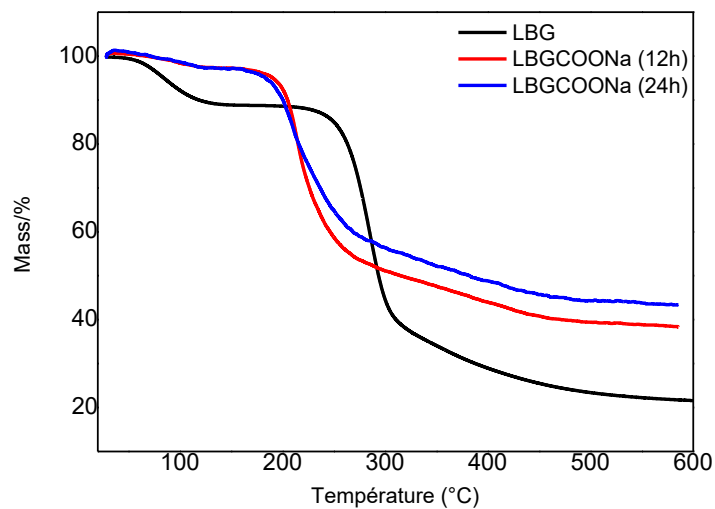


Figure 4.10 : Caractérisation de la gomme de caroube par thermogravimétrie couplée à la spectroscopie de masse (ATG-MS) après l'oxydation médiée par le TEMPO

Une perte de masse de 15% correspondant à la présence d'eau est constatée à partir de 80°C. La gomme de caroube va par la suite, se dégrader en deux autres étapes. La 2^e étape correspond à la dégradation majoritaire initiée par une deuxième déshydratation (T = 285°C) qui va entraîner un réarrangement de la structure suivie d'une perte de dioxyde de carbone (M = 44 g/mol). Ces deux principales pertes de masse vont par la suite entraîner la dégradation progressive du polysaccharide par des pertes de fragments (M = 17 g/mol OH, M = 28 g/mol CH₂ -CH₂, M = 30 CH₂O). La troisième et dernière étape consiste tout simplement à la dégradation complète du polysaccharide avec la scission des chaînes et une décarboxylation (T = 350°C).

Les gommages de caroubes oxydées ont les mêmes étapes de dégradation avec une plus faible perte d'eau grâce au séchage préalable des échantillons (Figure 4.10 tracés rouge et bleu). La dégradation du polysaccharide oxydé s'observe cependant à T = 200 °C avec la présence de fonctions carboxyliques qui baissent la stabilité thermique de la gomme de caroube. La différence de degré d'oxydation (DO = 0,4 et 0,7) entre les LBGCOONa obtenus respectivement en 12h et 24h n'implique pas une baisse de la stabilité thermique dans ces conditions d'analyse.

C. . Oxydation enzymatique de la gomme de caroube

1. Conditions réactionnelles et mécanisme

a) Oxydation enzymatique

Le polygalactommane, notamment la gomme de caroube (LBG) a subi une oxydation enzymatique à l'aide de dioxygène et des enzymes catalytiques, la galactose oxydase (GO), la Catalase et la Peroxydase de raifort (HRP)¹⁵³. La GO est l'enzyme clé de la réaction ; elle permet en présence d'oxygène la transformation de l'hydroxyle en position 6 du galactose en fonction aldéhyde. La peroxydase de raifort garde la GO active pour assurer la continuité de la réaction et la catalase catalyse la dismutation du peroxyde d'hydrogène formé en dioxygène et eau (Figure 4.11).

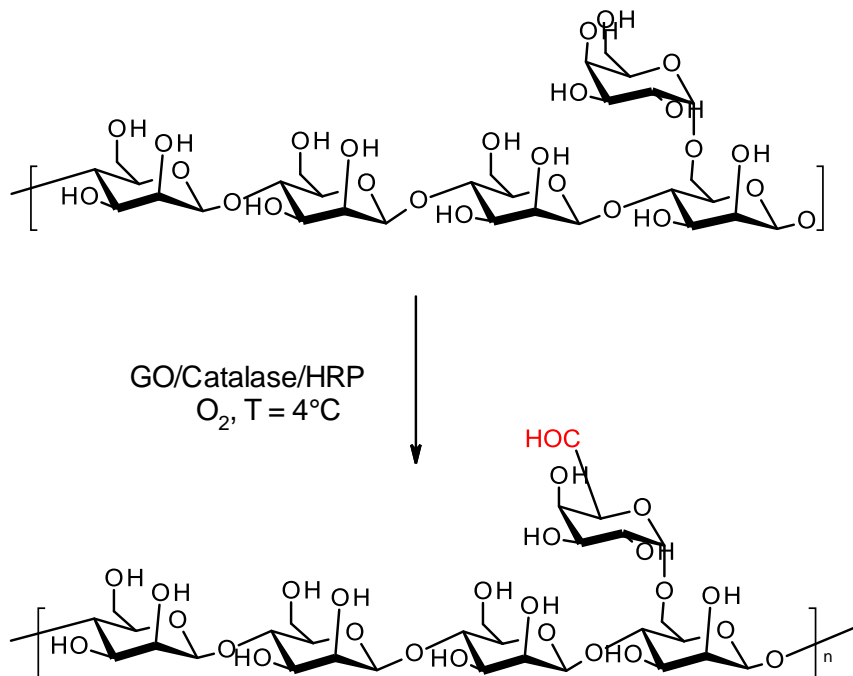


Figure 4.11 : Schéma de l'oxydation de la gomme de caroube par la galactose oxydase

L'analyse de la réaction d'oxydation n'est pas très concluante car il n'y a pas de bandes caractéristiques de la fonction aldéhyde sur les spectres IR et RMN du solide.

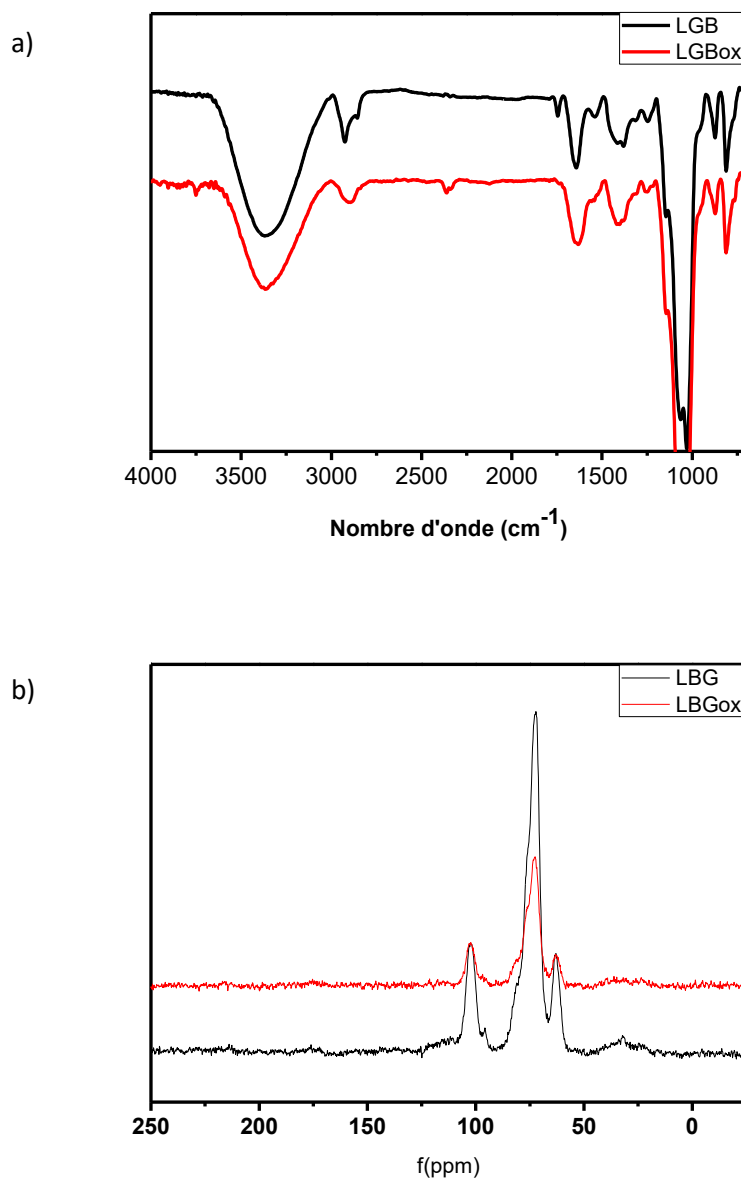


Figure 4.12 : Superposition des spectres FTIR (a) et RMN CPMAS (b) de la gomme de caroube (tracé noir) et de la gomme de caroube oxydée par la galactose oxydase

En milieu aqueux, la fonction aldéhyde se transforme, en effet, en fonction acétal¹⁵², difficile à caractériser dans un polysaccharide qui en contient déjà beaucoup¹⁵². Une faible présence de fonctions acides carboxyliques a été observée sur le spectre IR de la gomme de caroube native. Ceci peut être dû à l'exposition de la gomme de caroube à l'oxygène de l'air.

b) Oxydation par I₂/I⁻ ou par le NaClO₂

La réaction d'oxydation précédemment effectuée sur la gomme de caroube n'a pas pu être prouvée par analyse infrarouge et RMN. Nous avons toutefois effectué une oxydation complémentaire de la fonction aldéhyde en une fonction acide carboxylique.

Tout d'abord, le complexe I_2/KI à pH basique est utilisé qui permet d'oxyder l'aldéhyde tout en évitant une dégradation excessive de la gomme de caroube.¹⁵⁷ La deuxième voie consiste à l'utilisation d'un oxydant secondaire comme le $NaClO_2$ en milieu acide qui permet aussi une oxydation efficace des aldéhydes en acides carboxyliques.¹²⁰ La figure 4.13 montre la réaction d'oxydation de l'aldéhyde initiée par les deux méthodes.

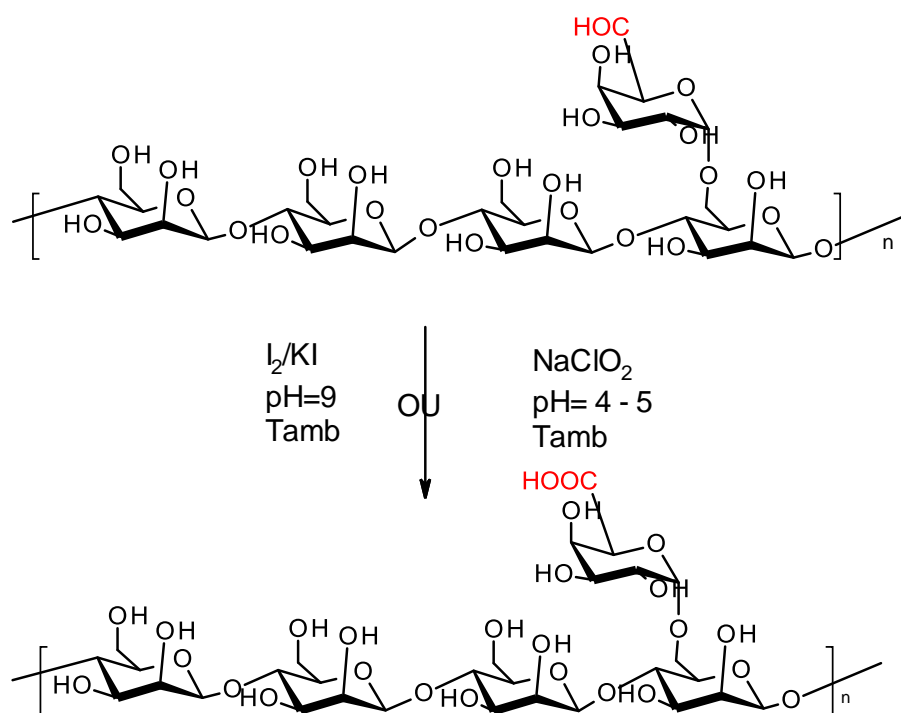


Figure 4.13 : Oxydation de la fonction aldéhyde de la gomme de caroube en fonction acide carboxylique par le couple I_2/KI ou par le $NaClO_2$

2. Caractérisation (CPMAS, IRTF, CES) et Détermination du degré d'oxydation

La caractérisation de la gomme de caroube après la réaction avec le couple I_2/KI , montre la présence de fonctions carboxylates sur le spectre infrarouge. Les bandes à 1606 et 1412 cm^{-1} , attribuables aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique respectivement de la fonction carboxylate sont plus intenses (fig 4.14a). La caractérisation par RMN du solide

confirme la présence de fonctions carboxylates avec l'apparition du pic à 175 ppm (fig 4.14b).

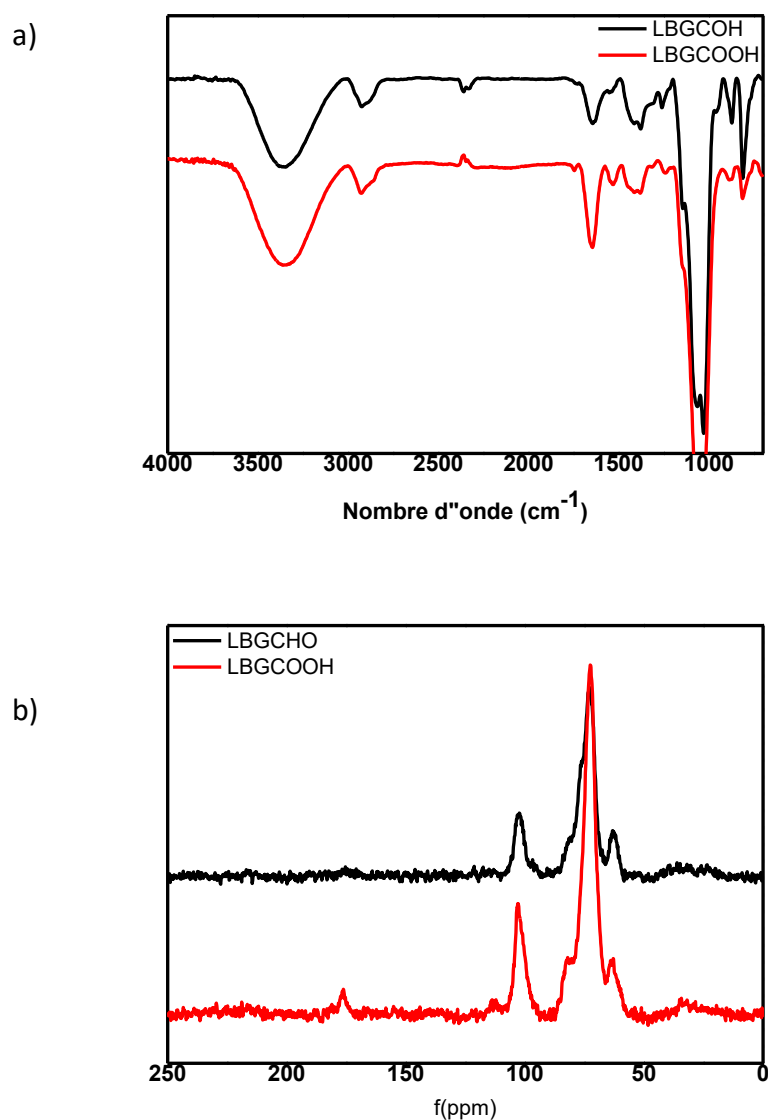


Figure 4.14: Superposition des spectres FTIR (a) et RMN CPMAS (b) de la gomme de caroube oxydée par la galactose oxydase (tracé noir) et suroxydation par le couple I_2/KI (tracé rouge). La détermination du degré d'oxydation de la réaction à la fin des deux étapes par la RMN du solide avec le rapport des intégrales donne un DO général de 0,22. L'oxydation ne s'effectue que sur le galactose dans le motif monomérique la gomme de caroube. Or ce polygalactomannane contient 4 positions d'hydroxyles primaires oxydables. Le degré d'oxydation de la fonction hydroxyle primaire du galactose en acide carboxylique correspond donc à une valeur de 0,88. Le calcul par le rapport des aires à partir du spectre infrarouge donne un DO de 0,74.

L'importance de la présence de la peroxydase de raifort est étudiée par son retrait lors de la réaction en deux étapes en présence du couple I_2/KI . Un rendement de 39% est obtenu là où l'oxydation enzymatique en présence de HRP permet d'obtenir un rendement de 54%. De plus, le degré d'oxydation obtenu suite à cette réaction est plus faible. La HRP joue donc bien son rôle dans la réaction d'oxydation enzymatique comme le montre la littérature¹⁵⁷.

L'initiation de la réaction d'oxydation de l'aldéhyde par le $NaClO_2$ permet d'obtenir un rendement beaucoup plus important (83%) avec un degré d'oxydation assez proche de celui de la réaction avec le couple I_2/KI . Le tableau 4.5 donne les valeurs des degrés d'oxydation ainsi que le rendement des réactions. La réaction d'oxydation par le $NaClO_2$ permet donc d'obtenir la gomme de caroube oxydée sous la forme carboxylate avec un meilleur rendement.

Tableau 4.5 : Degré d'oxydation de galactose et rendement des réactions obtenues par l'oxydation avec le couple I_2/KI ou le $NaClO_2$

Réactif	DO/Galactose	Rendement massique %
I_2/KI (sans HRP)	0,76	39
I_2/KI	0,88	54
$NaClO_2$	0,78	83

L'étude de Frollini¹⁵⁷ montre une oxydation en acide carboxylique de 30% de la gomme de guar en utilisant le couple I_2/KI . Parikka¹⁵³ a obtenu des DO sur la gomme de guar GM et le galactoglucomannane (GGM) de 40 et 65%. Le degré d'oxydation semble donc être inversement proportionnel à la quantité de galactose présente dans le polysaccharide. La gomme de caroube contenant 1 galactose tous les 4 mannoses aura donc une conversion plus rapide que la gomme de guar avec 1 galactose pour 2 mannoses. Les résultats obtenus sont donc en adéquation avec la bibliographie.

La chromatographie d'exclusion stérique permet de suivre la dégradation de la gomme de caroube oxydée en comparaison à l'oxydation médiée par le TEMPO (tableau 4.6).

Tableau 4.6 : Caractérisation de la gomme de caroube native, de LBGCOONa (TEMPO) et LBGCOONa (galactose oxydase suivie par le couple I_2/KI) par SEC-MALLS

Gomme de caroube	Mn (kDa)	Mw (kDa)	Ip	DO (%)
LBG	611	850	1,4	n.d
LBGCOONa (TEMPO)	66	135	2	70
LBGCOONa (I ₂ /KI)	147	273	1,8	22

Le système TEMPO/NaBr/NaClO permet une meilleure oxydation avec un DO de 70% concernant tous les hydroxyles primaires des structures galactoses et mannoses. Cependant, cette réaction s'accompagne d'une forte dégradation de la gomme de caroube avec une masse molaire qui passe de Mw = 850000 g/mol à 135000 g/mol. La voie enzymatique permet une oxydation sélective des hydroxyles primaires des galactoses en aldéhyde. La réaction d'oxydation de cet aldéhyde par le couple I₂/KI ou le NaClO₂ donne un DO d'environ 20% de la gomme de caroube. La masse molaire du LBGCOONa obtenue avec le couple I₂/KI implique moins de dégradation avec Mw = 273000 g/mol. La réaction avec le NaClO₂ n'a pas pu être caractérisée par la chromatographie SEC par manque de solubilité. Nous supposons une très faible dégradation du polysaccharide grâce à l'utilisation de l'enzyme suivi de NaClO₂. Avec un degré d'oxydation similaire et une masse molaire avoisinant celle de la gomme de caroube native, le polysaccharide oxydé pourrait être beaucoup plus difficilement soluble dans l'éluant.

La gomme de caroube est un polysaccharide beaucoup plus soluble dans l'eau que la cellulose. La suspension est plutôt stable et l'apport de chaleur permet de favoriser la solubilité. La cellulose est un polysaccharide semi-cristallin donc la solubilité nécessite l'utilisation de système de solvant tel que le LiCl/DMAc. L'oxydation médiée par le TEMPO de la cellulose va donc nécessiter une grande quantité de NaClO due à l'inaccessibilité des hydroxyles primaires (10 équivalents pour un DO de 34%). La gomme de caroube est plus facilement oxydée avec un DO de 70% pour 7 équivalents. L'oxydation enzymatique est une méthode plus douce qui permet de réduire la dégradation du polysaccharide. Cependant, la galactose oxydase permet de modifier que les hydroxyles primaires du galactose et d'obtenir

des fonctions aldéhydes. L'obtention de fonctions acides carboxyliques poursuivie par la voie chimique entraîne une dégradation qui reste néanmoins plus faible.

L'oxydation de la cellulose et de la gomme de caroube médiée par le TEMPO montre une très bonne efficacité avec des DO très élevés. La solubilité du polysaccharide va faciliter l'accessibilité des fonctions réactives. L'inconvénient de cette réaction est la dégradation du polysaccharide comme précédemment mis en évidence dans la littérature. La solution pour diminuer cette dégradation peut consister à l'utilisation d'un enzyme pour effectuer l'oxydation. Cette voie est très efficace mais est spécifique à un type de saccharide. La galactose oxydase permet ainsi d'oxyder 88% de galactose soit 20% de la gomme de caroube.

Les différents niveaux d'oxydation obtenus sur ces deux polysaccharides (cellulose et gomme de caroube) seront intéressants à utiliser pour étudier leur impact sur les propriétés du liant polymère pour les performances du silicium.

II. Désestérification de la pectine

A. Etude de la composition de la pectine

La pectine est un polysaccharide très disponible dans la nature. Elle peut être obtenue de différentes sources. Sa provenance influe sur la composition de cette dernière. Lors de cette étude, nous avons utilisé une pectine de citron avec différents degrés de méthylation et une pectine de pomme. Les pectines de citron à notre disposition sont des pectines commerciales avec des degrés de méthylation (DM) de 85% et 35% et une pectine de pomme de DM entre 50 et 70%. La première étape de cette étude était de modifier chimiquement la pectine afin d'obtenir un degré de méthylation plus faible. Ces différentes pectines ont été par la suite caractérisées par la RMN CPMAS, l'IR, la SEC-MALLS et l'ATG.

1. Caractérisation des différentes pectines

La composition de la pectine peut être très variée en fonction de son origine. La chaîne principale de la pectine est composée d'acide galacturonique et de rhamnose. Cependant, plusieurs autres types d'oses peuvent substituer cette chaîne de rhamnoses. La pectine peut aussi contenir des oligosaccharides libres. Une analyse DIONEX est donc effectuée pour

déterminer la composition exacte des différentes pectines. Les échantillons subissent au préalable une hydrolyse à l'acide trifluoroacétique pour permettre de décomposer la pectine en différents oses. L'analyse en oses neutres et acides se fait par chromatographie liquide haute performance échangeuse d'ions couplée avec un système de détection ampérométrique pulsée (HPAEC-PAD) par nos collaborateurs du laboratoire BIOPI (UPJV). Des gammes d'étalonnage de 0 à 0,05 g/L sont réalisées pour différents oses neutres (galactose, glucose, rhamnose, xylose, fucose et arabinose) et acides glucuronique et galacturonique afin de pouvoir identifier et quantifier par la suite ceux de nos échantillons. Le tableau 4.7 résume la composition des différentes pectines utilisées pendant notre étude.

Tableau 4.7 : Composition en oses des différentes pectines de citron et de pomme utilisées

	Pectine citron 85% méthyl ester	Pectine citron 35% méthyl ester	Pectine pomme 75% méthyl ester
Fructose	0.59	0.75	0.88
Rhamnose	12.53	15.61	12.69
Arabinose	5.97	12.72	15.40
Galactose	24.44	31.32	21.03
Glucose	6.33	3.25	6.45
Acide galacturonique	44.78	34.49	37.97
Acide glucuronique	0.19	0.23	0.18
Mannose / xylose	5.15	1.64	5.40

En plus de l'acide galacturonique et du rhamnose, les pectines contiennent une quantité importante de galactose. Les autres oses présents dans les échantillons le sont en très faibles quantités. La pectine 35% méthylesterifiées est celle qui contient le plus de galactose avec 31%. Cependant, leur composition reste sensiblement proche.

Une analyse par infrarouge peut être utilisée pour déterminer le degré de méthylation des différentes pectines. La figure 4.15a montre une superposition des spectres IR caractéristiques des pectines. Les fonctions ester présentent une bande à 1730 cm^{-1} alors que les fonctions carboxylates sont visibles à 1606 cm^{-1} dans le cas des pectines de citron à 85% méthylestérifiées et de pomme à 75% méthylésterifiées commerciales. Pour la pectine de citron commerciale à 35% méthylésterifiée commerciale, les pics représentatifs de ces fonctions sont un peu décalés à 1645 et à 1575 cm^{-1} . Ce shift est dû à la composition moyenne en ester de méthyle de la pectine. Un des moyens de déterminer le degré de méthylation de la pectine consiste à faire le rapport des aires entre les fonctions ester et carboxylates.

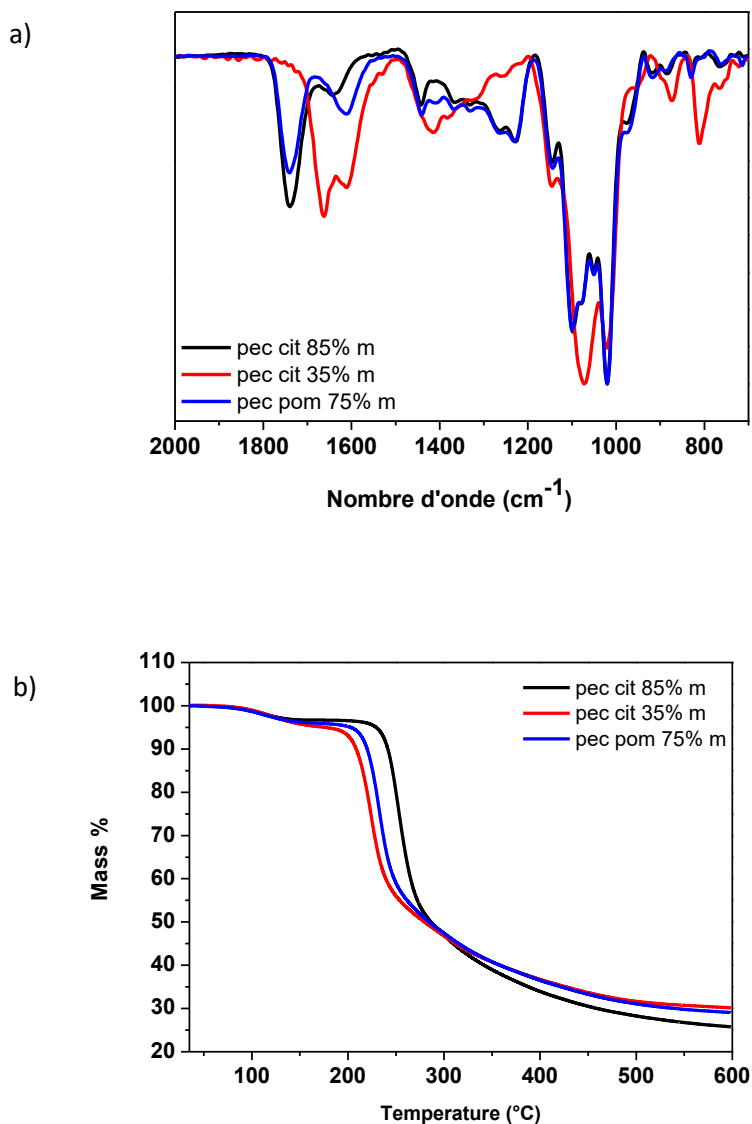
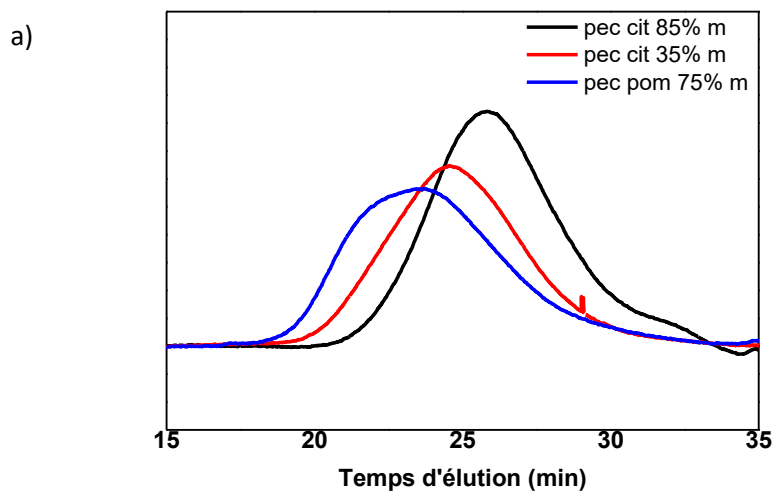


Figure 4.15 : Caractéristiques de la pectine de citron 85% méthylestérifiée (noir), de la pectine de citron 35% méthylestérifiées (rouge) et de la pectine de pomme 75% méthylésterifiée (bleu), a) Spectre infrarouge, b) Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique montre une dégradation en trois étapes. La première étape est caractérisée par la perte de l'eau due au caractère hygroscopique des polysaccharides. La dégradation de la pectine commence donc lors de la deuxième étape. La pectine 35% m a une température de dégradation plus faible que la pectine 75% m et 85% m. L'analyse par infrarouge a montré que les pectines nommées 35% m et 75% m ont en réalité des degrés de méthylation très proches de respectivement 50% et 55%. L'analyse thermogravimétrique montre d'ailleurs des températures de dégradation voisines de 200 et 210°C. La

comparaison des trois pectines montre que la température de dégradation de la pectine de citron 85% méthylestérifiées analysée au laboratoire par IR à 74%° est de 250°C, donc plus élevée. Ce phénomène est dû à la plus grande présence de groupes méthyles qui ralentit la dégradation (fig 4.15b).

L'analyse SEC-MALLS permet de déterminer les masses molaires moyennes des différentes pectines étudiées. Les masses molaires en nombre des trois pectines sont sensiblement égales. Cependant, les masses molaires en poids sont très variables. Cette grande différence notamment pour la pectine de pomme peut être due à la composition de cette dernière (fig 4.16b).



b)

Pectine	Mn (kDa)	Mw (kDa)	Ip	DM (%)
Citron 85% m	20	50	2,5	76
Citron 35% m	25	98	3,9	50
Pomme 75% m	21	262	12	55

Figure 4.16 : Caractéristiques de la pectine de citron 85% méthylestérifiée, de la pectine de citron 35% méthylestérifiée et de la pectine de pomme 75% méthylestérifiée, a)

Chromatogramme SEC/MALLS – détecteur réfractomètre –, b) Tableau récapitulatif des données d'analyses

L'analyse de la composition des pectines, précédemment effectuée par la chromatographie liquide à haute performance échangeur d'ions, a montré une grande diversité sur les proportions de chaque ose. La pectine avec le plus grand degré de méthylation a ainsi la plus faible masse molaire avec $M_w = 50000$ g/mol. La pectine de pomme a par contre une très grande masse molaire avec $M_w = 262000$ g/mol qui peut être due à la plus forte présence d'arabinose. Cette très grande différence entre les masses molaires, notamment avec l'exemple de la pectine de pomme se traduit par une très grande polydispersité qui va beaucoup impacter les propriétés de celle-ci.

Ces trois pectines ont par la suite été testées en tant que liant polymère. Cependant pour mieux mettre en évidence l'importance du degré de méthylation dans les comportements physiques et éventuellement électrochimiques, il serait intéressant d'avoir une pectine avec un degré de méthylation inférieur à 50%. Pour cela, il faut effectuer une déméthylation. Cette déméthylation peut être effectuée par voie chimique ou par voie enzymatique.

B. Modification de la pectine 85% méthylesterifiée commerciale par voie chimique

1. Conditions réactionnelles et mécanisme

La déméthylation de la pectine par voie chimique est une technique assez simple qui nécessite la présence d'une solution basique. Il s'agit de la saponification qui est une réaction d'hydrolyse de l'ester en milieu basique conduisant à un ion carboxylate et un alcool. La réaction de saponification a donc été menée à 40°C pendant 2 jours sur la pectine 85% méthylesterifiée dans une solution de soude à 2,5 mol/L (figure 4.17).

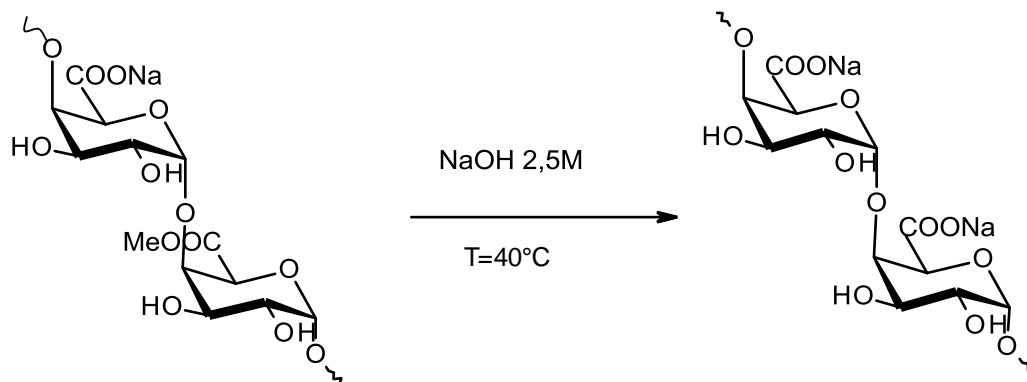


Figure 4.17 : Déméthylation de la pectine 85% méthylesterifiées par saponification

2. Caractérisation (CPMAS, IRTF, CES) et Détermination du degré de méthylation (DM)

Cette modification est suivie par infrarouge et par RMN du solide (fig 4.18 a et b). L'analyse par infrarouge montre une déméthylation complète avec l'apparition du pic intense à 1606 cm^{-1} de la fonction carboxylate et la disparition de la fonction ester à 1750 cm^{-1} . La RMN CPMAS confirme la modification avec la disparition du pic du méthyle à 50 ppm et un léger shift du pic à 174 ppm du carbonyle à 176 ppm. Cependant une détermination du degré d'oxydation par l'intégration du pic d'ion carboxylate par rapport à celles des pics représentant la structure du sucre montre que la pectine obtenue a un degré de méthylation de 24%. La déméthylation n'est donc pas complète.

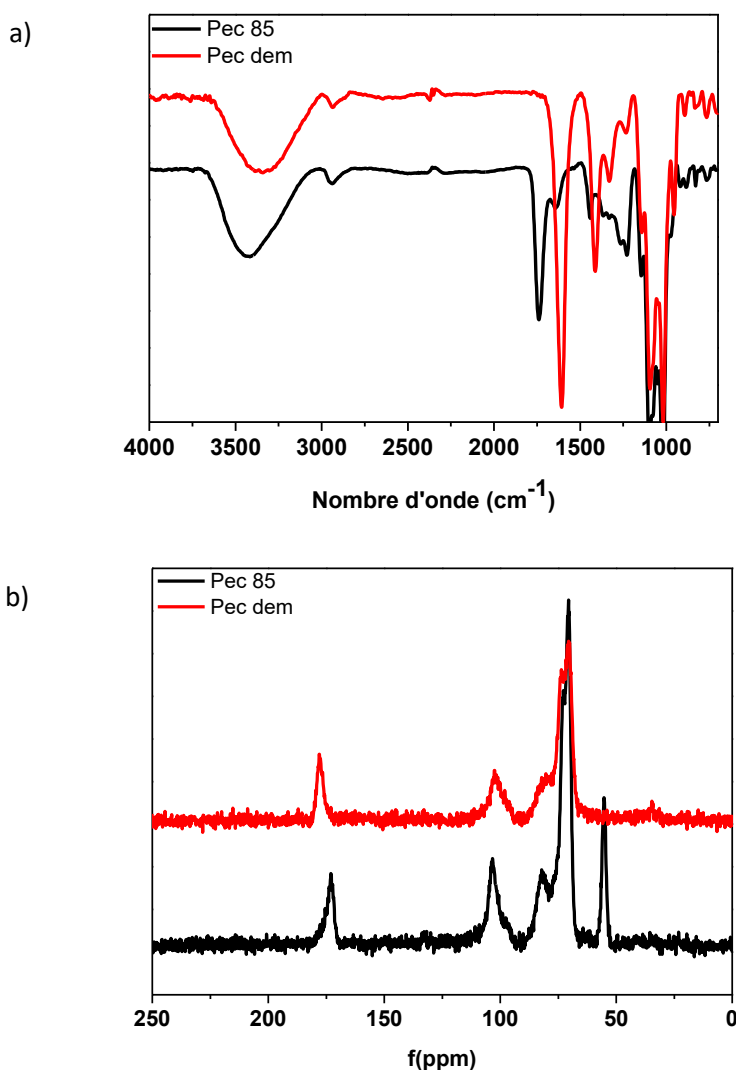
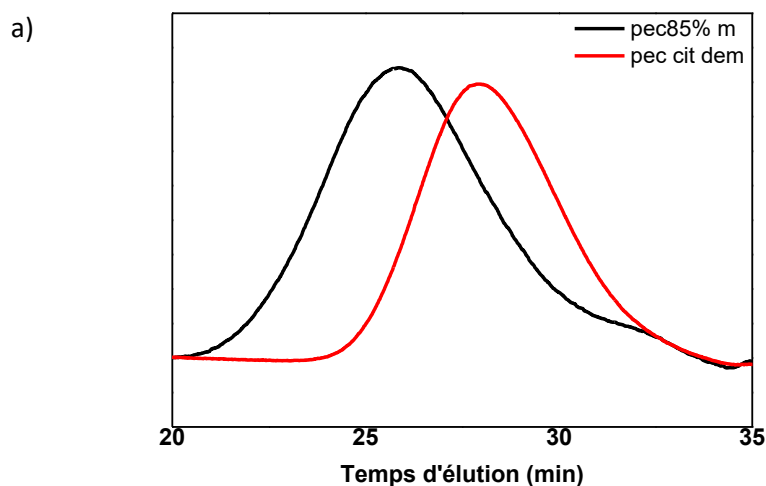


Figure 4.18 : Caractéristiques de la pectine de citron 76% méthylestérifiée (noir) et la pectine déméthylée (DM=24%) par voie chimique (rouge), a) Spectre infrarouge, b) Spectre RMN CPMAS

Une analyse par chromatographie d'exclusion stérique permet de déterminer les masses molaires ainsi que l'indice de polydispersité de la pectine 85% méthylestérifiée et de la pectine à 24% méthylestérifiée. L'albumine (BSA) et des échantillons de pullulan ont été utilisés pour étalonner l'appareil. Un dn/dc de 0,14 a permis, avec le diagramme de Zimm, d'obtenir la valeur des différentes masses molaires. Le chromatogramme montre que la pectine 24% méthylestérifiée est très dégradée suite à la saponification (figure 4.19a).



b)

Pectine de citron	Mn (kDa)	Mw (kDa)	Ip	DM (%)
Pectine 85% méthylée	20	50	2,5	76
Pectine déméthylée par voie chimique	17	26	1,5	24

Figure 4.19 : Caractéristiques de la pectine de citron 76% méthylestérifiée (noir) et la pectine déméthylée (DM=24%) par voie chimique (rouge), a) Chromatogramme SEC-MALLS détecteur réfractomètre d) Tableau de comparaison des caractéristiques de la pectine 76% méthylestérifiée et de la pectine déméthylée par voie chimique

Les polysaccharides sont des polymères très sensibles au pH. En milieu acide, nous avons une très forte dégradation par l'hydrolyse. Les ions hydrogène (H^+) peuvent attaquer les liaisons osidiques et ainsi créer une molécule d'eau et des chaînes plus courtes de polysaccharides par des fonctions cétoniques. La réaction en milieu basique nécessite un apport de chaleur. Nous avons donc obtenu une pectine 24% méthylestérifiée en déméthylant la pectine 76% méthylestérifiée en milieu basique. Cependant, l'apport de chaleur va entraîner une dégradation par β -élimination. La pectine déméthylée a ainsi une masse molaire moyenne en poids de 26000 g/mol avec une polydispersité de 1,5. La comparaison avec la pectine de départ (masse molaire de 50000 g/mol) prouve une très forte dégradation. Cependant, la polydispersité de la pectine 24% est plus faible ($I_p=1,5$) que celle de la pectine 74% ($I_p=2,5$). La masse molaire en nombre est rapportée à la chaîne principale du polymère. La perte de masse serait donc principalement due à la β -élimination des ramifications. Pour confirmer cette hypothèse, la composition de la pectine 24% pourrait être déterminée par chromatographie liquide (HPAEC).

C. Modification de la pectine 85% méthylestérifiée commerciale par voie enzymatique

1. Conditions réactionnelles et mécanisme

La déméthylation par voie enzymatique est une méthode plus douce qui consiste à hydrolyser l'ester méthylique de la chaîne principale de la pectine sans pour autant entraîner une dégradation de la chaîne. La pectine est donc placée dans un milieu tampon phosphate pH 7 en présence de l'enzyme préparée par le laboratoire BIOPI, partenaire de ce projet à 40°C pendant 50 min (Figure 4.20).

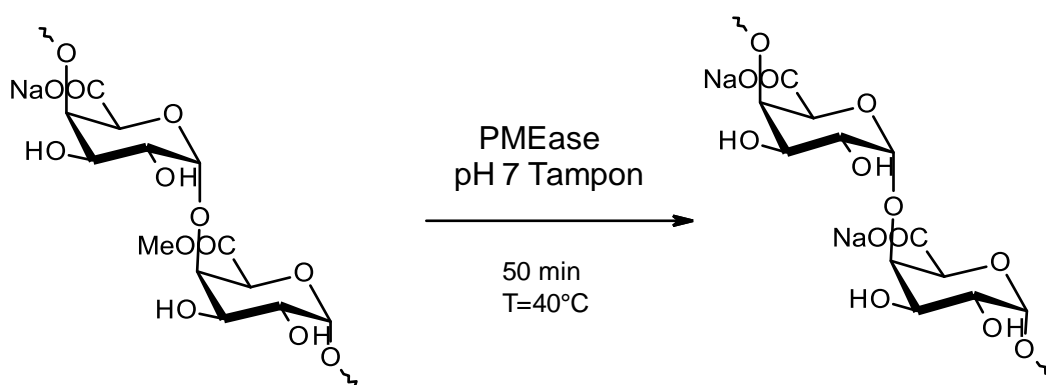
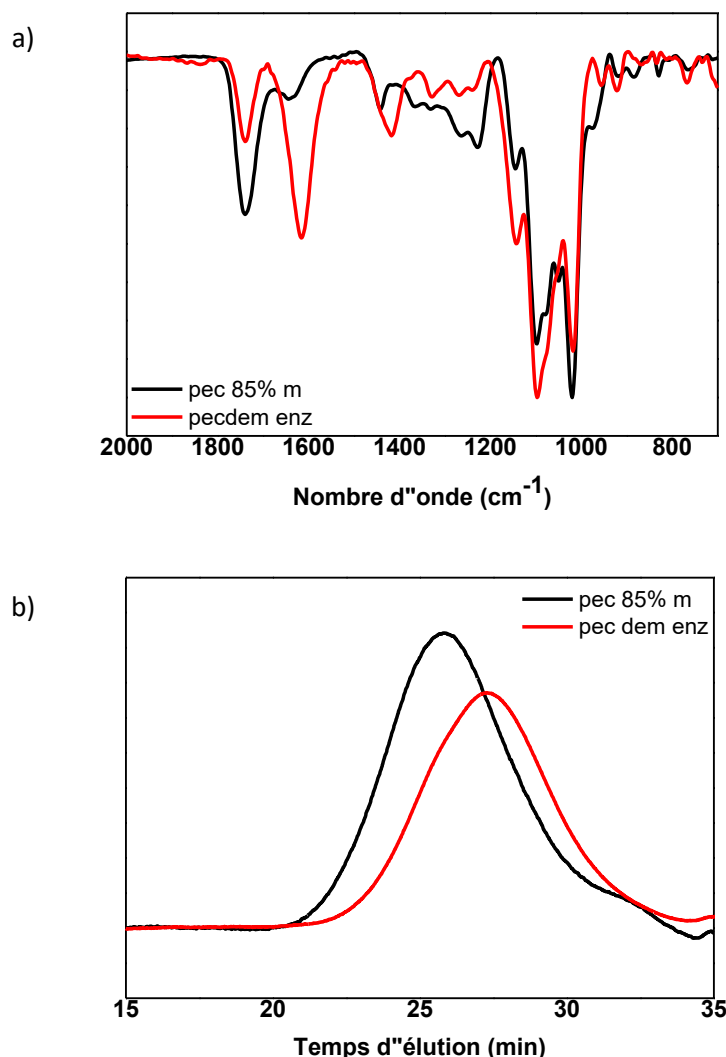


Figure 4.20 : Déméthylation enzymatique de la pectine 76% méthylestérifiées par la pectine méthylestérase

2. Caractérisation (IRTF, CES) et Détermination du degré de méthylation (DM)

Cette modification est caractérisée par l'analyse infrarouge puis la masse molaire de la pectine est vérifiée en chromatographie d'exclusion stérique. L'analyse infrarouge (Figure 4.21a) montre une déméthylation de la pectine par l'augmentation du pic caractéristique de la présence de fonction carboxylate. Le calcul du degré de méthylation par la méthode des rapports d'aires donne un DM de 24% comme dans le cas de la déméthylation par voie chimique.

La chromatographie d'exclusion stérique (Figure 4.21b) prouve l'efficacité de la méthode. Il n'y a quasiment pas d'impact de cette méthode de déméthylation sur la longueur des chaînes. Le tableau figure 4.21c donne les caractérisations obtenues pour la pectine déméthylée par voie enzymatique.



c)

Pectine de citron	Mn (kDa)	Mw (kDa)	Ip	DM (%)
85% m	20	50	2,47	76
Pec dem enz	20	49	2,43	24

Figure 4.21 : Caractéristiques de la pectine de citron 85% méthylesterifiée (noir) et la pectine déméthylée (DM=24%) par voie enzymatique (rouge), a) Spectre infrarouge, b) Chromatographe SEC/MALLS détecteur refractomètre –, c) Tableau de comparaison des caractéristiques de la pectine 85% méthylesterifiée et de la pectine déméthylée par voie enzymatique

Les pectines mises en notre disposition ont été caractérisés par l'analyse DIONEX, la RMN du solide, la spectroscopie infrarouge, la thermogravimétrie et la chromatographie d'exclusion stérique. La composition des trois pectines est relativement proche. L'analyse par l'infrarouge et la RMN montre que nous sommes en présence de pectines plutôt hautement méthylestérifiés. Les deux pectines de citron ont des degrés de méthylation de 76% et 50% la pectine de pomme a un degré de méthylation de 55%. L'analyse thermogravimétrique montre aussi une faible différence de température de dégradation entre la pectine de pomme et de citron qui est due au degré de méthylation et à la masse molaire.

Les pectines montrent d'ailleurs des masses molaires en nombre assez proche mais des masses molaires en poids très différentes. La pectine de pomme a la plus grande polydispersité avec 12 alors que les pectines de citron sont respectivement à 2,5 et 3,9. La composition variée des trois pectines est à l'origine de cette différence de polydispersité.

La pectine de citron 76% méthylesterifiée a permis d'obtenir une pectine faiblement méthylesterifiée (DM = 24%) par la voie chimique et par la voie enzymatique. La voie chimique est la plus simple et la plus utilisée mais elle entraîne la dégradation de la pectine par la dépolymérisation. La voie enzymatique permet d'éviter cette dégradation et d'obtenir de plus faible degré de méthylation.

Une autre méthode de modification de ces pectines permettrait de jouer sur le caractère hydrophobe des polymères en favorisant l'auto-assemblage des domaines hydrophobes.

Cette modification peut se faire par le greffage de chaînes aliphatiques par différentes méthodes. Ces modifications seront aussi appliquées à la cellulose.

III. Greffage de lipides biosourcés sur les polysaccharides

A. Transestérification de la pectine

1. Conditions réactionnelles et mécanisme

Une transestérification par voie enzymatique a été tentée sur la pectine de pomme avec un degré de méthylation déterminé de 55%. Deux enzymes connues pour leur propriété de catalyse des réactions de transestérification (lipase B de *Candida antarctica* (CALB) et lipase *Candida antarctica* immobilisée sur résine acrylique [LAR]) ont été testées comme catalyseur de la réaction. La pectine méthylestérifiée lyophilisée en présence d'un excès de dodécanol et de la lipase est placée sous vide à une température de 50°C à l'aide d'un évaporateur rotatif. La figure 4.22 montre la réaction de transestérification qui est mise en jeu.

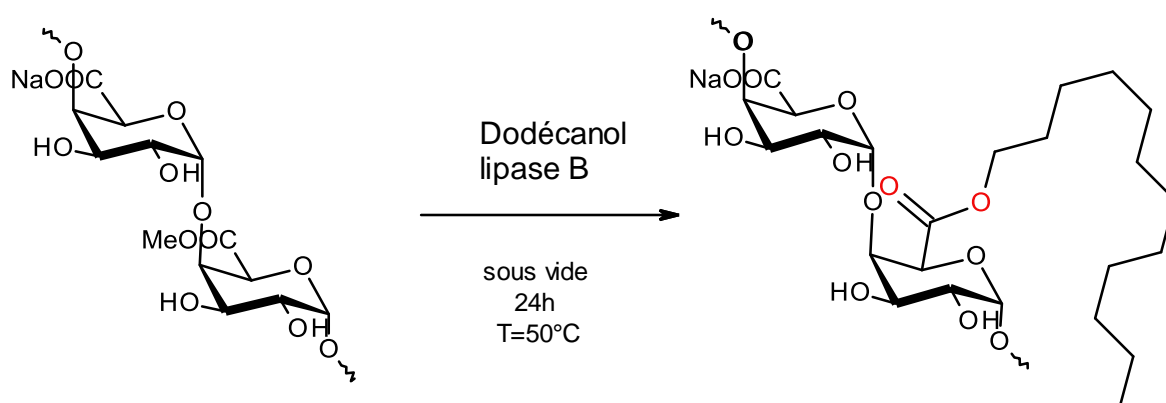


Figure 4.22 : Schéma réactionnel de la transestérification de la pectine de pomme 75% méthylestérifiée par le dodécanol

La réaction de transestérification met en compétition le méthanol et le dodécanol. La mise sous vide avec l'évaporateur rotatif permet de faciliter d'éliminer le méthanol qui est plus volatil que le dodécanol et donc favoriser la transestérification. Broek *et al.*²⁰³ ont étudié cette réaction avec du laurate de vinyle en utilisant la lipase B de *Candida Antarctica*. La réaction est effectuée dans du CO₂ supercritique (scCO₂) à 300 bars et 100 ° C pendant 96 h pour obtenir un degré de substitution de 0,14.

2. Caractérisation (RMN, IRTF) et Détermination du degré de substitution (DS)

a) Effet du choix de lipase

La caractérisation par l'infrarouge montre que l'utilisation de la lipase *Candida antarctica* immobilisée sur résine acrylique [LAR] n'a pas permis le greffage du dodécanol mais une faible déméthylation de la pectine (Figure 4.23). Sur le spectre de PeceC12 (LAR), nous observons une faible présence de chaînes aliphatiques avec les deux bandes à 2920 et 2850 cm^{-1} . Par contre, l'augmentation de la bande à 1610 cm^{-1} prouve la déméthylation par la présence de fonction carboxylate.

Avec la lipase CALB (essai PeceLB), nous distinguons aussi une faible présence de chaînes aliphatiques avec les deux bandes à 2920 et 2850 cm^{-1} . Mais, la bande du carboxylate n'augmente pas. Cependant, la spectroscopie infrarouge ne suffit pas à confirmer ou pas le greffage.

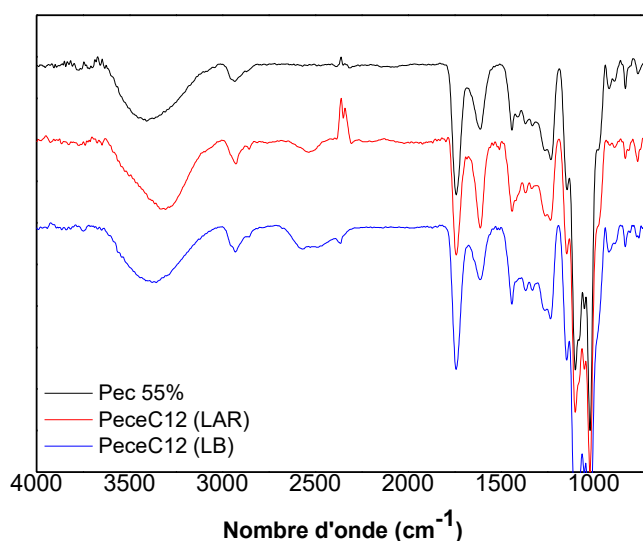


Figure 4.23 : Superposition des spectres IRTF de la pectine de pomme 55% méthylestérifiées, de PeceC12 (LAR) et de PeceC12 (CALB)

b) Caractérisation RMN et Détermination du degré de substitution

L'analyse par la RMN du liquide est effectuée dans du D_2O d'où le pic intense à 4,87 ppm sur les deux spectres (Figure 4.24). Sur le spectre de la pectine native, nous distinguons les pics des rhamnoses à 1,21 ppm. Le pic à 3,37 ppm correspond aux protons de l'ester méthylique.

Les pics à 3,72 et 3,82 ppm représentent les protons en position 2 et 3 de l'acide galacturonique ainsi que ceux du rhamnose en position 4. A 4,01 ppm et 4,49 ppm, nous avons les protons en position 4 et 5 de l'acide galacturonique. Les signaux des protons des carbones anomériques du rhamnose et de l'acide galacturonique sont à 4,99 et 5,08 ppm.

Sur le spectre de la pectine modifiée à l'aide de la lipase CALB (PeceC12 LB), les pics à 0,94 et 1,33 ppm correspondent respectivement au CH₃ et CH₂ du dodécanol. La diminution relative du pic à 3,37 ppm des protons de l'ester méthylique et la présence des chaînes de l'alcool permettent de supposer le greffage par la transestérification .

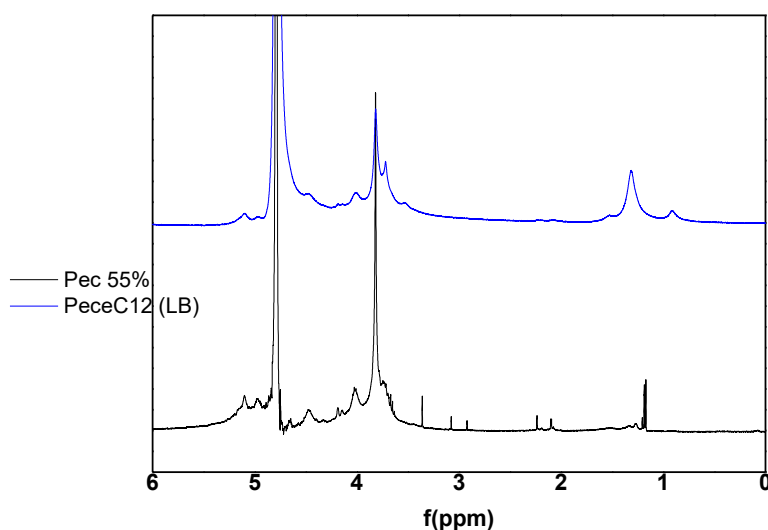


Figure 4.24 : Superposition des spectres RMN ¹H de la pectine de pomme 55% méthylestérifiées de départ et de PeceC12 (LB) obtenu par transestérification catalysée par CALB avec le dodécanol.

Le degré de substitution est calculé à partir de la RMN du proton par le rapport des intégrales de la pectine et de la chaîne aliphatique. Un DS de 0,17, pour 24h de réaction, montre que cette méthode plus douce est pourtant plus efficace que le système supercritique²⁰³ pour les mêmes longueurs de chaînes à greffer.

B. Greffage de lipides biosourcés sur la pectine par amidation

1. Conditions réactionnelles et mécanisme

Une deuxième manière de greffer des chaînes aliphatiques C12 est de faire une amidation à la suite de la saponification décrite dans paragraphe II.B sur la pectine de pomme (DM =55%). La réaction d'amidation est effectuée avec la dodécylamine en présence du couple de

catalyseur EDC/NHS (figure 4.25). La réaction d'amidation conduit à une fonction stable et cette réaction est non équilibrée contrairement à l'estérification. Les agents de couplage EDC/NHS ont été choisis pour leur propriété d'activation en milieu aqueux²⁰⁸.

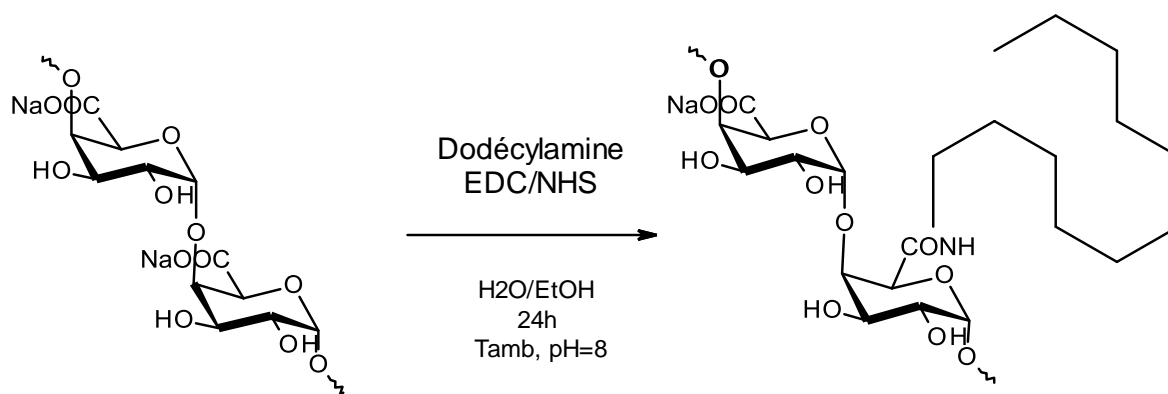


Figure 4.25 : Schéma réactionnel de l'amidation de la pectine déméthylée par la dodécylamine

Dans la littérature²¹³, un ratio molaire de $\frac{1}{2}$ est recommandé pour le couple EDC/NHS dans une réaction d'amidation. Wang *et al.*²¹⁵ ont approfondi la démarche en étudiant la concentration nécessaire du couple pour un greffage optimal en utilisant l'acide polyacrylique. La concentration 0,1 M EDC et 0,2 M NHS permet d'obtenir une bande d'élongation plus importante du produit intermédiaire NHS-ester que du carbonyle à température ambiante pour une durée de réaction de 1 h afin d'obtenir un greffage à 70% avec la L-leucine méthylestérifiée.

En partant de cette concentration de 0,1 M EDC et 0,2 M NHS, nous avons appliqué les conditions de réaction définies dans la littérature dans un milieu aqueux^{210,212}. Les conditions de réactions ont été par la suite optimisées par la variation de différents paramètres (température, pH, concentration, temps et quantité de dodécylamine).

La pectine choisie ici étant fortement déméthylée avec un DM de 24%, l'état d'ionisation acide ou basique de la fonction carboxylique pourrait avoir un impact sur la vitesse de réaction. De plus, le couplage de l'EDC avec la pectine est l'étape la plus délicate. Le pH est fixé en dessous et au-dessus du pKa 3,5 de la pectine pour voir l'effet de la forme acide ou basique de la pectine sur la vitesse de la réaction.

Dans un premier temps, la réaction est menée à une température basse de départ (4°C) pour s'assurer de l'efficacité du couplage pectine-EDC avant de poursuivre le reste de la réaction à 20°C. Le tableau 4.8 contient toutes les conditions réactionnelles avec les paramètres modifiés pour optimiser le taux de greffage.

Tableau 4.8 : Récapitulatif des différents essais d'optimisation du greffage de la dodécylamine sur la pectine déméthylée (DM =24%)

R°	T° (C)	pH	C (EDC/NHS) Mol/l	Temps (jour)	Qté dodécylamine (éq)	DS _{RMN} (mmol/g)	DA (%)
1	4	3	0.1/0.2	2	10	1,2	23,7
2		3	0.1/0.2	4		1,1	21,8
3		3	0.1/0.2	10		2,19	43,4
4	20	3	0.1/0.2	2		nd	nd
5		3	0.1/0.2	4		nd	nd
6		3	0.1/0.2	10		2,66	52,7
7	20	3	0.1/0.2	4	5	1,1	21,8
8	20	3	0.1/0.2	4	2.5	nd	nd
9	20	3	0.05/0.1	4	5	nd	nd
10	20	3	0.05/0.1	3	4	1	19,8
11	20	3	0.05/0.1	4	2.5	nd	nd
12	20	3	0.05/0.1	10	2.5	nd	nd
13	20	5	0.1/0.2	4	5	nd	nd
14	20	5	0.1/0.2	4	2.5	nd	nd
15	20	5	0.05/0.1	4	5	nd	nd

Avec DA (%) = degré d'amidation sur la pectine = $DS / N \times 100$ (%)

Les produits de réaction ont été par la suite caractérisés par la spectroscopie infrarouge et la RMN CPMAS afin de prouver le greffage et de déterminer le degré de substitution.

a) *Effet de la température et de la quantité de dodécylamine*

La pectine est acidifiée (pH 3) avec une solution HCl pendant 1 heure pour obtenir les fonctions acides carboxyliques avant d'ajouter le couple EDC/NHS à des concentrations respectives de 0,1 M et 0,2 M. La réaction est conduite efficacement dans les conditions mentionnées dans le tableau 4.8 à 4 et 20°C (R1, R2, R3, R4, R5, R6).

La réaction n'est pas complète même au bout de 10 jours (Figure 4.8 R7). Cela a été démontré par Wang *et al.*²¹⁵ qui constataient la présence de résidus de fonction acide. De

plus, la réaction d'amidation se fait sur de la pectine méthylée à 24%. Les fonctions esters méthyliques peuvent être hydrolysées en fonction acide carboxylique lors de l'étape d'acidification (hydrolyse acide d'ester).

L'utilisation d'une grande quantité de chaînes grasses, c'est-à-dire 10 équivalents par rapport au motif de l'acide galacturonique AGU, entraîne des résidus de dodécylamine dans le produit final qui sont difficiles à éliminer. La purification après plusieurs extractions par soxhlet de méthanol permet de réduire la dodécylamine résiduelle mais le calcul du rendement massique prouve encore la contamination. L'utilisation de 5 équivalents (réaction 7) semble donner les mêmes résultats de greffage après 4 jours de réaction alors qu'avec 2,5 équivalents de dodécylamine (réaction 8) montre un faible greffage sur la pectine. Le produit de la réaction 7 est purifié à plusieurs reprises par extraction au soxhlet (méthanol) pour s'assurer du retrait de la dodécylamine résiduelle.

b) Effet du pH et de la concentration du couple d'agent

Lorsque la pectine est acidifiée avant la réaction (pH 3), les produits obtenus sont efficacement greffés avec les conditions données dans le paragraphe III.B.2.a. En diminuant la concentration du couple d'agent 0,05 M EDC et 0,1 M NHS (Tableau 4.8 réactions 9, 10, 11, 12), la réaction a pu être optimisée. Les réactions 9 et 10 fonctionnent aussi efficacement que la réaction de référence (Tableau 4.8 R7). Cependant, 2,5 équivalents de dodécylamine n'entraînent qu'un très faible greffage même au bout de 10 jours avec cette concentration d'agent de couplage.

Lorsque la pectine subit la réaction d'amidation sans au préalable effectuer une acidification (réaction 13, 14, 15 à pH 5), la réaction de greffage ne fonctionne pas bien. La mise à disposition de la pectine sous la forme acide semble donc être une étape très importante pour obtenir un greffage efficace. La réaction R10 semble donc rassembler les conditions optimales pour greffer les chaînes aliphatiques C12 par amidation de la dodécylamine. Cette réaction s'effectue à température ambiante à pH 3 avec 4 équivalents de dodécylamine. La réaction est catalysée par le couple d'agent EDC/NHS avec une concentration respective de 0,05 M et 0,1 M pour une durée de 3 jours avec un rendement moyen de 73%.

2. Caractérisation (CPMAS, IRTF)

Sur le spectre IR (figure 4.26) de la réaction R7, il y a deux bandes très intenses à 1625 et 1575 cm^{-1} correspondant aux bandes d'élongation du carbonyle et de déformation de l'amine. Les bandes à 2920 et 2850 cm^{-1} correspondent aux chaînes aliphatiques. Cependant, la bande d'élongation à 1737 cm^{-1} semble prouver la présence d'autres types de fonctions. La pectine étant fortement déméthylée (DM =24%), la réaction pourrait ne pas être complète. Cette bande peut aussi être due à la présence d'ester méthylique (PecCOOMe) ou d'ester-NHS qui reste assez stable.

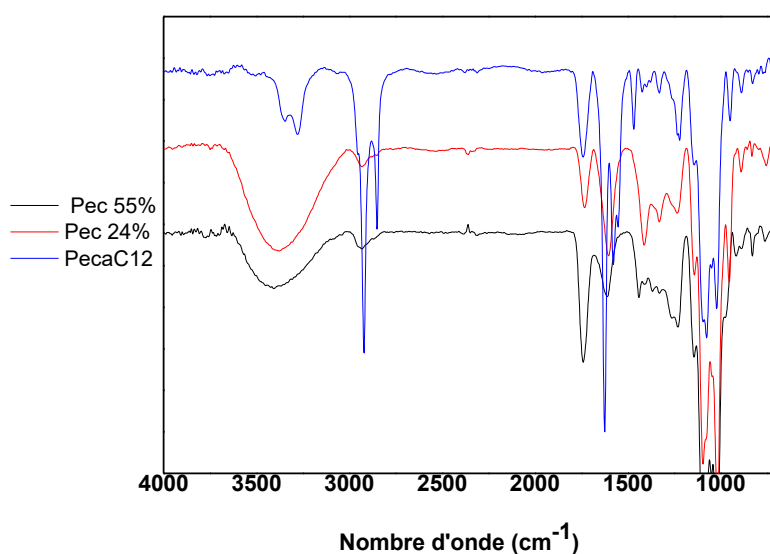


Figure 4.26 : Superposition des spectres FTIR de la pectine de pomme 55% méthylestérifiées, de la pectine déméthylée à 24% et de PeceC12

La RMN CPMAS (Figure 4.27) montre la présence de fonctions amides avec le pic à 164 ppm mais aussi de fonctions acide ou ester avec le pic à 174 ppm. Les pics de la chaîne aliphatique sont très intenses par rapport à ceux du squelette galacturonique. Une purification supplémentaire par extraction au soxhlet avec différents solvants (méthanol, acétone, acétate d'éthyle) a été effectuée mais nous n'observons plus de différence sur le spectre RMN. La superposition des spectres de la pectine (DM = 55% et 24%) avec la dodécylpectinamide prouve l'efficacité de la réaction.

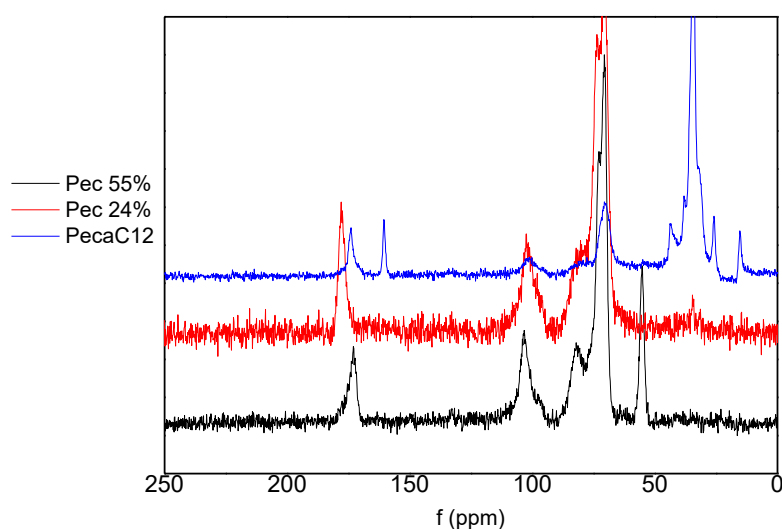


Figure 4.27 : Superposition des spectres RMN CPMAS du ^{13}C de la pectine de pomme (DM =55%), de la pectine déméthylée (M =24%) et du dodécylpectinamide

Le calcul du degré de substitution par la RMN du solide montre une évolution exponentielle du degré d'amidation de la pectine. L'utilisation d'une température de réaction basse (4°C) permet de ralentir la réaction afin de s'assurer d'un couplage efficace avec NHS mais n'influe pas forcément sur le degré de greffage final. La réaction est aussi efficace à 4 qu'à 20°C. Cependant, l'augmentation de la durée de la réaction influe sur le degré de substitution. Le tableau 4.9 fait un récapitulatif des degrés de substitution des réactions d'amidation les plus efficaces.

Tableau 4.9 : Récapitulatif des degrés de substitution et d'amidation des réactions R1, R2, R3, R6, R7 et R10

N° de réaction	R1	R2	R3	R6	R7	R10
DS _{RMN} (mmol/g)	1,2	1,1	2,19	2,66	1,1	1
DA (%)	23,7	21,8	43,4	52,7	21,8	19,8

Pour 2 jours de réaction, nous n'obtenons que ~24% alors qu'au bout de 10 jours nous atteignons ~50%. L'utilisation de 10 équivalents de dodécylamine rend plus difficile la purification avec une nécessité d'effectuer plusieurs extractions au soxhlet successives. Les chaînes aliphatiques s'adsorbent peut-être à la surface des pectines rendant la purification plus longue.

Avec 5 équivalents de dodécylamine, nous obtenons le même degré de greffage (R2 et R7) qu'avec 10 équivalents. En diminuant la concentration des agents de couplage (EDC/NHS), un degré de greffage semblable est obtenu sous seulement 3 jours. Ce degré de greffage est correct pour l'application souhaitée car il permet d'obtenir l'effet d'autoassemblage tout en gardant suffisamment de fonctions carboxylates pour permettre des interactions efficaces avec le silicium.

C. Greffage de lipides biosourcés sur la cellulose par amidation

1. Conditions réactionnelles et mécanisme

La réaction d'amidation a aussi été effectuée sur la cellulose oxydée. Le degré d'oxydation sur ce polysaccharide est plus faible (DO = 34%). Le temps de réaction devrait donc être moins long. Deux longueurs de chaînes grasses (C12, C18) ont été utilisées afin d'étudier l'effet des longueurs de chaînes sur les propriétés des liants polymères. La réaction (Figure 4.28) montre l'exemple du greffage de l'octadécylamine sur la cellulose oxydée.

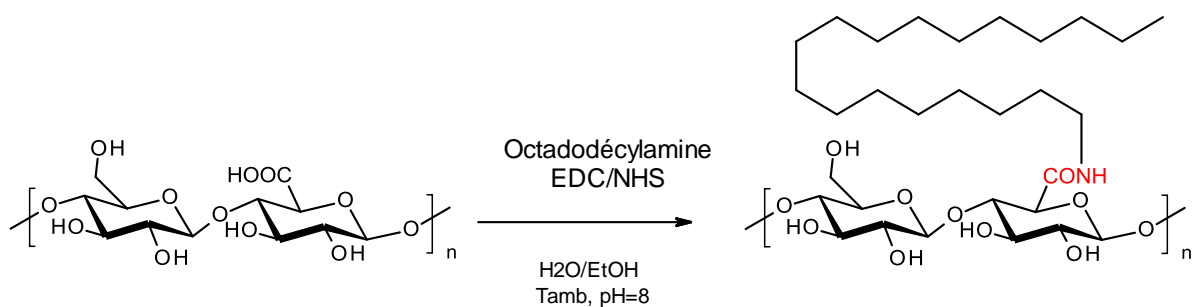


Figure 4.28 : Schéma réactionnel de l'amidation de la cellulose oxydée par couplage peptidique

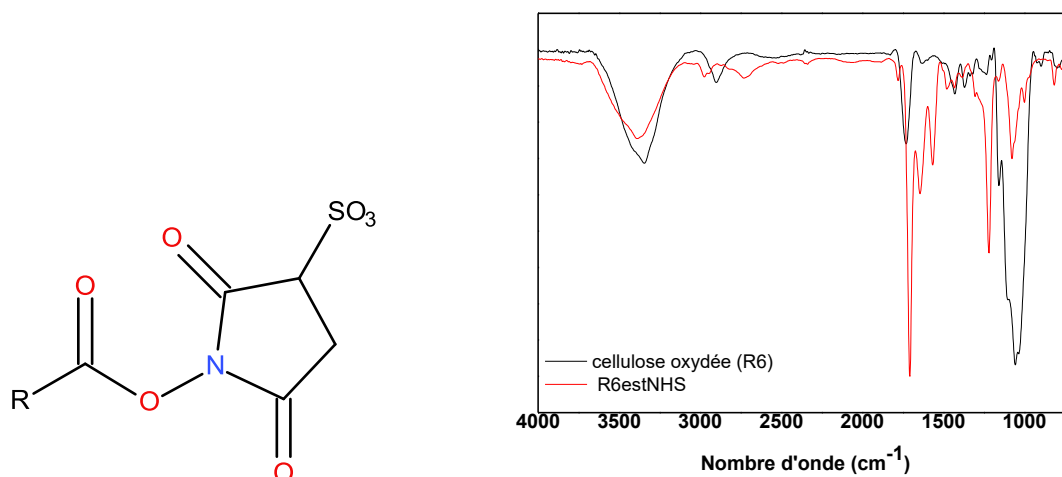
Les fonctions carboxyliques de la cellulose oxydée sont déjà sous la forme acide. Les étapes de couplage avec EDC/NHS de la réaction d'amidation sur ce dernier sont donc effectuées à pH 5. La concentration des agents de couplage est fixée à 0,05 M/0,1 M à une température de 20°C. Le greffage de chaînes grasses, avec la dodécylamine et l'octadécylamine, a été optimisé en jouant sur les équivalences en amine et le temps de réaction (Tableau 4.10).

Tableau 4.9 : Réactions de greffage de la dodécylamine et de l'octadécylamine par amidation sur la cellulose oxydée

R°	Nom du produit	Temps (jour)	Qté d'amine (éq)
1	R6aC12	1	2
2	R6aC18	1	2
3	R6aC18	2	4

2. Caractérisation (CPMAS, IRTF) et Détermination du degré de substitution

Avant l'ajout de l'amine, un suivi de l'évolution du couplage avec les agents de couplage est effectué sur trois jours. La spectroscopie infrarouge permet de voir que la réaction n'évolue plus au bout de 4 heures (Figure 4.29). Nous observons trois bandes fortes à 1707, 1639 et 1557 cm^{-1} qui correspondraient aux fonctions ester et amine formées avec EDC et NHS. La bande forte à 1222 cm^{-1} représente la bande d'élongation symétrique d'un ester. Les doubles bandes à 1650 et 1550 cm^{-1} correspondent à la présence d'amide.



Avec R : polysaccharide

Figure 4.29 : Structure d'ester-NHS et Superposition des spectres FTIR de la cellulose oxydée (tracé noir) et de la cellulose couplée avec EDC/NHS nommée R6estNHS (tracé rouge)

Après l'ajout de l'amine, la présence des chaînes aliphatiques est observée sur les spectres IR (Figure 4.30) par les deux bandes intenses à 2900 et 2850 cm^{-1} . Les deux bandes moyennes à 1625 et 1575 cm^{-1} prouvent la présence de la fonction amide. Nous observons aussi une faible bande à 1707 cm^{-1} preuve du reste de fonction acide carboxylique sur le produit.

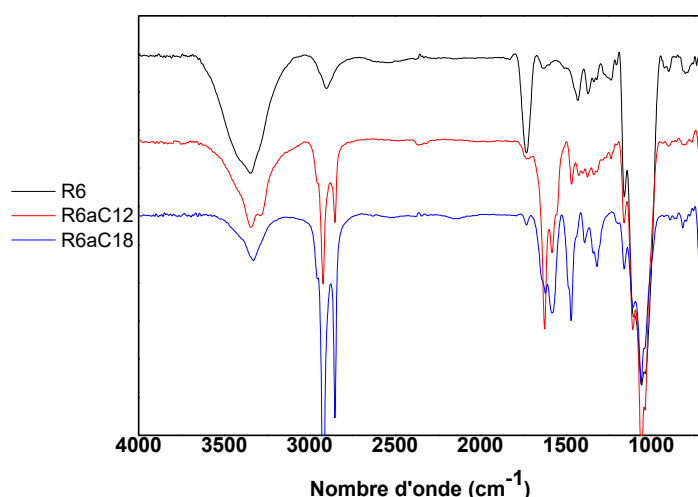


Figure 4.30: Superposition des spectres FTIR de la cellulose oxydée (tracé noir), de la cellulose greffée C12 (tracé rouge) et de la cellulose greffée C18 (tracé bleu)

En RMN CPMAS (Figure 4.31), les pics des chaînes aliphatiques entre 0 et 50 ppm et le pic de la fonction carbonyle de l'amide à 164 ppm sont très nettement distinguables. Plusieurs extractions par soxhlet ont été nécessaires pour s'assurer de la pureté des échantillons. Le pic du groupe carboxyle à 175 ppm vient confirmer la présence des fonctions acide carboxylique.

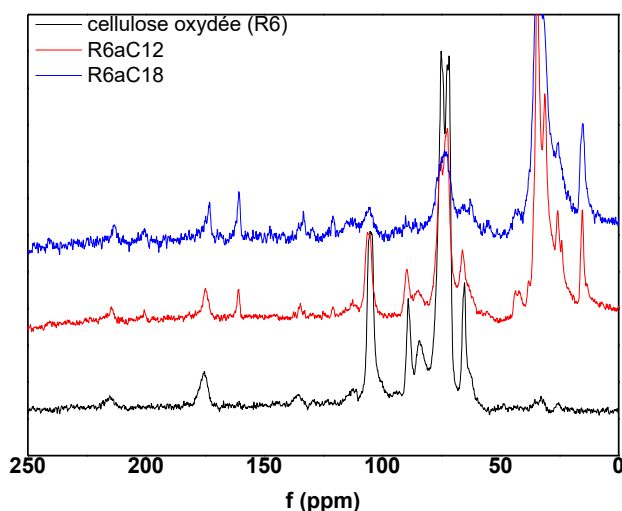


Figure 4.31 : Superposition des spectres RMN CPMAS de la cellulose oxydée (tracé noir), de la cellulose greffée C12 (tracé rouge) et de la cellulose greffée C18 (tracé bleu)

Les spectres correspondent aux réactions effectuées avec 2 équivalents de dodécylamine ou d'octadécylamine. La réaction reste incomplète au bout de 6 jours. Nous observons une réaction complète avec la RMN du solide lorsque la réaction est effectuée avec un excès de 4 équivalents d'octadécylamine pendant 2 jours.

La cellulose oxydée est un polysaccharide qui reste semi-cristallin. Les phénomènes d'accessibilité et d'encombrements stériques peuvent donc être à l'origine de cette conversion qui reste faible.

Tableau 4.11 : Degré de substitution sur les réactions 1,2 et 3 suite à la réaction d'amidation sur la cellulose oxydée

N° de réaction	R1	R2	R3
DS _{RMN} (mmol/g)	0,6	0,73	2,6
DA (%)	9,8	11,8	41
DS	0,23	0,28	1

Si nous considérons les 41% comme le degré d'oxydation total sur lequel la modification de greffage est susceptible d'être effectuée, le degré de substitution maximal est fixé à 1. Les valeurs des degrés de substitution obtenues pour 24h de réaction sont en accord avec la moyenne des DS observés dans la littérature²¹².

Les différents degrés de modifications ainsi obtenus sont intéressants car ils nous permettront d'étudier la propriété de liant polymère de différentes celluloses modifiées donc l'effet de la présence de différentes fonctions. Le produit R3 correspond à un greffage sur toutes les fonctions carboxyliques présentes sur la cellulose. Les interactions avec le silicium se feront donc par les fonctions hydroxyles et les protons sur les chaînes grasses. Alors que les produits R1 et R2 étant incomplètes, nous pourrons aussi observer l'impact de la présence des fonctions carboxylates sur les interactions entre les différents composants de l'électrode.

D. Greffage de lipides biosourcés sur la cellulose par estérification

1. Conditions réactionnelles et mécanisme

De la même manière, l'estérification de la cellulose oxydée permet de préparer une cellulose qui comporte des fonctions acides carboxyliques très polaires et des chaînes aliphatiques. Nous pourrions ainsi mettre en évidence l'impact des nano-assemblages et de la présence de carboxylates dans les propriétés du liant polymère.

Des chaînes grasses ont été greffées sur la cellulose oxydée par estérification avec des chlorures d'acyle en utilisant le système de solvant LiCl/DMAc pour faciliter la solubilisation de la cellulose. Cette synthèse a été effectuée avec deux chlorures d'acyle de longueurs de chaînes C12 et C18. Nous avons optimisé la réaction en jouant sur les temps de réaction. La Figure 4.32 présente le schéma de synthèse dans le cas du chlorure d'oléyle.

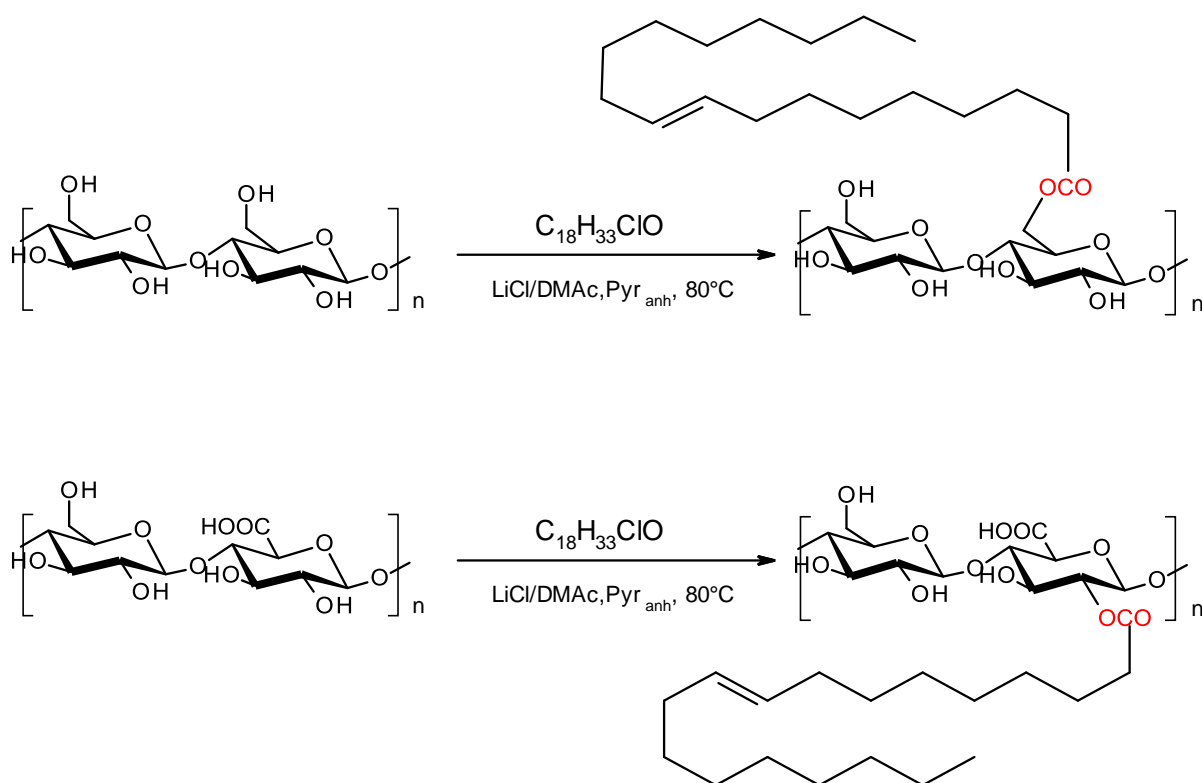


Figure 4.32: Schémas réactionnels de l'estérification de la cellulose et de la cellulose oxydée par le chlorure d'oléyle

Le greffage par estérification peut s'effectuer sur toutes les fonctions hydroxyles (2, 3 et 6) disponibles. La fonction alcool 6 est privilégiée car moins encombrée et plus nucléophile mais les fonctions carboxyliques présentes sur certaines de ces positions réduisent la possibilité de greffage.

La cellulose alpha est un polymère semi-cristallin; les fonctions hydroxyles en position 2 et 3 sont par conséquent très peu accessibles. De plus, la réaction d'estérification est lente. En fonction de la longueur des chaînes et de l'accessibilité des fonctions hydroxyles, la réaction peut durer plusieurs jours. Notamment, le greffage de chlorures d'oléyle sur la cellulose et la cellulose oxydée dure respectivement 3 et 10 jours. Le tableau 4.12 résume les synthèses optimisées avec le chlorure de dodécyle et le chlorure d'oléyle sur la cellulose et la cellulose oxydée.

Tableau 4.12 : Réactions optimisées du greffage par estérification de chlorure de dodécyle et d'oléyle sur la cellulose et la cellulose oxydée

R°	Nom du produit	Temps (jour)	Qté chlorure d'acyle (éq)
1	CeleC12	1	3
2	CeleC18	3	6
3	R6eC12	7	6
4	R6eC18	10	6

En absence de pyridine anhydre, la réaction ne fonctionne pas car l'eau présente dans le milieu va hydrolyser le chlorure d'acyle. L'eau peut aussi hydrolyser le diméthylacétamide (DMAc) pour donner un acétate de diméthylammonium mais cette réaction reste lente.

Une quantité plus faible de chlorure d'acyle ne permet pas non plus, de greffer efficacement les chaînes. Les réactions sur la cellulose oxydée sont relativement longues avec respectivement 7 et 10 jours. Cependant, plusieurs essais à des temps de réaction inférieurs n'ont pas permis le greffage des chaînes. Les produits obtenus ont par la suite été caractérisés par la spectroscopie infrarouge et la RMN du solide pour confirmer la présence d'ester et de la quantifier.

2. Caractérisation (CPMAS, IRTF) et Détermination du degré de substitution (DS)

La superposition des spectres de la cellulose avec les produits modifiés permet de montrer l'efficacité du greffage. Sur le spectre IR (Figure 4.33), les deux bandes intenses à 2900 et

2850 cm^{-1} sont caractéristiques des chaînes aliphatiques. La bande d'élongation forte du carbonyle à 1745 cm^{-1} en plus des deux bandes fortes à 1220 et 1100 cm^{-1} prouvent la présence d'esters aliphatiques. De plus la diminution de la bande forte et large caractéristique de la présence des fonctions hydroxyles vient confirmer le greffage. La structure de la cellulose est caractérisée par les bandes entre 1200 et 900 cm^{-1} .

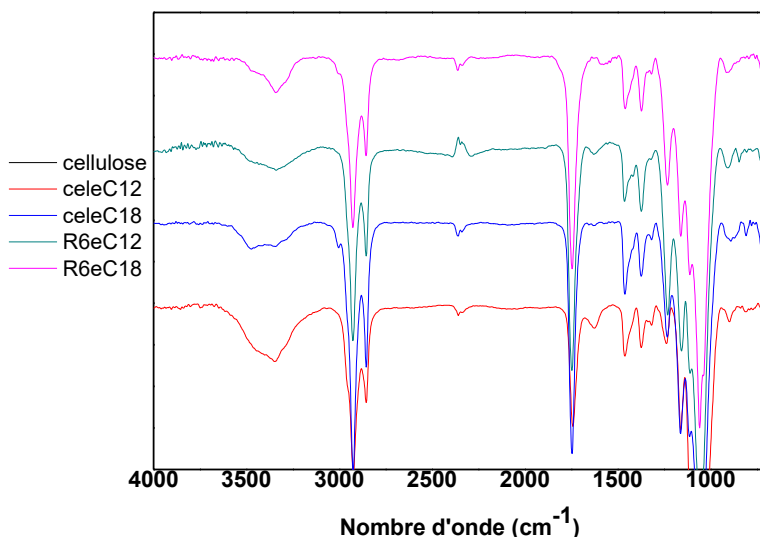


Figure 4.33: Superposition des spectres FTIR de la cellulose (noir), de la cellulose greffée avec le C12 (rouge), de la cellulose greffée avec le C18 (bleu foncé), de la cellulose oxydée greffée avec le C12 (bleu clair) et de la cellulose oxydée greffée avec le C18 (rose)

La caractérisation par la RMN du solide (Figure 4.34) confirme le greffage des chaînes grasses par estérification. Les spectres des produits greffés sont de nouveaux superposés avec celui de la cellulose native pour faciliter l'interprétation. Tout d'abord, nous avons les pics entre 10 et 40 ppm qui montrent la présence des chaînes aliphatiques. La structure de la cellulose est représentée par les pics entre 60 et 110 ppm avec, notamment, le pic du carbone anomérique à 108 ppm. Sur les spectres de la cellulose greffée C12 et C18, nous observons l'apparition d'un pic à 175 ppm qui correspond à la présence de fonctions ester et permet ainsi de confirmer le greffage. Cependant, les fonctions ester et les fonctions acides carboxyliques sortent quasiment au même endroit sur le spectre RMN, nous ne pouvons donc pas faire de distinction pour le greffage sur la cellulose oxydée. La bande des fonctions acides carboxyliques semble plus faible sur les spectres infrarouges des produits oxydés greffés R6eC12 et de R6eC18. Cela s'explique par la superposition avec la forte bande ester. Le spectre de R6eC12 contient aussi deux pics à 130 et 220 ppm, quasi à équidistance du pic

à 175 ppm, qui correspondent à des bandes de rotation. Ces bandes apparaissent aussi légèrement sur les spectres des autres produits greffés. Le spectre RMN ^{13}C de R6eC18 contient en plus un pic fin et intense à 130 ppm qui correspond à la fonction alcène sur la chaîne oléique.

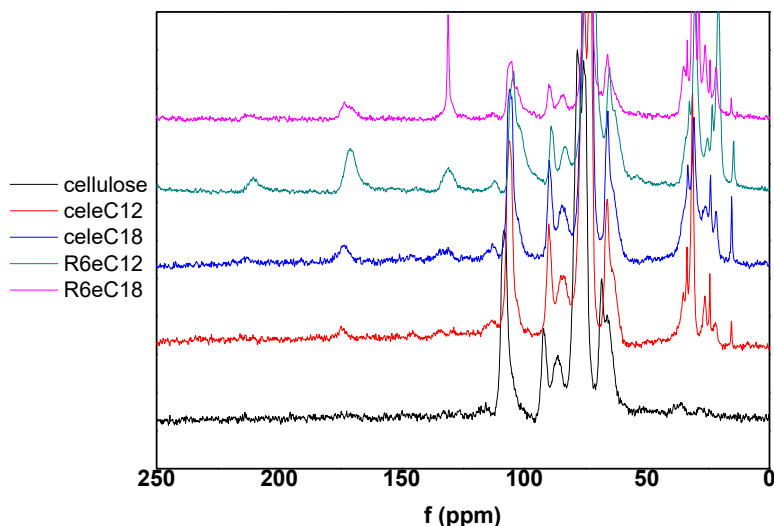


Figure 4.34 : Superposition des spectres ^{13}C RMN CPMAS de la cellulose (noir), de la cellulose greffée avec le C12 (rouge), de la cellulose greffée avec le C18 (bleu foncé), de la cellulose oxydée greffée avec le C12 (bleu clair) et de la cellulose oxydée greffée avec le C18 (rose)

Même si nous ne pouvons pas faire de distinction entre les fonctions acides carboxyliques et les fonctions ester, le calcul du degré de substitution par le rapport de la valeur des intégrales permet d'estimer le taux de greffage.

Tableau 4.13 : Récapitulatif du degré de substitution de la cellulose greffée avec le C12 (R1), de la cellulose greffée avec le C18 (R2), de la cellulose oxydée greffée avec le C12 (R3) et de la cellulose oxydée greffée avec le C18 (R4)

N° de réaction	R1	R2	R3	R4
DS _{RMN} (mmol/g)	0,13	0,11	0,19	0,27

En tenant compte des temps de réactions, les degrés de substitution sont en adéquation avec la littérature. La cellulose oxydée greffée avec le C18 est le produit le plus greffé grâce à

l'insaturation présente sur l'oléyle qui facilite le déplacement dans le milieu en plus du temps de réaction élevée de cette réaction.

Le greffage de chaînes aliphatiques sur les polysaccharides (pectine et cellulose) a été entrepris en utilisant trois méthodes (transestérification, amidation et estérification).

La transestérification de la pectine avec le dodécanol a permis d'obtenir un degré de substitution de 0,17. Ce taux de greffage reste cependant faible pour l'application souhaitée. Le greffage de la même longueur de chaînes par l'amidation permet d'avoir un degré de substitution plus satisfaisant ($DS = 1,2$) au bout de 2 jours. L'optimisation de la réaction a permis d'obtenir le même ordre de DS avec un minimum de caractéristiques. La réaction n'est cependant pas complète car la pectine utilisée est à 24% méthylestérifiée.

Le greffage de chaînes aliphatiques sur la cellulose est plus difficile à cause de sa structure semi-cristalline. Des chaînes C12 et C18 ont été utilisées pour tester le greffage par l'amidation et l'estérification. L'amidation sur la cellulose oxydée avec la dodécylamine et de l'octadécylamine donne des DS respectives de 0,6 et 0,73 pour une journée. En effectuant la réaction avec 4 équivalents d'octadécylamine sur 2 jours, nous avons pu greffer sur tous les acides carboxyliques disponibles. Le DS de 2,6 mmol/g montre que nous avons peut-être sous-estimé le degré d'oxydation de la cellulose oxydée qui serait de 41%.

Le greffage par l'estérification sur la cellulose et la cellulose oxydée est beaucoup plus lente avec des réactions pouvant aller jusqu'à 10 jours. Le DS maximal obtenu est de 0,27 pour la cellulose oxydée avec le chlorure d'oléyle grâce à son insaturation qui facilite la mobilité. Ce DS reste faible par rapport au greffage par amidation mais ce produit reste cependant intéressant à tester en tant que liant polymère.

La polymérisation est une autre méthode qui peut être utilisée pour modifier un polysaccharide afin de lui apporter de nouvelles propriétés. Le greffage d'acrylamide sur la gomme de caroube par polymérisation radicalaire est une méthode qui procure au polysaccharide un caractère superabsorbant par le gel de polyacrylamide. Cet aspect gel peut être bénéfique à l'expansion du silicium.

IV. Greffage de motifs acrylamide par polymérisation radicalaire sur la gomme de caroube

1. Conditions réactionnelles et mécanisme

Le greffage de polyacrylamide sur la gomme de caroube est obtenu dans cette étude par la méthode de grafting from⁴³⁰. Elle consiste à greffer des polymères de longueur de chaînes différentes sur une structure de base en partant de son monomère. Il est plus difficile de connaître la longueur des chaînes greffées mais c'est une méthode très efficace avec des bons taux de greffage.

Dans notre cas, la réaction est initiée par la complexation du cérium avec les fonctions hydroxyles les plus réactives, c'est-à-dire celles en C6. L'ion Ce(VI) du complexe va se réduire en Ce(III) grâce à l'oxygène de l'hydroxyle et ainsi permettre la formation de radicaux sur la gomme de caroube. Cette réaction est catalysée par une irradiation au microonde à 360 W. L'échantillon irradié est ensuite laissé une nuit sous agitation magnétique à température ambiante. La figure 4.35 donne une proposition de réaction de greffage de l'acrylamide sur la gomme de caroube.

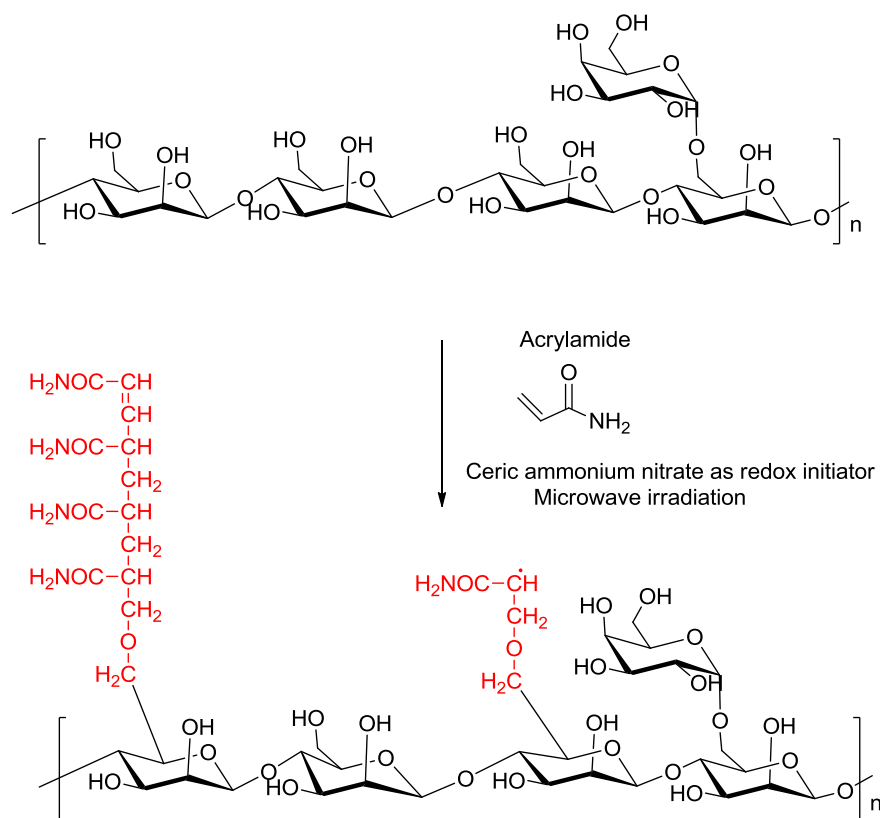


Figure 4.35 : Proposition de greffage de l'acrylamide sur la gomme de caroube

Le greffage d'acrylamide permet de pouvoir exploiter le caractère supersorbant du copolymère sur l'expansion volumique du silicium. L'introduction d'amide influe sur les interactions hydrogène et ionique avec le silanol grâce aux fonctions amide de ce dernier.

2. Caractérisation (CPMAS, IRTF, CES) et Détermination du degré de substitution (DS)

L'efficacité de la réaction est démontrée par la caractérisation par la spectroscopie infrarouge et par la RMN du solide. La comparaison des spectres infrarouge de la gomme de caroube de départ avec le copolymère montre l'apparition de bandes caractéristiques des fonctions amides (Figure 4.36). Les doubles bandes à 1656 et 1620 cm^{-1} sont attribuées à l'amide-I (CO) et l'amide-II (NH) de l'acrylamide. Les bandes à 3348 et 3197 cm^{-1} sont des bandes d'élongation (OH) du sucre et (NH) de l'amide. Les bandes à 1452 et 1415 cm^{-1} sont attribués aux élongations des C=N.

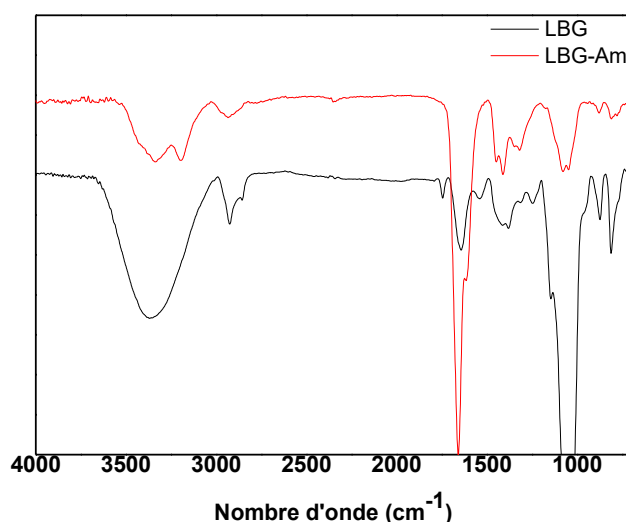


Figure 4.36 : Caractérisation de la gomme de caroube par infrarouge avant (noir) et après le greffage de l'acrylamide (rouge)

La RMN vient confirmer le greffage (Figure 4.37) avec la présence du pic à 41 ppm qui est attribué au groupement $-(\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH})_n$ formés lors de la polymérisation de l'acrylamide. Le pic à 179 ppm correspond au carbone de l'amide et les pics à 100 et 70 ppm sont attribués respectivement au carbone anomérique et aux carbones du squelette des sucres. Le pic à 139 ppm correspond aux carbones sp^2 des terminaisons de la polymérisation. Le pic à 220

ppm est attribué à la présence de cétone et son intensité prouve une forte dégradation du polysaccharide qui sera vérifiée par chromatographie d'exclusion stérique.

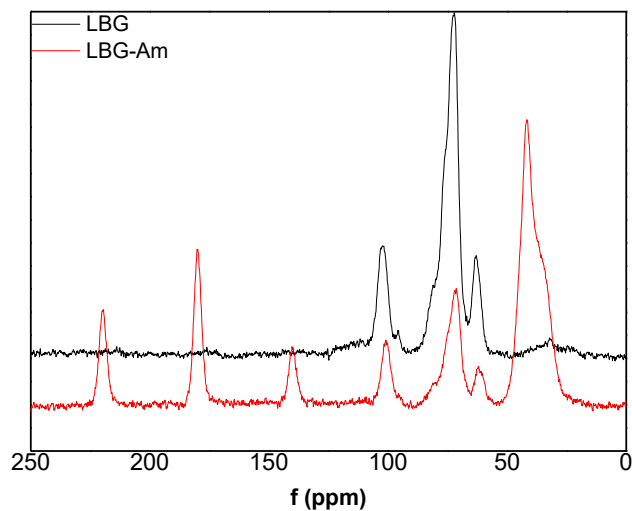
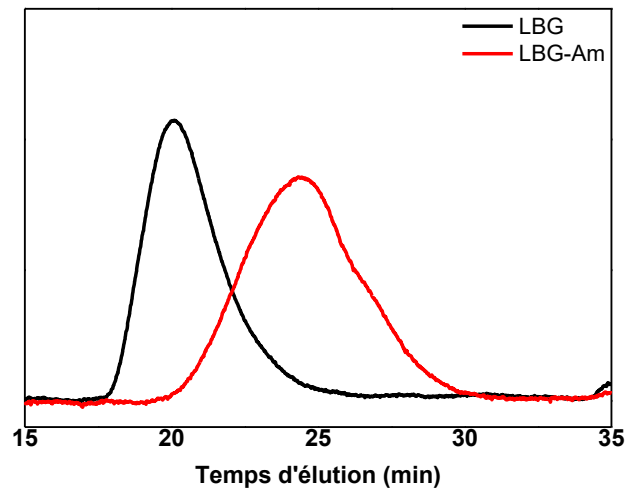


Figure 4.37 : Caractérisation de la gomme de caroube par RMN CPMAS avant (noir) et après le greffage de l'acrylamide (rouge)

3. Caractérisation morphologique et thermique (CES et ATG/MS)

En effet, la comparaison des chromatogrammes d'exclusion stérique de la gomme de caroube native et du LBG-Am confirme la forte dégradation de la chaîne polysaccharidique (Figure 4.38). Cette dégradation est due à l'utilisation de l'irradiation comme méthode de catalyse de la réaction. Il faudrait donc diminuer le temps d'irradiation pour réduire la dégradation. Cependant, la modification effectuée sur la gomme de caroube reste satisfaisante avec une efficacité de greffage de 58% obtenue par rapport à l'étude de référence²⁵⁶.



Gomme de caroube Mn Mw Ip
 (kDa) (kDa)

LBG	611	850	1,4
LBG-Am	147	343	2,3

Figure 4.38 : Caractérisation de la gomme de caroube par SEC-MALLS avant (noir) et après le greffage de l'acrylamide (rouge)

L'efficacité du greffage a donc été calculée en faisant la différence des masses du copolymère greffé et l'acrylamide sur la masse de la gomme de départ par l'équation suivante :

$$GE (\%) = (W_1 - W_0 / W_2) \times 100$$

Où W_0 , W_1 et W_2 représentent respectivement la masse de LBG, LBG-Am et Am.

La gomme de caroube greffée avec l'acrylamide a une masse molaire de 343000 g/mol avec un indice de dispersité de 2,3.

La caractérisation par la thermogravimétrie permet de déterminer la stabilité thermique du nouveau produit. La LBG-Am se dégrade en deux étapes comme le montre la figure 4.39.

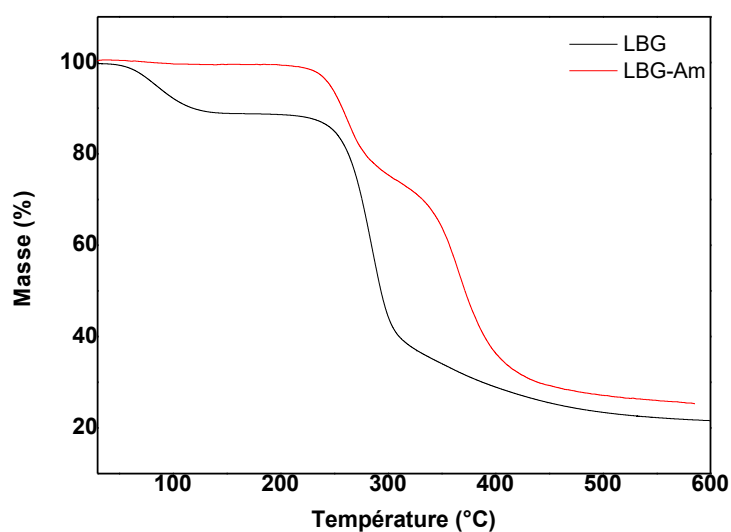


Figure 4.39 : Caractérisation de la gomme de caroube (noir) et de LBG-Am (rouge) par l'analyse thermogravimétrique

La première étape est initiée par une perte d'eau ($T = 260^{\circ}\text{C}$) qui va entraîner un réarrangement de la structure. La perte d'eau est suivie de la perte de plusieurs masses [$m = 17 \text{ g/mol}$ (OH), $m = 16$ (O ou NH_2), $m = 15$ (NH), $m = 27$ et $m = 30$ ($\text{CH}_2\text{-CH}$ ou CH_2O)]. Les masses relevées montrent la dégradation progressive des chaînes d'acrylamide. Une perte de masse correspondant à une décarboxylation ($m = 44 \text{ g/mol}$) est aussi constatée à cette étape mais elle est plus importante dans la 2^e étape ($T = 360^{\circ}\text{C}$). Ces deux principales pertes de masse vont par la suite entraîner des pertes de masse progressives [$m = 12$ (C), $m = 16$ (O), $m = 17$ (OH), $m = 28$ ($\text{CH}_2\text{-CH}_2$), $m = 30$ (CH_2O)] qui consistent tout simplement à la dégradation complète du polysaccharide avec la scission des chaînes et une décarboxylation.

Les modifications effectuées sur les différents polysaccharides (cellulose, pectine, gomme de caroube) vont permettre d'étudier l'effet de paramètres (fonctions, taille, morphologie) sur la rétention de capacité du silicium. Les trois polysaccharides natifs choisis ont des structures très différentes. La cellulose est un polysaccharide linéaire et semi-cristallin. La gomme de caroube est ramifiée par le galactose. La pectine est plus complexe par sa composition diversifiée par plusieurs oses.

La cellulose a été oxydée à différents degrés par l'oxydation médiée par le TEMPO (DO= 13, 20, 27, 30 et 34%). L'oxydation de la gomme de caroube a été menée par la TEMPO

oxydation (DO =70%) et par une oxydation enzymatique pour spécifier l'oxydation du galactose (DO =22%). En plus des deux produits oxydés, le greffage de la gomme de caroube par l'acrylamide permet d'avoir des fonctions amides (GE = 58%) qui auront une interaction différente avec la surface du silicium (silanol) par rapport aux fonctions carboxyliques.

Plusieurs pectines ont été mises en notre disposition pour les tests électrochimiques. L'étude de ces pectines constitue déjà une avancée sur le choix du liant polymère. Ces pectines hautement méthylestérifiées (76, 55, 50%) sont modifiées par une déméthylation pour avoir une plus grande variété (DM = 24%).

Le greffage de chaînes aliphatiques est un autre concept qui implique un auto-assemblage des domaines hydrophobes. L'influence de ces auto-assemblages sur les performances du liant polymère pourra aussi être étudiée pour l'amélioration de la rétention de capacité du silicium.

Dans le chapitre suivant, nous avons testé la plupart des polysaccharides étudiés dans cette partie en tant que liant polymère pour les électrodes à base de silicium. Une étude préliminaire a été cependant effectuée sur le silicium et la méthode de formulation à utiliser pour avoir les meilleures stabilités de la capacité du silicium.

Chapitre 5 :
Mise au point de la formulation
et Evaluation des polysaccharides
choisis comme liant polymère
pour l'électrode négative à base
de silicium

I. Choix du silicium et Paramètres de formulation

A. Choix du silicium et détermination du taux d'oxyde en surface

Un silicium micrométrique a été choisi pour effectuer les tests électrochimiques. Après un broyage adéquat, ce type de silicium micrométrique permet en effet d'obtenir une meilleure stabilité électrochimique associée avec de bonnes performances sur le long terme.^{336,365} Plusieurs fournisseurs de silicium ont ainsi été envisagés en sachant qu'il est préférable de travailler avec un seul lot de silicium (même propriétés) par souci de comparaison si l'on veut spécifiquement étudier l'influence du type de liant polymère utilisé. Le LRCS travaille ainsi habituellement avec des lots homogènes de silicium fournis par la société Umicore™. A cause d'une rupture de disponibilité de cette matière première chez ce fournisseur, du silicium de Alfa Aesar™ (APS 1-5µm, CAS :7440-21-3) a dans un premier temps été testé puis, par la suite, du silicium fourni par la société 2witech™. Ces 2 lots de silicium ont été, en premier lieu, caractérisés par différentes méthodes, à savoir : la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermogravimétrique (ATG), la granulométrie Laser et la microscopie à balayage (MEB).

L'analyse par la diffraction des rayons X (DRX) a, tout d'abord, été effectuée avec un diffractomètre D8 (source au cobalt α) sur les deux lots de silicium. Les 2 diffractogrammes obtenus sont présentés Figure 5.1 et nous pouvons noter que ces siliciums sont bien sous la forme cristalline (absence de halo amorphe mais aussi d'impuretés cristallines) avec les pics caractéristiques du réseau cubique $Fd-3m$ (Figure 5.1).

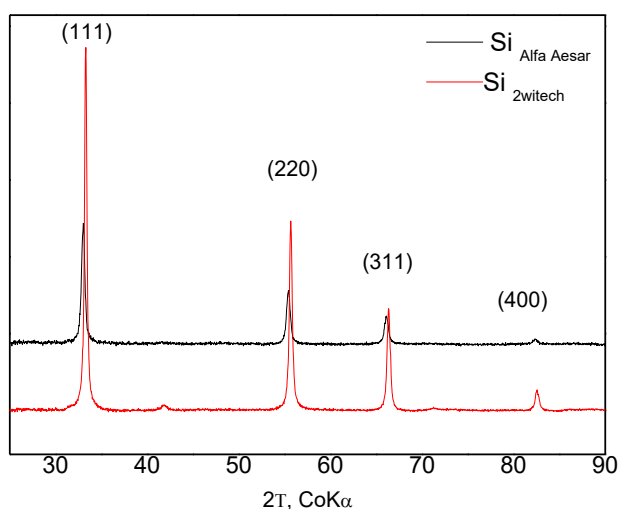
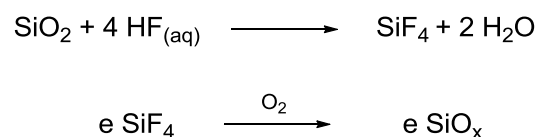


Figure 5.1 : Diffractogrammes du silicium de Alfa Aesar (noir) et de 2witech (rouge) indexés dans le groupe d'espace $F d-3m$

Le silicium micrométrique présente habituellement une faible quantité d'oxyde en surface. Il s'oxyde en effet facilement à l'air libre ou dans un milieu aqueux. L'analyse thermogravimétrique permet de confirmer l'hypothèse d'une forte oxydation pour le silicium Alfa Aesar avec un taux d'oxyde estimé à 35%. Cet oxyde en surface représente un inconvénient important en diminuant la capacité spécifique du silicium. Le taux d'oxyde sur le silicium ne devrait d'ailleurs pas dépasser les 12% pour cette application selon la littérature.^{348,349}

Afin de diminuer ce pourcentage d'oxyde de surface trop important dans le cas du silicium Alfa Aesar nous avons donc réalisé une réduction par une solution d'acide fluorhydrique selon l'équation bilan 5.1 :



Cette réaction de réduction a permis d'obtenir un silicium Alfa Aesar avec un taux d'oxyde beaucoup plus faible de l'ordre de 11% comme avec le silicium de 2witech. Le taux d'oxyde est déduit du gain de masse par l'oxydation du silicium jusqu'à 1400°C. Le gain d'oxyde est soustrait du taux d'oxyde de la silice (forme totalement oxydée du silicium) pour obtenir la quantité d'oxyde initialement présente. La superposition des thermogrammes obtenus par ATG (Figure 5.2) permet alors de constater que le silicium Alfa Aesar, avant comme après le traitement, s'oxyde plus rapidement (à partir de ~700°C) que le silicium 2witech (~900°C). Le silicium 2witech doit peut être avoir une couche de protection en surface qui le rend plus stable à l'air que le silicium Alfa Aesar.

a)

Silicium	Taux d'oxyde (%)
Si Alfa Aesar	35
Si Alfa Aesar traité	11
Si 2witech	11

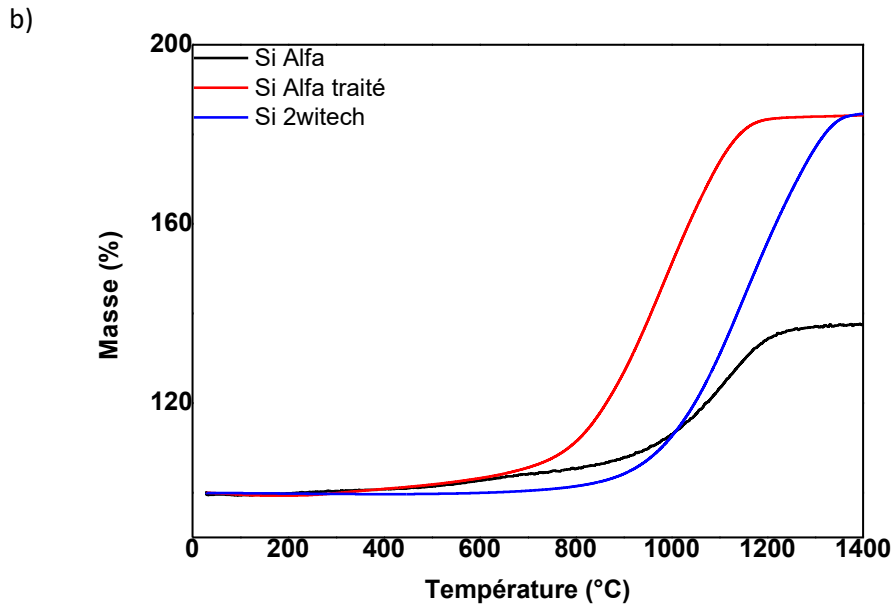
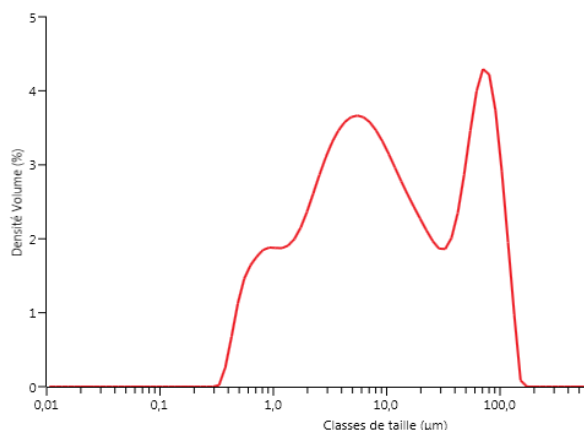


Figure 5.2 : a) Tableau des taux d'oxyde et b) superposition des thermogrammes ATG d'oxydation du Si Alfa Aesar (noir), Si Alfa Aesar traité au HF (rouge) et Si 2witech (bleu) jusqu'à 1400°C

L'impact de la réduction du silicium par l'acide fluorhydrique sur la taille des particules a ensuite été évalué par l'analyse de leur taille par granulométrie Laser. Cette technique permet à priori à la fois d'établir une distribution statistique des diamètres des particules mais aussi également d'observer une éventuelle agrégation de celles-ci. La courbe de distribution des diamètres moyens du silicium Alfa Aesar initial, non traité présente ainsi trois populations de particules centrées sur 1, 6 et 70 μm (Figure 5.3 a), avec un volume majoritaire de 60% pour le diamètre moyen de 6 μm . Après le traitement du silicium par HF, nous retrouvons une distribution trimodale (avec trois populations de particules centrées sur 0,07, 0,6 et 30 μm) (Figure 5.3b). Cependant, dans ce dernier cas, la répartition est totalement différente avec une majorité (85% en volume) de particules de diamètre moyen 30 μm . Nous pouvons ainsi conclure que dans ce cas les particules de 6 μm se sont agglomérées pour donner des agrégats de 30 μm environ après la réduction de la couche d'oxyde en surface.

(a)



Volume (%)	Taille des particules (μm)
10	1
60	6
30	70

(b)

Volume (%)	Taille des particules (μm)
10	0,07
5	0,6
85	30

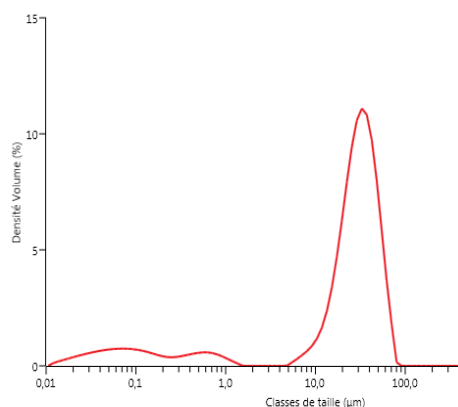


Figure 5.3 : Courbes granulométriques du silicium Alfa Aesar (a) avant et (b) après la réduction de la couche de silanol par l'acide fluorhydrique

Les trois siliciums à notre disposition ont été testés en tant que constituant principal de l'électrode négative avec du carbone sp comme agent conducteur et une pectine méthylestérifiée à 50% comme liant polymère dans les proportions respectives de 70/15/15. Les tests électrochimiques sont effectués en demi-pile avec le lithium métallique en électrode négative, un séparateur en fibre de verre et l'électrolyte LP30 (1 M LIPF₆ dans 1:1 en masse d'EC/DMC (carbonate d'éthylène et carbonate de diméthyle). Le cyclage est effectué à 25°C à un régime de 1 lithium en 10 heures (C/10) avec un « loading » de 0,49 mg de silicium par cm².

L'évolution de la capacité en fonction du nombre de cycles permet de confirmer l'inactivité électrochimique de la silice (Figure 5.4). Les siliciums avec un taux d'oxyde de 11% permettent d'exploiter une capacité de 2800 mAh/g alors qu'avec 35% d'oxyde la capacité de départ n'est que de 2000 mAh/g. Les échantillons de silicium avec un taux d'oxyde de

11% permettent d'obtenir une capacité initiale de 2800 mAh/g alors qu'avec 35% d'oxyde la capacité de départ n'est que de 2000 mAh/g. De plus, après une chute au premier cycle dans tout les cas, la capacité est stable sur 50 cycles dans le cas du silicium Alfa. Cette capacité diminue un peu en revanche dans le cas des siliciums Alfa traités et 2witech.

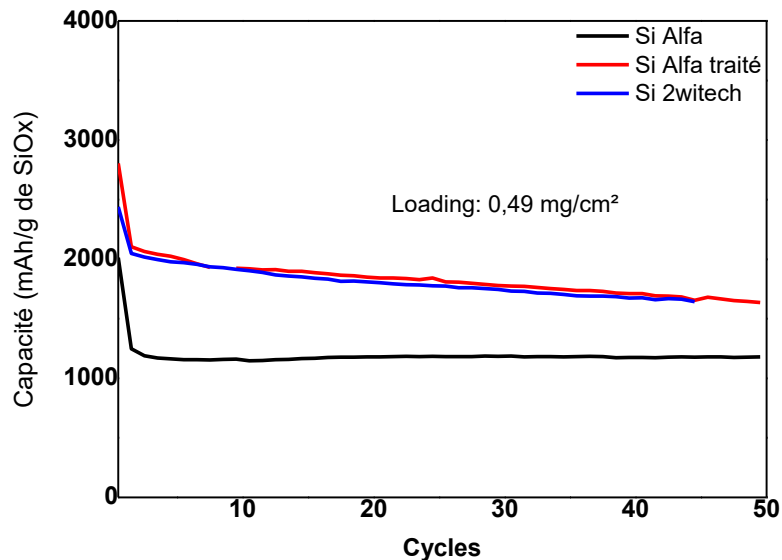


Figure 5.4 : Comparaison de la rétention de capacité en fonction du nombre de cycles des siliciums Alfa Aesar (noir), Alfa Aesar traité (rouge) et 2witech (bleu)

En conclusion, l'analyse préalable des différents constituants de l'électrode est une étape très importante. Le silicium, le constituant majoritaire de l'électrode négative, doit posséder des caractéristiques spécifiques (faible oxydation en surface³⁴⁷, structure nanométrique³⁴⁹, grammage adéquat³⁵⁰) pour permettre de faire l'étude de l'impact du type de liant polymère sur la rétention de capacité. Les paramètres de formulation vont donc influencer les performances de l'électrode.

Nous avons d'ailleurs répertorié les différentes formulations effectuées pour l'étude de l'impact des liants polymères sur les capacités de l'électrode dans la partie « matériels et méthodes ». Pour une homogénéisation des résultats obtenus sur les liants polymères, le silicium 2witech a été utilisé sur tout le reste des études. En effet, même si le traitement effectué sur le silicium Alfa Aesar est très efficace, diminuant très fortement le taux d'oxyde, la quantité de produit obtenu est beaucoup trop faible et ne permet pas d'effectuer tous les tests électrochimiques nécessaires.

B. Paramètres de formulation de l'électrode à base de silicium

1. Effet du broyage sur le silicium

Le silicium 2witech a été caractérisé par la granulométrie laser pour déterminer la distribution en taille (diamètre moyen) des particules avant et après broyage 30 minutes au broyeur SPEX. L'échantillon est analysé dans une dispersion en voie liquide (eau) pendant une heure pour s'assurer de la séparation des particules (Figure 5.5). Nous observons ainsi 4 populations de tailles de l'ordre 0,3, 1, 10 et 35 μm . Après le broyage au SPEX pendant 30 minutes, nous nous retrouvons avec 2 populations de l'ordre de 0,3 μm et 19 μm . La formation de ces deux populations vient confirmer l'observation décrite dans la littérature de la création d'agglomérats de particules sub-micrométriques suite à un broyeur mécanique à billes.^{360,431} Cette étude avait été effectuée avec un silicium micrométrique de l'ordre de 2 μm subissant un broyage de 20 heures. Nous pouvons noter que, dans notre cas, nous obtenons des résultats comparables après seulement 30 minutes de broyage.

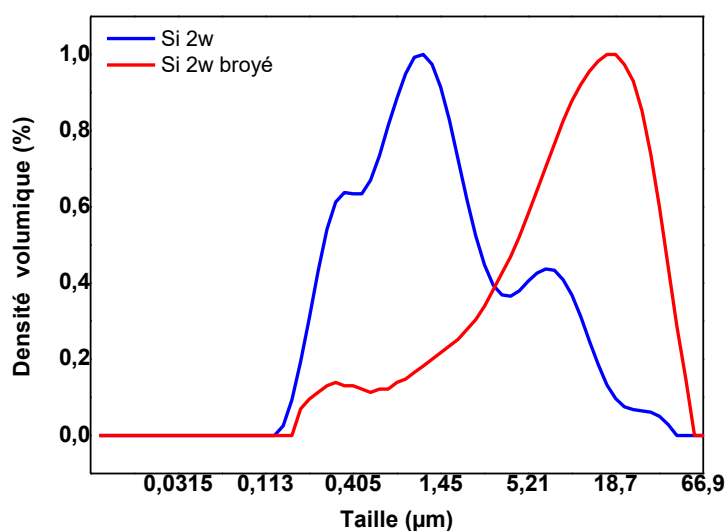


Figure 5.5 : Courbe granulométrique du silicium 2witech et du silicium 2witech broyé au SPEX après une heure d'agitation avec une sonde à ultrason

En complément, l'observation au microscope à balayage (MEB) des particules de silicium 2witech non broyées et broyées nous a permis de confirmer la formation d'agglomérats lors du broyage. Ces clichés, avec un grossissement de 7000, montrent une différence entre le

silicium de départ (figure 5.6. gauche) et celui broyé (figure 5.6. droite). Sur le cliché du silicium 2witech commercial (figure 5.6. gauche), nous observons des particules sphériques présentant une très grande disparité : des particules de taille moyenne de de 1-2 μm et beaucoup plus sont parsemées de nanoparticules. Après le broyage, nous observons des agrégats encore plus grands avec également une multitude de particules nanométriques en surface. Cette étude est donc en parfait accord avec les résultats précédents de granulométrie laser.

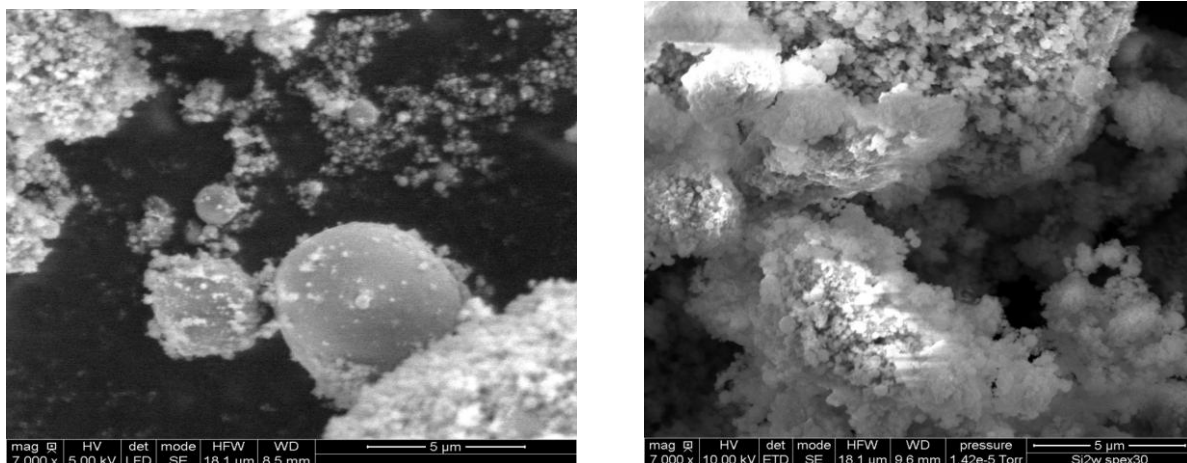
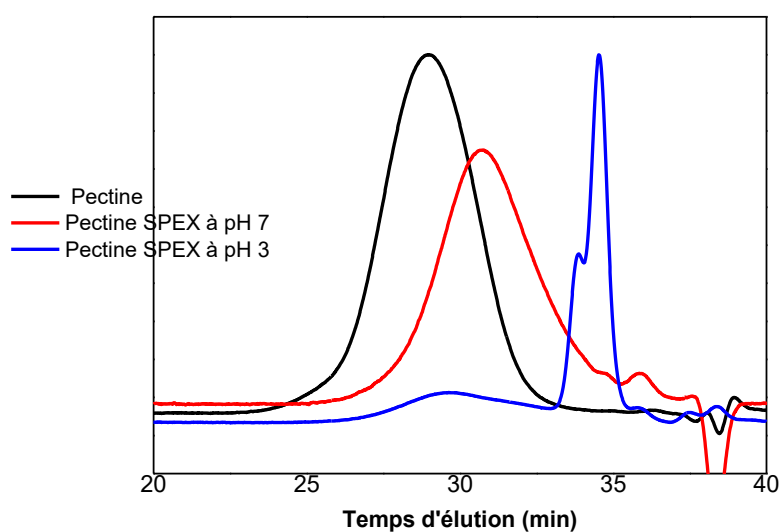


Figure 5.6: Comparaison des images MEB du silicium 2witech avant (gauche) et après broyage au SPEX (droite) pendant 30 min.

2. Effet du broyage sur le liant polymère

Nous avons également étudié l'effet du broyage SPEX sur les liants polymères. Le broyage au SPEX a un tout autre effet sur le polymère liant. Les polymères sont placés dans un solvant aqueux ou organique en fonction de leur solubilité. Les polysaccharides sont généralement solubles dans l'eau et les fonctions présentes influencent sur le pH à appliquer pour faciliter les interactions avec les autres constituants de l'électrode notamment le silicium.

Nos différents échantillons polymères (avant et après broyage) ont été caractérisés par chromatographie d'exclusion stérique afin de déterminer leurs masses molaires moyennes en nombre et en masse (M_n et M_w) et ainsi en déduire l'impact du broyage (Figure 5.7).



Polysaccharides	Mn (kDa)	Mw (kDa)	Ip
Pectine	3.42	18.2	5.33
Pectine SPEX à pH 7	1.83	7.90	4.30
Pectine SPEX à pH 3	0.66	1.1	1.73

Figure 5.7: Chromatographes de la pectine avant (noir) et après broyage au SPEX pendant 30 min à pH 7 (rouge) ou à pH 3 (bleu) et Tableau des masses molaires moyennes déterminées

Le broyage de polysaccharides par des méthodes mécaniques entraîne généralement la dégradation par des coupures de chaînes. A pH 7, la pectine est cependant moins dégradée ($M_n = 1830$ g/mol) que lorsque le pH est à 3 ($M_n = 660$ g/mol). L'acidité du milieu entraîne déjà une hydrolyse des esters méthyliques et dans une moindre mesure de la chaîne polysaccharidique. De plus, le broyage SPEX qui est très énergétique, va ainsi amplifier la dégradation. Plusieurs temps de broyage montrent que le polysaccharide tend vers une seule valeur de DP. La masse molaire en nombre de la pectine va donc tendre vers une valeur stable de 660 g/mol.

L'effet du broyage sur le polymère, nous a poussé à modifier la formulation de l'électrode de sorte à ne pas broyer le polysaccharide. Le mélange silicium et carbone est broyé au SPEX puis ajouté à une solution de polymère.

Il a été montré dans la littérature que le broyage de polysaccharides par des méthodes mécaniques (broyeurs à billes) entraîne la dégradation des polymères par des coupures de chaînes.³⁶⁶ Nous pouvons noter ici qu'à la fois M_n et M_w diminuent lorsque la pectine est broyée pendant 30mn, que ce soit à pH 3 ou 7. Plus précisément, nous pouvons noter que, à pH 7, la pectine est moins dégradée ($M_n = 1830$ g/mol) que lorsque le pH est de 3 ($M_n = 660$ g/mol). Nous pouvons ainsi conclure ici à une influence importante du pH dans la dégradation des chaînes, en plus du broyage : L'acidité du milieu entraîne une hydrolyse des liaisons de la chaîne polysaccharidique. De plus, le broyage au SPEX, qui est très énergétique, dégrade également les chaînes macromoléculaires. En faisant varier le temps de broyage (30 min, 1h, 2h et 3h), nous avons également constaté que le degré de polymérisation (DP) tend vers un minimum : la masse molaire en nombre de la pectine (M_n) tend vers une valeur stable et très faible de 660 g/mol.

Après avoir constaté la dégradation systématique des échantillons de pectine sous l'effet du broyage mécanique, nous avons décidé de modifier la formulation de l'électrode de sorte à ne pas broyer le polysaccharide. Dans cette nouvelle formulation, le mélange silicium et carbone est tout d'abord broyé au SPEX (30 min avec 3 billes dans une cellule de 50ml) puis ajouté à une solution de polymère. Pour faire ce mélange, la poudre broyée est mélangée à la solution de polymère par une agitation magnétique. Cette formulation est par la suite utilisée pour tester tous les polysaccharides en tant que liant polymère (formulation 5 dans la partie « matériels et méthodes »).

3. Différentes méthodes de mélange

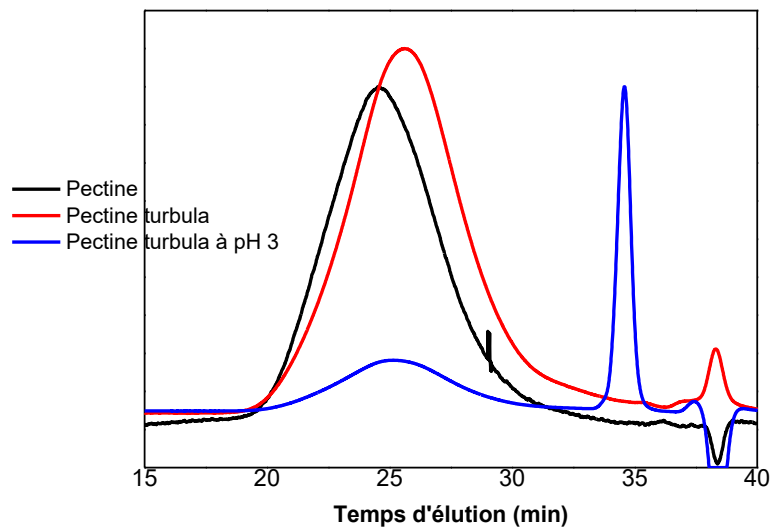
Il faut tout d'abord noter que le broyage au SPEX est la technique la plus utilisée au laboratoire pour la formulation d'électrode, mais n'est cependant pas particulièrement adaptée pour le passage au stade industriel. Ainsi, d'autres méthodes de mélange plus douces peuvent être utilisées pour favoriser l'homogénéisation du polysaccharide dans le slurry Si/C. Compte tenu de nos résultats précédents, nous avons donc choisi de ne pas broyer le polymère au SPEX et d'utiliser deux autres méthodes de formulation :

- Broyage au SPEX (30 min) du silicium et du carbone avant d'être ajouté dans une solution de polysaccharide qui sera laissé sous agitation magnétique pendant 2 heures

- Mélange au TURBULA des trois constituants (silicium, carbone, polymère) pendant 12h. La poudre est ensuite mise en suspension dans la solution tampon pH 3 pendant 2 heures par une agitation magnétique. Le mélange au TURBULA est une technique plus douce car elle ne nécessite pas l'utilisation de billes et peut être effectuée dans un pilulier en plastique.

La chromatographie d'exclusion stérique permet de noter l'effet de la solution tampon acide, du SPEX, du TURBULA mais aussi de l'agitation magnétique sur la pectine (figure 5.8).

a)



b)

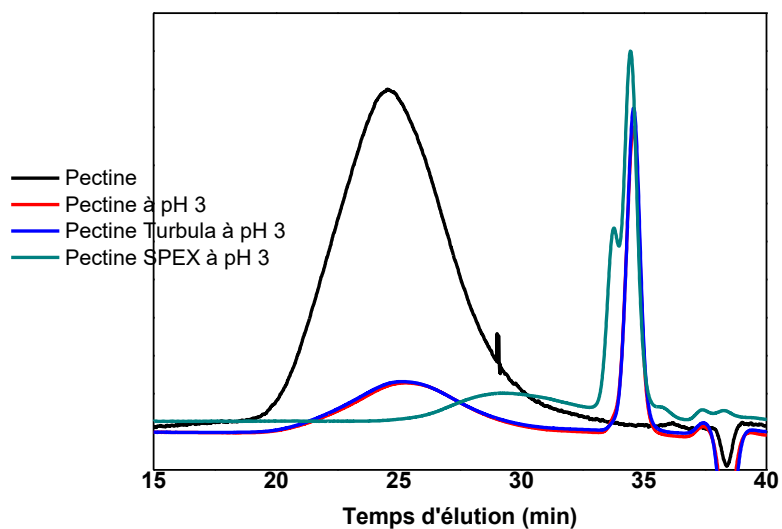


Figure 5.8 : a) Effet de la méthode de mélange au TURBULA et de la solution tampon acide sur la pectine ; b) Comparaison des trois méthodes de mélange : Agitation magnétique (rouge), TURBULA (bleu) et SPEX (vert) avec les profils de chromatographie de la pectine

Dans tous les échantillons, la pectine est dans une solution tampon citrate 0,173 M pH 3. Le broyage au SPEX dans cette solution entraîne naturellement une très forte dégradation qui tend vers une masse molaire en nombre (M_n) de 660 g/mol comme précédemment observé. Nous pouvons noter que le mélange réalisé au TURBULA n'entraîne pas de modification des masses molaires moyennes de la pectine. Sur le chromatogramme, nous pouvons également constater que la dégradation est particulièrement importante dans le cas de la solution acide. Lorsque la pectine est mélangée pendant 2 heures sous agitation magnétique, nous observons également une forte dégradation de la pectine. Cependant, la dégradation est moins importante ici en comparaison avec le mélange au SPEX.

Le chromatogramme de la pectine dans le mélange au TURBULA suivie de l'agitation magnétique et le mélange direct par l'agitation magnétique montre le même profil. Nous observons deux populations avec une masse molaire moyenne respective de 20000 g/mol et 620 g/mol. Le tableau 5.1 résume les valeurs des masses molaires et des indices de polydispersité de la pectine 50% méthylestérifiée après le mélange par les différentes méthodes utilisées.

Tableau 5.1 : Masses molaires moyennes et indice de polydispersité de la pectine 50% méthylestérifiée après le mélange par le SPEX, l'agitation magnétique et le TURBULA dans une solution tampon citrate pH 3

Polysaccharides	Population 1			Population 2		
	Mn (kDa)	Mw (kDa)	Ip	Mn (kDa)	Mw (kDa)	Ip
Pectine	25.02	97.6	3.9	-	-	-
Pectine SPEX	10.10	27.5	2.72	0.64	1.3	2.03
Pectine agitation magnétique	22.02	97.2	4.41	0.60	0.9	1.49
Pectine TURBULA	19.87	91.7	4.61	0.62	1	1.68

Au-delà du broyage par le SPEX, c'est la solution acide qui dégrade le plus le polysaccharide. Cependant, nous ne pouvons pas nous soustraire de cette solution pour la formulation de l'électrode. Le polysaccharide présente plusieurs fonctions carboxylates qui doivent être sous la forme acide pour mieux interagir avec le silicium. La chromatographie d'exclusion permet ainsi de voir que le polysaccharide subit une très forte dégradation avec le broyage au SPEX. Le mélange au TURBULA est en ce sens plus approprié pour le maintien des propriétés du polysaccharide même si nous constatons deux populations dues à la présence de la solution acide. Les électrodes sont donc formulées en évitant le broyage du polymère au SPEX. Des électrodes avec la formulation au TURBULA ou par agitation magnétique du polymère sont comparées.

La caractérisation par la microscopie à balayage permet de distinguer l'homogénéité des électrodes par rapport à la méthode de mélange. Avec le mélange par le SPEX + agitation magnétique (Figure 5.9a), nous distinguons des agrégats de particules. Les études montrent que la présence des agrégats est favorable à la bonne conduction du lithium³⁶⁵. Les images EDX couplés à la microscopie prouvent une distribution régulière du polymère. Avec le mélange par le TURBULA (Figure 5.9b), les particules de l'électrode sont dispersées de

manière homogène. Nous n’observons pas de gros agrégats de particules mais une distribution plus homogène avec une porosité apparente régulière.

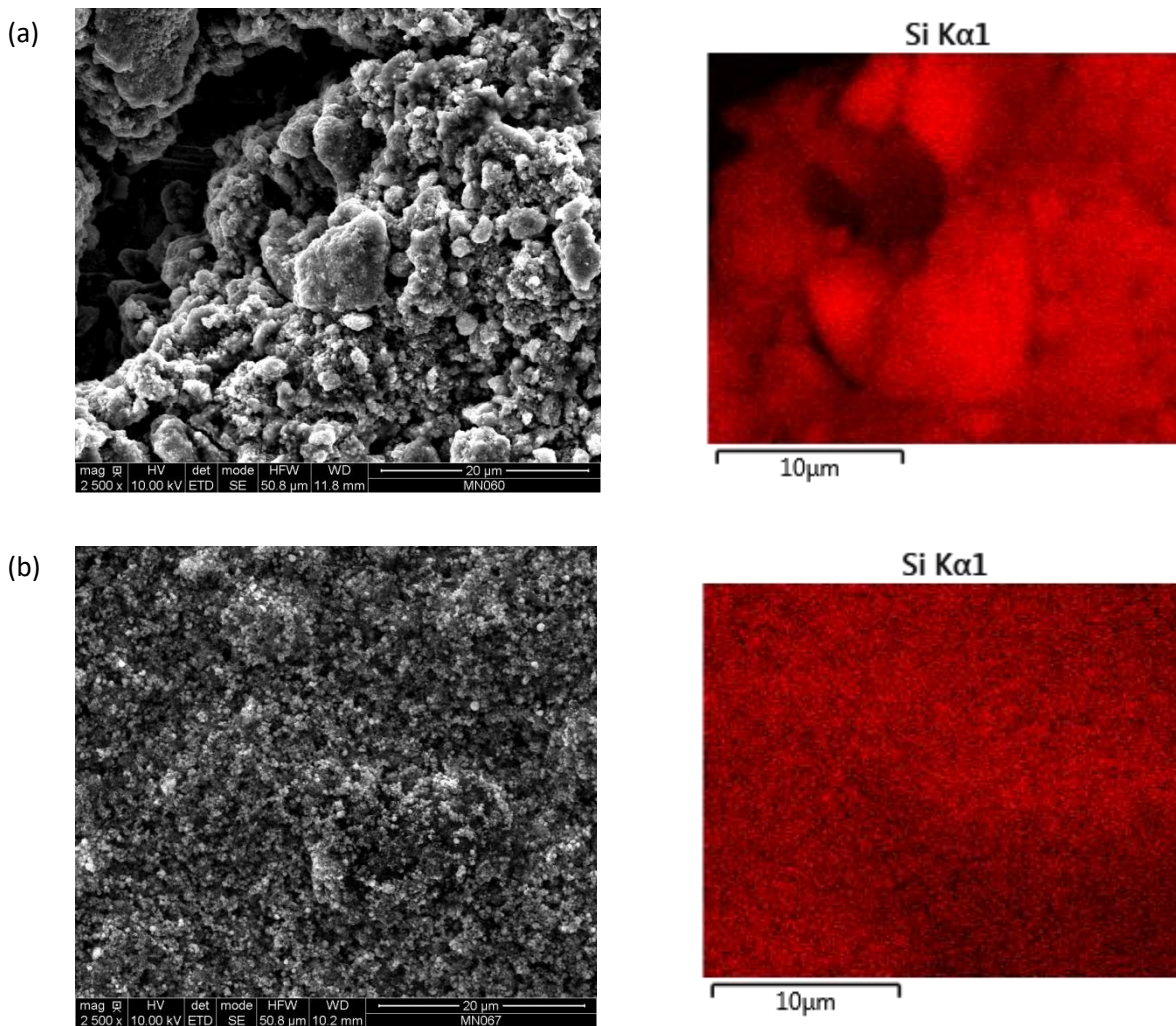


Figure 5.9: Clichés d’électrode obtenu par la formulation (a) avec le SPEX et (b) avec le TURBULA

Ces deux méthodes de mélange (SPEX et TURBULA) ont été par la suite utilisées pour formuler des électrodes à base de silicium. Une charge de silicium, appelée loading de 0,49 mg/cm² est utilisée pour effectuer les tests électrochimiques. 10% en masse de FEC (carbonate de fluoroéthylène) est ajouté ans l’électrolyte LP30 pour améliorer la résistance de la cellule. Le cyclage est effectué à 25°C à un régime de 1 lithium en 10 heures (C/10). La formulation à l’aide du TURBULA donne un mélange très gélatineux qui rend difficile l’obtention d’électrodes avec un encore plus grand loading. Pour pouvoir comparer les deux méthodes de mélange, des électrodes de même loading ont été utilisées. Les courbes de potentiel et de capacité en fonction du nombre de cycles ont permis de comparer

l'utilisation des deux méthodes sur les performances électrochimiques du silicium (figure 5.10).

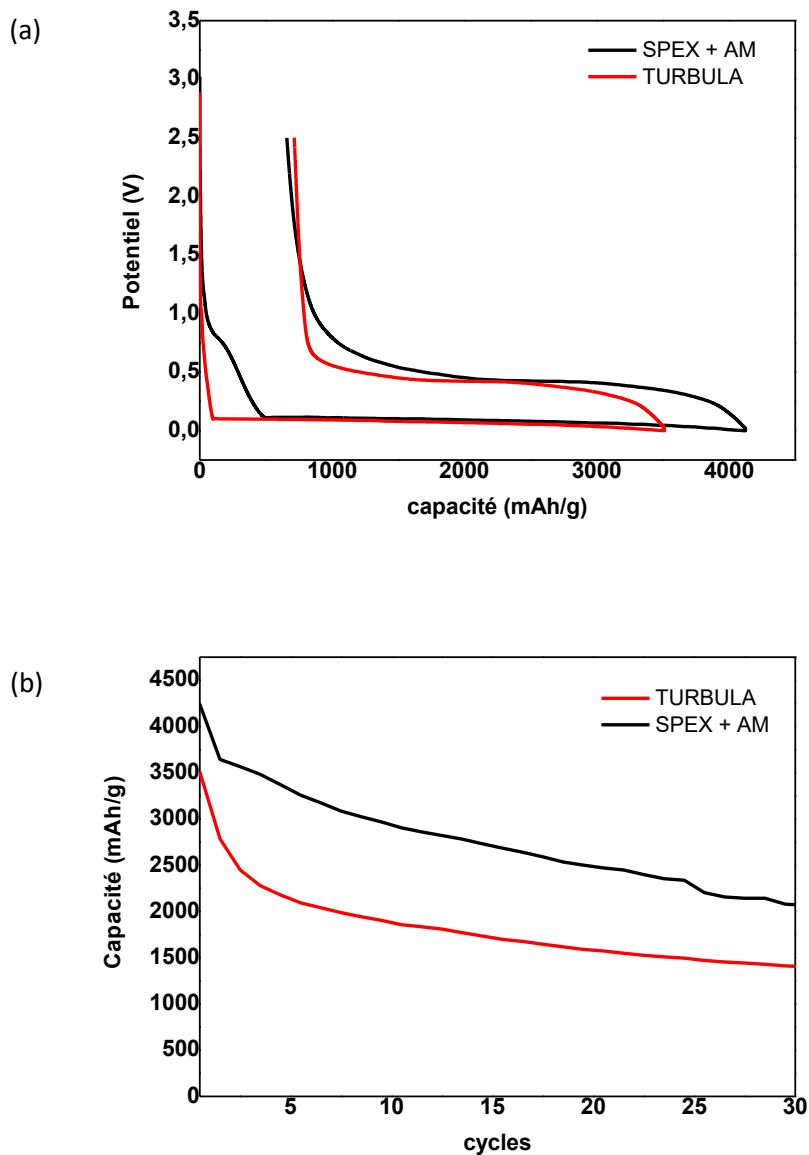


Figure 5.10 : Tests électrochimiques de l'électrode à base de silicium formulé par le SPEX + AM (Agitation Magnétique) (tracés noirs) ou le TURBULA (tracés rouges) après 30 cycles en présence de pectine 50% comme liant polymère, a) Courbe galvanostatique de la 1^{ère} perte de capacité d'une demi-cellule de Si/Li, b) Comparaison de la rétention de capacité du silicium en fonction du nombre de cycles

Nous pouvons d'abord noter une première perte de capacité (premier cycle) sur la courbe potentiel / capacité similaire pour les deux méthodes, suivie d'une baisse régulière de capacité avec le cyclage (Figure 5.10b). De plus, nous observons une différence frappante entre ces deux formulations dans la courbe potentiel / capacité pour le 1^{er} cycle

charge/décharge: un épaulement à environ 0,8 V est observé pour la formulation au SPEX, mais ne se retrouve pas quand le mélange est réalisé au TURBULA. Cet épaulement peut être attribué à la formation de la couche de passivation sur le carbone. Dans le cas d'un grammage aussi faible, le liant polymère pourrait ne pas recouvrir tous les composants de l'électrode. Contrairement au mélange réalisé au SPEX, le mélange au TURBULA semble donner une formulation plus homogène où la pectine recouvrirait toute la surface du silicium et du carbone formant ainsi déjà une couche de passivation.

L'homogénéité du slurry facilite la mise en œuvre de l'électrode. Sur la courbe de capacité en fonction du nombre de cycles (Figure 5.10b), nous pouvons voir que la formulation avec le TURBULA permet d'avoir une courbe exponentielle sans perte brusque de capacité. Cependant, la formulation avec le SPEX donne une meilleure rétention de capacité de 2250 mAh/g après 30 cycles.

L'homogénéité du mélange est un paramètre important à prendre en compte car elle contrôle la mise en œuvre de l'électrode. Sur la courbe de capacité en fonction du nombre de cycles (Figure 5.10b), nous pouvons voir que la forme des courbes est différente entre les formulations TURBULA et SPEX : plutôt linéaire dans le cas du mélange SPEX et exponentielle pour le mélange TURBULA. En définitive, c'est la formulation au SPEX qui conduit à la meilleure rétention de capacité après 30 cycles (2250 mAh/g) contre 1500 mAh/g pour le mélange TURBULA. En conclusion, la méthode de mélange au TURBULA semble être la meilleure méthode pour à la fois obtenir un mélange homogène et éviter la dégradation du liant polymère. Néanmoins, elle ne semble pas permettre d'obtenir les meilleures performances électrochimiques. Un compromis est trouvé pour effectuer les tests électrochimiques visant à évaluer et étudier les polysaccharides en tant que liant polymère. Ils seront ainsi effectués en utilisant la formulation avec la méthode au SPEX suivie de l'agitation magnétique.

II. La pectine : un liant polymère de choix

A. Effet du degré de méthylation sur les performances électrochimiques

1. Effet des trois niveaux de méthylation

Les trois pectines de citron obtenues, précédemment étudiées dans le paragraphe II.A et B du chapitre 4, ont été testées en tant que liant polymère pour les électrodes à base de silicium. Pour ce faire, nous avons utilisé la formulation avec l'agitation magnétique pour

minimiser la dégradation des polymères et bien étudier leur effet sur la rétention de capacité. Le silicium et le carbone ont donc été mélangés au SPEX pendant 30 minutes puis ajoutés dans une solution de pectine avant d’être laissés sous agitation magnétique pendant deux heures. Chaque pectine a une solubilité différente en solution aqueuse. Il a donc fallu optimiser la formulation en fonction de la solubilité de la pectine et mesuré le pH de la solution afin d’être sûr de rester dans les bonnes conditions de formulation et ainsi faciliter les interactions entre le silicium et la pectine. Le tableau 5.2 réunit les conditions de formulation pour les différentes pectines.

Tableau 5.2 : Caractéristiques de la formulation d’électrodes à base de pectine (DM 76%, 50% et 24%)

Formulation	DM (%)	Volume de solution tampon (mL)	pH du slurry
Pec 85% m	76	0,5	3,25
Pec 35% m	50	0,7	3,25
Pec dem	24	0,5	3,05

Les tests électrochimiques sont effectués en demi-pile avec le lithium métallique en électrode négative, un séparateur en fibre de verre et un électrolyte commercial appelé LP30 (1 M LIPF₆ dans 1:1 en masse de EC/DMC (carbonate d’éthylène et carbonate de diméthyle) avec 10% en masse de FEC (carbonate de fluoroéthylène). Le cyclage est effectué à 25°C à un régime de 1 lithium en 10 heures (C/10) avec un grammage de 1,6 mg de silicium par cm². Les constituants de la solution tampon interviennent dans les réactions avec le silicium et sur l’adhérence avec le collecteur de cuivre. Il est donc important d’en tenir compte lors du calcul du grammage de silicium. La formulation type utilisée est constituée de Silicium, Carbone sp65 et Liant polymère dans les proportions 70/15/15 et sera donc légèrement modifiée avec l’ajout d’une quantité fixe de la solution tampon (0,5 mL). La quantité de la solution sera légèrement ajustée, avec de l’eau pure, en fonction de la solubilité du polysaccharide utilisé. Les nouvelles proportions de la formulation sont ainsi données dans le tableau 5.3.

Tableau 5.3 : Composition en masse (en g) de l’électrode à base de silicium

Si	C	polymère	CA	KOH
64,38	13,79	13,79	7,06	0,95

Une fois l'électrode formée, celle-ci a été caractérisée par plusieurs méthodes. Nous présentons tout d'abord le test d'adhérence qui permet d'évaluer l'adhésion de l'électrode sur le collecteur de courant constitué de cuivre. Ce test d'adhérence consiste à quadriller le film et par une force de traction d'un scotch sur la surface quadrillée d'observer le décollement de la matière du film. Il est ainsi possible d'avoir des valeurs de comparaison en utilisant la classification ASTM D3359 (5B : pas de décollement jusqu'à 0B : décollement complète du film). La mesure de l'épaisseur du film permet d'avoir une idée de la porosité de celui-ci.

Les électrodes obtenues ont subi un test d'adhérence qui montre que les trois slurry ont une adhérence moyenne avec 3B sur la classification ATSM. Cette adhérence est en partie due à la présence de la solution tampon mais aussi à la quantité de fonctions carboxylate présentes sur la pectine qui vont permettre une meilleure interaction avec le cuivre³⁵⁸.

Dans un deuxième temps, la mesure de l'épaisseur du film nous a permis d'estimer la porosité de celui-ci. Plus précisément, le calcul de la porosité est déduit de la mesure de l'épaisseur de l'électrode et des masses volumiques des différents constituants de ce dernier. Finalement, le grammage des électrodes a été mesuré par la pesée des électrodes. Le tableau 5.4 présente ces caractéristiques pour les trois pectines déméthylées.

Tableau 5.4 : Caractéristiques des électrodes à base de silicium avec de la pectine de citron respectivement 76%, 50% et 24% méthylesterifiées comme liant polymère

Electrode	Grammage (mg/cm ²)	Porosité %	Adhérence
Pec 76% m	1,6	69	3B
Pec 50% m		75	3B
Pec 24% m		65	3B

La porosité est plus importante pour l'électrode à base de la pectine 50% méthylesterifiée (tableau 5.4). Cette forte porosité peut s'expliquer par la quantité plus importante de solution lors de la formulation. Cette différence de porosité est aussi observée sur les clichés MEB de ces films d'électrode (Figure 5.11).

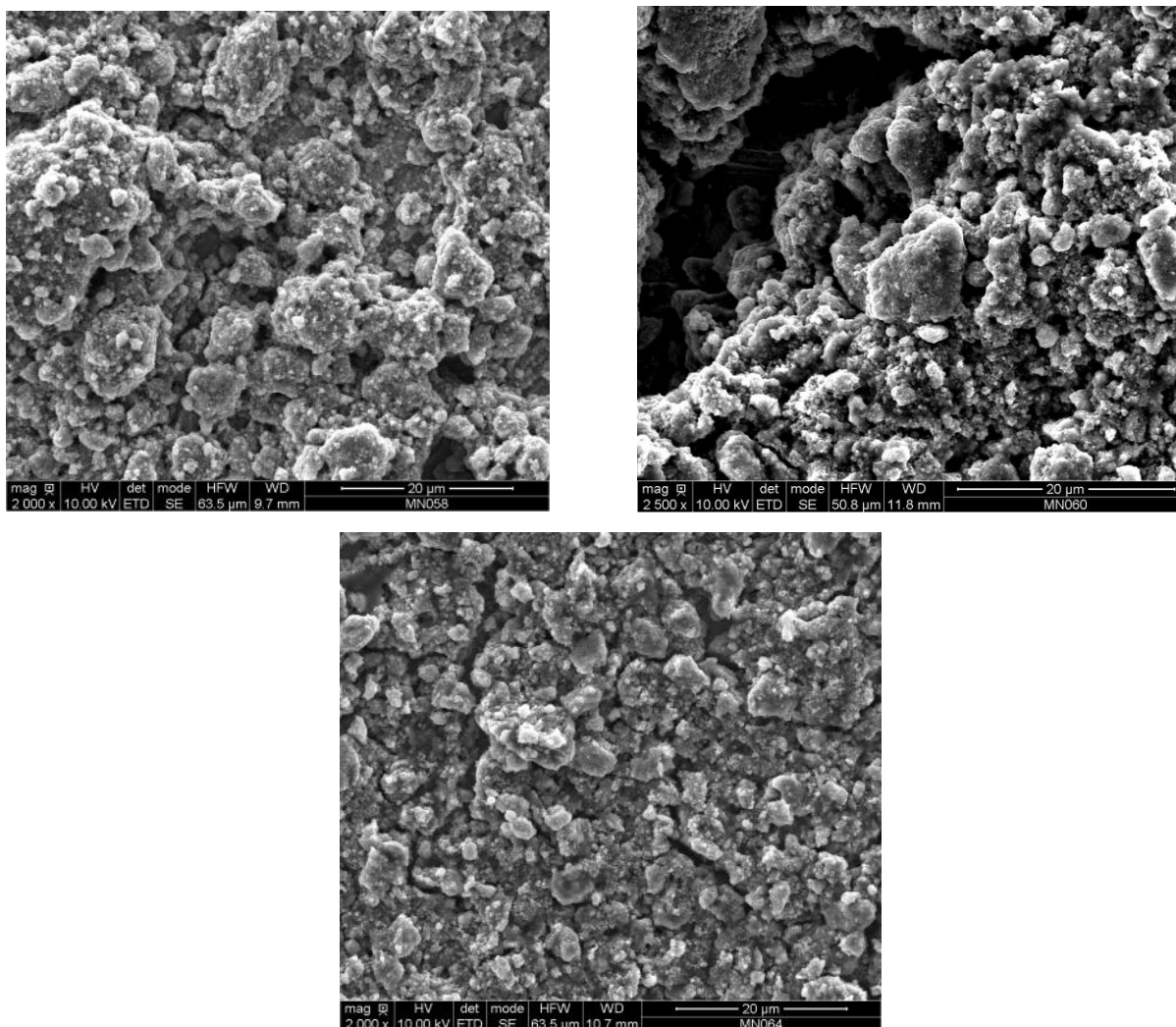
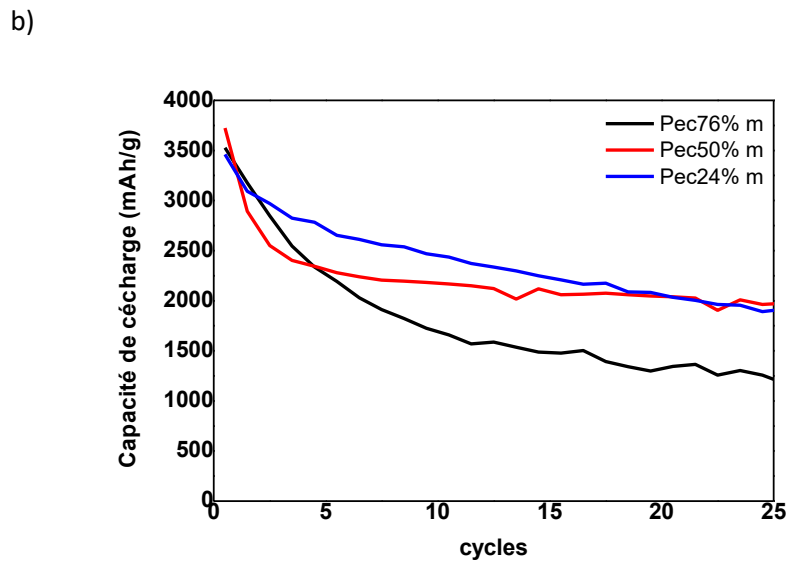
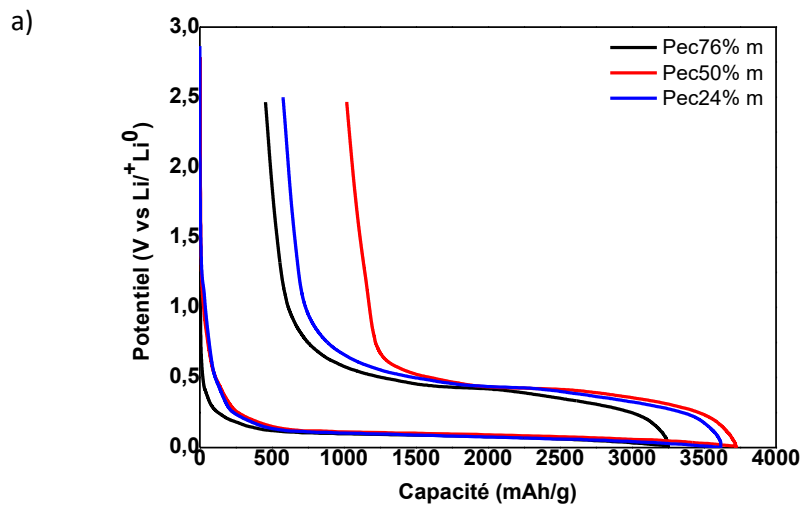


Figure 5.11 : Comparaison des clichés MEB des électrodes obtenues respectivement à partir de la pectine de citron respectivement 76% (haut gauche), 50% (haut droit) et 24% (bas) méthylesterifiée

En effet, les clichés de l'électrode avec la pectine 50% méthylesterifiée montrent de très grandes fissures probablement formées suite au séchage de la plus grande quantité d'eau présente dans cette formulation. Cependant, il semble difficile de formuler la pectine 50% méthylesterifiée avec moins de solvant car le slurry ne serait alors pas homogène. Le dépôt du mélange sur le collecteur n'est pas très lisse pour les trois électrodes. La surface des différentes électrodes est plutôt rugueuse avec des tailles de particules différentes.

Les performances électrochimiques des électrodes composites à base de silicium/carbone sp et pectines méthylées à 76%, 50%, 24% versus $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$ sont présentées sur la Figure 5.12. Trois cellules ont été cyclées pour chaque électrode afin de s'assurer de la répétabilité et ainsi de

la fiabilité des résultats. Nous pouvons tout d'abord noter une perte de capacité importante lors du premier cycle pour les 3 types d'électrodes, plus importante dans le cas de la pectine 50% méthylesterifiée (environ 1019mAh/g) (Figure 5.12a). Cette perte de capacité (Figure 5.12c) est quasiment deux fois plus grande que celles des autres pectines. Cette différence pourrait être expliquée par la forte porosité de l'électrode à base de pectine 50% méthylesterifiée (présence de grosses fissures micrométriques). Cependant, c'est cette électrode qui présente la meilleure stabilité en cyclage, comparées aux deux autres, avec une capacité de 1974 mAh/g au bout de 25 cycles (Figure 5.12b). De façon très intéressante, nous pouvons noter que, en regardant les 10 premiers cycles, la capacité de décharge est inversement proportionnelle au degré de méthylation (Figure 5.12b) : Plus le degré de méthylation est faible, plus la capacité est grande. Ceci confirmerait l'importance de la présence des fonctions carboxylates et de leur quantité (ie. DM faible) pour permettre des interactions fortes avec les différents constituants de l'électrode et un meilleur cyclage. Néanmoins, au bout des 25 cycles (Figure 5.12b), la capacité en décharge de la pectine déméthylée devient inférieure à celle de la pectine méthylesterifiée à 50%. Il faut noter que la pectine déméthylée à 24% a été obtenue par saponification de la pectine 76% méthylesterifiée. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 4, cette opération provoque la dégradation de la pectine avec coupures de chaînes. La pectine ainsi déméthylée présente une masse molaire moyenne (Mw) de 26000 g/mol alors que la pectine 50% méthylesterifiée a une masse molaire moyenne beaucoup plus importante, de 98000 g/mol. Or, il a été démontré précédemment, en particulier dans le cas de la CMC, que la masse molaire est un paramètre qui peut énormément influencer la rétention de capacité^{366,432}. En complément, nous avons d'ailleurs récemment démontré cette influence en utilisant l'acide polyacrylique de différentes masses molaires comme liant.



c)

	Pec 76% m	Pec 50% m	Pec 24% m
Courant (mA.g⁻¹ de Si)	95	95	95
1^{ère} perte de capacité	450	1019	566
1^{ère} décharge (mAh.g⁻¹)	3526	3723	3461
25^{ème} décharge (mAh.g⁻¹)	1174	1974	1915
Efficacité (%)	33	53	55

Figure 5.12 : Tests électrochimiques, a) Courbe galvanostatique de la 1^{ère} perte de capacité d'une demi-cellule de Si/Li formulés avec de la pectine de citron méthylée à 76 (tracé

noir), 50 (tracé rouge) et 24 % (tracé bleu), b) Comparaison de la rétention de capacité du silicium en fonction du nombre de cycles, c) Caractéristiques électrochimiques de silicium après 25 cycles en présence de pectine 76, 50 et 24 % comme liant polymère

L'acidité du milieu ($\text{pH} < 3,5$) permet ici d'activer le pouvoir de gélification de la pectine fortement méthylestérifiée mais aussi de favoriser une bonne adhérence sur le collecteur de courant et ainsi d'éviter la délamination de l'électrode. La solubilité du polysaccharide est un paramètre très important pour permettre d'avoir une encre (slurry) homogène et éviter la fissuration des électrodes qui peut entraîner une perte de capacité au premier cycle trop importante. Un test de solubilité a donc été effectué sur chaque pectine avec la solution tampon. Les pectines avec un DM $> 50\%$ ont effectivement gélifiées. La pectine avec un DM = 24% se solubilise grâce à la forte présence de fonctions carboxylates. La masse molaire des pectines utilisées peut aussi énormément influencer la rétention de capacité. Il faudrait donc travailler avec des pectines ayant des masses molaires proches pour pouvoir comparer l'effet du degré de méthylation sur la rétention de capacité.

2. Effet du grammage sur les performances du liant polymère

Nous avons vu que la pectine 76% méthylestérifiée permet de retenir uniquement 33% de la capacité du silicium avec un loading de $1,6 \text{ mg/cm}^2$ (Figure 5.12c). Nous avons alors voulu déterminer l'effet de la charge de silicium sur l'électrode en préparant et caractérisant des électrodes de grammage inférieur, à savoir 1 et $1,5 \text{ mg/cm}^2$. Les courbes potentiel / capacité de décharge et capacité de décharge / nombre de cycles pour des électrodes composites à 1, 1,5 et $1,6 \text{ mg/cm}^2$ sont présentées Figure 5.13.

Lors de la première perte de capacité (Figure 5.13a), l'irréversibilité est similaire pour les trois grammages. Cependant la courbe de capacité en fonction du nombre de cycles (Figure 5.13b) montre une amélioration de la rétention de capacité spectaculaire en utilisant un grammage de 1 mg/cm^2 , avec une rétention de capacité de 75% obtenue après 25 cycles.

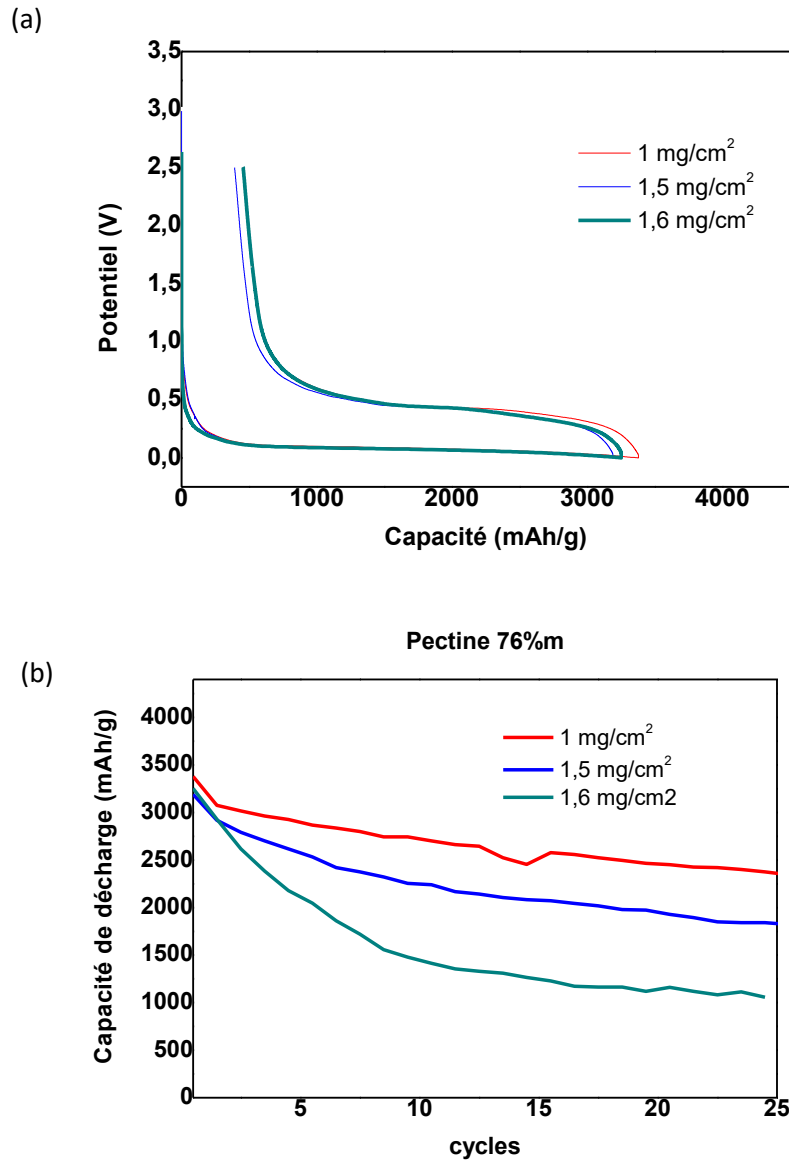


Figure 5.13 : Tests électrochimiques, a) Courbe galvanostatique de la 1^{ère} perte de capacité d'une demi-cellule de Si/Li/pectine 76% méthylée comme liant polymère à des grammages de 1, 1,5 et 1,6 mg/cm², b) Comparaison de la rétention de capacité du silicium après 25 cycles

La même comparaison est effectuée sur l'électrode à base de silicium avec la pectine 50% méthylestérifiée. Cependant, une très faible amélioration de la rétention de capacité (Figure 5.14) est observée. En utilisant un grammage de 1 mg/cm² et 1,6 mg/cm², nous n'observons pas de différence sur la rétention de capacité au bout de 20 cycles (Figure 5.14).

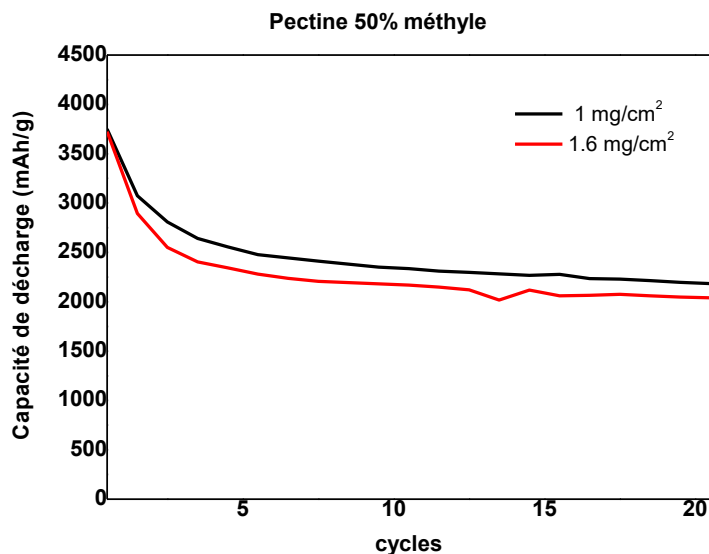


Figure 5.14 : Comparaison de la rétention de capacité du silicium après 25 cycles en présence de pectine 50% méthylée comme liant polymère à des grammages de 1 et 1,6 mg/cm²

La pectine 76% méthylestérifiée forme une dispersion stable en solution avec une légère gélification. La diminution du grammage de silicium permet d'augmenter la porosité de l'électrode. La rétention de capacité améliorée pourrait être expliquée par la flexibilité de la pectine 76% méthylée grâce à ces liaisons α , à la dispersion stable et la plus grande porosité. La pectine 50% méthylesterifiée ne permet pas de préparer une dispersion stable et ne contient pas assez de fonctions déméthylées, c'est-à-dire carboxylates pour former un gel stable. La diminution du grammage ne permet donc pas d'améliorer la rétention de capacité.

3. Effet de la méthode de déméthylation

Pour pouvoir comparer l'effet des pectines de degré de méthylation variable mais avec masses molaires proches, nous avons déméthylé la pectine 76% méthylesterifiée en utilisant la pectine méthylestérase (enzyme). Cette méthode a montré l'intérêt de la déméthylation par catalyse enzymatique avec des valeurs de la masse molaire de produit de 49500 g/mol sensiblement égales à la masse molaire du substrat de départ de 50200 g/mol tout en atteignant le degré de méthylation de 24% comme lors de la saponification.

L'utilisation de cette méthode implique un léger changement sur la formulation (Tableau 5.5) avec un volume de solubilisation un peu plus élevé. Le pH de la solution passe de 3,05 à

3,25. Cette valeur reste proche du pH favorable à la présence de silanol sous la forme $\text{Si}(\text{OH})_2^+$ et donc à la possibilité de former des fonctions ester à la fin de la formulation entre la pectine et le silicium.⁴³³

Cependant, cette petite modification n'entraîne pas trop de changement sur les propriétés mécaniques de l'électrode. L'adhérence du film sur le collecteur reste moyenne à 3B avec une porosité de 65% pour un même grammage.

Tableau 5.5 : Caractéristiques (a) de la formulation et (b) des électrodes à partir de la pectine déméthylée par voie chimique et par voie enzymatique

a) Caractéristiques chimiques de la formulation des électrodes

Formulation	DM (%)	Volume de solution tampon (ml)	pH du slurry
Pec dem chim	24	0,5	3,05
Pec dem enz	24	0,6	3,25

b) Caractéristiques physiques des électrodes

Electrode	Grammage (mg/cm ²)	Porosité %	Adhérence
Pec dem chim	1,6	65	3B
Pec dem enz	1,6	65	3B

La caractérisation par microscopie électronique à balayage ne montre pas non plus de différences entre les deux formulations (pectines déméthylées chimiquement ou par voie enzymatique – Figure 5.15). Sur les clichés les agrégats de particules présentent une taille et une distribution similaires.

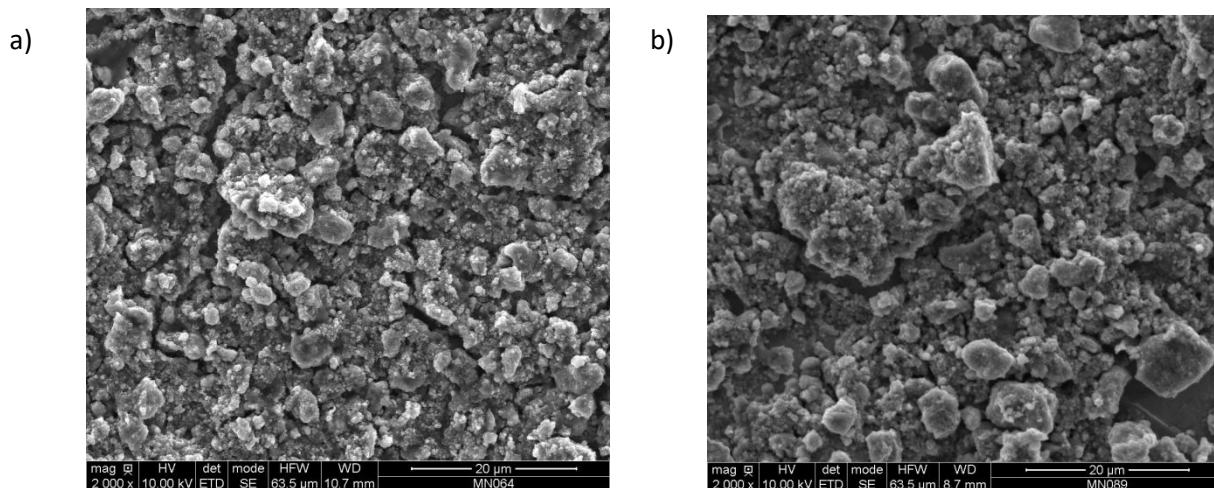
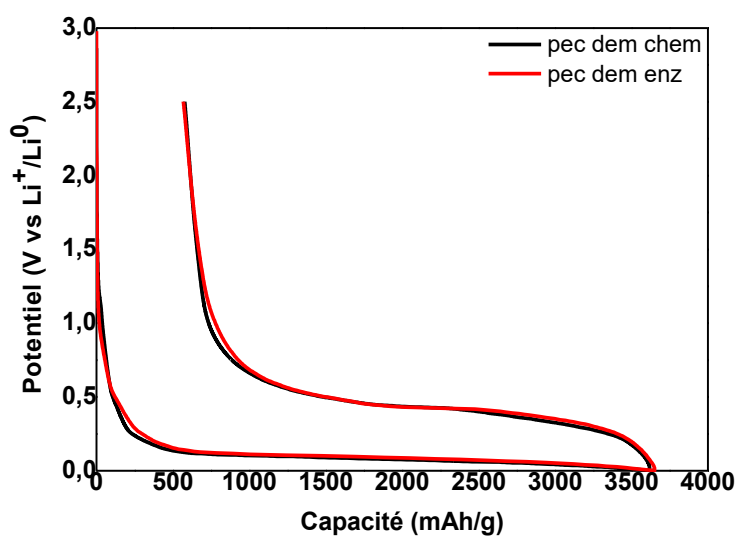


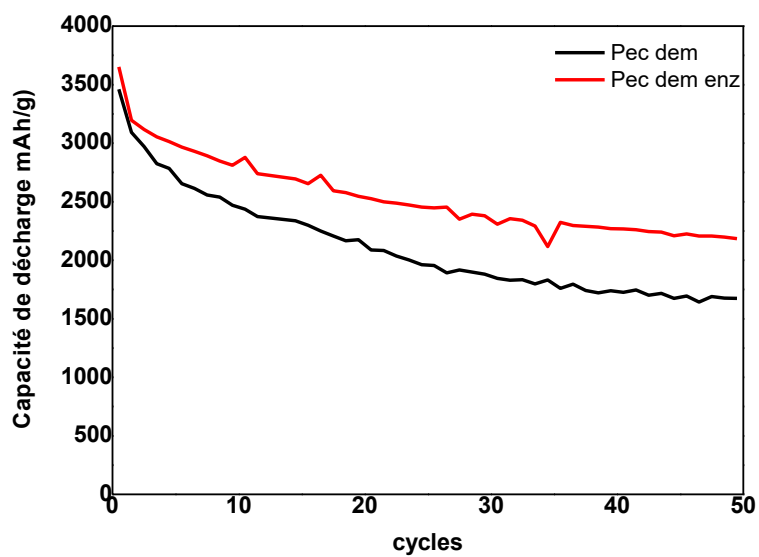
Figure 5.15 : Comparaison des images MEB des électrodes obtenues respectivement à partir de la pectine de citron déméthylée par voie chimique (a) et par voie enzymatique (b)

En revanche, la comparaison des performances électrochimiques (Figure 5.16) montre une différence notable en terme de rétentions de capacité. En effet, les courbes de potentiel en fonction de la capacité montrent une 1^{ère} perte de capacité assez similaire. Cependant, la rétention de capacité est nettement améliorée pour le mélange contenant la pectine déméthylée par la voie enzymatique (Figure 5.16b). Ces deux pectines déméthylées possèdent en fait des masses molaires très différentes : 26000 g/mol pour la déméthylée chimiquement et 49500 g/mol pour la déméthylée enzymatiquement. Dans ce cas, un effet de la masse molaire sur les rétentions de capacité est démontré, avec une rétention de capacité de 47% pour la pectine de 26000 g/mol et 59% pour la pectine de 49500 g/mol après 50 cycles (tableau de Figure 5.16c).

a)



b)



c)

	Pec dem chim	Pec dem enz
Courant (mA.g⁻¹ de Si)	95	95
1^{ère} perte de capacité	566	568
1^{ère} décharge (mAh.g⁻¹)	3461	3651
50^{ème} décharge (mAh.g⁻¹)	1636	2174
Efficacité (%)	47	59

Figure 5.16 : Tests électrochimiques, a) Courbe galvanostatique de la 1^{ère} perte de capacité d'une demi-cellule de Si/Li/pectine méthylestérifiée 24% chimiquement (rouge) ou enzymatiquement (noir), b) Comparaison de la rétention de capacité du silicium en fonction du nombre de cycles des pectines déméthylées par voie chimique (rouge) et enzymatique (noir), c) Caractéristiques électrochimiques de silicium après 50 cycles en présence de pectine déméthylée par voie chimique et par voie enzymatique comme liant polymère

La comparaison de la rétention de capacité en fonction du nombre de cycles (Figure 5.17) entre les pectines méthylées 76%, 50% et 24% avec des masses molaires moyennes comparables montre que, plus la pectine est déméthylée, c'est-à-dire plus elle possède de fonctions carboxylates, plus la rétention de capacité est élevée. Suite à cette étude supplémentaire, nous pouvons donc confirmer que le degré de méthylation de la pectine est inversement proportionnel à la rétention de capacité mais aussi que la masse molaire influe sur cette dernière.

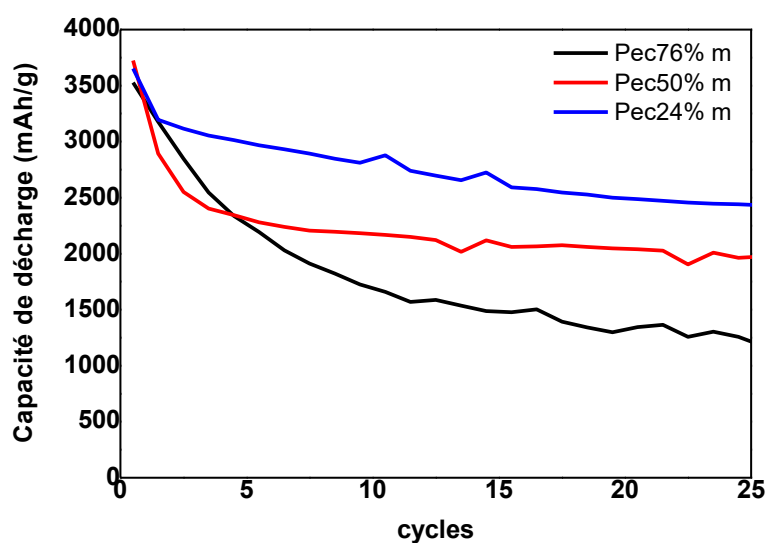


Figure 5.17 : Comparaison de la rétention de capacité du silicium en fonction du nombre de cycles en présence de la pectine de citron respectivement 76%, 50% méthylesterifiée et celle à 24% obtenue enzymatiquement

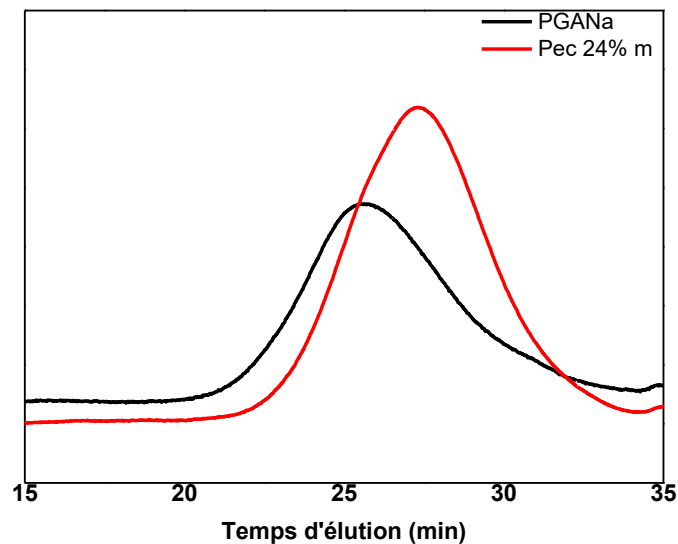
La pectine déméthylée par la voie enzymatique permet d'obtenir une très bonne rétention de capacité. Une capacité de 2174 mAh/g au bout 50 cycles pour un grammage de 1,6 mg/cm². Nous avons donc essayé de formuler une électrode avec une pectine complètement déméthylée par la voie enzymatique pour conserver la masse molaire initiale. Cependant, la formulation avec cette pectine est plus compliquée par manque de solubilité

en solution tampon acide. Le film obtenu était effrité et ne permettait donc pas la rétention de capacité du silicium.

Nous avons donc choisi d'utiliser l'acide polygalacturonique qui permet d'étudier l'effet de la présence unique des fonctions carboxyliques et hydroxyles.

4. Acide polygalacturonique

La forme acide n'est pas très soluble dans la solution tampon. La forme carboxylate est donc utilisée pour faciliter la formulation. Cependant, l'acide polygalacturonique (PGANa) a une masse molaire en poids de 94600 g/mol alors que la masse molaire de la pectine déméthylée est de 49500 g/mol (Figure 5.18), c'est-à-dire deux fois plus grande que celle de la pectine 24% méthylestérifiée. En revanche, la masse molaire de l'acide polygalacturonique est très proche de celle de la pectine 50% méthylestérifiée. Le comportement de l'acide polygalacturonique pourrait donc être comparé plus aisément à celui de cette pectine. Les tests électrochimiques sont effectués avec un grammage de 1,2 mg/cm² pour maximiser la rétention de capacité.

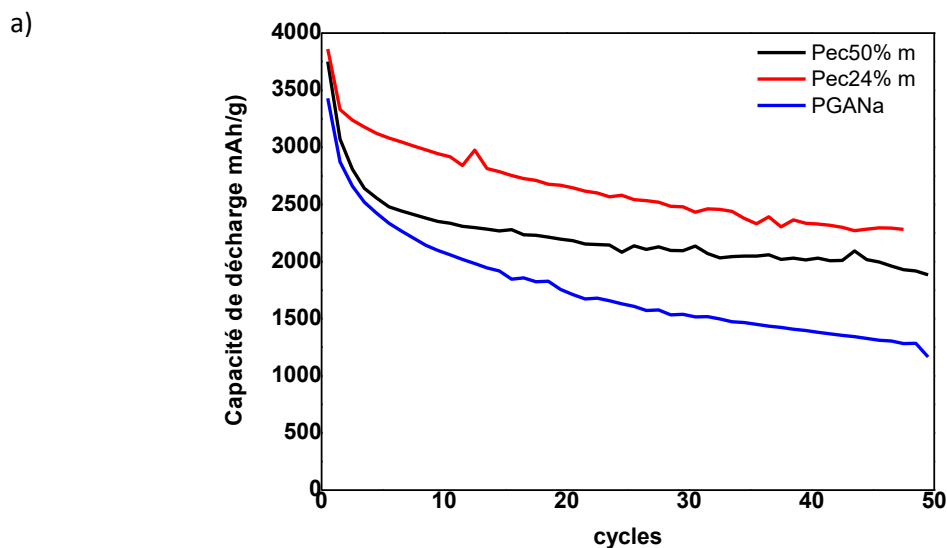


Polysaccharides	Mn (kDa)	Mw (kDa)	Ip
Pec 24% m	20	58	2.9
PGANa	17.35	94.6	5.4
Pec 50% m	25	98	3.9

Figure 5.18 : Chromatogramme SEC de la pectine 24% méthylestérifiée et de l'acide polygalacturonique

Les courbes de la première perte de capacité (Figure 5.19) montrent une plus grande perte irréversible avec l'acide polygalacturonique.

La pectine 24% méthylestérifiée permet d'obtenir une meilleure rétention de capacité (Figure 5.19a). Contrairement à nos attentes, l'électrode composite à base d'acide polygalacturonique présente une rétention de capacité inférieure en comparaison de la pectine 50% méthylestérifiée. Il faut noter ici que l'acide polygalacturonique et la pectine 50% méthylestérifiée ont des masses molaires similaires. Leur différence porte uniquement sur la quantité de fonctions carboxylates et sur la composition en sucre. Si nous supposons que les paramètres les plus importants pour la rétention de la capacité sont la masse molaire et les fonctions présentes, l'acide polygalacturonique aurait dû permettre de meilleure performance. Cependant, la composition en sucre des pectines est plus complexe que celle de l'acide polygalacturonique. L'état d'ionisation du polygalacturonate peut aussi entraîner une plus forte répulsion dans le milieu qui rend le système moins stable qu'avec la pectine à 24% méthylestérifiée.



b)

	Pec 24% m enz	Pec 50% m	PGANa
Courant (mA.g⁻¹ de Si)	95	95	95
1^{ère} perte de capacité	532	676	555
1^{ère} décharge (mAh.g⁻¹)	3861	3742	3428
50^{ème} décharge (mAh.g⁻¹)	2280	1885	1164
Efficacité (%)	59	50	33

Figure 5.19 : a) Comparaison de la rétention de capacité du silicium en fonction du nombre de cycles en présence de la pectine de citron respectivement 50% (noir) et 24% (rouge) méthylesterifiée et de l'acide polygalacturonique (bleu), b) Caractéristiques électrochimiques du silicium après 50 cycles

La pectine 24% méthylesterifiée est nettement plus appropriée à une utilisation en tant que liant polymère. Avec une masse molaire de 58000 g/mol et un degré de méthylation de 24%, cette pectine contient suffisamment de fonctions acides carboxyliques pour permettre des interactions fortes avec le silicium. La taille de chaînes recouvre les particules de sorte à former une première couche de passivation. La gélification et les liaisons α permettent d'absorber l'expansion volumique du silicium lors de la charge et de retrouver leur forme à la décharge.

La carboxyméthylcellulose (CMC), comme la pectine, est un polysaccharide qui gélifie grâce à la présence des fonctions carboxylates. Cependant, les liaisons β les rendent un peu moins flexible. L'intérêt de l'utilisation de la CMC a été suffisamment démontré. Nous nous sommes plutôt penchés sur l'effet de la formulation sur le polysaccharide et par conséquent sur les performances électrochimiques.

III. La carboxyméthylcellulose (CMC) : le liant polymère de référence

A. Effet du mode de mélange sur le polymère

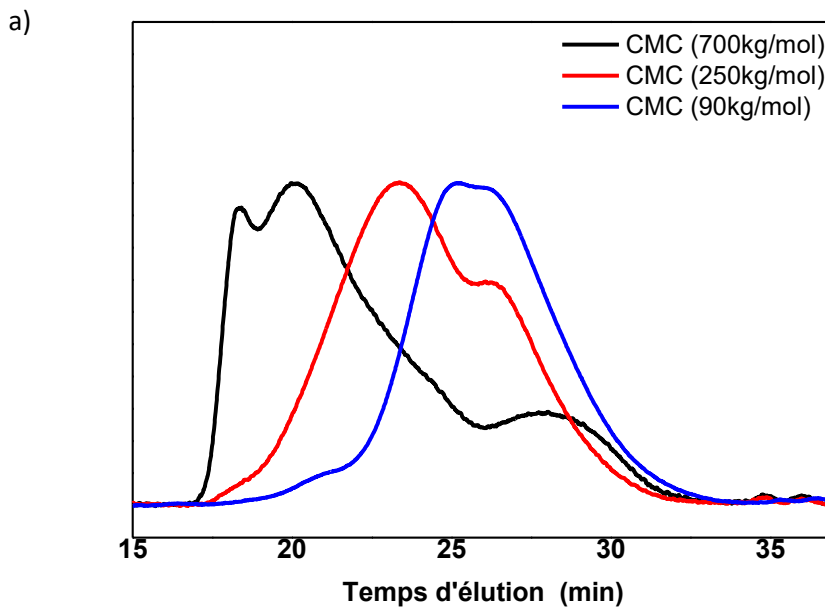
La CMC a été et constitue toujours le polymère semi-synthétique de référence pour la formulation d'anodes à base de silicium pour les accumulateurs lithium-ion, avec une très vaste littérature à ce sujet. Nous avons en particulier étudié l'impact du mode de préparation de l'électrode sur la CMC et ses propriétés de liant polymère en utilisant deux méthodes :

- **Broyage au SPEX de tous les constituants de la formulation (Si/C/liant polymère), méthode usuelle dans la littérature**
- **Broyage au SPEX de la poudre Si /C puis agitation magnétique dans une suspension du liant polymère, méthode semblable à notre formulation avec la pectine.**

Ces formulations sont effectuées dans une solution tampon acide citrique 0,173 M à pH=3. Comme précisé précédemment, cette solution tampon permet d'avoir un polymère avec des fonctions acide carboxylique, et non sel, qui pourront ainsi interagir avec les fonctions hydroxyles des silanols en surface du silicium.

Une première étape a consisté à broyer la CMC au SPEX pendant 30 minutes en présence de la solution tampon. Trois CMC commerciales, de masses molaires croissantes (90, 250 et 700 kg/mol) ont été utilisées pour faire une étude comparative. Les masses molaires moyennes en nombre et en masse (M_n et M_w) de ces polymères commerciaux ont tout d'abord été estimées par chromatographie d'exclusion stérique. Le chromatogramme correspondant est présenté Figure 5.20. La CMC 700 kg/mol est constituée de trois populations de polyosides bien distinctes avec une majorité pour la deuxième population. La CMC 90 et 250 kg/mol sont moins polydisperses avec deux populations.

Les masses moléculaires moyennes mesurées ici sont ainsi sensiblement différentes de la valeur théorique donnée par le fournisseur (Figure 5.20b).



b)

Polysaccharides	Mn (kDa)	Mw (kDa)	Ip
CMC90	60	124	2.07
CMC250	109	212	1.95
CMC700	564	705	1.25

Figure 5.20 : Analyses de différentes CMC (90, 250 et 700) a) Superposition des chromatogrammes des différentes CMC natives, b) Tableau des masses molaires moyennes des différentes CMC natives

Les échantillons sont donc beaucoup plus polydisperses qu'indiqués par le fournisseur. Pour la suite, nous sommes partis de ces échantillons en considérant les masses majoritaires. Ces polysaccharides sont broyés au SPEX pendant 30 minutes pour simuler la formulation de l'électrode selon la méthode 1.

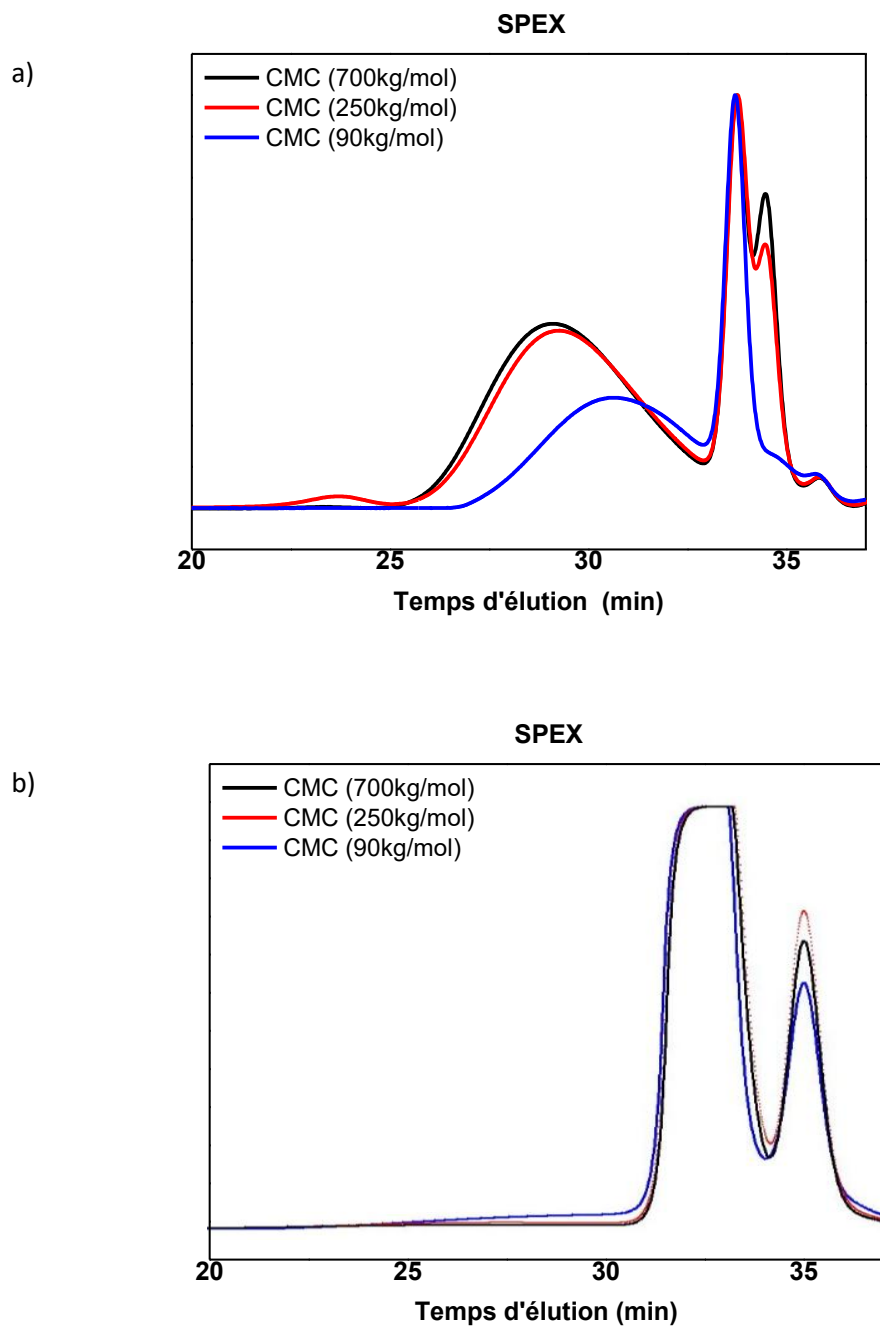


Figure 5.21 : Analyses de différentes CMC (90, 250 et 700) après broyage au SPEX pendant 30 min a) Superposition des chromatogrammes des différentes CMC, b) Détection UV des différentes CMC après broyage

Les chromatogrammes sont similaires pour les trois échantillons de polysaccharides (Figure 5.21a). Deux populations sont distinguées, une première éluee entre 26 et 32 min associée à des grandes masses molaires (polymères) et une deuxième population, bimodale et moins

importante en % élue entre 32 et 36 min correspondant à de très faibles masses molaires (petites molécules/oligomères). Cette étude démontre ainsi clairement l'effet dévastateur du broyage mécanique au SPEX sur la CMC, avec réduction drastique des masses molaires moyennes. D'autre part, il est très intéressant de noter que les 2 maxima de la deuxième population (petites molécules) sont identiques pour les CMC 700 et 250. De façon curieuse, la CMC 90 présente un second pic beaucoup plus faible en intensité, le premier restant similaire en intensité par rapport aux 2 cas précédents. Une seconde conclusion est ainsi que, peu importe la masse molaire initiale des CMC, les masses molaires des populations de très faibles masses molaires sont identiques, ces petites molécules peuvent ainsi correspondre à un stade ultime de dégradation. Ces deux populations ont été ensuite séparées en sortie de colonne SEC pour caractérisations ultérieures.

Les chromatogrammes obtenus avec le détecteur UV-visible (Figure 5.21b) montrent la présence de fonctions acides carboxyliques, pour la population de faibles masses molaires/petites molécules éluées entre 32 et 36 mn. En complément, puisqu'aucun signal UV n'est détecté pour les grandes molécules dans le chromatogramme, il se peut que cette partie corresponde à de la cellulose non modifiée.

Il est cependant difficile de donner les masses exactes des molécules obtenues après broyage en utilisant la SEC, et ce pour plusieurs raisons, en particulier le broyage s'accompagne de l'abrasion de la cellule de SPEX. Le bruit de fond du chromatogramme est alors plus élevé et nous détectons avec la diffusion de la lumière multi-angle (MALS) la présence des nanoparticules de fer qui rend difficile la détermination avec précision de la masse molaire avec la chromatographie.

Une analyse par spectrométrie de masse MALDI-TOF des 2 fractions collectées (grandes masses molaires / petites masses molaires) après passage en chromatographie SEC a alors été entreprise à Paris/Sorbonne Université en collaboration. Cette étude nous permet à priori d'avoir des informations plus précises sur les masses molaires des polymères/oligomères/molécules obtenus après broyage (Figure 5.22).

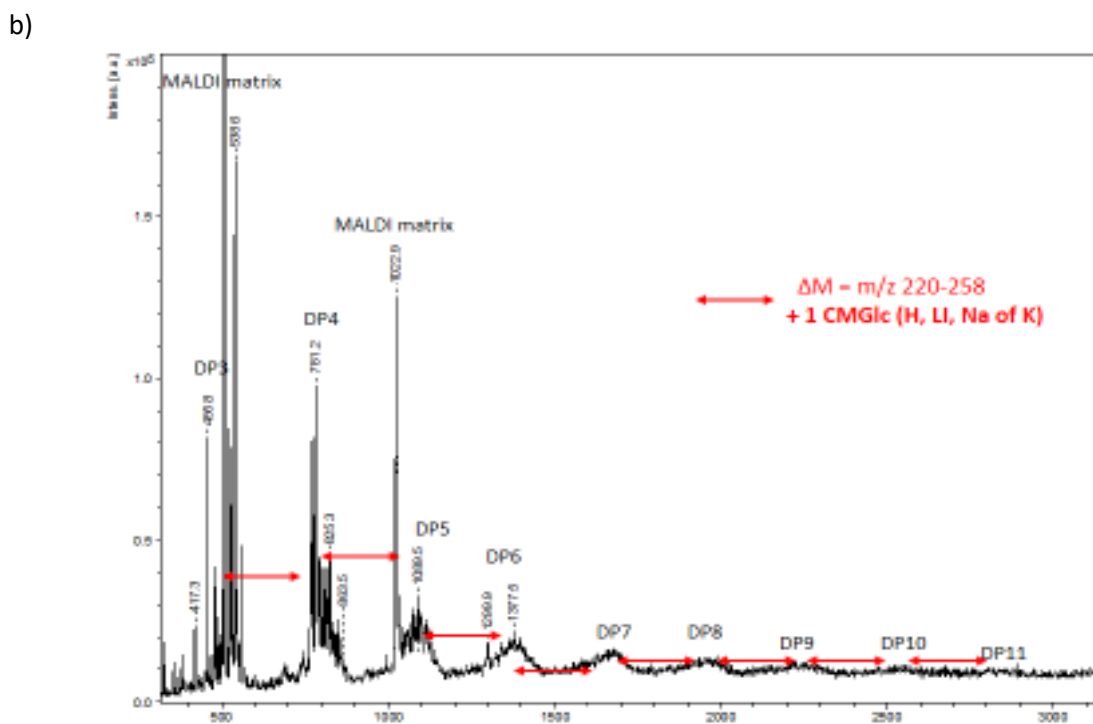
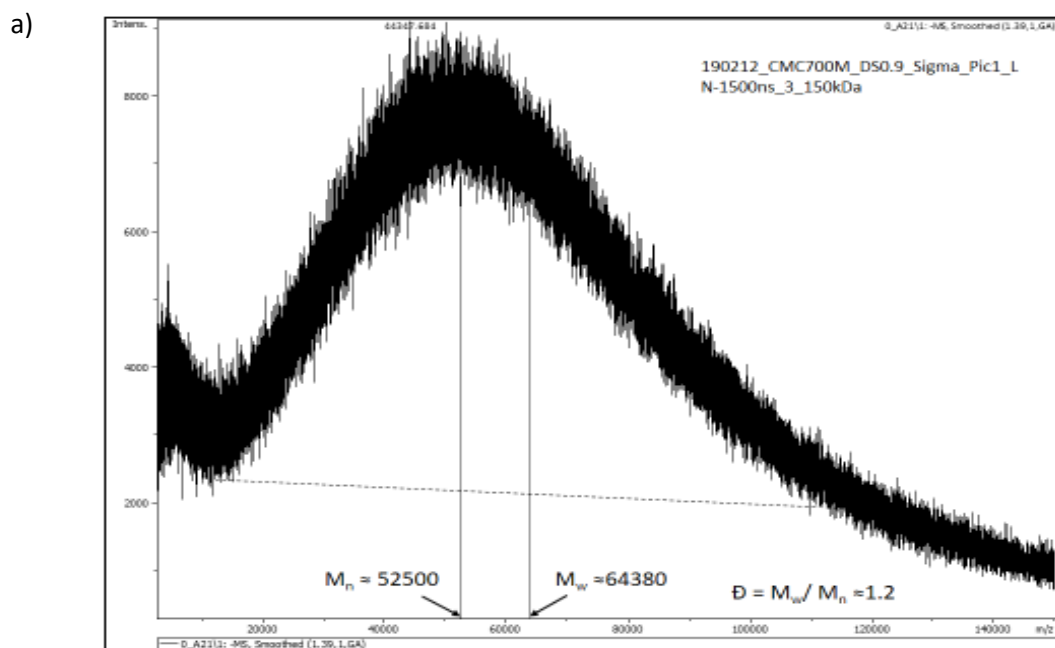
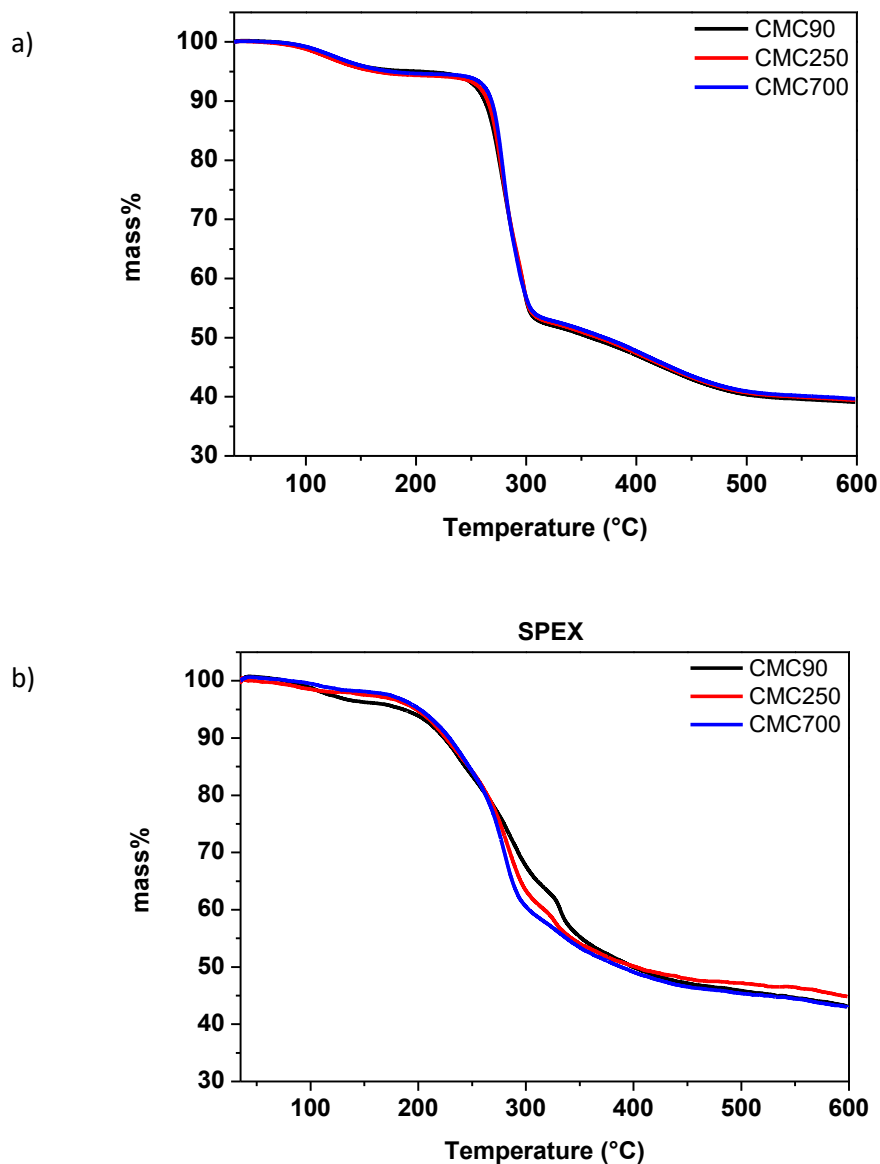


Figure 5.22 : a) Spectre MALDI-TOF des grosses particules de la CMC700 après broyage, b) Spectre MALDI-TOF des petites particules de la CMC700 après broyage

La première population (Figure 5.22a) semble avoir une masse molaire $M_w = 64000$ g/mol et $M_n = 52000$ g/mol avec une polydispersité de 1,2. Pour les plus petites molécules (Figure 5.22b), nous observons des oligosaccharides avec des degrés de polymérisation principalement entre 3 et 6 et jusqu'à 11. Ces deux analyses montrent une vraie dégradation des polysaccharides de grandes tailles.

En partant d'un degré de substitution égal ($DS = 0,7 ; 0,9$ ou encore $1,2$), le broyage au SPEX de la CMC donne quasiment le même chromatogramme avec des proportions de tailles légèrement différentes. De plus, nous constatons que l'électrode formulée par cette méthode n'est constituée que de CMC de petites voire très petites tailles quelle que soit la taille choisie au départ (700, 250 ou 90 kg/mol). Il ne semble donc pas très pertinent de comparer ces polysaccharides en utilisant cette méthode de préparation.

Pour compléter cette étude, les analyses thermogravimétriques des différentes CMC ont été effectuées à une vitesse de chauffe de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 600°C avant et après broyage (Figure 5.23).



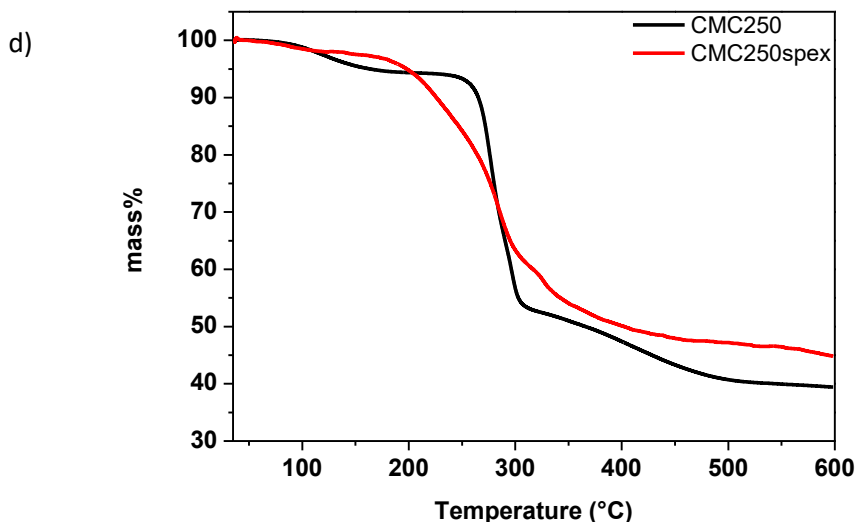
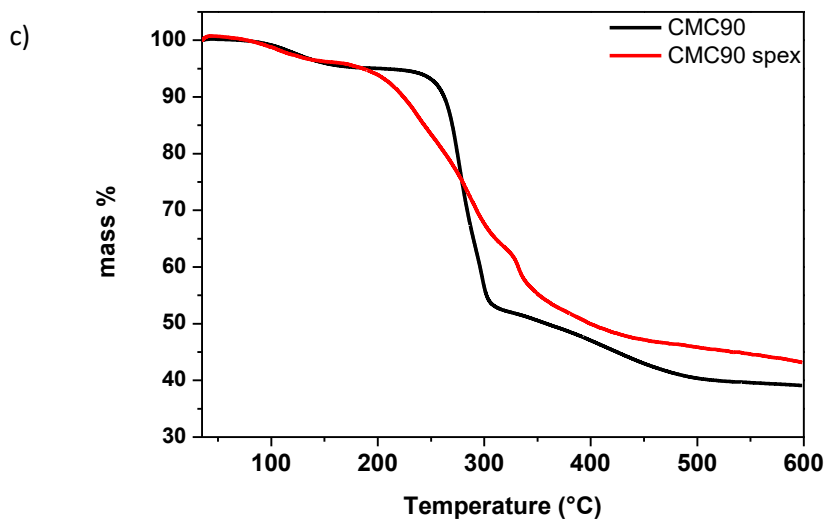


Figure 5.23 : Analyses thermogravimétriques des CMC (90, 250 et 700) avant et après broyage, a) Superposition des thermogrammes des trois CMC natives, b) Superposition des thermogrammes des trois CMC après broyage, c) Comparaison des thermogrammes des CMC90 et 90 après broyage au SPEX, d) CMC250 et 250 après broyage au SPEX

Les différentes CMC (90, 250, 700) présentent un processus de dégradation similaire en trois étapes (Figure 5.23a et b). La première étape (jusqu'à 150°C environ) correspond à la perte de molécules d'eau liées ($m=18$ g/mol) associées au caractère hautement hygroscopique de ce type polysaccharides. La deuxième partie (entre 200 et 300°C) correspond à deuxième perte d'eau intramoléculaire entraînant immédiatement un réarrangement des fonctions acide carboxylique en anhydride avec perte de CO_2 ($m=44$ g/mol). La dernière étape correspond à la dégradation des chaînes de polysaccharide, caractérisé en particulier par les

pertes de masse suivantes ($m = 12$ C, $m = 16$ O, $m = 17$ OH, $m = 28$ CH₂-CH₂, $m = 30$ g/mol CH₂O). Cette troisième et dernière étape correspond à la dégradation complète du polysaccharide avec scission des chaînes et une décarboxylation. En comparant les thermogrammes d'un même échantillon de CMC avant et après broyage (Figure 5.23c et d), nous pouvons dire que les polymères natifs se dégradent de manière semblable avec une température de début de dégradation à 250°C (T_0). Cette valeur de température de début de dégradation est proche de celle observée dans la littérature pour ce type de cellulose avec des cations (Li⁺, Na⁺, K⁺)⁴³⁴. Selon la nature de la cellulose et donc de sa masse molaire, la température (T_0) peut varier. Après broyage, cette température est abaissée vers 200°C⁴²⁹. Cela confirme l'obtention de plus petites macromolécules lors du broyage en accord avec les résultats de chromatographie d'exclusion stérique et de spectrométrie de masse MALDI-TOF.

B. Effet du mode de mélange sur l'électrode et sur les performances électrochimiques

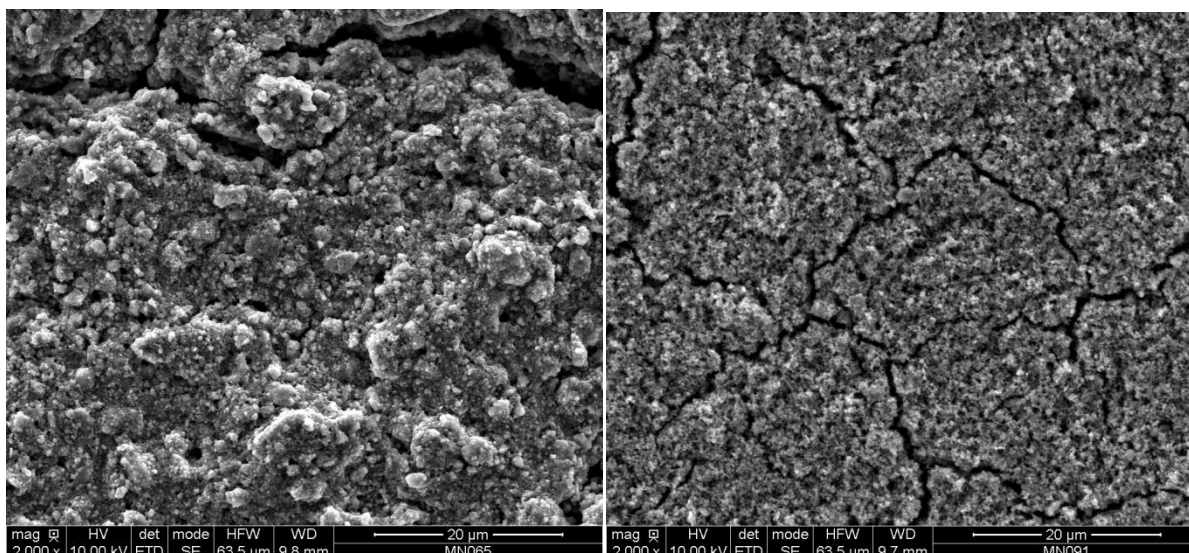
Pour mieux évaluer les performances électrochimiques du silicium suite à l'ajout du polymère liant, nous avons utilisé deux méthodes de formulation, en utilisant la CMC90 et la CMC250 comme liant polymère : i) broyage au SPEX de la poudre Si/C/CMC, ou ii) broyage au SPEX de la poudre Si /C puis agitation magnétique dans une suspension du polymère par analogie avec notre formulation avec la pectine. Ces formulations sont effectuées dans une solution tampon acide citrique 0,173 M pH=3. Le tableau 5.6 donne les caractéristiques des différentes électrodes ayant le même grammage.

Tableau 5.6 : Caractéristiques des électrodes à base de CMC90 ou de CMC250 avec ou sans broyage du polymère

Electrode	Grammage (mg/cm ²)	pH	Porosité %	Adhérence
CMC90 mélange magnétique	1,6	3.15	56	2B
CMC90 SPEX		3.15	60	2B
CMC250 mélange magnétique		3.05	63	1B
CMC250 SPEX		3.15	69	2B

Les électrodes formulées sans broyage du polymère présentent une plus faible porosité que leurs homologues avec broyage tout SPEX. Cette évolution de la porosité pour la formulation tout SPEX peut être expliquée par la présence des bulles d'air introduites dues à l'énergie du broyage. Les clichés obtenus par la microscopie électronique à balayage (Figure 5.24) confirment cette différence de porosité. Les électrodes obtenues avec la formulation sans SPEX montrent une surface hétérogène avec un aspect compact du film alors qu'avec la formulation tout SPEX, il apparaît une surface plutôt lisse et un film alvéolaire. Pour l'adhérence, les films ont, à peu près, tous les mêmes performances c'est-à-dire un décollement d'au moins 50% de la surface quadrillée (2B).

a)



b)

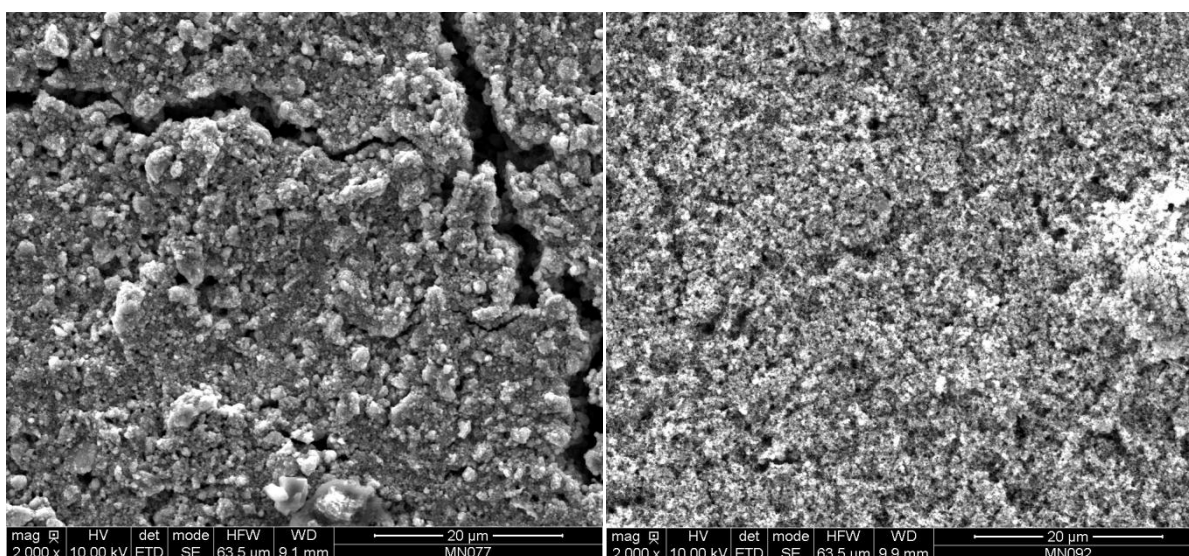
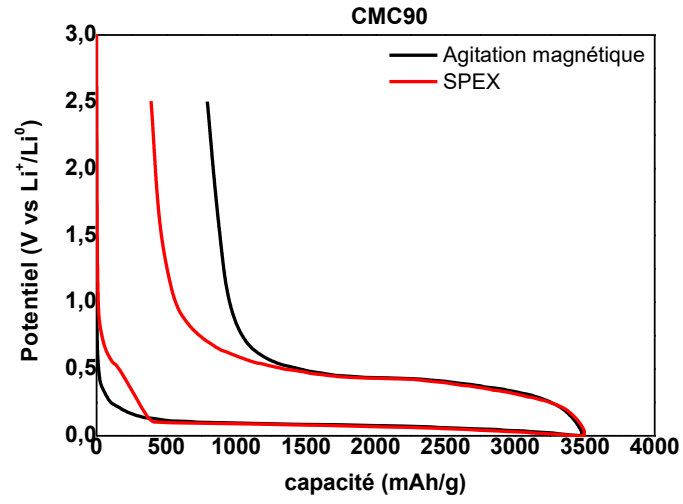


Figure 5.24 : Comparaison des deux formations sur l'aspect des électrodes à 20 μm , a) formulation avec la CMC90 sans (gauche) et avec broyage au SPEX (droit) du polymère, b) formulation avec la CMC250 sans (gauche) et avec broyage au SPEX (droit) du polymère

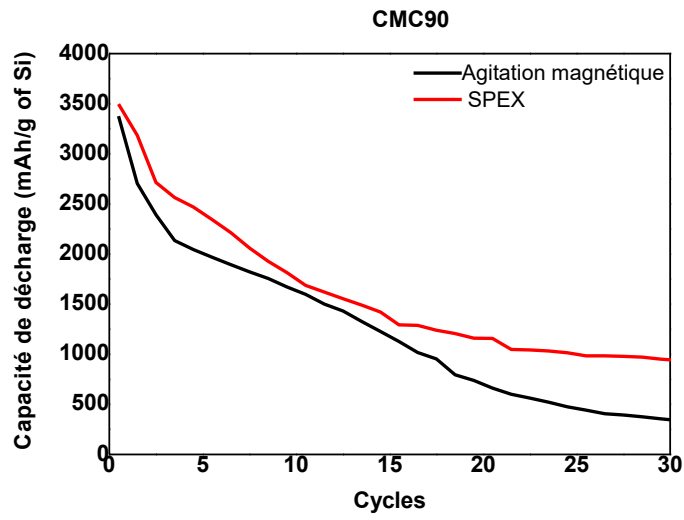
Les courbes de potentiel en fonction de la capacité (Figure 5.25a) montrent une première perte de capacité beaucoup moins élevée pour la formulation tout SPEX que pour la formulation en agitation magnétique. Nous observons un pseudo plateau à 0,5 V vs. Li^+/Li^0 dans le cas toutes les CMC formulation SPEX et, de façon intéressante, ce plateau n'est pas retrouvé dans le cas des formulations agitation magnétique. Ce pseudo-plateau est attribué à la formation de la couche de passivation, suivie par la décroissance continue du potentiel qui est liée à la réaction avec le lithium. Bridel *et al.*³⁸² expliquent que cette couche de passivation se formerait sur le carbone ralentissant ainsi la conductivité du lithium et donc l'obtention de l'alliage LiSi . Le broyage au SPEX de la CMC entraîne la présence d'oligosaccharides avec un DPn entre 3 et 6 majoritairement. Ces oligosaccharides pourraient être à l'origine de la couche de passivation sur le carbone conducteur. L'absence de ce pseudo-plateau pour la formulation en agitation magnétique pourrait être due à la conservation de la longueur des chaînes de polymères. Le polymère pourrait dans un premier temps réagir avec l'électrolyte et donc empêcher la formation de cette couche de passivation sur le carbone. De plus, les études de Lopez *et al.*^{435,436} précisent l'aspect tendu des polyélectrolytes qui est ici dû à l'effet du pH sur les fonctions. Lorsque la CMC90 a une longueur de chaîne plus importante, elle aura donc tendance à recouvrir un maximum de particules pour permettre la liaison.

La courbe de capacité en fonction du nombre de cycles (Figure 5.25b) montre en conséquence une légère amélioration de la stabilité avec la formulation tout SPEX en présence de la CMC90.

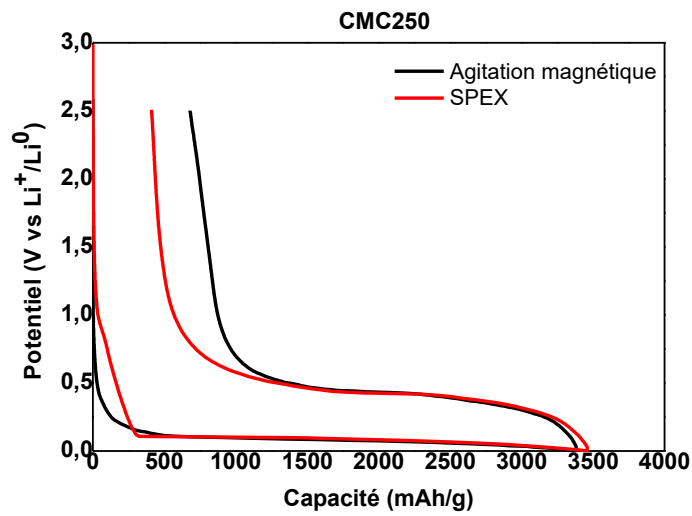
a)



b)



c)



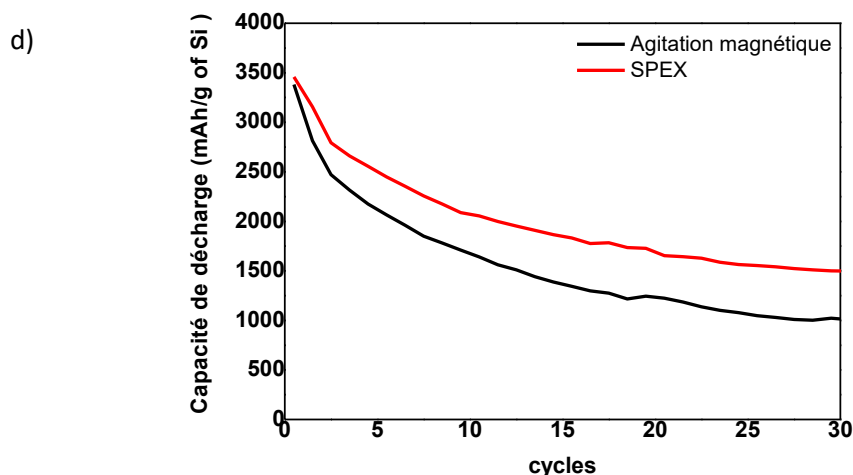


Figure 5.25 : Tests électrochimiques, a) et c) courbes galvanostatiques de la 1^{ère} perte de capacité d'une demi-cellule de Si/Li en présence de CMC90 ou CMC250 avec deux méthodes de formulation tout SPEX (rouges) ou SPEX+Agitation magnétique (noires), b) et d) Comparaison de la rétention de capacité du silicium en fonction du nombre de cycles avec deux méthodes de formulation tout SPEX (rouges) ou SPEX+Agitation magnétique (noires).

Pour la CMC250 (Figure 5.25c), le pseudo-plateau à 0.5V de la formulation SPEX est moins marqué, mais il est également absent de la formulation agitation magnétique, comme le cas de la CMC 90. La 1^{ère} perte de capacité est toute aussi faible et l'amélioration de la stabilité de la capacité est beaucoup plus importante. Le tableau 5.7 donne le récapitulatif des résultats obtenus suite au cyclage du silicium en présence de CMC90 ou de CMC250 en jouant sur l'effet de la méthode de formulation. La formulation tout SPEX en présence de la CMC250 donne, dans cette étude, les meilleures rétentions de capacité de 43% avec une 1^{ère} perte de capacité de 411 mAh/g grâce à la formation de la couche de passivation sur le carbone. La masse molaire moyenne expérimentale de la CMC250 est de 64000 g/mol. La CMC90, une fois broyée, a une masse molaire moyenne légèrement plus petite. Sachant que le degré de substitution, pour les deux CMC, est de 0,7 mmol/g d'unité de glucose, il serait logique de penser que le comportement électrochimique sera le même. Cependant, la rétention de capacité est meilleure dans le cas de la CMC250 (43% contre 27% pour la CMC90). Il se pourrait donc que la masse molaire idéale pour la CMC soit de l'ordre de 64000 g/mol. Cette supposition reste cependant à vérifier avec d'autres tests électrochimiques.

Tableau 5.7: Caractéristiques électrochimiques d'électrodes de silicium après 30 cycles en présence de CMC90 et CMC250 avec deux formulations : tout SPEX ou SPEX et un mélange magnétique du polymère

	CMC90 magn	CMC90 SPEX	CMC250 magn	CMC250 SPEX
Courant (mA.g⁻¹ de Si)	95	95	95	95
1^{ère} perte de capacité	794	390	679	411
1^{ère} décharge (mAh.g⁻¹)	3477	3495	3381	3459
30^{ème} décharge (mAh.g⁻¹)	400	950	1021	1499
Efficacité (%)	11	27	30	43

Dans les deux formulations avec la CMC90 et la CMC250, le broyage au SPEX joue un rôle très important pour la stabilité de l'électrode. Tout d'abord, le broyage permet une activation du silicium en créant des joints interstitiels qui facilitent la conduction du lithium. Il crée aussi de nouveaux sites libres de silicium même si en présence de dioxygène, le taux de silanol augmente. Il permet aussi d'avoir un mélange homogène avec le carbone conducteur.

Nous avons également vu que le broyage tend à entraîner la présence de deux populations de polymère de faible taille dans le mélange. Cette étude montre un phénomène antagoniste entre l'effet du broyage sur le polymère et les performances chimiques obtenues suite à cette formulation tout SPEX. En effet, le polymère est très dégradé et les masses molaires retrouvées après le broyage des CMC sont quasiment les mêmes. La formulation par cette méthode reviendrait donc à utiliser le même polymère de départ. Cependant, il se trouve que le broyage au SPEX de l'ensemble des constituants de l'électrode permet d'avoir une électrode assez poreuse pour faciliter l'insertion de l'électrolyte et du lithium mais aussi de former une couche de passivation lors du premier cyclage afin de ralentir la formation de l'alliage LiSi et ainsi permettre une meilleure stabilité de la capacité du silicium. L'utilisation du broyage au SPEX combinée avec le mélange magnétique permet de mettre en lumière l'importance de la taille de la CMC sur les performances électrochimiques. La masse molaire de CMC qui permettrait une meilleure rétention de

capacité du silicium pourrait plutôt tendre vers 50000 g/mol. Mais cette hypothèse reste à vérifier avec d'autres tests électrochimiques.

IV. La cellulose oxydée : Possible remplaçant de la CMC en tant que liant polymère

Dans le chapitre précédent (chap 4.1.A), la cellulose a été oxydée avec de l'hypochlorite de sodium à l'aide du TEMPO. Plusieurs degrés d'oxydation ont été obtenus et les conditions optimales pour avoir le degré d'oxydation le plus élevé, sans pour autant dégrader la structure cristalline de la cellulose, ont été définies. Nous avons donc entrepris l'étude de l'effet de la différence d'oxydation et des propriétés de ces celluloses sur les performances électrochimiques du silicium.

Tous les électrodes de cette partie sont formulées en utilisant la méthode SPEX + agitation magnétique. Les celluloses oxydées avec un DO de 13, 22 et 34% ont donc été testées en tant que liant polymère. La cellulose oxydée (DO=13%) ne forme pas un bon slurry dans le milieu tampon pH 3. Nous avons donc effectué la formulation en présence d'eau pure. Les deux autres celluloses plus oxydées sont facilement formulées grâce à leur solubilité. Le tableau 5.8 regroupe les différents paramètres caractérisés à la suite de la formulation.

Tableau 5.8 : Caractéristiques des électrodes préparées avec la cellulose oxydée (DO=13, 22 ou 34%) et comparaison avec celle formulée avec la CMC250 (DS=0,7 ou DO=23%)

Electrode CelCOONa	Grammage (mg/cm ²)	pH	Porosité %	Adhérence
DO=13%	1,6	3.05	70	2B
DO=22%		2.95	65	3B
DO=34%		2.95	60	3B
CMC250		3.05	63	1B

Les valeurs des pH sont inférieures à la valeur du pKa de l'acide carboxylique (3,5). Les fonctions présentes pourront donc bien interagir avec les SiOH₂⁺ du silicium. La porosité de la plupart des électrodes présentant une bonne stabilité est d'environ 65%. Les valeurs des électrodes avec la cellulose oxydée, notamment les DO= 22 et 34% ont des valeurs de porosité de cet ordre. De plus, le test d'adhésion de ces électrodes prouve une bonne adhérence sur le film de cuivre.

Les images MEB (Figure 5.26) des électrodes formulées avec la cellulose oxydée (DO= 22 et 34%) montrent une répartition homogène des différents constituants. Les nanoparticules sont cependant agrégées suite au broyage avec le SPEX. Le mélange par l'agitation magnétique ne permet pas d'obtenir une électrode bien lisse mais des tailles de pores facilement discernables à 5µm.

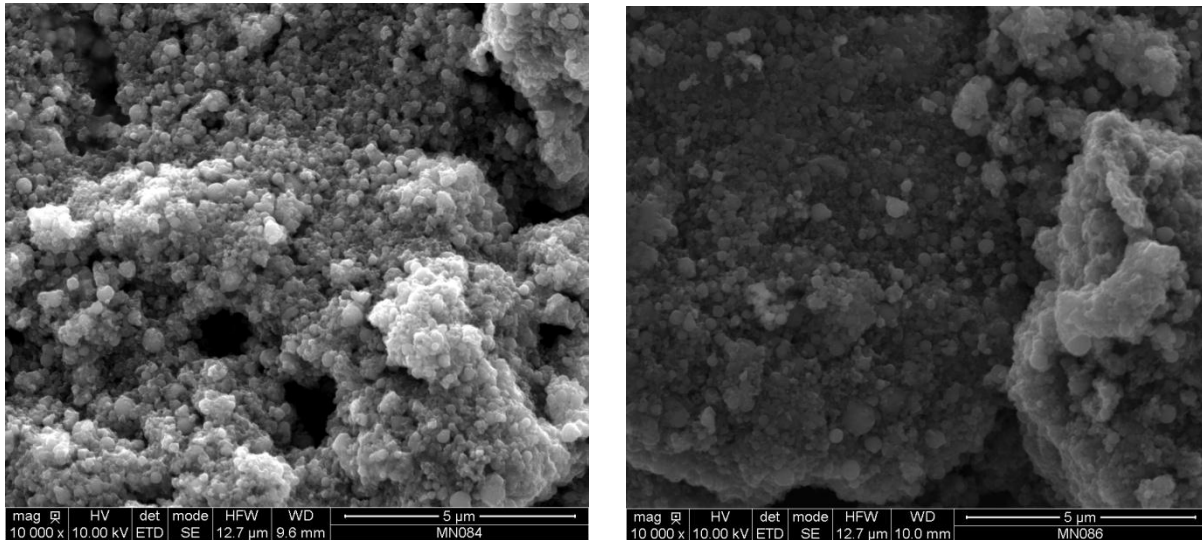
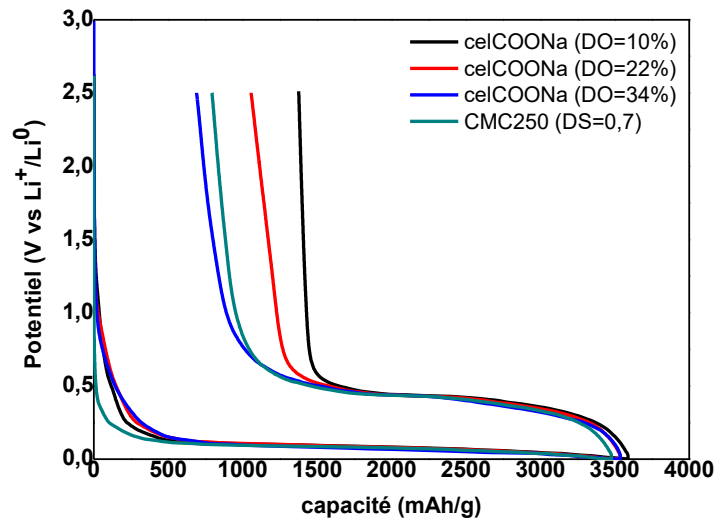


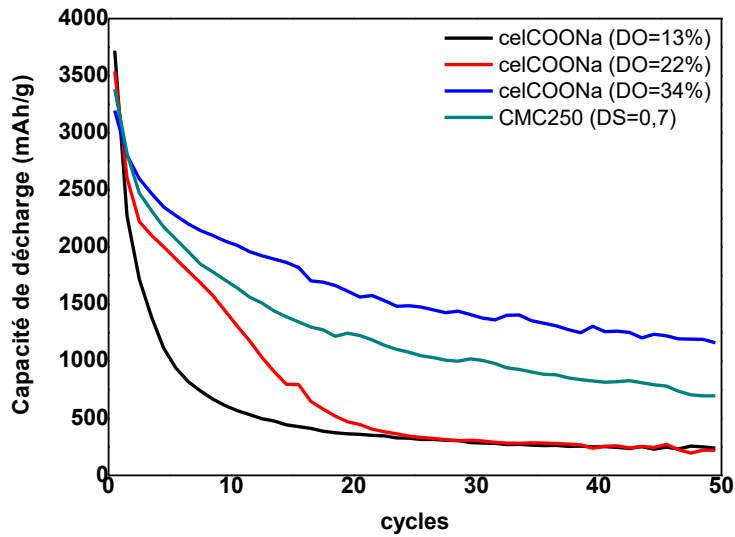
Figure 5.26 : Comparaison des images MEB des électrodes avec la cellulose oxydée avec DO= 22% (gauche) et 34% (droite)

Les électrodes composites Si/C/Cellulose oxydée ont ensuite été testées électrochimiquement versus $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$ (Figure 5.27) et comparées à la carboxyméthylcellulose qui permettait la meilleure rétention de capacité dans l'étude précédente, c'est-à-dire la CMC250 (DS=0,7 ou DO=23%). Ce liant polymère permet d'obtenir une électrode au silicium avec une petite perte irréversible au 1^{er} cycle de 566 mAh/g et une capacité de 756 mAh/g au bout des 50 cycles.

a)



b)



c)

	CMC250 (DS=0,7)	CelCOONa (DO=13%)	CelCOONa (DO=22%)	CelCOONa (DO=34%)
Courant (mA.g⁻¹ de Si)	95	95	95	95
1^{ère} perte de capacité	566	1450	932	396
1^{ère} décharge (mAh.g⁻¹)	3381	3719	3536	3198
50^{ème} décharge (mAh.g⁻¹)	756	237	219	1162
Efficacité (%)	22	6	6	36

Figure 5.27 : Tests électrochimiques, a) Courbes galvanostatiques de la 1^{ère} perte de capacité d'une demi-cellule de Si/Li avec la cellulose oxydée DO= 13% (noir), 22% (rouge) et 34% (bleu foncé) et la CMC250 (bleu ciel) b) Comparaison de la rétention de capacité du silicium en fonction du nombre de cycles avec un loading de 1,6 mg/cm², c) Caractéristiques électrochimiques d'électrodes à base de silicium et différentes celluloses oxydées

Sur la courbe de potentiel en fonction de la capacité (Figure 5.27a), nous pouvons voir que les électrodes avec la cellulose oxydée (DO =13 et 22%) ont une première perte de capacité un peu élevée, notamment dans le cas du DO=13% avec une perte de 1450 mAh/g. En revanche, la cellulose oxydée à 34% permet de réduire la première perte de capacité avec 396 mAh/g alors que celle de la CMC250 est à 566 mAh/g.

Les courbes de capacités en fonction du nombre de cycles (Figure 5.27b) viennent confirmer la tendance observée dès la première perte de capacité. La cellulose oxydée à 34% permet d'obtenir une capacité de 1162 mAh/g au bout des 50 cycles alors que les électrodes avec les celluloses moins oxydées (DO =13 et 22%) perdent la quasi-totalité de la capacité du silicium au bout de 20 cycles seulement.

La cellulose oxydée à 34% permet ainsi une rétention de capacité supérieure à celle de la CMC250 (respectivement 1162 mAh/g soit 36% de la capacité initiale et 756 mAh/g soit 22%). L'oxydation de la cellulose permet de faciliter la formulation par une meilleure solubilité. Elle permet aussi l'interaction des silanols avec le polymère. La facilité de la formulation est d'ailleurs traduite par de meilleures caractéristiques de l'électrode avec une bonne adhérence, une porosité adéquate et un respect du pH favorisant les interactions. La structure cristalline de la cellulose qui est conservée lors de l'oxydation peut aussi favoriser la rétention de l'expansion volumique du silicium. La CMC250 avec un degré de substitution de 0,7 ou DO=23% permet une plus faible rétention.

Tous les polysaccharides étudiés jusqu'à présent (pectine, CMC et cellulose oxydée) disposent de fonctions carboxylates qui facilitent l'interaction avec le silanol. Nous avons par la suite, testé la gomme de caroube qui est un polymère ramifié avec uniquement des fonctions hydroxyles.

V. La gomme de caroube : un polysaccharide intéressant comme liant polymère

Cette étude avec la gomme de caroube est basée sur la comparaison entre différentes fonctions en utilisant la même base de sucre. La gomme de caroube est un polysaccharide constitué de chaînes de mannoses avec une ramification de galactose pour un rapport de (4 :1). Elle ne possède donc que des fonctions hydroxyles (OH). L'étude consiste donc à comparer l'impact de ces fonctions par rapport à d'autres fonctions comme les carboxylates et les amides sur les performances électrochimiques. Pour cela, la gomme de caroube a été modifiée dans un premier temps, par une oxydation au TEMPO pour obtenir des fonctions carboxylates et dans un deuxième temps, par polymérisation avec l'acrylamide pour obtenir un copolymère LBG-polyacrylamide (LBG-Am).

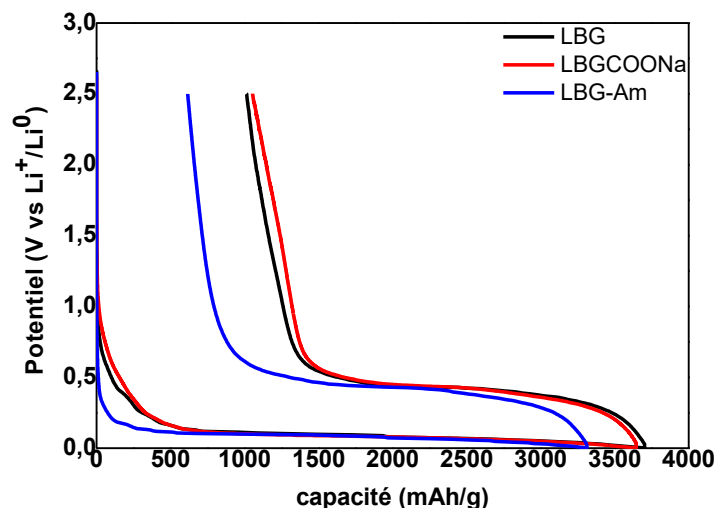
1. Effet du grammage sur les propriétés du liant polymère

La facilité à formuler l'électrode avec les dérivés de la gomme de caroube est variable en fonction de la solubilité du polysaccharide. Plusieurs tests ont été effectués pour vérifier les conditions les plus favorables à la rétention de capacité. En effet, la gomme de caroube ne contient que des fonctions hydroxyles. Elle peut donc être formulée en présence de la solution tampon ou simplement dans l'eau. Nous avons testé les deux, et la formulation dans la solution tampon était plus favorable. La gomme de caroube (LBG) et le copolymère (LBG-Am) sont relativement solubles dans la solution tampon. Ils ne nécessitent donc que 0,5 mL de tampon pour la formulation, quantité minimale que nous avons définie avec la pectine. La gomme de caroube oxydée à 40% (LBGCOONa) est, au contraire, moins soluble et nécessite l'ajout de 0,2 mL d'eau pure. Cette augmentation du solvant va avoir un impact sur les propriétés de l'électrode notamment la porosité (71 et 76%) et donc influencer la rétention de capacité.

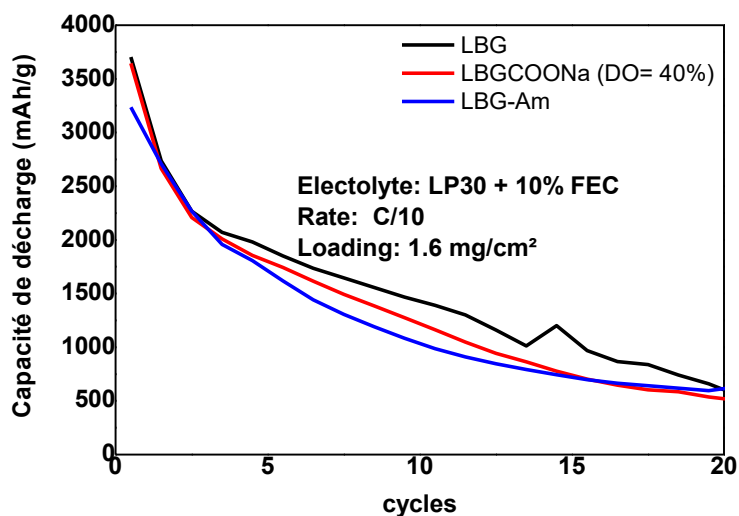
Les électrodes, à base de ces différents polysaccharides comme liant polymère, ont été d'abord formulées et cyclées avec un grammage de 1,6 mg/cm² de silicium. Une grande différence est observée sur les premières pertes de capacité de 1013, 1052 et 615 mAh/g respectivement pour LBG, LBGCOONa et LBG-Am (Figure 5.28a et c). Cependant, une perte de capacité quasi-similaire après 20 cycles est atteinte voisine de 500 mAh/g (Figure 5.28b).

Ce grammage ne permet donc pas de faire une étude comparative de l'influence de ces différents polysaccharides sur la rétention de capacité. Nous avons donc choisi de travailler à un grammage plus faible de 1,2 mg/cm² pour lequel nous devrions, a priori, obtenir de meilleurs résultats.

a)



b)



c)

	LBG	LBGCOONa (DO=0,4)	LBG-Am
Courant (mA.g⁻¹ de Si)	95	95	95
1^{ère} perte de capacité	1013	1052	615

Figure 5.28 : Tests électrochimiques, a) Courbes galvanostatiques de la 1^{ère} perte de capacité d'une demi-cellule de Si/Li avec LBG natif (noir), LBG oxydé à 40% (rouge) et LBG-Am (bleu), b) Comparaison de la rétention de capacité du silicium en fonction du nombre de cycles des différentes gomme de caroube avec un loading de 1,6 mg/cm², c) Perte de capacité au 1^{er} cycle avec les différents polysaccharides

2. Effet de différentes gommages de caroubes sur les performances électrochimiques

Les électrodes formulées avec la gomme de caroube (LBG) à 1,6 et 1,2 g/cm² de silicium présentent des caractéristiques très différentes. La comparaison des porosités des électrodes dans le cas des deux grammages utilisés montre une diminution de la porosité des électrodes lorsque le grammage diminue pour LBG et LBG-Am tendant vers ou se rapprochant de la valeur « idéale » de 65% (Tableau 5.9). Pour les électrodes à base de gomme de caroube oxydée (LBGCOONa), ce phénomène est inversé. Cela peut être dû à la quantité de solvant utilisée pour la formulation qui peut entraîner la formation de fissures lors du séchage qui vont augmenter le pourcentage de porosité.

Tableau 5.9 : Caractéristiques des électrodes à base de la gomme de caroube, de LBGCOONa et de LBG-Am

Electrode	Grammage (mg/cm ²)	Porosité %	Adhérence
LBG	1,6	70	3B
	1,2	65	
LBGCOONa	1,6	71	2B
	1,2	76	
LBG-Am	1,6	75	3B
	1,2	71	

La microscopie électronique à balayage permet de confirmer la présence de fissures supplémentaires sur l'électrode à base de la gomme de caroube oxydée (Figure 5.29). Les clichés MEB montrent des fissures sur les trois électrodes. Cependant, les fissures sur l'électrode à base de la gomme de caroube oxydée sont plus importantes. Ces fissures vont impliquer une plus grande porosité et donc une perte de capacité au premier cycle beaucoup plus importante pour LBGCOONa. Pour pallier à ce problème, il faudrait travailler

avec une LBGCOONa plus oxydée afin d'avoir une solubilisation plus facile dans la solution tampon. La gomme de caroube oxydée à 70% fera donc l'objet de tests électrochimiques avec un grammage de 1,2 mg/cm² afin de mieux comparer l'effet de la présence des trois types de fonctions sur les performances électrochimiques.

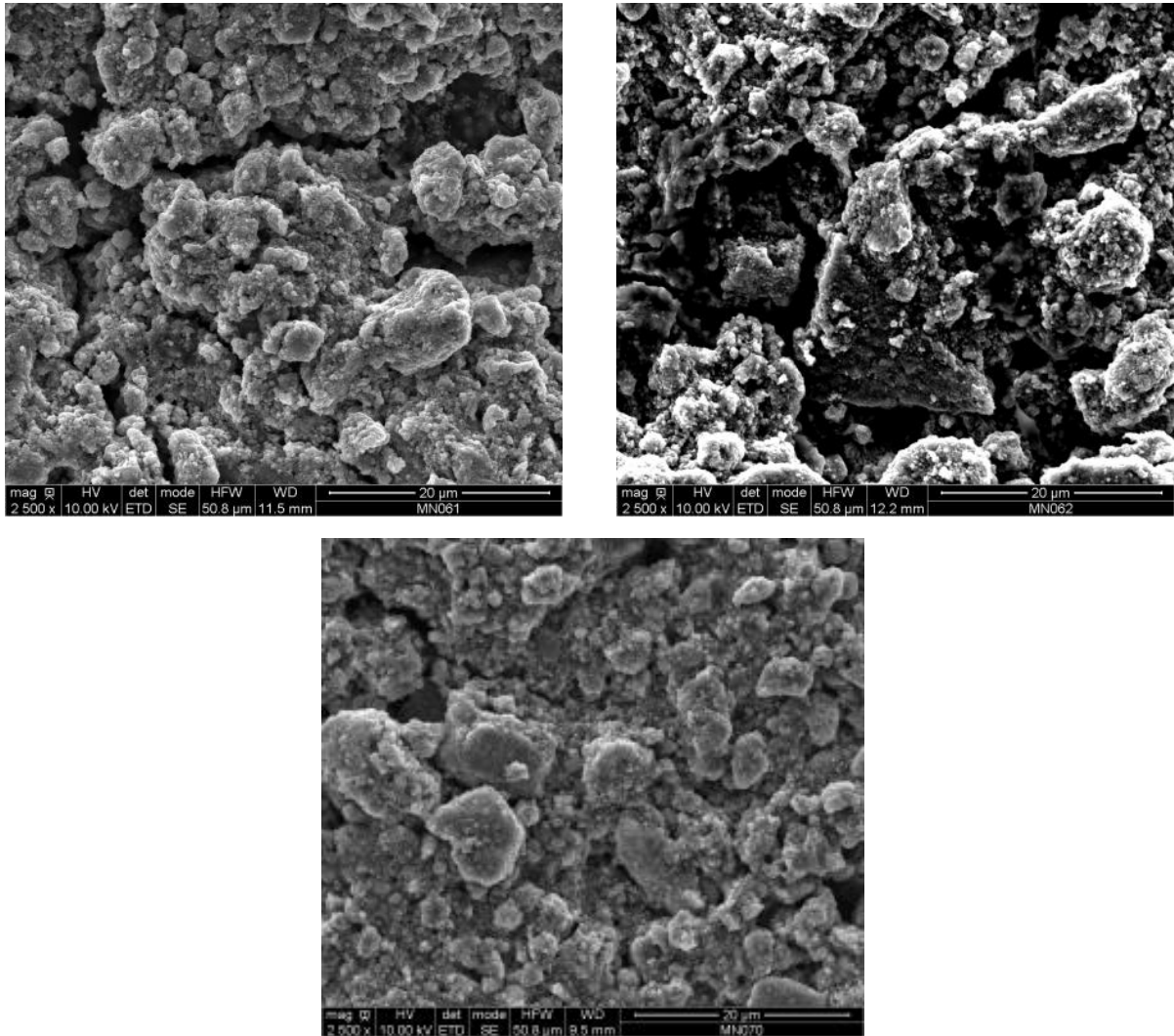
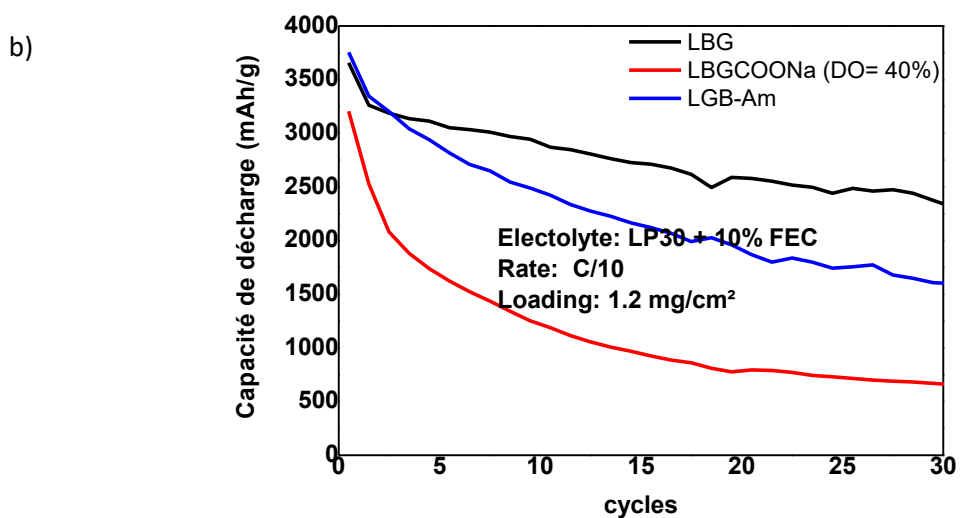
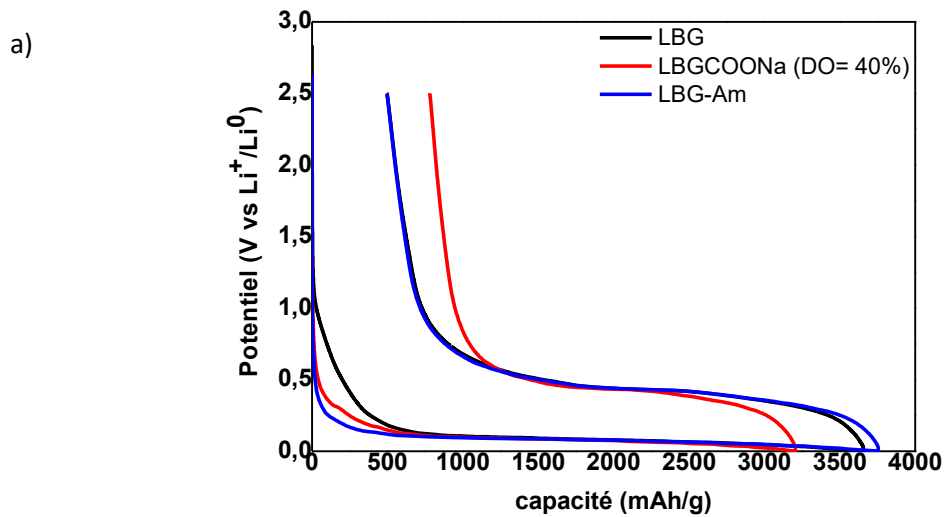


Figure 5. 29 : Clichés MEB des électrodes à base respectivement de la gomme de caroube (haut gauche), de LBGCOONa (haut droit) et de LBG-Am (bas)

Les tests électrochimiques effectués sur les électrodes avec un loading de 1,2 mg/cm² montrent de meilleures rétentions de capacité après 30 cycles pour LBG et LBG-Am (Figure 5.30 b et c). La première perte de capacité dans le cas de LBG et LBG-Am est sensiblement égale (496 et 498 mAh/g) (Figure 5.30a). Cependant, nous avons une meilleure rétention de

capacité (Figure 5.30b) dans le cas de la gomme de caroube qui ne contient que des fonctions hydroxyles. Liu *et al.*⁴⁰² ont démontré, dans une étude utilisant le silicium comme matière active et de la gomme de guar comme liant l'existence d'interaction entre les fonctions hydroxyles et les ions lithium. Cela permet de ralentir la formation du complexe LiSi et donc d'avoir de meilleures rétentions de capacité. Dans le cas du copolymère LBG-Am, les interactions sont plus complexes car il y a une première interaction faible du lithium en présence de fonctions hydroxyles. Mais la présence des amides en milieu acide favorise la forme ionique, par protonation de l'amide et une délocalisation, qui va interagir avec le silanol.



c)

	LBG	LBGCOONa (DO=0,4)	LBG-Am
Courant (mA.g⁻¹ de Si)	95	95	95
1^{ère} perte de capacité	496	780	498
1^{ère} décharge (mAh.g⁻¹)	3657	3204	3754
30^{ème} décharge (mAh.g⁻¹)	2486	715	1755
Efficacité (%)	68	22	47

Figure 5.30 : Tests électrochimiques, a) Courbes galvanostatiques de la 1^{ère} perte de capacité d'une demi-cellule de Si/Li avec LBG natif (noir), LBG oxydé à 40% (rouge) et LBG-Am (bleu), b) Comparaison de la rétention de capacité du silicium en fonction du nombre de cycles des différentes gomme de caroube LBG natif (noir), LBG oxydé à 40% (rouge) et LBG-Am (bleu) avec un loading de 1,2 mg/cm², c) Caractéristiques électrochimiques du silicium après 30 cycles

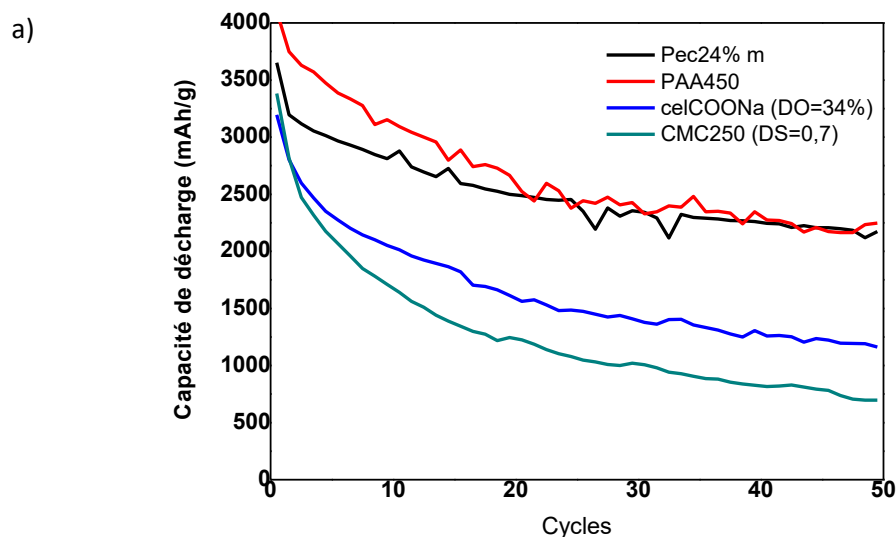
La rétention de capacité pour la formulation avec le copolymère reste cependant moins importante. Cette étude reste cependant à approfondir avec les tests pour la LBGCOONa (DO=70%) et d'autres tests avec le copolymère avant de donner une conclusion sur les propriétés de ces polysaccharides en tant que liant polymère.

VI. Comparaison des meilleurs liants polymères

Pour pouvoir comparer, les performances du silicium obtenues avec différents polymères, il faudrait utiliser le même grammage. Malheureusement, la gomme de caroube ne retient pas bien la capacité pour ce grammage de 1,6 mg/cm². L'épaisseur de l'électrode ne permet peut-être pas de ralentir l'insertion du lithium. De plus, la porosité de l'électrode est trop importante et ne contient donc pas l'expansion du silicium. Cependant, un plus faible grammage (1,2 mg/cm²) permet d'obtenir les conditions nécessaires à la bonne rétention de capacité.

Une comparaison est donc effectuée avec les meilleurs polysaccharides de chaque étude de ce chapitre (Figure 5.31) à un grammage de 1,6 mg/cm². Les courbes de potentiel et de capacité montrent que la pectine 24% méthylestérifiée avec une masse molaire de 50000 g/mol et l'acide polyacrylique de 450000 g/mol permettent d'obtenir les meilleures rétentions de capacité (Figure 5.31a). La rétention de capacité est de 2174 mAh/g avec la

pectine et de 2247 mAh/g avec l'acide polyacrylique au bout des 50 cycles. La cellulose oxydée à 34% permet aussi d'obtenir une bonne capacité de 1162 mAh/g supérieure à celle obtenue avec la CMC 250000 g/mol qui est le liant polymère de référence dans la plupart des études.



b)

	Pec24% m	PAA450	celCOONa (DO=34%)	CMC250 (DS=0,7)
Courant (mA.g⁻¹ de Si)	95	95	95	95
1^{ère} perte de capacité	568	354	396	566
1^{ère} décharge (mAh.g⁻¹)	3651	4101	3198	3381
50^{ème} décharge (mAh.g⁻¹)	2174	2247	1162	756
Efficacité (%)	59	54	36	22

Figure 5.31 : Tests électrochimiques, a) Comparaison de la rétention de capacité du silicium en fonction du nombre de cycles des meilleurs liants étudiés Pectine 24% méthylée (noir), cellulose 34% oxydée (bleu foncé), CMC 250 (bleu ciel) et le polymère PAA comme comparaison (rouge) pour un loading de 1,6 mg/cm², b) Caractéristiques électrochimiques du silicium après 50 cycles

La comparaison des différents polysaccharides utilisés avec les polymères les plus connus en tant que liant polymère permet de faire un point sur les performances de ces derniers. La CMC est connue pour être la référence en termes de liant polymère. Le PAA avec une masse molaire de 450000 g/mol a été récemment décrit comme l'acide polyacrylique permettant d'obtenir la meilleure rétention de capacité du silicium. La pectine, un polysaccharide très disponible ayant des propriétés de gélifiant, a montré de très bonnes rétentions de capacité du silicium similaires à celle de l'acide polyacrylique (PAA450). Ces performances montrent que la forte présence de fonctions acides carboxyliques est d'un grand intérêt pour renforcer les interactions avec le silanol. Les polymères ne peuvent cependant pas être comparés en termes de masse molaire. La cellulose oxydée est aussi intéressante comme liant polymère mais il faut avoir un degré d'oxydation plus élevé pour obtenir de meilleures performances électrochimiques.

Conclusion Générale

Les batteries lithium ion à base de silicium sont en grande expansion grâce à la capacité élevée du système LiSi. Néanmoins, les variations volumiques engendrées par le système lors de la charge/décharge nécessitent l'utilisation de liant polymère pour le maintien de la cohésion dans la batterie. Les polymères synthétiques fluorés (PVDF, PTFE) ont d'abord été utilisés pour leur grande stabilité électrochimique. Cependant, ils restent globalement toxiques et très peu recyclables.

L'utilisation de polysaccharides comme liant polymère permet d'améliorer la capacité des batteries avec de meilleures performances que les polymères synthétiques. La CMC a été le premier polysaccharide à être testé comme liant polymère. Grâce à ses fonctions acides carboxyliques, il a permis le renfort des interactions avec la surface de silanols sur le silicium. L'intérêt des groupements latéraux du liant polymère en vue d'améliorer la tenue en cyclage électrochimique d'électrodes négatives à base de silicium a été démontré par plusieurs études ; notamment avec l'acide polyacrylique, la carboxyméthylcellulose et l'alginate.

Tout en restant dans la logique d'améliorer la performance des accumulateurs à base de silicium, l'introduction de nouveaux liants polymères basés sur le nano-assemblage de polysaccharides semble une approche intéressante. Des polysaccharides tels que la cellulose, la pectine ou la gomme de caroube, très abondant dans la nature, ont fait l'objet de modifications pour les tester en tant que liant polymère pour les électrodes négatives à base de silicium. L'oxydation médiée par le TEMPO a permis d'obtenir des celluloses oxydées (DO = 13, 20, 27, 30 et 34%) et des gommes de caroubes oxydées (DO = 40 et 70%). Une oxydation enzymatique par le galactose oxydase a permis d'effectuer une oxydation sélective des galactoses de la gomme de caroube avec un DO de 20%. Le greffage d'acrylamide sur la gomme de caroube a également été effectué avec une efficacité de 58%.

Trois pectines avec des degrés de méthylation de 76, 55 et 50% ont été mises à notre disposition pour effectuer les tests électrochimiques. Une déméthylation par la voie chimique et la voie enzymatique a permis d'obtenir une pectine à 24% méthylestérifiée avec respectivement une masse molaire de 26000 g/mol et 49500 g/mol.

Le greffage de chaînes aliphatiques a été effectué sur la pectine et la cellulose. Des degrés de substitution de 1 mmol/g et 2,6 mmol/g ont été obtenus sur la pectine avec la dodécylamine. Le greffage sur la cellulose a été effectué par les réactions d'amidation et d'estérification avec des chaînes de 12 et 18 carbones. L'amidation a permis d'obtenir des degrés de substitution de 0,6 mmol/g avec le dodécylamine. Pour l'octadécylamine, une substitution partielle a donné un DS de 0,73 mmol/g. La substitution totale de la cellulose oxydée avec un DS de 2,6 mmol/g a aussi été effectuée avec l'octadécylamine. Le greffage par l'estérification est plus long et le degré de substitution le plus grand est obtenu avec le chlorure d'oléyle (DS = 0,27 mmol/g), probablement grâce à son insaturation qui augmente sa mobilité. Une caractérisation structurale approfondie a été réalisée sur ces différents polymères (SEC, RMN, IR, ATG, DSC).

Les polysaccharides natifs et la plupart des produits modifiés avec des fonctions acides carboxyliques ont été testés en tant que liant polymère pour tenter d'apporter des réponses à la question des paramètres pouvant influencer sur la bonne utilisation de ces derniers dans les électrodes négatives.

La méthode de formulation d'électrode à base de silicium la plus connue est le broyage au SPEX. Cette technique permet de créer de nouveaux sites de silicium et ainsi d'améliorer la diffusion du lithium dans l'électrode. Cependant, cette technique peut être très destructive pour le liant polymère comme nous l'avons montré dans le cas du PAA³⁶⁶. Une étude a donc été menée sur la carboxyméthylcellulose afin de voir l'impact de différents modes de mélange sur cette dernière et sur les performances électrochimiques. Cette étude montre un phénomène antagoniste entre l'effet du broyage sur le polymère et les performances électrochimiques obtenues suite à cette formulation tout SPEX. En effet, le polymère est très dégradé et les masses molaires déterminées après le broyage des trois CMC de tailles variées testées sont quasiment les mêmes. La formulation par cette méthode reviendrait donc à utiliser le même polymère de départ. Il n'est donc pas très logique de comparer l'effet de la masse molaire du polymère en utilisant cette méthode. Cependant, il se trouve que le broyage au SPEX de l'ensemble des constituants de l'électrode permet d'avoir une électrode assez poreuse pour faciliter l'insertion de l'électrolyte et du lithium mais aussi de former une couche de passivation lors du premier cyclage afin de ralentir la formation de

l'alliage LiSi et ainsi permettre une meilleure stabilité de la capacité du silicium après de nombreux cyclages.

Nous avons également étudié l'influence de l'utilisation de la pectine et des différentes propriétés de cette dernière sur les performances électrochimiques d'une électrode Si/C. La pectine a un pouvoir de gélification assez fort qui permet, en complément de l'utilisation de la solution tampon acide d'avoir une bonne adhérence sur le collecteur de courant et éviter la délamination de l'électrode. La solubilité du polysaccharide est très importante pour permettre d'avoir une encre homogène et éviter la fissuration des électrodes qui peut entraîner une perte de capacité au premier cycle trop élevée. La masse molaire des pectines utilisées peut aussi énormément influencer la rétention de capacité. Nous avons déterminé que la pectine 24% méthylée de masse molaire moyenne 26000 g/mol est une structure conduisant à une très bonne rétention de capacité au départ mais au-delà des 25 cycles la capacité retenue devient la même qu'avec la pectine à 50% méthylestérifiée. Une étude supplémentaire, avec la déméthylation de la pectine à DM= 24% en maintenant la masse molaire à 50000 g/mol, via la voie enzymatique, a permis de confirmer l'effet du degré de méthylation et de la masse molaire des pectines sur les performances électrochimiques du silicium.

Les tests de la cellulose oxydée avec des DO de 13, 22 et 34% ont montré des performances moyennes par rapport à la carboxyméthylcellulose à 250000 g/mol. Seule la cellulose oxydée à 34% a montré de meilleures performances avec 1162 mAh/g par rapport à 765 mAh/g au bout de 50 cycles. Cela est prometteur car l'oxydation de la cellulose est un procédé simple et moins coûteux que la carboxyméthylation.

L'étude de la gomme de caroube semble très intéressante avec l'intervention de plusieurs types de fonctions (hydroxyle, acide carboxylique et amide). L'utilisation des différentes gommes de caroube entraînent des interactions complexes avec le lithium et le silicium pour permettre une bonne rétention de capacité. C'est la gomme de caroube native qui a, finalement, permis d'atteindre les meilleurs résultats avec 2486 mAh/g au bout de 30 cycles. Cela est en accord avec d'autres travaux de la littérature^{401,403} sur l'importance des interactions entre les fonctions hydroxyles et les silanols.

Malheureusement, tous les polysaccharides modifiés non pas pu être testés en tant que liant polymère notamment les produits greffés avec les chaînes aliphatiques. Le cycle d'une électrode avec une vitesse de C/10 prend à peu près un mois et demi. De plus, chaque test effectué sur un polysaccharide doit être dupliqué pour s'assurer de la répétabilité. Les polysaccharides amphiphiles auraient pu apporter d'autres informations sur l'interaction des polymères avec le silicium mais aussi sur l'impact des nano-assemblages sur l'expansion volumique.

En perspective à l'étude avec la gomme de caroube, les différents degrés d'oxydation (DO = 20, 40 et 70%) pourraient nous informer sur l'influence des fonctions carboxyliques sur les performances de ce type de polysaccharide en tant que liant polymère. Le LBG-Am avec un degré de greffage plus ou moins important pourrait apporter des informations sur l'intérêt des co-polymères.

Pour la cellulose, une oxydation totale, en effectuant un prétraitement de la cellulose permettant de réduire le caractère cristallin⁴²⁶, pourrait conduire à un liant polymère très efficace et peu coûteux.

La taille des liants polymères est un paramètre important qui peut faire varier les performances électrochimiques. Des réactions enzymatiques, encore peu décrites dans la littérature, pourraient être utilisées pour la préparation des liants polymères.

La solution tampon acide pH 3 permet de favoriser les interactions entre les constituants de l'électrode et avec le collecteur de courant. D'autres solutions acides comme l'acide acétique peuvent être testées. Certains polysaccharides avec des fonctions neutres peuvent être formulés dans une solution non acide ou avec des co-solvants.

La méthode de broyage au SPEX suivie d'une agitation magnétique a été utilisée pour la plupart des formulations. La méthode de mélange au Turbula permet cependant d'obtenir une encre plus homogène. Le temps de mélange pour cette méthode de 12h est beaucoup plus long que l'agitation magnétique de 2h. Le mélange seul au Turbula ne donne pas les meilleures performances électrochimiques. Une combinaison du broyage au SPEX et de la méthode de mélange au Turbula pourrait être plus adaptée pour la formulation des électrodes.

VII. Matériels et Méthodes

A. Matériels

1. Produits chimiques et solvants

Polysaccharides : Cellulose (Sigma Aldrich CAS 9004-34-6), pectine de citron et de pomme (Sigma Aldrich CAS 9004-69-5), gomme de caroube (Sigma Aldrich CAS 9000-40-2), CMC 90, 250 et 700 kg/mol (Sigma Aldrich CAS 9004-32-4)

Catalyseurs et autres produits chimiques : TEMPO, NaClO (14%), NaBr, NaOH, EDC, NHS, pyridine anhydre (Sigma Aldrich CAS 110-86-1), CAN (ceric ammonium nitrate)

Enzymes : galactose oxydase, catalase, HRP (peroxydase de raifort), pectine méthylestérase

Chaines à greffer : Dodécylamine et octadécylamine, chlorure de dodécyle et d'oléyle, acrylamide

Solvants : méthanol, éthanol, acétone, LiCl DMAc, toluène, eau.

Éléments d'électrodes : Silicium Zwitter et silicium Alfa Aesar, carbone sp 65, FEC, LP30

2. Méthodes de caractérisation et instruments de formulation

a) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres IR (transmittance (%) = f (nombre d'onde σ (cm^{-1}))) de tous les produits (précurseurs et dérivés) ont été réalisés à l'aide d'un spectrophomètre Shimadzu IR Affinity-1S FT-IR. Pour chaque échantillon d'étude, le spectre IR est obtenu à l'aide du logiciel LabSolutions IR (MIRacle10(Ge)) en mode transmission après réalisation de 32 scans. Le domaine d'étude du nombre d'onde σ est compris entre 700 et 4000 cm^{-1} . Tous les échantillons ont directement été déposés (sans préparation préalable) sous forme solide sur le cristal de l'appareil et les analyses sont effectuées par une technique ATR (réflectance totale atténuée).

Le degré d'oxydation est obtenu en faisant le rapport des airs de la fonction carboxylate (vers 1610 cm^{-1}) sur l'air de la structure de base du polysaccharide (vers 1064 cm^{-1}).

$$DM = \frac{A_{\nu(\text{COO}^-)}}{\Sigma (A_{\nu(\text{C-O-C})} + A_{\nu(\text{C-C})})}$$

Le degré de méthylation est calculé par le rapport de l'aire de la fonction ester sur la somme de l'aire de la fonction ester et de la fonction carboxylate.²²

$$DM = \frac{A_{\nu(C=O)}}{A_{\nu(C=O)} + A_{\nu(COO^-)}}$$

b) *Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) - CPMAS*

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du solide pour le carbone 13, (CP-MAS ¹³C NMR), sont exprimés en ppm et ont été réalisés à l'aide d'un appareil Bruker 500 MHz petit trou (Single Bore), muni d'une console Avance III HD. La sonde, de type CP-MAS 4 mm, est une sonde directe large bande (¹⁵N-³¹P) et ¹H. L'expérience réalisée est de type cp (cross-polarization) avec rampe durant le temps de contact et découplage ¹H durant l'acquisition. Les paramètres de l'expérience sont les suivants : p15 = 2ms, rot= 5000 Hz, ns = 2k avec un rotor de 4 mm.

Le degré d'oxydation est calculé avec le spectre RMN en faisant le rapport de l'intégrale des fonctions d'acide carboxyliques sur les intégrales de fonctions carboxyliques et des carbones en position 6 du polysaccharide.

$$DO = \frac{Int C = O}{Int C = O + Int C6}$$

c) *Conductimétrie*

La conductimétrie est effectuée en incorporant 50 mg de cellulose oxydée dans 10 mL d'HCl 0,01 M précisément. De l'eau distillée est ajoutée dans le récipient de manière à immerger totalement la sonde de conductimétrie. En parallèle, une solution de KCl est fraîchement préparée (concentration 746 mg/L) afin de calibrer l'appareil de conductimétrie. Le blanc souhaité doit avoir une valeur à 25°C de 1413 µS/cm. Enfin, une solution fraîchement préparée de soude à 0,01 M, (à partir de pastilles de NaOH conservées à l'abri de l'humidité) est utilisée afin de réaliser le dosage du mélange cellulose/HCl. Le plateau est relevé afin de déduire le degré de polymérisation via l'équation suivante⁴²⁵ :

$$DO = \frac{162 \times C \times (V2 - V1)}{w - 36 \times C \times (V2 - V1)}$$

- Avec :
- C : la concentration de la solution de soude (en mol/l)
 - V1 et V2 : la quantité de solution de NaOH aux extrémités du palier de courbe (en L)
 - w : le poids de la cellulose « oxydée » sèche (en g)
 - 36 : rectification de la masse molaire après oxydation (en g/mol)
 - (-CH₂OH: 31,04 g/mol → CO₂Na: 67,1 g/mol)

d) Analyse thermogravimétrique (ATG/DSC/MS)

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique permettant de mesurer la quantité et la vitesse de variation de masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps. Elle permet d'évaluer toute perte de masse ou des variations de phase lorsque le matériau se décompose, se déshydrate ou s'oxyde. Dans les analyses menées ici, elle a été couplée avec la calorimétrie différentielle à balayage qui permet de déterminer les différentes transitions thermiques (T_f: fusion, T_c: cristallisation et T_g: transition vitreuse) et la spectrométrie de masse qui permet de déterminer la valeur des pertes de masse afin de déduire le processus de dégradation des différents polymères. L'analyse ATG a été effectuée sur un échantillon de 10 mg sous un flux d'argon (50 mL/min) à une rampe de température de 5°C/min entre 20 et 600°C sur un appareil TA449C Netzsch apparatus couplé à un spectromètre de masse quadrupole (QMS 403 Aeolos).

e) Chromatographie d'exclusion stérique (SEC) – Diffusion de lumière laser multiangle (SEC-MALLS)

Le dispositif expérimental de la SEC utilisé comporte un dégazeur (Shimadzu LC-10AI, Japon) une pompe (LC 10 AI Shimadzu) à un débit d'éluant de 0,5 mL.min⁻¹, un préfiltre de porosité 0,45 μm, une vanne d'injection et deux colonnes Shodex OHPAK LB-803 et LB-805 montées en série après une précolonne (colonne de garde Shodex OHPAK LB-G 6B (Shodex, Germany)).

Les colonnes sont constituées d'un gel poreux de polyhydroxyméthylmétacrylate. La détection est réalisée par un réfractomètre RI detector (RID-10A, Shimadzu) et un spectromètre UV-VIS detector (SPD-20A, Shimadzu). Les mesures de diffusion de la lumière ont été réalisées avec un spectrophotomètre DAWN8+ HELEOS II (Wyatt Technology corp., Santa Barbara, Californie, Etats-Unis) constitué d'une cellule K5 de 66 μL et 18 photodiodes (normalisée avec le détecteur à 90°C en utilisant la protéine albumine sérum de bovin) et

d'un laser Ga-As ($\lambda = 690$ nm). Une calibration a été effectuée avec le BSA (albumine) et plusieurs tailles de pullulanes (kit P-82 de wyatt technology).

Conditions d'analyses :

L'éluant utilisé est une solution tampon nitrate $H_2O/NaNO_3/NaN_3$ (18 g de $NaNO_3$ et 0,6 g de NaN_3 dans 1 L d'eau) filtrée à l'aide d'un filtre 0,1 μm (Millipore, Etats-Unis) et éluée à un débit de 0,5 mL/min. Les solutions de polysaccharides ont été préparées à des concentrations entre 0,2 mg/mL et 20 mg/mL en fonction de la solubilité du polymère dans l'éluant. 100 μL de solution de polymère filtrée préalablement (0,2 μm , Millipore, USA) sont ensuite injectés à l'aide d'un injecteur automatique ((SIL - 20A, Shimadzu, Japon) dans l'appareillage. L'appareil est étalonné avec de l'albumine (BSA) mais aussi des échantillons de pullulan.

Les données obtenues sont analysées en utilisant le diagramme de Zimm de 1^{er} ordre adapté avec le logiciel Astra.

f) Spectrométrie de masse MALDI-TOF

La spectrométrie de masse de type MALDI-TOF/MS (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation Time Of Flight Mass Spectrometry) est basée sur l'ionisation des échantillons. L'échantillon couvert d'une matrice ionisante est bombardé par un laser (337 nm, 20 Hz). Les particules ionisables, qui sont désorbées de la plaque inerte, sont accélérées dans un champ électrique (19 kV) en leur imprimant un temps de vol dans un tube où un vide poussé (10⁻¹⁰ Bar) est maintenu. La molécule désorbée est projetée vers un détecteur. Son temps de vol est proportionnel à sa masse (m) et sa charge (z).

Les spectres MALDI-TOF des échantillons de carboxyméthylcelluloses (CMC90, 250 et 700) avant et après broyage sont effectués pour confirmer la perte de masse. Les valeurs de masse molaire obtenues par cette technique sont plus précises que la chromatographie SEC. Apès le broyage de la CMC au SPEX, nous récupérons des particules de fer dans l'échantillon qui vont ici augmenter la marge d'erreurs sur les masses molaires obtenues par la chromatographie.

g) Broyage au SPEX

Le mélangeur/moulin 8000M est un broyeur à boulets vibrationnels à haute énergie. Il est généralement utilisé pour le mélange de produit sec et cassant jusqu'à 0,2 - 10 grammes d'échantillons.

Conditions d'utilisation :

Le modèle SPEX Mixer Mill 8000M avec une vitesse de 875 cycles/min et une puissance de 50Hz est utilisé pour le broyage du mélange dans un bol en acier de 50 mL avec 3 billes en acier inoxydable de 10 mm de diamètre. Le mélange sec (silicium + carbone) est placé dans le bol en acier qui est mis en rotation au SPEX pour une durée de 30 min.



h) Mélange au turbula

Le TURBULA® est un mélangeur dynamique tridimensionnel qui permet de réaliser des mélanges homogènes de poudres de différentes densités et granulométries. Son efficacité repose sur l'interaction harmonieuse de la rotation, la translation et l'inversion pendant le processus de mélange. Les mélanges de produits secs ont une excellente reproductibilité avec de hautes exigences de qualité. Pour des volumes de récipient de 0,05 à 55 L. Il peut donc être utilisé en laboratoire ou en chaîne de production (groupe WAB).

Conditions d'utilisation :

200 mg de la poudre constituant l'électrode (silicium/carbone sp65/ pectine de citron 50% méthylestérifiée) dans les proportions 70/15/15 est préalablement mélangée au mortier avant d'être mise dans une bouteille en plastique de 50 ml qui sera placée dans le TURBULA® et laissée en agitation pendant 12 h. Le mélange est ensuite récupéré pour la formulation de l'électrode.



i) Agitation magnétique

L'agitateur est un appareil de laboratoire qui permet l'homogénéisation d'un milieu. Il est ici utilisé en remplacement du broyeur au SPEX pour réduire la dégradation physique du polymère.

Conditions d'utilisation :

Les produits secs (silicium et carbone sp65) préalablement mélangés au broyeur SPEX sont ajoutés dans une solution de polysaccharide (solvant : solution tampon acide citrique 0,173 M pH 3 + KOH 0,074 M). Le mélange est laissé en rotation pendant 2 h dans un pillulier en verre avec un barreau aimanté avec une vitesse de 500 tours/min.

j) Granulométrie laser

La granulométrie laser est utilisée pour déterminer la distribution de la taille des particules

de silicium avant et après le broyage au SPEX. La distribution a été estimée avec un laser analyseur de particules de diffraction Mastersizer 3000 (Malvern Instruments, Malvern, U.K.) équipé d'un système de dispersion Hydro EV (Malvern Instruments, Malvern, U.K.). Cette technique permet de déterminer des tailles de particules de 10 nm à 3500 μm . Les particules étaient dispersées dans un mélange d'eau et de Triton X-100 comme agent dispersant (500 μL de 1% en poids de TX- 100 dans 500 ml d'eau distillée). Les particules ont été dispersées avec une vitesse de 1600 rpm et une sonde à ultrason à 40% de sa puissance avant d'effectuer les mesures toutes les 30 min à une vitesse de 600 rpm. L'analyseur Mastersizer 3000 utilise deux sources de lumière (rouge et bleue avec une longueur d'onde respective de 633 nm et 470 nm) et une variation angulaire de l'intensité de la lumière diffusée après le passage de l'échantillon.

k) Microscopie à balayage (MEB)

L'imagerie par microscopie électronique à balayage a été réalisée pour observer la morphologie de nos matériaux à l'aide d'un microscope électronique à balayage Environnemental (canon à effet de champs – FEG), modèle FEI Quanta200F. Il est utilisé aussi pour observer la forme et la texture des échantillons et déterminer leur composition chimique. L'échantillon est placé dans un champ avec un spot à 3,5 V et un voltage à 10 kV. Les images sont récupérées à 1, 5, 10, 20, 50, 100 et 500 μm . Le MEB est couplée à un EDX (spectromètre à dispersion d'énergie) pour la détermination de la composition chimique de l'échantillon.

l) Diffraction des rayons X (DRX)

Un diffractomètre D8 (BRUKER) avec une source de cuivre Cu α est utilisé pour déterminer les structures cristallines des différents produits constitutifs de l'électrode à base de silicium. L'analyse des échantillons est programmée entre 10 et 90 θ pour une durée de 60 min.

m) Pycnomètre

Le pycnomètre est un instrument de laboratoire qui permet de déterminer la masse volumique d'un matériau à une température déterminée. La poudre est préalablement séchée pour éviter la présence d'eau. Elle est ensuite placée dans le pilulier qui va être pesé pour connaître la masse exacte du solide. Le principe de la mesure est d'injecter le gaz à une pression donnée dans une enceinte de référence, puis à détendre ce gaz dans l'enceinte de mesure contenant l'échantillon en mesurant la nouvelle pression du gaz dans cette enceinte.

Le volume réellement occupé par le solide peut alors être déterminé et permettre le calcul de la masse volumique pycnométrique. Le pycnomètre à hélium (AccuPyc 1330) a permis de déterminer le volume de différentes poudres à température ambiante pour en déduire le volume de porosité présent sur les électrodes à base de silicium.

n) Test d'adhérence

L'adhérence des couches sèches d'électrode sur le film de cuivre est déterminée à l'aide d'un cutter de base (TQC Cross Cut Adhesion Test kit CC3000). Ce test consiste à quadriller le film puis, par une force de traction d'un scotch sur la surface quadrillée d'observer le décollement de la matière du film. Deux séries de coupes parallèles se croisent pour obtenir un motif de 25 ou 100 carrés similaires. La zone quadrillée est évaluée en utilisant un tableau graphique après le traitement avec du ruban adhésif. Il est ainsi possible d'avoir des valeurs de comparaison en utilisant la classification ASTM D3359 (5B : pas de décollement jusqu'à 0B : décollement complète du film). Une mesure est effectuée sur chaque film d'électrode.



o) Cyclage galvanostatique

Le film d'électrode est obtenu suite à l'étalage sur le collecteur de courant (film de cuivre) et le séchage à l'air libre pendant 12h. Des électrodes de disque de 1 cm² ont été coupées et assemblées dans des piles boutons 2035 à l'intérieur d'une boîte à gants remplie d'argon. Un disque en fibre de verre (Whatman GF / D) a été placé entre les électrodes positives (électrode Si / Csp65 / polymère) et négatives (feuille Li). L'électrolyte utilisé était le LP30 commercial (1 M LiPF₆ dans 1: 1 w: w carbonate d'éthylène / carbonate de diméthyle, EC / DMC) avec 10% en poids de FEC. Le cyclage a été effectué avec une pile (Claix, France) en mode galvanostatique. Les cellules (loading souhaité (1,2 ou 1,6 mg/cm²)) ont été cyclées entre 0,0 et 2,5 V par rapport à Li⁺ / Li⁰ (20 ° C) avec taux de cyclage C / 10 (1 Li en 10 h) sur 50 cycles. Le logiciel Mac Pile est utilisé pour traiter les données mesurées.

Le grammage est obtenu par la pesée des disques et le calcul de la quantité de silicium en fonction de la proportion des constituants (70/15/15).

p) Traitement du Si Alfa Aesar au HF

1,5 g de silicium sont dispersés dans 500 ml d'eau puis un excès de HF pour s'assurer du contact avec le silicium. La réaction est laissée sous agitation magnétique pendant 1 heure. Le produit est ensuite filtré sur buchner avec un papier filtre et lavé plusieurs fois à l'eau pour enlever le HF jusqu'à ne plus avoir de bullage. Le produit est par la suite séché à l'étuve à 70°C.

B. Méthodes de modification des polysaccharides et de formulation de l'électrode

1. Modification sur les différents polysaccharides

a) TEMPO oxydation de la cellulose

510 mg d'α-cellulose sont dispersés dans 200 mL d'eau pure puis la température de la réaction est maintenue à 4°C. 14,75 mg (0,063 mmol) de TEMPO et 162 mg (1,575 mmol) de NaBr sont ajoutées. Le pH de la suspension est fixé à 10 avec une solution de NaOH 0,1 mol/L (suivi au pH mètre). L'oxydation de la cellulose est initiée par l'ajout progressif de 14,4 mL d'une solution de 10-14% NaClO en maintenant le pH à 10 ± 0,1. La réaction est laissée

sous agitation à 4°C pendant 24 h. La réaction est terminée par l'addition de 5 mL de méthanol. La solution est ensuite neutralisée puis placée sous dialyse dans de l'eau pure pendant 2 jours. Le produit final est obtenu après lyophilisation pendant 48 h.

IR (ATR) : 3400, 1610, 1103, 1050 cm⁻¹

Solide-state ¹³C NMR : δ(ppm) 178 (C=O), 101 (C1), 92-87 (C4), 78-75 (C 2,3,5), 65 (C6)

ATG : (T en °C) 62, 253, 323 (H₂O), 258 et 331 (COO), 325 (C, COH)

DO (conductrimétrie) : 34% = DO (IR)

Différents essais réalisés :

R°	Masse de cellulose	Masse de TEMPO	Masse de NaBr	Volume de NaOCl (1éq / AGU)	Temps	Température	Taux d'oxydation
1	510.8 mg (1éq)	14.75 mg	162 mg (0.5éq)	1.45 mL (1éq)	24h	0-4°C	10%
2	510.8 mg (1éq)	14.75 mg	162 mg (0.5éq)	7.25mL (5éq)	24h	0-4°C	20%
3	510.8 mg (1éq)	14.75 mg	162 mg (0.5éq)	10.15mL (7éq)	24h	0-4°C	22%
4	510.8 mg (1éq)	14.75 mg	162 mg (0.5éq)	14.5 mL (10éq)	24h	0-4°C	34%
5	510.8 mg (1éq)	14.75 mg	162 mg (0.5éq)	21.7 mL (15éq)	24 h	0-4°C	30%

b) Amidation de la cellulose

250 mg de cellulose oxydée (DO = 0,34) sont mis en suspension dans 24 mL d'eau pure à 70°C pendant 1 h. 0,52 ml d'EDC et 690 mg de NHS sont ajoutés et le pH est fixé à 5 puis la réaction est laissée sous agitation pendant 1h. 570,9 mg (2éq) de dodécylamine et 6 ml d'éthanol sont alors ajoutés. La solution est homogénéisée puis le pH est ramené à 8,5 avec une solution de HCl ou NaOH à 0,5M avant de laisser la réaction sous agitation à

température ambiante pendant 4 jours. La même réaction est effectuée avec l'octadécylamine à 2 éq (818mg) et 4 éq (1635mg) de la cellulose.

La solution est ensuite lavée au méthanol puis à l'eau. Le précipité obtenu est replacé dans une solution de HCl 0,1 M pendant 30 min avant de faire une extraction avec un soxhlet au méthanol à 70°C pendant 24 h. Le produit final est obtenu après séchage sous cloche à vide pendant 24 h à 40°C (vide d'une pompe à palettes).

IR (ATR) (cm^{-1}): 3400 (OH hydroxyle), 2900 et 2850 (CH chaîne aliphatique), 1625 et 1575 (C=O et N-H amide), 1100 et 900 (structure de la cellulose)

Solide-state ^{13}C NMR : $\delta(\text{ppm})$ 172 (C=O acide), 164 ppm (C=O amide), 104 ppm (C1), 92-87 (C4), 78-75 ppm (C 2,3,5) et entre 50 - 14 ppm (chaîne aliphatique C12)

c) Estérification de la cellulose

2 g de cellulose oxydée (DO = 0,34) sont solubilisés dans 100 mL d'eau pure à reflux à 80°C pendant 1 h. L'ajout de 600 mg (0,6% w/v de DMAc) de LiCl est suivi par 17 mL (0,07 mmol) de chlorure de l'acide dodecanoïque et 6 mL de pyridine anhydre après 30 min. La réaction est ensuite maintenue à reflux à 80°C pendant 7 jours. La réaction est stoppée en la laissant refroidir à température ambiante. La solution est lavée à 3 reprises avec 150 mL d'un mélange MeOH/H₂O à 70% puis extraite avec 200 mL de toluène chaud et 100 mL d'acétone. Le produit est lavé une dernière fois avec du méthanol avant d'être séché sous vide à 50°C pendant 24H.

IR (ATR) : (cm^{-1}) 3400 (OH hydroxyle), 2900 et 2850 (CH chaîne aliphatique), 1745 et 1200 (C=O ester), 1100 et 900 (structure de la cellulose)

Solide-state ^{13}C NMR : $\delta(\text{ppm})$ 174 ppm (C=O ester), 106 ppm (C1), 90-84 (C4), 78-75 ppm (C 2,3,5), 40-10 ppm (CH chaîne aliphatique)

d) Déméthylation de la pectine de pomme

2 g de pectine méthylée à 57% sont solubilisés dans 200 mL de NaOH à 2,5 M. La réaction est mise sous agitation à 40°C pendant 2 jours. La solution est neutralisée puis évaporée avant d'être placée sous dialyse dans l'eau pure pendant 2 jours. La pectine déméthylée est obtenue après une lyophilisation de 2 jours.

IR (ATR) : (cm^{-1}) 1606 et 1415 cm^{-1} (COO⁻ symétrique et asymétrique)

Solide-state ^{13}C NMR : $\delta(\text{ppm})$ 177 (C=O acide), 101 (C1), 92-87 (C4), 78-75 (C 2,3,5)

SEC-MALLS : $M_n = 3420 \text{ g/mol}$, $M_w = 18200 \text{ g/mol}$ et $I_p = 5.3$

DM(IR) : 24%

e) Déméthylation de la pectine de citron

2 g de pectine méthylée à 76% sont solubilisés dans 200 mL de NaOH à 2,5 M. La réaction est mise sous agitation à 40°C pendant 2 jours. La solution est neutralisée puis évaporée avant d'être placée sous dialyse dans l'eau pure pendant 2 jours. La pectine déméthylée est obtenue après une lyophilisation de 2 jours.

IR (ATR) : (cm^{-1}) 1606 et 1415 cm^{-1} (COO^- symétrique et asymétrique)

Solide-state ^{13}C NMR : $\delta(\text{ppm})$ 177 (C=O acide), 101 (C1), 92-87 (C4), 78-75 (C 2,3,5)

SEC-MALLS : $M_n = 17000 \text{ g/mol}$, $M_w = 26000 \text{ g/mol}$ et $I_p = 1,5$

DM(IR) : 24%

f) Déméthylation enzymatique de la pectine de citron

20 mg /ml de pectine de citron 76% méthyléstrifiée sont incubées avec une enzyme (PME) avec une concentration de 0,0023 $\mu\text{g} / \mu\text{l}$. Le mélange est ensuite placé dans un milieu tampon phosphate de sodium (50 mM) pH 7 en présence de l'enzyme préparée par le laboratoire BIOPI, partenaire de ce projet à 40°C pendant 15 min. le mélange est ainsi constitué de 5% en masse de pectine et 10% en masse de l'enzyme. La solution est neutralisée puis évaporée avant d'être placée sous dialyse dans l'eau pure pendant une journée. La pectine déméthylée est obtenue après une lyophilisation de 2 jours.

IR (ATR) : (cm^{-1}) 1606 et 1415 cm^{-1} (COO^- symétrique et asymétrique)

Solide-state ^{13}C NMR : $\delta(\text{ppm})$ 177 ppm (C=O acide), 101 ppm (C1), 92-87 (C4), 78-75 ppm (C 2,3,5)

SEC-MALLS : $M_n = 20000 \text{ g/mol}$, $M_w = 49500 \text{ g/mol}$ et $I_p = 5.3$

DM(IR) : 24%

g) Amidation de la pectine de pomme déméthylée

Différents essais ont été réalisés présentés dans ce tableau.

T° (C)	pH	C (EDC/NHS) mol/L	Tps (jour)	Qté dodécylamine (eq)	Taux de greffage	Commentaire IR				
4		0,1/0,2	2	10		Greffage efficace mais on distingue en IR le pic 1737 cm ⁻¹ qui correspond à un ester. Hypothèse : PecCOONHS ou PecCOOMe				
			4							
			10							
			2							
			4							
			10							
20	3		4	5		Greffage avec présence d'un pic à 1734 cm ⁻¹				
				2,5		Faible greffage de chaînes (pic acide fortement présent)				
							0,05/0,1	4	2,5	Pas de greffe
								10	2,5	Pas de greffe
		4	5	Pas de greffage						
		5	0,1/0,2		4	5				
			0,1/0,2		4	2,5				
			0,05/0,1	4	5					

100 mg de pectine de pomme déméthylée (DO = 0,7) sont solubilisés dans 15 mL d'eau pure. Le pH est fixé à 3 puis la solution est laissée sous agitation pendant 30 min. 0,44 mL d'EDC (2,5 mmol) et 575 mg (5 mmol) de NHS sont ajoutés, le pH est maintenu à 3 puis la réaction est laissée sous agitation pendant 1 h. 462,5 mg de dodécylamine (5 mmol) et 5 mL d'éthanol sont alors ajoutés. Après homogénéisation de la solution, le pH est fixé à 8,5 puis la réaction est laissée sous agitation à température ambiante pendant 4 jours. La solution est ensuite lavée au méthanol puis à l'eau. Le précipité obtenu est remplacé dans une solution de HCl 0,1 M pendant 30 min avant de faire une extraction au soxhlet au méthanol à 70°C pendant 24 h. Le produit final est obtenu après séchage sous cloche à vide pendant 24 h à 40°C (pompe à palettes).

Le rendement est supérieur à 100% même après plusieurs soxhlet (méthanol, éthanol, acétate d'éthyle). Il doit y avoir des résidus de chaînes aliphatiques qui doivent être adsorbés à la surface de la pectine.

IR (ATR) : (cm^{-1}) 3350 et 3300 (C-N amide), 2950 et 2890 (CH_2 et CH_3 du dodécylamine), 1730 (C=O acide), 1610, 1575 et 1545 (C=O et N-H amide), 1100, 1080 et 1020 (structure de la pectine)

Solide-state ^{13}C NMR : $\delta(\text{ppm})$ 174 (C=O acide), 164 (C=O amide), 101 (C1), 92-87 (C4), 78-75 (C 2,3,5) et entre 18 – 50 (chaîne aliphatique C12)

h) TEMPO oxydation de la gomme de caroube

500 mg de LBG sont dissous dans 200 mL d'eau pure à 80°C pendant 30 min. Après refroidissement à température ambiante, le volume de l'eau est ajusté à 200 mL puis la solution est transvasée dans un bécher. La température de la réaction est fixée à 4°C. 10 mg (0,064 mmol) de TEMPO et 50 mg (0,48 mmol) de NaBr sont ajoutés à la solution et le pH est réglé à 9,3 avec une solution de soude 0,1 M. 3 mL de NaClO sont ajoutés progressivement en maintenant le pH à 9,3. La réaction est arrêtée après 24 h par l'ajout de 5 mL de méthanol. 10 mL d'une solution de NaOH à 10 g/L sont ajoutés puis la solution est évaporée après 30 min. Le gel récupéré est précipité dans une grande quantité de méthanol. La solution est filtrée et le précipité obtenu est séché sous vide à 40°C pendant 24 h.

Rdt : 90%

DO (IR) : 70%

IR (ATR) : (cm^{-1}) 3300, 1610, 1409, 1108, 1058

Solide-state ^{13}C NMR : $\delta(\text{ppm})$ 176 (C=O), 100 (C1), 94 (C4), 72 (C5, C3, C2)

SEC-MALLS : $M_n = 6,6 \cdot 10^4$ g/mol, $M_w = 2,35 \cdot 10^5$ g/mol et $I_p = 2,03$

i) Oxydation sélective de la gomme de caroube par voie enzymatique et chimique

500 mg de LBG sont dispersés dans 250 mL d'eau pure à 4°C. 27,5 mg de galactose oxydase, 28,7 mg de catalase et 1,8 mg de peroxidase sont rajoutés. La réaction est maintenue sous bullage d'oxygène à 4°C pendant 3 jours puis la solution est transvasée dans un ballon de 1 L. 250 mL d'eau pure sont ajoutés pour atteindre une concentration de 1 mg/mL. Le ballon est recouvert de papier aluminium pour mettre la réaction à l'abri de la lumière. 1 g d'iode (I_2) et 200 mg de d'iodure de potassium (KI) sont ajoutés puis le pH est fixé à 9 avec une solution de Na_2CO_3 (2g/30mL). La réaction est laissée sous agitation à l'abri de la lumière et à

température ambiante pendant 24 h. La réaction est ensuite chauffée à 80°C puis filtrée sur charbon avant l'ajout de 1 g de NaCl sec.

La solution est partiellement évaporée puis le produit est précipité par ajout d'une grande quantité de méthanol avant de refiltrer. Le précipité est séché sous vide à 40°C.

Rdt : 52%

DO (IR) : 52%

IR (ATR) : (cm^{-1}) 3356, 1620, 1413, 1143, 1066, 1028

Solide-state ^{13}C NMR : $\delta(\text{ppm})$ 176 (C=O), 100 (C1), 94 (C4), 72 (C5, C3, C2)

SEC-MALLS : $M_n = 1,47 \cdot 10^5$ g/mol, $M_w = 2,73 \cdot 10^5$ g/mol et $I_p = 1.86$

j) Greffage de l'acrylamide sur la gomme de caroube

1 g de LBG sont dispersés dans 120 mL d'eau pure (8,3 mg/mL). 150 mg de nitrate d'ammonium cérique (CAN) et 5 g d'acrylamide sont respectivement solubilisés dans 30 mL d'eau pure. La solution d'acrylamide est ajoutée dans la dispersion de LBG et le mélange est laissé sous agitation pendant 1 h. La solution de CAN est alors ajoutée puis le mélange est irradié au microonde (360W) à 5 reprises avec une minute d'intervalle de refroidissement et de chauffe. La réaction est laissée sous agitation une nuit à température ambiante puis arrêtée par précipitation à l'acétone. Le mélange est lavé au méthanol suivi de 30% eau/méthanol. Une extraction au soxhlet au méthanol est, par la suite, effectuée sur le précipité à 80°C pendant 2 jours avant de le sécher sous vide à 40°C.

GE% = 58%

IR (ATR) : (cm^{-1}) 3348, 3197, 2941 (CH), 1656, 1620, 1452, 1415, 1319, 1078 et 1020

Solide-state ^{13}C NMR : $\delta(\text{ppm})$ 220 (CO cétone), 179 (CONH₂), 139 (sp^2 acrylamide), 100 (C anomérique), 70 et 62 (C4 C5 C2 C3 C6), 41 (-CH-CH₂-CH-)_n

SEC-MALLS : $M_n = 2,79 \cdot 10^5$ g/mol, $M_w = 6,29 \cdot 10^5$ g/mol et $I_p = 2.25$

2. Formulation de l'électrode

a) Formulation 1

Dans une cellule à billes, 140 mg de silicium, 30 mg de carbone sp65 et 30 mg de PAA (acide polyacrylique) sont broyés au SPEX pendant 1 h. Le slurry, formé par la poudre récupérée et 0,35 mL d'eau pure est agité pendant 2 h. Il est ensuite étalé sur un film de cuivre à une épaisseur de dépôt de 150 μm puis laissé à sécher pendant une nuit sous la hotte à la température ambiante.

b) Formulation 2

Dans une cellule à billes, 140 mg de silicium, 30 mg de carbone sp65 sont mélangés avec une solution de polysaccharide (30 mg masse sèche avec de l'eau pure). Le slurry est ensuite étalé sur un film de cuivre à une épaisseur de dépôt de 150 μm puis laissé à sécher pendant une nuit sous la hotte à la température ambiante.

c) Formulation 3

Dans une cellule à billes, 140 mg de silicium, 30 mg de carbone sp65 sont mélangés avec une solution de polysaccharide (30 mg masse sèche avec une solution d'acide acétique pH=3). Le slurry est ensuite étalé sur un film de cuivre à une épaisseur de dépôt de 150 μm puis laissé à sécher pendant une nuit sous la hotte à la température ambiante.

d) Formulation 4

Dans une cellule à billes, 140 mg de silicium, 30 mg de carbone sp65 sont mélangés au SPEX avec une solution de polysaccharide (30 mg masse sèche avec une solution tampon (0,173 M acide citrique + 0,074 M KOH pH=3). Le slurry est ensuite étalé sur un film de cuivre à une épaisseur de dépôt de 150 μm puis laissé à sécher pendant une nuit sous la hotte à la température ambiante.

e) Formulation 5

Dans une cellule à billes, 140 mg de silicium et 30 mg de carbone sp65 sont broyés pendant 30 min au spex. La poudre récupérée est ensuite pesée et une solution de polysaccharide est préparée pour respecter la formulation de rapport massique 70/15/15 (Si/C/liant). La poudre est ensuite mélangée avec cette solution de polysaccharide pendant 2h par agitation magnétique. La quantité de la solution tampon est fixée à 0,5 mL au départ et le slurry est rectifié avec de l'eau pure pour avoir la consistance adéquate. Le slurry obtenu est ensuite étalé sur un film de cuivre puis laissé à sécher pendant une nuit sous la hotte à la

température ambiante. L'épaisseur d'étalage dépend du polysaccharide utilisé (entre 150, 250 et 400 μm) et du loading souhaité (1,2 ou 1,6 mg/cm^2).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) Yoshino, A. The Birth of the Lithium-Ion Battery. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (24), 5798–5800. <https://doi.org/10.1002/anie.201105006>.
- (2) Weydanz, W. J.; Wohlfahrt-Mehrens, M.; Huggins, R. A. A Room Temperature Study of the Binary Lithium–Silicon and the Ternary Lithium–Chromium–Silicon System for Use in Rechargeable Lithium Batteries. *J. Power Sources* **1999**, *81–82*, 237–242. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00139-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00139-1).
- (3) Andersen, H. F.; Foss, C. E. L.; Voje, J.; Tronstad, R.; Mokkelbost, T.; Vullum, P. E.; Ulvestad, A.; Kirkengen, M.; Mæhlen, J. P. Silicon-Carbon Composite Anodes from Industrial Battery Grade Silicon. *Sci. Rep.* **2019**, *9* (1), 14814. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-51324-4>.
- (4) Bresser, D.; Buchholz, D.; Moretti, A.; Varzi, A.; Passerini, S. Alternative Binders for Sustainable Electrochemical Energy Storage – the Transition to Aqueous Electrode Processing and Bio-Derived Polymers. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11* (11), 3096–3127. <https://doi.org/10.1039/C8EE00640G>.
- (5) Maji, B. 1 - Introduction to Natural Polysaccharides. In *Functional Polysaccharides for Biomedical Applications*; Maiti, S., Jana, S., Eds.; Woodhead Publishing, 2019; pp 1–31. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102555-0.00001-7>.
- (6) BeMiller, J. N. 4 - Polysaccharides: Occurrence, Structures, and Chemistry. In *Carbohydrate Chemistry for Food Scientists (Third Edition)*; BeMiller, J. N., Ed.; AACC International Press, 2019; pp 75–101. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812069-9.00004-2>.
- (7) Punia, S.; Sandhu, K. S.; Dhull, S. B.; Siroha, A. K.; Purewal, S. S.; Kaur, M.; Kidwai, Mohd. K. Oat Starch: Physico-Chemical, Morphological, Rheological Characteristics and Its Applications - A Review. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *154*, 493–498. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.083>.
- (8) Ismail, H.; Irani, M.; Ahmad, Z. Starch-Based Hydrogels: Present Status and Applications. *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* **2013**, *62*, 411–420. <https://doi.org/10.1080/00914037.2012.719141>.
- (9) Lemos, P. V. F.; Barbosa, L. S.; Ramos, I. G.; Coelho, R. E.; Druzian, J. I. Characterization of Amylose and Amylopectin Fractions Separated from Potato, Banana, Corn, and Cassava Starches. *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *132*, 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.086>.
- (10) Wielinga, W. C. 10 - Galactomannans. In *Handbook of Hydrocolloids (Second Edition)*; Phillips, G. O., Williams, P. A., Eds.; Woodhead Publishing, 2009; pp 228–251. <https://doi.org/10.1533/9781845695873.228>.
- (11) Dakia, P.; Wathélet, B.; Paquot, M. Influence de La Teneur En Galactose Sur Les Interactions Moléculaires et Sur Les Propriétés Physico-Chimiques Des Galactomannanes En Solution. *Biotechnol. Agron. Société Environ.* **2010**, *14*.
- (12) Perez, S. Structure et Morphologie de La Cellulose. **2000**.
- (13) Horinaka, J.; Urabayashi, Y.; Takigawa, T. Effects of Side Groups on the Entanglement Network of Cellulosic Polysaccharides. *Cellulose* **2015**, *22* (4), 2305–2310. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0670-7>.
- (14) Kang, H.; Liu, R.; Huang, Y. Graft Modification of Cellulose: Methods, Properties and Applications. *Polymer* **2015**, *70*, A1–A16. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.05.041>.
- (15) Moghaddam, P. N.; Avval, M. E.; Fareghi, A. R. Modification of Cellulose by Graft Polymerization for Use in Drug Delivery Systems. *Colloid Polym. Sci.* **2014**, *292* (1), 77–84. <https://doi.org/10.1007/s00396-013-3042-6>.
- (16) Sivashankari, P. R.; Prabakaran, M. 5 - Deacetylation Modification Techniques of Chitin and Chitosan. In *Chitosan Based Biomaterials Volume 1*; Jennings, J. A., Bumgardner, J. D., Eds.;

- Woodhead Publishing, 2017; pp 117–133. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100230-8.00005-4>.
- (17) Bumgardner, J. D.; Murali, V. P.; Su, H.; Jenkins, O. D.; Velasquez-Pulgarin, D.; Jennings, J. A.; Sivashanmugam, A.; Jayakumar, R. 4 - Characterization of Chitosan Matters. In *Chitosan Based Biomaterials Volume 1*; Jennings, J. A., Bumgardner, J. D., Eds.; Woodhead Publishing, 2017; pp 81–114. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100230-8.00004-2>.
 - (18) BeMiller, J. N. 15 - Pectins. In *Carbohydrate Chemistry for Food Scientists (Third Edition)*; BeMiller, J. N., Ed.; AACC International Press, 2019; pp 303–312. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812069-9.00015-7>.
 - (19) Flutto, L. PECTIN | Properties and Determination. In *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition)*; Caballero, B., Ed.; Academic Press: Oxford, 2003; pp 4440–4449. <https://doi.org/10.1016/B0-12-227055-X/00901-9>.
 - (20) BeMiller, J. N. An Introduction to Pectins: Structure and Properties. In *Chemistry and Function of Pectins*; ACS Symposium Series; American Chemical Society, 1986; Vol. 310, pp 2–12. <https://doi.org/10.1021/bk-1986-0310.ch001>.
 - (21) de Vries, J. A.; Hansen, M.; SØderberg, J.; Glahn, P.-E.; Pedersen, J. K. Distribution of Methoxyl Groups in Pectins. *Carbohydr. Polym.* **1986**, *6* (3), 165–176. [https://doi.org/10.1016/0144-8617\(86\)90017-2](https://doi.org/10.1016/0144-8617(86)90017-2).
 - (22) Ciriminna, R.; Fidalgo, A.; Delisi, R.; Tamburino, A.; Carnaroglio, D.; Cravotto, G.; Ilharco, L. M.; Pagliaro, M. Controlling the Degree of Esterification of Citrus Pectin for Demanding Applications by Selection of the Source. *ACS Omega* **2017**, *2* (11), 7991–7995. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01109>.
 - (23) Höfte, H.; Voxeur, A. Plant Cell Walls. *Curr. Biol.* **2017**, *27* (17), R865–R870. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2017.05.025>.
 - (24) BeMiller, J. N. 13 - Carrageenans. In *Carbohydrate Chemistry for Food Scientists (Third Edition)*; BeMiller, J. N., Ed.; AACC International Press, 2019; pp 279–291. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812069-9.00013-3>.
 - (25) Pelley, J. W. 2 - Structure and Properties of Biologic Molecules. In *Elsevier's Integrated Review Biochemistry (Second Edition)*; Pelley, J. W., Ed.; W.B. Saunders: Philadelphia, 2012; pp 7–18. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-07446-9.00002-7>.
 - (26) Alpha Cellulose. In *Encyclopedic Dictionary of Polymers*; Gooch, J. W., Ed.; Springer New York: New York, NY, 2007; pp 43–43. https://doi.org/10.1007/978-0-387-30160-0_465.
 - (27) BeMiller, J. N. Polysaccharides: Occurrence, Significance, and Properties. In *Glycoscience: Chemistry and Chemical Biology*; Fraser-Reid, B. O., Tatsuta, K., Thiem, J., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2008; pp 1413–1435. https://doi.org/10.1007/978-3-540-30429-6_34.
 - (28) Donald, A. M. Polysaccharide Crystallization. In *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*; Buschow, K. H. J., Cahn, R. W., Flemings, M. C., Ilshner, B., Kramer, E. J., Mahajan, S., Veyssièrè, P., Eds.; Elsevier: Oxford, 2001; pp 7714–7718. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01385-1>.
 - (29) Lee, H.; Abd Hamid, S. B.; Zain, S. Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose: Structure and Chemical Process. *ScientificWorldJournal* **2014**, *2014*, 631013. <https://doi.org/10.1155/2014/631013>.
 - (30) Ebnesajjad, S. Introduction to Plastics. In *Chemical Resistance of Commodity Thermoplastics*; Baur, E., Ruhrberg, K., Woishnis, W., Eds.; William Andrew Publishing, 2016; pp xiii–xxv. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-47358-3.00017-X>.
 - (31) Cabrales, L.; Abidi, N. Kinetics of Cellulose Deposition in Developing Cotton Fibers Studied by Thermogravimetric Analysis. *Fibers* **2019**, *7*, 78. <https://doi.org/10.3390/fib7090078>.
 - (32) Shrivastava, A. 2 - Polymerization. In *Introduction to Plastics Engineering*; Shrivastava, A., Ed.; William Andrew Publishing, 2018; pp 17–48. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39500-7.00002-2>.

- (33) Calhoun, A. 3 - Polypropylene. In *Multilayer Flexible Packaging (Second Edition)*; Wagner, J. R., Ed.; William Andrew Publishing, 2016; pp 35–45. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-37100-1.00003-X>.
- (34) Shakun, M.; Maier, H.; Heinze, T.; Kilz, P.; Radke, W. Molar Mass Characterization of Sodium Carboxymethyl Cellulose by SEC-MALLS. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *95* (1), 550–559. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.03.028>.
- (35) Chapter 10 Steric Exclusion Chromatography. In *Journal of Chromatography Library*; Parris, N. A., Ed.; Elsevier, 1976; Vol. 5, pp 191–215. [https://doi.org/10.1016/S0301-4770\(08\)61251-8](https://doi.org/10.1016/S0301-4770(08)61251-8).
- (36) Lee, J.; Gan, H. T.; Latiff, S. M. A.; Chuah, C.; Lee, W. Y.; Yang, Y.-S.; Loo, B.; Ng, S. K.; Gagnon, P. Principles and Applications of Steric Exclusion Chromatography. *J. Chromatogr. A* **2012**, *1270*, 162–170. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.10.062>.
- (37) Patel, B. A.; Gospodarek, A.; Larkin, M.; Kenrick, S. A.; Haverick, M. A.; Tugcu, N.; Brower, M. A.; Richardson, D. D. Multi-Angle Light Scattering as a Process Analytical Technology Measuring Real-Time Molecular Weight for Downstream Process Control. *mAbs* **2018**, *10* (7), 945–950. <https://doi.org/10.1080/19420862.2018.1505178>.
- (38) Domingues, M.; Santos, N. Laser-Light Scattering Approach to Peptide–Membrane Interaction. **2020**.
- (39) Wang, Q.; Huang, X.; Nakamura, A.; Burchard, W.; Hallett, F. R. Molecular Characterisation of Soybean Polysaccharides: An Approach by Size Exclusion Chromatography, Dynamic and Static Light Scattering Methods. *Carbohydr. Res.* **2005**, *340* (17), 2637–2644. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2005.08.012>.
- (40) Vanpeene, V.; Villanova, J.; King, A.; Lestriez, B.; Maire, E.; Roué, L. Dynamics of the Morphological Degradation of Si-Based Anodes for Li-Ion Batteries Characterized by In Situ Synchrotron X-Ray Tomography. *Adv. Energy Mater.* **2019**. <https://doi.org/10.1002/aenm.201803947>.
- (41) Hu, X.; Wang, C.; Ai, L. Polysaccharides: Structure and Solubility; 2017. <https://doi.org/10.5772/intechopen.71570>.
- (42) Pasqui, D.; De Cagna, M.; Barbucci, R. Polysaccharide-Based Hydrogels: The Key Role of Water in Affecting Mechanical Properties. *Polymers* **2012**, *4* (3). <https://doi.org/10.3390/polym4031517>.
- (43) Rinaudo, M. Solution Properties of Ionic Polysaccharides. *Appl. Polym. Symp.* **1989**.
- (44) Rinaudo, M.; Roure, I.; Milas, M.; Malovikova, A. Electrostatic Interactions in Aqueous Solutions of Ionic Polysaccharides. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **1997**, *4* (1), 57–69. <https://doi.org/10.1080/10236669708033937>.
- (45) Newman, R. H.; Davidson, T. C. Molecular Conformations at the Cellulose–Water Interface. *Cellulose* **2004**, *11* (1), 23–32. <https://doi.org/10.1023/B:CELL.0000014778.49291.c6>.
- (46) Hourdet, D.; Muller, G. Solution Properties of Pectin Polysaccharides II. Conformation and Molecular Size of High Galacturonic Acid Content Isolated Pectin Chains. *Carbohydr. Polym.* **1991**, *16* (2), 113–135. [https://doi.org/10.1016/0144-8617\(91\)90098-W](https://doi.org/10.1016/0144-8617(91)90098-W).
- (47) Terao, K.; Sato, T. Conformational Properties of Polysaccharide Derivatives; 2018; pp 167–183. <https://doi.org/10.1002/9781119390350.ch9>.
- (48) BeMiller, J. N. 5 - Polysaccharides: Properties. In *Carbohydrate Chemistry for Food Scientists (Third Edition)*; BeMiller, J. N., Ed.; AACC International Press, 2019; pp 103–157. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812069-9.00005-4>.
- (49) Gaborieau, M.; Castignolles, P. Size-Exclusion Chromatography (SEC) of Branched Polymers and Polysaccharides. *Anal. Bioanal. Chem.* **2011**, *399* (4), 1413–1423. <https://doi.org/10.1007/s00216-010-4221-7>.
- (50) Kasaai, M. R. Calculation of Viscometric Constants, Hydrodynamic Volume, Polymer–Solvent Interaction Parameter, and Expansion Factor for Three Polysaccharides with Different Chain Conformations. *Carbohydr. Res.* **2008**, *343* (13), 2266–2277. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2008.04.013>.

- (51) Dassanayake, R.; Acharya, S.; Abidi, N. Biopolymer-Based Materials from Polysaccharides: Properties, Processing, Characterization and Sorption Applications; 2018; pp 1–24. <https://doi.org/10.5772/intechopen.80898>.
- (52) Dogsa, I.; Tomšič, M.; Orehek, J.; Benigar, E.; Jamnik, A.; Stopar, D. Amorphous Supramolecular Structure of Carboxymethyl Cellulose in Aqueous Solution at Different PH Values as Determined by Rheology, Small Angle X-Ray and Light Scattering. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *111*, 492–504. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.04.020>.
- (53) Glass, J. E.; Soules, D. A.; Ahmed, H.; Eglund-Jongewaard, S. K.; Fernando, R. H. Viscosity Stability of Aqueous Polysaccharide Solutions. In *SPE-11691-MS*; Society of Petroleum Engineers: SPE, 1983; p 11. <https://doi.org/10.2118/11691-MS>.
- (54) Wang, D.; Gao, M.; Pan, H.; Wang, J.; Liu, Y. High Performance Amorphous-Si@SiO_x/C Composite Anode Materials for Li-Ion Batteries Derived from Ball-Milling and in Situ Carbonization. *J. Power Sources* **2014**, *256*, 190–199. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.128>.
- (55) Moan, M.; Wolff, C. Étude Viscosimétrique de Solutions de Polyélectrolytes Par Dilution Isoionique. Effet de La Densité de Charge Sur La Conformation Du Polyion. *Makromol. Chem.* **1974**, *175* (10), 2881–2894. <https://doi.org/10.1002/macp.1974.021751009>.
- (56) Nomura, H.; Koda, S.; Hattori, F. Viscosity of Aqueous Solutions of Polysaccharides and Their Carboxylate Derivatives. *J. Appl. Polym. Sci.* **1990**, *41* (11-12), 2959–2969. <https://doi.org/10.1002/app.1990.070411133>.
- (57) Vleugels, L. F. W.; Ricois, S.; Voets, I. K.; Tuinier, R. Determination of the ‘Apparent PKa’ of Selected Food Hydrocolloids Using Ortho-Toluidine Blue. *Food Hydrocoll.* **2018**, *81*, 273–283. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.02.049>.
- (58) Comaposada, J.; Gou, P.; Marcos, B.; Arnau, J. Physical Properties of Sodium Alginate Solutions and Edible Wet Calcium Alginate Coatings. *LWT - Food Sci. Technol.* **2015**, *64* (1), 212–219. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.05.043>.
- (59) Lee, K. Y.; Mooney, D. J. Alginate: Properties and Biomedical Applications. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37* (1), 106–126. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.06.003>.
- (60) Parani, S.; Eswaran, Dr. P.; Marimuthu, A.; Subhadra, L.; Kannaiyan, P. One Pot Synthesis and Characterization of Alginate Stabilized Semiconductor Nanoparticles. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2012**, *33*, 3218–3224. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2012.33.10.3218>.
- (61) Smidsrød, O. Solution Properties of Alginate. *Carbohydr. Res.* **1970**, *13* (3), 359–372. [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)80593-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)80593-5).
- (62) Telis, V. R. N.; Telis-Romero, J.; Mazzotti, H. B.; Gabas, A. L. Viscosity of Aqueous Carbohydrate Solutions at Different Temperatures and Concentrations. *Int. J. Food Prop.* **2007**, *10* (1), 185–195. <https://doi.org/10.1080/10942910600673636>.
- (63) Gonçalves, M.; Sittikijyothin, W.; da Silva, M.; Lefebvre, J. A Study of the Effect of Locust Bean Gum on the Rheological Behaviour and Microstructure of a ??-Lactoglobulin Gel at PH 7. *Rheol. Acta* **2004**, *43*, 472–481. <https://doi.org/10.1007/s00397-004-0408-1>.
- (64) Stenner, R.; Matubayasi, N.; Shimizu, S. Gelation of Carrageenan: Effects of Sugars and Polyols. *Food Hydrocoll.* **2016**, *54*, 284–292. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.10.007>.
- (65) Richardson, P. H.; Norton, I. T. Gelation Behavior of Concentrated Locust Bean Gum Solutions. *Macromolecules* **1998**, *31* (5), 1575–1583. <https://doi.org/10.1021/ma970550q>.
- (66) Brown, G. M.; Levy, H. A. α -D-Glucose: Precise Determination of Crystal and Molecular Structure by Neutron-Diffraction Analysis. *Science* **1965**, *147* (3661), 1038. <https://doi.org/10.1126/science.147.3661.1038-a>.
- (67) Chu, S. S. C.; Jeffrey, G. A. The Refinement of the Crystal Structures of β -d-Glucose and Cellobiose. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24* (6), 830–838. <https://doi.org/10.1107/S0567740868003250>.
- (68) Rahman, M. N.; Qader, O. A. J. A.; Sukmasari, S.; Ismail, A. F.; Doolaanea, A. A. Rheological Characterization of Different Gelling Polymers for Dental Gel Formulation. *J. Pharm. Sci. Res.* **2017**, *9*, 2633–2640.

- (69) Lapasin, R.; Prici, S. Rheology of Polysaccharide Systems. In *Rheology of Industrial Polysaccharides: Theory and Applications*; Lapasin, R., Prici, S., Eds.; Springer US: Boston, MA, 1995; pp 250–494. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2185-3_4.
- (70) Renaud, M.; Belgacem, M. N.; Rinaudo, M. Rheological Behaviour of Polysaccharide Aqueous Solutions. *Polymer* **2005**, *46* (26), 12348–12358. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.10.019>.
- (71) Nakayama, Y. Chapter 2 - Characteristics of a Fluid. In *Introduction to Fluid Mechanics (Second Edition)*; Nakayama, Y., Ed.; Butterworth-Heinemann, 2018; pp 9–24. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102437-9.00002-4>.
- (72) Benchabane, A.; Karim, B. Rheological Properties of Carboxymethyl Cellulose (CMC) Solutions. *Colloid Polym. Sci.* **2008**, *286*, 1173–1180. <https://doi.org/10.1007/s00396-008-1882-2>.
- (73) deButts, E. H.; Hudy, J. A.; Elliott, J. H. Rheology of Sodium Carboxymethylcellulose Solutions. *Ind. Eng. Chem.* **1957**, *49* (1), 94–98. <https://doi.org/10.1021/ie50565a034>.
- (74) Axelos, M. A. V.; Thibault, J.-F. Influence of the Substituents of the Carboxyl Groups and of the Rhamnose Content on the Solution Properties and Flexibility of Pectins. *Int. J. Biol. Macromol.* **1991**, *13* (2), 77–82. [https://doi.org/10.1016/0141-8130\(91\)90052-V](https://doi.org/10.1016/0141-8130(91)90052-V).
- (75) Cros, S.; Garnier, C.; Axelos, M. A. V.; Imberty, A.; Pérez, S. Solution Conformations of Pectin Polysaccharides: Determination of Chain Characteristics by Small Angle Neutron Scattering, Viscometry, and Molecular Modeling. *Biopolymers* **1996**, *39* (3), 339–351. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0282\(199609\)39:3<339::AID-BIP6>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0282(199609)39:3<339::AID-BIP6>3.0.CO;2-P).
- (76) Thakur, B.; Singh, R.; Handa, A. Chemistry and Uses of Pectin - A Review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **1997**, *37*, 47–73. <https://doi.org/10.1080/10408399709527767>.
- (77) Sharma, G.; Sharma, S.; Kumar, A.; Al-Muhtaseb, A. H.; Naushad, Mu.; Ghfar, A. A.; Mola, G. T.; Stadler, F. J. Guar Gum and Its Composites as Potential Materials for Diverse Applications: A Review. *Carbohydr. Polym.* **2018**, *199*, 534–545. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.07.053>.
- (78) Alves, M.; Garnier, C.; Lefebvre, J.; Gonçalves, M. Microstructure and Flow Behaviour of Liquid Water-Gelatin-Locust Bean Gum System. *Food Hydrocoll.* **2001**, *15*, 117–125. [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(00\)00058-8](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(00)00058-8).
- (79) Elbadawi, A. A.; Alsabab, Y. A.; Abuelhassan, H. H. 7 - Physical and Electrical Properties of Gum Arabic. In *Gum Arabic*; Mariod, A. A., Ed.; Academic Press, 2018; pp 75–91. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812002-6.00007-5>.
- (80) Ma, H.; Hsiao, B. S.; Chu, B. Modified Cellulose. In *Encyclopedia of Membranes*; Drioli, E., Giorno, L., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2016; pp 1320–1321. https://doi.org/10.1007/978-3-662-44324-8_390.
- (81) Trivedi, H. C.; Patel, C. K.; Patel, R. D. Studies on Carboxymethylcellulose: Potentiometric Titrations, 3. *Makromol. Chem.* **1981**, *182* (1), 243–245. <https://doi.org/10.1002/macp.1981.021820128>.
- (82) Hokkanen, S.; Bhatnagar, A.; Sillanpää, M. A Review on Modification Methods to Cellulose-Based Adsorbents to Improve Adsorption Capacity. *Water Res.* **2016**, *91*, 156–173. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.008>.
- (83) Thiraviam Vanitha. Role of Pectin in Food Processing and Food Packaging. In *Pectins*; Mahejbin Khan ED1 - Martin Masuelli, Ed.; IntechOpen: Rijeka, 2020; p Ch. 4. <https://doi.org/10.5772/intechopen.83677>.
- (84) Endress, H.-U. Pectin: Production, Properties and Applications. *RSC Polym. Chem. Ser.* **2011**, 210–260. <https://doi.org/10.1039/9781849733519-00210>.
- (85) Lara-Espinoza, C.; Carvajal-Millán, E.; Balandrán-Quintana, R.; López-Franco, Y.; Rascón-Chu, A. Pectin and Pectin-Based Composite Materials: Beyond Food Texture. *Mol. Basel Switz.* **2018**, *23* (4), 942. <https://doi.org/10.3390/molecules23040942>.
- (86) Minzanova, S. T.; Mironov, V. F.; Arkhipova, D. M.; Khabibullina, A. V.; Mironova, L. G.; Zakirova, Y. M.; Milyukov, V. A. Biological Activity and Pharmacological Application of Pectic

- Polysaccharides: A Review. *Polymers* **2018**, *10* (12), 1407. <https://doi.org/10.3390/polym10121407>.
- (87) Diaz, J.; Anthon, G.; Barrett, D. Nonenzymatic Degradation of Citrus Pectin and Pectate during Prolonged Heating: Effects of PH, Temperature, and Degree of Methyl Esterification. *J. Agric. Food Chem.* **2007**, *55*, 5131–5136. <https://doi.org/10.1021/jf0701483>.
- (88) Evageliou, V.; Richardson, R. K.; Morris, E. R. Effect of PH, Sugar Type and Thermal Annealing on High-Methoxy Pectin Gels. *Carbohydr. Polym.* **2000**, *42* (3), 245–259. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(99\)00191-5](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(99)00191-5).
- (89) Yuliarti, O.; Matia-Merino, L.; Goh, K.; Mawson, J.; Brennan, C. Effect of Celluclast 1.5L on the Physicochemical Characterization of Gold Kiwifruit Pectin. *Int. J. Mol. Sci.* **2011**, *12*, 6407–6417. <https://doi.org/10.3390/ijms12106407>.
- (90) Einhorn-Stoll, U.; Hatakeyama, H.; Hatakeyama, T. Influence of Pectin Modification on Water Binding Properties. *Food Hydrocoll. - FOOD HYDROCOLLOID* **2012**, *27*. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.08.019>.
- (91) Einhorn-Stoll, U.; Kastner, H.; Heiden-Hecht, T.; Zimathies, A.; Drusch, S. Modification and Physico-Chemical Properties of Citrus Pectin – Influence of Enzymatic and Acidic Demethoxylation. *Food Hydrocoll.* **2015**, *51*. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.05.031>.
- (92) BeMiller, J. N. 9 - Guar, Locust Bean, Tara, and Cassia Gums. In *Carbohydrate Chemistry for Food Scientists (Third Edition)*; BeMiller, J. N., Ed.; AACC International Press, 2019; pp 241–252. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812069-9.00009-1>.
- (93) Fallourd, M. J.; Viscione, L. 1 - Ingredient Selection for Stabilisation and Texture Optimisation of Functional Beverages and the Inclusion of Dietary Fibre. In *Functional and Speciality Beverage Technology*; Paquin, P., Ed.; Woodhead Publishing, 2009; pp 3–38. <https://doi.org/10.1533/9781845695569.1.3>.
- (94) Pegg, A. M. 8 - The Application of Natural Hydrocolloids to Foods and Beverages. In *Natural Food Additives, Ingredients and Flavourings*; Baines, D., Seal, R., Eds.; Woodhead Publishing, 2012; pp 175–196. <https://doi.org/10.1533/9780857095725.1.175>.
- (95) Dionísio, M.; Grenha, A. Locust Bean Gum: Exploring Its Potential for Biopharmaceutical Applications. *J. Pharm. Bioallied Sci.* **2012**, *4* (3), 175–185. <https://doi.org/10.4103/0975-7406.99013>.
- (96) Zhu, B.-J.; Zayed, M. Z.; Zhu, H.-X.; Zhao, J.; Li, S.-P. Functional Polysaccharides of Carob Fruit: A Review. *Chin. Med.* **2019**, *14*, 40–40. <https://doi.org/10.1186/s13020-019-0261-x>.
- (97) Georgieva, M.; Manios, Y.; Rasheva, N.; Pancheva, R.; Dimitrova, E.; Schaafsma, A. Effects of Carob-Bean Gum Thickened Formulas on Infants' Reflux and Tolerance Indices. *World J. Clin. Pediatr.* **2016**, *5* (1), 118–127. <https://doi.org/10.5409/wjcp.v5.i1.118>.
- (98) Tsai, A. C.; Peng, B. Effects of Locust Bean Gum on Glucose Tolerance, Sugar Digestion, and Gastric Motility in Rats. *J. Nutr.* **1981**, *111* (12), 2152–2156. <https://doi.org/10.1093/jn/111.12.2152>.
- (99) Corsi, L.; Avallone, R.; Cosenza, F.; Farina, F.; Baraldi, C.; Baraldi, M. Antiproliferative Effects of *Ceratonia Siliqua* L. on Mouse Hepatocellular Carcinoma Cell Line. *Fitoterapia* **2002**, *73* (7), 674–684. [https://doi.org/10.1016/S0367-326X\(02\)00227-7](https://doi.org/10.1016/S0367-326X(02)00227-7).
- (100) Tranchot, A.; Idrissi, H.; Thivel, P.-X.; Roué, L. Influence of the Si Particle Size on the Mechanical Stability of Si-Based Electrodes Evaluated by in-Operando Dilatometry and Acoustic Emission. *J. Power Sources* **2016**, *330*, 253–260. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.09.017>.
- (101) de Nooy, A. E. J.; Besemer, A. C.; van Bekkum, H. Selective Oxidation of Primary Alcohols Mediated by Nitroxyl Radical in Aqueous Solution. Kinetics and Mechanism. *Tetrahedron* **1995**, *51* (29), 8023–8032. [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(95\)00417-7](https://doi.org/10.1016/0040-4020(95)00417-7).
- (102) Nooy, A. E. J. de; Besemer, A. C.; Bekkum, H. van. On the Use of Stable Organic Nitroxyl Radicals for the Oxidation of Primary and Secondary Alcohols. *Synthesis* **2000**, *1996* (10), 1153–1176. <https://doi.org/10.1055/s-1996-4369>.

- (103) Goldstein, S.; Samuni, A. Kinetics and Mechanism of Peroxyl Radical Reactions with Nitroxides. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111* (6), 1066–1072. <https://doi.org/10.1021/jp0655975>.
- (104) Bailey, W. F.; Bobbitt, J. M.; Wiberg, K. B. Mechanism of the Oxidation of Alcohols by Oxoammonium Cations. *J. Org. Chem.* **2007**, *72* (12), 4504–4509. <https://doi.org/10.1021/jo0704614>.
- (105) Isogai, A.; Hänninen, T.; Fujisawa, S.; Saito, T. Review: Catalytic Oxidation of Cellulose with Nitroxyl Radicals under Aqueous Conditions. *Prog. Polym. Sci.* **2018**, *86*, 122–148. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.07.007>.
- (106) Cosenza, V. A.; Navarro, D. A.; Pujol, C. A.; Damonte, E. B.; Stortz, C. A. Partial and Total C-6 Oxidation of Gelling Carrageenans. Modulation of the Antiviral Activity with the Anionic Character. *Carbohydr. Polym.* **2015**, *128*, 199–206. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.04.030>.
- (107) de Nooy, A. E. J.; Besemer, A. C.; van Bekkum, H.; van Dijk, J. A. P. P.; Smit, J. A. M. TEMPO-Mediated Oxidation of Pullulan and Influence of Ionic Strength and Linear Charge Density on the Dimensions of the Obtained Polyelectrolyte Chains. *Macromolecules* **1996**, *29* (20), 6541–6547. <https://doi.org/10.1021/ma960492t>.
- (108) Spier, V. C.; Sierakowski, M. R.; Reed, W. F.; de Freitas, R. A. Polysaccharide Depolymerization from TEMPO-Catalysis: Effect of TEMPO Concentration. *Carbohydr. Polym.* **2017**, *170*, 140–147. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.04.064>.
- (109) Tanaka, R.; Saito, T.; Isogai, A. Cellulose Nanofibrils Prepared from Softwood Cellulose by TEMPO/NaClO/NaClO₂ Systems in Water at PH 4.8 or 6.8. *Int. J. Biol. Macromol.* **2012**, *51* (3), 228–234. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.05.016>.
- (110) Hirota, M.; Tamura, N.; Saito, T.; Isogai, A. Cellulose II Nanoelements Prepared from Fully Mercerized, Partially Mercerized and Regenerated Celluloses by 4-Acetamido-TEMPO/NaClO/NaClO₂ Oxidation. *Cellulose* **2012**, *19* (2), 435–442. <https://doi.org/10.1007/s10570-011-9642-8>.
- (111) Isogai, T.; Saito, T.; Isogai, A. TEMPO Electromediated Oxidation of Some Polysaccharides Including Regenerated Cellulose Fiber. *Biomacromolecules* **2010**, *11* (6), 1593–1599. <https://doi.org/10.1021/bm1002575>.
- (112) Parpot, P.; Servat, K.; Bettencourt, A. P.; Huser, H.; Kokoh, K. TEMPO Mediated Oxidation of Carbohydrates Using Electrochemical Methods. *Cellulose* **2010**, *17*, 815–824. <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9417-7>.
- (113) Carlsson, D. O.; Lindh, J.; Strømme, M.; Mihranyan, A. Susceptibility of I α - and I β -Dominated Cellulose to TEMPO-Mediated Oxidation. *Biomacromolecules* **2015**, *16* (5), 1643–1649. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.5b00274>.
- (114) Rafiee, M.; Alherech, M.; Karlen, S. D.; Stahl, S. S. Electrochemical Aminoxyl-Mediated Oxidation of Primary Alcohols in Lignin to Carboxylic Acids: Polymer Modification and Depolymerization. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (38), 15266–15276. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b07243>.
- (115) Jiang, J.; Ye, W.; Liu, L.; Wang, Z.; Fan, Y.; Saito, T.; Isogai, A. Cellulose Nanofibers Prepared Using the TEMPO/Laccase/O₂ System. *Biomacromolecules* **2016**, *18*. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.6b01682>.
- (116) Merlini, L.; Boccia, A. C.; Mendichi, R.; Galante, Y. M. Enzymatic and Chemical Oxidation of Polygalactomannans from the Seeds of a Few Species of Leguminous Plants and Characterization of the Oxidized Products. *J. Biotechnol.* **2015**, *198*, 31–43. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2015.01.023>.
- (117) Campia, P.; Ponzini, E.; Rossi, B.; Farris, S.; Silvetti, T.; Merlini, L.; Brasca, M.; Grandori, R.; Galante, Y. M. “Aerogels of Enzymatically Oxidized Galactomannans from Leguminous Plants: Versatile Delivery Systems of Antimicrobial Peptides and Enzymes.” *Carbohydr. Polym.* **2017**, *158*, 102–111. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.11.089>.
- (118) Isogai, A.; Saito, T.; Fukuzumi, H. TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers. *Nanoscale* **2011**, *3* (1), 71–85. <https://doi.org/10.1039/CONR00583E>.

- (119) Okita, Y.; Saito, T.; Isogai, A. Entire Surface Oxidation of Various Cellulose Microfibrils by TEMPO-Mediated Oxidation. *Biomacromolecules* **2010**, *11* (6), 1696–1700. <https://doi.org/10.1021/bm100214b>.
- (120) Saito, T.; Isogai, A. TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. The Effect of Oxidation Conditions on Chemical and Crystal Structures of the Water-Insoluble Fractions. *Biomacromolecules* **2004**, *5* (5), 1983–1989. <https://doi.org/10.1021/bm0497769>.
- (121) Shinoda, R.; Saito, T.; Okita, Y.; Isogai, A. Relationship between Length and Degree of Polymerization of TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibrils. *Biomacromolecules* **2012**, *13* (3), 842–849. <https://doi.org/10.1021/bm2017542>.
- (122) Hiraoki, R.; Ono, Y.; Saito, T.; Isogai, A. Molecular Mass and Molecular-Mass Distribution of TEMPO-Oxidized Celluloses and TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibrils. *Biomacromolecules* **2015**, *16* (2), 675–681. <https://doi.org/10.1021/bm501857c>.
- (123) Battista, O. A.; Coppick, S.; Howsmon, J. A.; Morehead, F. F.; Sisson, W. A. Level-Off Degree of Polymerization. *Ind. Eng. Chem.* **1956**, *48* (2), 333–335. <https://doi.org/10.1021/ie50554a046>.
- (124) Isogai, A.; Kato, Y. Preparation of Polyuronic Acid from Cellulose by TEMPO-Mediated Oxidation. *Cellulose* **1998**, *5* (3), 153–164. <https://doi.org/10.1023/A:1009208603673>.
- (125) Pitkänen, L.; Tuomainen, P.; Mikkonen, K.; Tenkanen, M. The Effect of Galactose Side Units and Mannan Chain Length on the Macromolecular Characteristics of Galactomannans. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *86*, 1230–1235. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.018>.
- (126) Prajapati, V. D.; Jani, G. K.; Moradiya, N. G.; Randeria, N. P.; Nagar, B. J.; Naikwadi, N. N.; Variya, B. C. Galactomannan: A Versatile Biodegradable Seed Polysaccharide. *Int. J. Biol. Macromol.* **2013**, *60*, 83–92. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.05.017>.
- (127) Sakakibara, C.; Sierakowski, M.; Lucyszyn, N.; de Freitas, R. TEMPO-Mediated Oxidation on Galactomannan: Gal/Man Ratio and Chain Flexibility Dependence. *Carbohydr. Polym.* **2016**, *online*. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.07.114>.
- (128) Rossi, B.; Campia, P.; Merlini, L.; Brasca, M.; Pastori, N.; Farris, S.; Melone, L.; Punta, C.; Galante, Y. M. An Aerogel Obtained from Chemo-Enzymatically Oxidized Fenugreek Galactomannans as a Versatile Delivery System. *Carbohydr. Polym.* **2016**, *144*, 353–361. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.02.007>.
- (129) Sierakowski, M. R.; Milas, M.; Desbrières, J.; Rinaudo, M. Specific Modifications of Galactomannans. *Carbohydr. Polym.* **2000**, *42* (1), 51–57. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(99\)00137-X](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(99)00137-X).
- (130) Braz, L.; Grenha, A.; Corvo, M. C.; Lourenço, J. P.; Ferreira, D.; Sarmiento, B.; Rosa da Costa, A. M. Synthesis and Characterization of Locust Bean Gum Derivatives and Their Application in the Production of Nanoparticles. *Carbohydr. Polym.* **2018**, *181*, 974–985. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.11.052>.
- (131) Petkowicz, C. L. O.; Reicher, F.; Mazeau, K. Conformational Analysis of Galactomannans: From Oligomeric Segments to Polymeric Chains. *Carbohydr. Polym.* **1998**, *37* (1), 25–39. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(98\)00051-4](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(98)00051-4).
- (132) Freitas RA; Martin S; Paula RC; Feitosa JPA; Sierakowski MR. Effect of the oxidation level on the thermogravimetric kinetics of an oxidized galactoxyloglucan from *Hymenaea courbaril* (Jatoba) seeds. *Thermochim. Acta* **2004**, *409* (1), 41–47. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(03\)00326-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00326-5).
- (133) Lubambo, A. F.; de Freitas, R. A.; Sierakowski, M.-R.; Lucyszyn, N.; Sasaki, G. L.; Serafim, B. M.; Saul, C. K. Electrospinning of Commercial Guar-Gum: Effects of Purification and Filtration. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *93* (2), 484–491. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.031>.
- (134) Xu, F.; Li, K.; Elder, T. J. N-Hydroxy Mediated Laccase Biocatalysis: Recent Progress on Its Mechanism and Future Prospect of Its Application. In *Progress in Biotechnology*; Viikari, L., Lantto, R., Eds.; Elsevier, 2002; Vol. 21, pp 89–104. [https://doi.org/10.1016/S0921-0423\(02\)80011-9](https://doi.org/10.1016/S0921-0423(02)80011-9).

- (135) Lavazza, M.; Formantici, C.; Langella, V.; Monti, D.; Pfeiffer, U.; Galante, Y. M. Oxidation of Galactomannan by Laccase plus TEMPO Yields an Elastic Gel. *J. Biotechnol.* **2011**, *156* (2), 108–116. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2011.08.029>.
- (136) Bragd, P. L.; van Bekkum, H.; Besemer, A. C. TEMPO-Mediated Oxidation of Polysaccharides: Survey of Methods and Applications. *Top. Catal.* **2004**, *27* (1), 49–66. <https://doi.org/10.1023/B:TOCA.0000013540.69309.46>.
- (137) Parikka, K.; Nikkilä, I.; Pitkänen, L.; Ghafar, A.; Sontag-Strohm, T.; Tenkanen, M. Laccase/TEMPO Oxidation in the Production of Mechanically Strong Arabinoxylan and Glucomannan Aerogels. *Carbohydr. Polym.* **2017**, *175*, 377–386. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.07.074>.
- (138) Mikkonen, K. S.; Parikka, K.; Suuronen, J.-P.; Ghafar, A.; Serimaa, R.; Tenkanen, M. Enzymatic Oxidation as a Potential New Route to Produce Polysaccharide Aerogels. *RSC Adv.* **2014**, *4* (23), 11884–11892. <https://doi.org/10.1039/C3RA47440B>.
- (139) Di, J.; Sun, Q.; Song, X. Laccase-TEMPO-Mediated Air Oxidation of Galactomannan for Use as Paper Strengthening Agent. *Carbohydr. Polym.* **2018**, *184*, 94–99. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.12.050>.
- (140) Spatareanu, A.; Bercea, M.; Budtova, T.; Harabagiu, V.; Sacarescu, L.; Coseri, S. Synthesis, Characterization and Solution Behaviour of Oxidized Pullulan. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *111*, 63–71. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.04.060>.
- (141) Delattre, C.; Pierre, G.; Gardarin, C.; Traikia, M.; Elboutachfai, R.; Isogai, A.; Michaud, P. Antioxidant Activities of a Polyglucuronic Acid Sodium Salt Obtained from TEMPO-Mediated Oxidation of Xanthan. *Polysacch. Polysacch. Deriv. Prod. BASIC Sci. Appl.* **2015**, *116*, 34–41. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.04.054>.
- (142) Pierre, G.; Salah, R.; Gardarin, C.; Traikia, M.; Petit, E.; Delort, A. M.; Mameri, N.; Moulti-Mati, F.; Michaud, P. Enzymatic Degradation and Bioactivity Evaluation of C-6 Oxidized Chitosan. *Int. J. Biol. Macromol.* **2013**, *60*, 383–392. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.06.025>.
- (143) Puskas, J. E.; Seo, K. S.; Sen, M. Y. Green Polymer Chemistry: Precision Synthesis of Novel Multifunctional Poly(Ethylene Glycol)s Using Enzymatic Catalysis. *Des. Polym. Control. Synth. Struct.-Prop. Relatsh. Appl. Dedic. Profr. Nikos Hadjichristidis Recognit. His Contrib. Polym. Sci.* **2011**, *47* (4), 524–534. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.10.015>.
- (144) Puskas, J. E.; Castano, M.; Gergely, A. L. Green Polymer Chemistry: Enzyme-Catalyzed Polymer Functionalization. In *Green Polymer Chemistry: Biobased Materials and Biocatalysis*; ACS Symposium Series; American Chemical Society, 2015; Vol. 1192, pp 17–25. <https://doi.org/10.1021/bk-2015-1192.ch002>.
- (145) KIRK, J. E. III - Hydrolases. In *Enzymes of the Arterial Wall*; KIRK, J. E., Ed.; Academic Press, 1969; pp 208–390. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4832-3177-8.50008-2>.
- (146) Shin, H.-D.; Guo, X.; Chen, R. R. Chapter 13 - Biocatalysis for Chiral Synthesis. In *Bioprocessing for Value-Added Products from Renewable Resources*; Yang, S.-T., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2007; pp 351–371. <https://doi.org/10.1016/B978-0-44452114-9/50014-1>.
- (147) Paul, P. E. V.; Sangeetha, V.; Deepika, R. G. Chapter 9 - Emerging Trends in the Industrial Production of Chemical Products by Microorganisms. In *Recent Developments in Applied Microbiology and Biochemistry*; Buddolla, V., Ed.; Academic Press, 2019; pp 107–125. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816328-3.00009-X>.
- (148) Martínez, A. T.; Ruiz-Dueñas, F. J.; Camarero, S.; Serrano, A.; Linde, D.; Lund, H.; Vind, J.; Tovborg, M.; Herold-Majumdar, O. M.; Hofrichter, M.; Liers, C.; Ullrich, R.; Scheibner, K.; Sannia, G.; Piscitelli, A.; Pezzella, C.; Sener, M. E.; Kiliç, S.; van Berkel, W. J. H.; Guallar, V.; Lucas, M. F.; Zuhse, R.; Ludwig, R.; Hollmann, F.; Fernández-Fueyo, E.; Record, E.; Faulds, C. B.; Tortajada, M.; Winckelmann, I.; Rasmussen, J.-A.; Gelo-Pujic, M.; Gutiérrez, A.; del Río, J. C.; Rencoret, J.; Alcalde, M. Oxidoreductases on Their Way to Industrial Biotransformations. *Biotechnol. Adv.* **2017**, *35* (6), 815–831. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2017.06.003>.

- (149) Bissaro, B.; Várnai, A.; Røhr, Å. K.; Eijsink, V. G. H. Oxidoreductases and Reactive Oxygen Species in Conversion of Lignocellulosic Biomass. *Microbiol. Mol. Biol. Rev. MMBR* **2018**, *82* (4), e00029-18. <https://doi.org/10.1128/MMBR.00029-18>.
- (150) Whittaker, J. W. Galactose Oxidase. In *Advances in Protein Chemistry*; Academic Press, 2002; Vol. 60, pp 1–49. [https://doi.org/10.1016/S0065-3233\(02\)60050-6](https://doi.org/10.1016/S0065-3233(02)60050-6).
- (151) Schoevaart, R.; Kieboom, T. Galactose Dialdehyde: The Forgotten Candidate for a Protein Cross-Linker? *Carbohydr. Res.* **2001**, *334* (1), 1–6. [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(01\)00166-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(01)00166-5).
- (152) Bonnet, V.; Duval, R.; Rabiller, C. Oxidation of Galactose and Derivatives Catalysed by Galactose Oxidase: Structure and Complete Assignments of the NMR Spectra of the Main Product. *J. Mol. Catal. B Enzym.* **2003**, *24–25*, 9–16. [https://doi.org/10.1016/S1381-1177\(03\)00065-1](https://doi.org/10.1016/S1381-1177(03)00065-1).
- (153) Parikka, K.; Leppänen, A.-S.; Pitkänen, L.; Reunanen, M.; Willför, S.; Tenkanen, M. Oxidation of Polysaccharides by Galactose Oxidase. *J. Agric. Food Chem.* **2010**, *58* (1), 262–271. <https://doi.org/10.1021/jf902930t>.
- (154) Parikka, K.; Master, E.; Tenkanen, M. Oxidation with Galactose Oxidase: Multifunctional Enzymatic Catalysis. *J. Mol. Catal. B Enzym.* **2015**, *120*, 47–59. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2015.06.006>.
- (155) Parikka, K.; Tenkanen, M. Oxidation of Methyl α -D-Galactopyranoside by Galactose Oxidase: Products Formed and Optimization of Reaction Conditions for Production of Aldehyde. *Carbohydr. Res.* **2009**, *344* (1), 14–20. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2008.08.020>.
- (156) Parikka, K.; Leppänen, A.-S.; Xu, C.; Pitkänen, L.; Eronen, P.; Österberg, M.; Brumer, H.; Willför, S.; Tenkanen, M. Functional and Anionic Cellulose-Interacting Polymers by Selective Chemo-Enzymatic Carboxylation of Galactose-Containing Polysaccharides. *Biomacromolecules* **2012**, *13* (8), 2418–2428. <https://doi.org/10.1021/bm300679a>.
- (157) Frollini, E.; Reed, W. F.; Milas, M.; Rinaudo, M. Polyelectrolytes from Polysaccharides: Selective Oxidation of Guar Gum — a Revisited Reaction. *Carbohydr. Polym.* **1995**, *27* (2), 129–135. [https://doi.org/10.1016/0144-8617\(95\)00021-X](https://doi.org/10.1016/0144-8617(95)00021-X).
- (158) Yalpani, M.; Hall, L. D. Some Chemical and Analytical Aspects of Polysaccharide Modifications. II. A High-Yielding, Specific Method for the Chemical Derivatization of Galactose-Containing Polysaccharides: Oxidation with Galactose Oxidase Followed by Reductive Amination. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1982**, *20* (12), 3399–3420. <https://doi.org/10.1002/pol.1982.170201213>.
- (159) Leppänen, A.-S.; Xu, C.; Parikka, K.; Eklund, P.; Sjöholm, R.; Brumer, H.; Tenkanen, M.; Willför, S. Targeted Allylation and Propargylation of Galactose-Containing Polysaccharides in Water. *Biopolym. Life* **2014**, *100*, 46–54. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.11.053>.
- (160) Morris, G. A.; Ralet, M.-C.; Bonnin, E.; Thibault, J.-F.; Harding, S. E. Physical Characterisation of the Rhamnogalacturonan and Homogalacturonan Fractions of Sugar Beet (*Beta Vulgaris*) Pectin. *Carbohydr. Polym.* **2010**, *82* (4), 1161–1167. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.06.049>.
- (161) Voragen, A.; Coenen, G.-J.; Verhoef, R.; Schols, H. A. Pectin, a Versatile Polysaccharide Present in Plant Cell Walls. *Struct. Chem.* **2009**, *20*, 263–275. <https://doi.org/10.1007/s11224-009-9442-z>.
- (162) Chan, S. Y.; Choo, W. S.; Young, D. J.; Loh, X. J. Pectin as a Rheology Modifier: Origin, Structure, Commercial Production and Rheology. *Carbohydr. Polym.* **2017**, *161*, 118–139. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.12.033>.
- (163) Luzio, G. A.; Cameron, R. G. Determination of Degree of Methylation of Food Pectins by Chromatography. *J. Sci. Food Agric.* **2013**, *93* (10), 2463–2469. <https://doi.org/10.1002/jsfa.6061>.
- (164) Gawkowska, D.; Cybulska, J.; Zdunek, A. Structure-Related Gelling of Pectins and Linking with Other Natural Compounds: A Review. *Polymers* **2018**, *10* (7), 762. <https://doi.org/10.3390/polym10070762>.

- (165) Cardoso, S. M.; Coimbra, M. A.; Lopes da Silva, J. A. Temperature Dependence of the Formation and Melting of Pectin–Ca²⁺ Networks: A Rheological Study. *6th Int. Hydrocoll. Conf. - Part 2* **2003**, *17* (6), 801–807. [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(03\)00101-2](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(03)00101-2).
- (166) Rinaudo, M. Physicochemical Properties of Pectins in Solution and Gel States. In *Progress in Biotechnology*; Visser, J., Voragen, A. G. J., Eds.; Elsevier, 1996; Vol. 14, pp 21–33. [https://doi.org/10.1016/S0921-0423\(96\)80243-7](https://doi.org/10.1016/S0921-0423(96)80243-7).
- (167) Ralet, M.-C.; Dronnet, V.; Buchholt, H. C.; Thibault, J.-F. Enzymatically and Chemically De-Esterified Lime Pectins: Characterisation, Polyelectrolyte Behaviour and Calcium Binding Properties. *Carbohydr. Res.* **2001**, *336* (2), 117–125. [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(01\)00248-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(01)00248-8).
- (168) Morris, G. A.; Foster, T. J.; Harding, S. E. A Hydrodynamic Study of the Depolymerisation of a High Methoxy Pectin at Elevated Temperatures. *Carbohydr. Polym.* **2002**, *48* (4), 361–367. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(01\)00270-3](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(01)00270-3).
- (169) Einhorn-Stoll, U.; Kastner, H.; Urbisch, A.; Kroh, L. W.; Drusch, S. Thermal Degradation of Citrus Pectin in Low-Moisture Environment - Influence of Acidic and Alkaline Pre-Treatment. *Gums Stabilisers* **2019**, *86*, 104–115. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.02.030>.
- (170) El-Nawawi, S. A.; Heikal, Y. A. Factors Affecting the Production of Low-Ester Pectin Gels. *Carbohydr. Polym.* **1995**, *26* (3), 189–193. [https://doi.org/10.1016/0144-8617\(94\)00100-8](https://doi.org/10.1016/0144-8617(94)00100-8).
- (171) El-Nawawi, S. A.; Heikal, Y. A. Production of a Low Ester Pectin by De-Esterification of High Ester Citrus Pectin. *Carbohydr. Polym.* **1995**, *27* (3), 191–195. [https://doi.org/10.1016/0144-8617\(95\)00051-8](https://doi.org/10.1016/0144-8617(95)00051-8).
- (172) Evageliou, V.; Richardson, R.; Morris, E. Effect of Oxidised Starch on High Methoxy Pectin–Sucrose Gels Formed by Rapid Quenching. *Carbohydr. Polym. - CARBOHYD POLYM* **2000**, *42*, 219–232. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(99\)00190-3](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(99)00190-3).
- (173) Constenla, D.; Lozano, J. Kinetic Model of Pectin Demethylation. *Lat. Am. Appl. Res.* **2003**, *33*.
- (174) Krall, S. M.; McFeeters, R. F. Pectin Hydrolysis: Effect of Temperature, Degree of Methylation, PH, and Calcium on Hydrolysis Rates. *J. Agric. Food Chem.* **1998**, *46* (4), 1311–1315. <https://doi.org/10.1021/jf970473y>.
- (175) KIM, W. J.; SOSULSKI, F.; LEE, S. C. K. CHEMICAL AND GELATION CHARACTERISTICS OF AMMONIA-DEMETHYLATED SUNFLOWER PECTINS. *J. Food Sci.* **1978**, *43* (5), 1436–1439. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1978.tb02514.x>.
- (176) Renard, C. M. G. C.; Thibault, J.-F. Degradation of Pectins in Alkaline Conditions: Kinetics of Demethylation. *Carbohydr. Res.* **1996**, *286*, 139–150. [https://doi.org/10.1016/0008-6215\(96\)00056-0](https://doi.org/10.1016/0008-6215(96)00056-0).
- (177) Fracasso, A. F.; Perussello, C. A.; Carpiné, D.; Petkowicz, C. L. de O.; Haminiuk, C. W. I. Chemical Modification of Citrus Pectin: Structural, Physical and Rheological Implications. *Int. J. Biol. Macromol.* **2018**, *109*, 784–792. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.11.060>.
- (178) Einhorn-Stoll, U.; Kastner, H.; Fatouros, A.; Krämer, A.; Kroh, L. W.; Drusch, S. Thermal Degradation of Citrus Pectin in Low-Moisture Environment – Investigation of Backbone Depolymerisation. *Food Hydrocoll.* **2020**, *107*, 105937. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.105937>.
- (179) Duvetter, T.; Fraeye, I.; Sila, D. N.; Verlent, I.; Smout, C.; Hendrickx, M.; Van Loey, A. Mode of De-Esterification of Alkaline and Acidic Pectin Methyl Esterases at Different PH Conditions. *J. Agric. Food Chem.* **2006**, *54* (20), 7825–7831. <https://doi.org/10.1021/jf060013h>.
- (180) Kim, Y.; Williams, M. A. K.; Galant, A. L.; Luzio, G. A.; Savary, B. J.; Vasu, P.; Cameron, R. G. Nanostructural Modification of a Model Homogalacturonan with a Novel Pectin Methyltransferase: Effects of PH on Nanostructure, Enzyme Mode of Action and Substrate Functionality. *Food Hydrocoll.* **2013**, *33* (1), 132–141. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.02.015>.
- (181) Suberkropp, K. Pectin-Degrading Enzymes: Polygalacturonase and Pectin Lyase. In *Methods to Study Litter Decomposition: A Practical Guide*; Graça, M. A. S., Bärlocher, F., Gessner, M. O.,

- Eds.; Springer Netherlands: Dordrecht, 2005; pp 267–271. https://doi.org/10.1007/1-4020-3466-0_36.
- (182) Duan, W.; Huang, Z.; Song, X.; Liu, T.; Liu, H.; Hou, X.; Li, Y. Comprehensive Analysis of the Polygalacturonase and Pectin Methyl-esterase Genes in Brassica Rapa Shed Light on Their Different Evolutionary Patterns. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (1), 25107. <https://doi.org/10.1038/srep25107>.
- (183) Yadav, S.; Maurya, S. K.; Anand, G.; Dwivedi, R.; Yadav, D. Purification, Characterization and Retting of Crotonia Juncea Fibres by an Alkaline Pectin Lyase from Fusarium Oxysporum MTCC 1755. *3 Biotech* **2017**, *7* (2), 136–136. <https://doi.org/10.1007/s13205-017-0750-5>.
- (184) Norsker, M.; Jensen, M.; Adler-Nissen, J. Enzymatic Gelation of Sugar Beet Pectin in Food Products. *Food Hydrocoll.* **2000**, *14* (3), 237–243. [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(00\)00016-3](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(00)00016-3).
- (185) Karaki, N.; Aljawish, A.; Muniglia, L.; Humeau, C.; Jasniewski, J. Physicochemical Characterization of Pectin Grafted with Exogenous Phenols. *Food Hydrocoll.* **2016**, *60*, 486–493. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.04.004>.
- (186) Goldberg, R.; Morvan, C.; Jauneau, A.; Jarvis, M. C. Methyl-Esterification, de-Esterification and Gelation of Pectins in the Primary Cell Wall. In *Progress in Biotechnology*; Visser, J., Voragen, A. G. J., Eds.; Elsevier, 1996; Vol. 14, pp 151–172. [https://doi.org/10.1016/S0921-0423\(96\)80253-X](https://doi.org/10.1016/S0921-0423(96)80253-X).
- (187) Cameron, R. G.; Luzio, G. A.; Goodner, K.; Williams, M. A. K. Demethylation of a Model Homogalacturonan with a Salt-Independent Pectin Methyl-esterase from Citrus: I. Effect of PH on Demethylated Block Size, Block Number and Enzyme Mode of Action. *Carbohydr. Polym.* **2008**, *71* (2), 287–299. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.07.007>.
- (188) L'Enfant, M.; Domon, J.-M.; Rayon, C.; Desnos, T.; Ralet, M.-C.; Bonnin, E.; Pelloux, J.; Pau-Roblot, C. Substrate Specificity of Plant and Fungi Pectin Methyl-esterases: Identification of Novel Inhibitors of PMEs. *Int. J. Biol. Macromol.* **2015**, *81*, 681–691. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.08.066>.
- (189) Yoo, S.-H.; Lee, B.-H.; Savary, B. J.; Lee, S.; Lee, H. G.; Hotchkiss, A. T. Characteristics of Enzymatically-Deesterified Pectin Gels Produced in the Presence of Monovalent Ionic Salts. *Food Hydrocoll.* **2009**, *23* (7), 1926–1929. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2009.02.006>.
- (190) Kastner, H.; Einhorn-Stoll, U.; Fatouros, A.; Drusch, S. Impact of Sodium Ions on Material Properties, Gelation and Storage Stability of Citrus Pectin. *Food Hydrocoll.* **2020**, *104*, 105750. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.105750>.
- (191) Réjasse, B.; Lamare, S.; Legoy, M.-D.; Besson, T. Stability Improvement of Immobilized Candida Antarctica Lipase B in an Organic Medium under Microwave Radiation. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2* (7), 1086–1089. <https://doi.org/10.1039/B401145G>.
- (192) Aburto, J.; Alric, I.; Borredon, E. Organic Solvent-free Transesterification of Various Starches with Lauric Acid Methyl Ester and Triacyl Glycerides. *Starch - Stärke* **2005**, *57*, 145–152. <https://doi.org/10.1002/star.200400380>.
- (193) Bilal, M. H.; Alaneed, R.; Steiner, J.; Mäder, K.; Pietzsch, M.; Kressler, J. Chapter Three - Multiple Grafting to Enzymatically Synthesized Polyesters. In *Methods in Enzymology*; Bruns, N., Loos, K., Eds.; Academic Press, 2019; Vol. 627, pp 57–97. <https://doi.org/10.1016/bs.mie.2019.04.031>.
- (194) Karaki, N.; Aljawish, A.; Humeau, C.; Muniglia, L.; Jasniewski, J. Enzymatic Modification of Polysaccharides: Mechanisms, Properties, and Potential Applications: A Review. *Enzyme Microb. Technol.* **2016**, *90*, 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2016.04.004>.
- (195) Cheng, H. N.; Gu, Q.-M. Enzyme-Catalyzed Modifications of Polysaccharides and Poly(Ethylene Glycol). *Polymers* **2012**, *4* (2). <https://doi.org/10.3390/polym4021311>.
- (196) Luan, B.; Zhou, R. A Novel Self-Activation Mechanism of Candida Antarctica Lipase B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19* (24), 15709–15714. <https://doi.org/10.1039/C7CP02198D>.
- (197) Uppenberg, J.; Oehrner, N.; Norin, M.; Hult, K.; Kleywegt, G. J.; Patkar, S.; Waagen, V.; Anthonsen, T.; Jones, T. A. Crystallographic and Molecular-Modeling Studies of Lipase B from

- Candida Antarctica Reveal a Stereospecificity Pocket for Secondary Alcohols. *Biochemistry* **1995**, *34* (51), 16838–16851. <https://doi.org/10.1021/bi00051a035>.
- (198) Poojari, Y.; Clarson, S. Thermal Stability of Candida Antarctica Lipase B Immobilized on Macroporous Acrylic Resin Particles in Organic Media. *Biocatal. Agric. Biotechnol.* **2013**, *2*, 7–11. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2012.10.002>.
- (199) Foresti, M. L.; Ferreira, M. L. Chitosan-Immobilized Lipases for the Catalysis of Fatty Acid Esterifications. *Enzyme Microb. Technol.* **2007**, *40* (4), 769–777. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2006.06.009>.
- (200) Martins, A. B.; da Silva, A. M.; Schein, M. F.; Garcia-Galan, C.; Záchia Ayub, M. A.; Fernandez-Lafuente, R.; Rodrigues, R. C. Comparison of the Performance of Commercial Immobilized Lipases in the Synthesis of Different Flavor Esters. *J. Mol. Catal. B Enzym.* **2014**, *105*, 18–25. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2014.03.021>.
- (201) Stauch, B.; Fisher, S. J.; Cianci, M. Open and Closed States of Candida Antarctica Lipase B: Protonation and the Mechanism of Interfacial Activation. *J. Lipid Res.* **2015**, *56* (12), 2348–2358. <https://doi.org/10.1194/jlr.M063388>.
- (202) Silvestrini, L.; Cianci, M. Principles of Lipid–Enzyme Interactions in the Limbus Region of the Catalytic Site of Candida Antarctica Lipase B. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *158*, 358–363. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.061>.
- (203) Broek, L.; Boeriu, C. Enzymatic Synthesis of Oligo- and Polysaccharide Fatty Acid Esters. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *93*, 65–72. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.051>.
- (204) Nasrollahzadeh, M.; Sajjadi, M.; Sajadi, S. M.; Issaabadi, Z. Chapter 5 - Green Nanotechnology. In *Interface Science and Technology*; Nasrollahzadeh, M., Sajadi, S. M., Sajjadi, M., Issaabadi, Z., Atarod, M., Eds.; Elsevier, 2019; Vol. 28, pp 145–198. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813586-0.00005-5>.
- (205) Mizrahy, S.; Peer, D. Polysaccharides as Building Blocks for Nanotherapeutics. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (7), 2623–2640. <https://doi.org/10.1039/C1CS15239D>.
- (206) Lutz, P. J.; Peruch, F. 6.14 - Graft Copolymers and Comb-Shaped Homopolymers. In *Polymer Science: A Comprehensive Reference*; Matyjaszewski, K., Möller, M., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2012; pp 511–542. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00172-2>.
- (207) Zhang, S.; Tezuka, Y.; Zhang, Z.; Li, N.; Zhang, W.; Zhu, X. Recent Advances in the Construction of Cyclic Grafted Polymers and Their Potential Applications. *Polym. Chem.* **2018**, *9* (6), 677–686. <https://doi.org/10.1039/C7PY01544E>.
- (208) AU - Karve, S.; AU - Werner, M. E.; AU - Cummings, N. D.; AU - Sukumar, R.; AU - Wang, E. C.; AU - Zhang, Y.-A.; AU - Wang, A. Z. Formulation of Diblock Polymeric Nanoparticles through Nanoprecipitation Technique. *J. Vis. Exp.* **2011**, No. 55, e3398. <https://doi.org/10.3791/3398>.
- (209) Sinitsya, A.; Čopíková, J.; Prutyánov, V.; Skoblya, S.; Machovič, V. Amidation of Highly Methoxylated Citrus Pectin with Primary Amines. *Carbohydr. Polym.* **2000**, *42* (4), 359–368. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(99\)00184-8](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(99)00184-8).
- (210) Snytsya, A.; Čopíková, J.; Marounek, M.; Mlčochová, P.; Sihelníková, L.; Skoblia, S.; Havlátová, H.; Matějka, P.; Maryška, M.; Machovič, V. N-Octadecylpectinamide, a Hydrophobic Sorbent Based on Modification of Highly Methoxylated Citrus Pectin. *Carbohydr. Polym.* **2004**, *56*, 169–179. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.01.008>.
- (211) Kunkit, N.; Deekaikam, T.; Chaimuang, S.; Pekkoh, J.; Manokruang, K. Physical Hydrogels Prepared from Cationically Modified Pectin with Tunable Sol-Gel Phase Transition Behaviors. *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.* **2019**, 1–11. <https://doi.org/10.1080/00914037.2019.1695208>.
- (212) Bendahou, A.; Hajlane, A.; Dufresne, A.; Boufi, S.; Kaddami, H. Esterification and Amidation for Grafting Long Aliphatic Chains on to Cellulose Nanocrystals: A Comparative Study. *Res. Chem. Intermed.* **2015**, *41* (7), 4293–4310. <https://doi.org/10.1007/s11164-014-1530-z>.

- (213) Benkaddour, A.; Journoux-Lapp, C.; Jradi, K.; Robert, S.; Daneault, C. Study of the Hydrophobization of TEMPO-Oxidized Cellulose Gel through Two Routes: Amidation and Esterification Process. *J. Mater. Sci.* **2014**, *49*. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7989-y>.
- (214) Calderón-Vergara, L. A.; Ovalle-Serrano, S. A.; Blanco-Tirado, C.; Combariza, M. Y. Influence of Post-Oxidation Reactions on the Physicochemical Properties of TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers before and after Amidation. *Cellulose* **2020**, *27* (3), 1273–1288. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02849-4>.
- (215) Wang, C.; Yan, Q.; Liu, H.-B.; Zhou, X.-H.; Xiao, S.-J. Different EDC/NHS Activation Mechanisms between PAA and PMAA Brushes and the Following Amidation Reactions. *Langmuir* **2011**, *27* (19), 12058–12068. <https://doi.org/10.1021/la202267p>.
- (216) Edgar, K. J.; Buchanan, C. M.; Debenham, J. S.; Rundquist, P. A.; Seiler, B. D.; Shelton, M. C.; Tindall, D. Advances in Cellulose Ester Performance and Application. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26* (9), 1605–1688. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00027-2](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00027-2).
- (217) Willberg-Keyriläinen, P.; Vartiainen, J.; Harlin, A.; Ropponen, J. The Effect of Side-Chain Length of Cellulose Fatty Acid Esters on Their Thermal, Barrier and Mechanical Properties. *Cellulose* **2017**, *24* (2), 505–517. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-1165-x>.
- (218) Jing, H.; Liu, Z.; Li, H.; Wang, G.; Pu, J. Solubility of Wood-Cellulose in LiCl/DMAC Solvent System. *For. Stud. China* **2007**, *9* (3), 217–220. <https://doi.org/10.1007/s11632-007-0035-x>.
- (219) Stryuk, S.; Eckelt, J.; Wolf, B. A. Solutions of Cellulose in DMAc + LiCl: Migration of the Solute in an Electrical Field. *Cellulose* **2005**, *12* (2), 145–149. <https://doi.org/10.1007/s10570-004-0213-0>.
- (220) Zhang, C.; Liu, R.; Xiang, J.; Kang, H.; Liu, Z.; Huang, Y. Dissolution Mechanism of Cellulose in N,N-Dimethylacetamide/Lithium Chloride: Revisiting through Molecular Interactions. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118* (31), 9507–9514. <https://doi.org/10.1021/jp506013c>.
- (221) Edgar, K. J.; Pecorini, T. J.; Glasser, W. G. Long-Chain Cellulose Esters: Preparation, Properties, and Perspective. In *Cellulose Derivatives*; ACS Symposium Series; American Chemical Society, 1998; Vol. 688, pp 38–60. <https://doi.org/10.1021/bk-1998-0688.ch003>.
- (222) Vaca-Garcia, C.; Thiebaud, S.; Borredon, M.-E.; Gozzelino, G. Cellulose Esterification with Fatty Acids and Acetic Anhydride in Lithium Chloride/N,N-Dimethylacetamide Medium. *J. Oil Fat Ind.* **1998**, *75*, 315–319. <https://doi.org/10.1007/s11746-998-0047-2>.
- (223) Granström, M.; Kavakka, J.; King, A.; Majoinen, J.; Mäkelä, V.; Helaja, J.; Hietala, S.; Virtanen, T.; Maunu, S.-L.; Argyropoulos, D. S.; Kilpeläinen, I. Tosylation and Acylation of Cellulose in 1-Allyl-3-Methylimidazolium Chloride. *Cellulose* **2008**, *15* (3), 481–488. <https://doi.org/10.1007/s10570-008-9197-5>.
- (224) Willberg-Keyriläinen, P.; Ropponen, J. Evaluation of Esterification Routes for Long Chain Cellulose Esters. *Heliyon* **2019**, *5* (11), e02898. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02898>.
- (225) El Seoud, O. A.; Nawaz, H.; Arêas, E. P. G. Chemistry and Applications of Polysaccharide Solutions in Strong Electrolytes/Dipolar Aprotic Solvents: An Overview. *Molecules* **2013**, *18* (1). <https://doi.org/10.3390/molecules18011270>.
- (226) Sealey, J. E.; Samaranyake, G.; Todd, J. G.; Glasser, W. G. Novel Cellulose Derivatives. IV. Preparation and Thermal Analysis of Waxy Esters of Cellulose. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1996**, *34* (9), 1613–1620. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19960715\)34:9<1613::AID-POLB10>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19960715)34:9<1613::AID-POLB10>3.0.CO;2-A).
- (227) Jandura, P.; Riedl, B.; Kokta, B. V. Thermal Degradation Behavior of Cellulose Fibers Partially Esterified with Some Long Chain Organic Acids. *Polym. Degrad. Stab.* **2000**, *70* (3), 387–394. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(00\)00132-4](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(00)00132-4).
- (228) Tanaka, S.; Iwata, T.; Iji, M. Long/Short Chain Mixed Cellulose Esters: Effects of Long Acyl Chain Structures on Mechanical and Thermal Properties. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5* (2), 1485–1493. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02066>.
- (229) Bardhan, K.; Mukhopadhyay, S.; Chatterjee, Satya. R. Grafting of Acrylamide onto Methyl Cellulose by Persulfate Ion. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1977**, *15* (1), 141–148. <https://doi.org/10.1002/pol.1977.170150114>.

- (230) Rubio, N.; Au, H.; Leese, H. S.; Hu, S.; Clancy, A. J.; Shaffer, M. S. P. Grafting from versus Grafting to Approaches for the Functionalization of Graphene Nanoplatelets with Poly(Methyl Methacrylate). *Macromolecules* **2017**, *50* (18), 7070–7079. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b01047>.
- (231) Jasim M. Al-Karawi, A.; Al-Daraji, A. Preparation and Using of Acrylamide Grafted Starch as Polymer Drug Carrier. *Carbohydr. Polym. - CARBOHYD POLYM* **2010**, *79*, 769–774. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.10.003>.
- (232) Singh, V.; Tiwari, A.; Tripathi, D. N.; Sanghi, R. Microwave Assisted Synthesis of Guar-g-Polyacrylamide. *Carbohydr. Polym.* **2004**, *58* (1), 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.04.010>.
- (233) Kumar, A.; Singh, K.; Ahuja, M. Xanthan-g-Poly (Acrylamide): Microwave-Assisted Synthesis, Characterization and In Vitro Release Behavior. *Carbohydr. Polym. - CARBOHYD POLYM* **2009**, *76*, 261–267. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.10.014>.
- (234) CRAVER, C. D.; CARRAHER, C. E. INTRODUCTION TO POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY. In *Applied Polymer Science: 21st Century*; Craver, C. D., Carraher, C. E., Eds.; Pergamon: Oxford, 2000; pp 21–47. <https://doi.org/10.1016/B978-008043417-9/50004-0>.
- (235) Su, W.-F. Radical Chain Polymerization. In *Principles of Polymer Design and Synthesis*; Su, W.-F., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013; pp 137–183. https://doi.org/10.1007/978-3-642-38730-2_7.
- (236) Osemeahon, S.; Barminas, T. J.; Aliyu, B.; Nkafamiya, I. Development of Sodium Alginate and Konkoli Gum-Grafted-Polyacrylamide Blend Membrane: Optimization of Grafting Conditions. *Afr. J. Biotechnol. ISSN 1684-5315 Vol 7 Num 9* **2008**, *7*.
- (237) Salisu, A.; Naim, A.; Sanagi, M. M. Chemical Modification of Marine Polysaccharide (Alginate) By Free-Radical Graft Copolymerization-a Short Review. **2018**.
- (238) Iskandar, S. Graft Copolymerization of Methyl Methacrylate Monomer onto Starch and Natural Rubber Latex Initiated by Gamma Irradiation. *At. Indones. Vol 37 No 1 2011 April 2011* **2011**.
- (239) Mahmoud, G. A.; Abdel Khalek, M. A. Development of Graft Copolymer Flocculant Based on Acrylamide and Acrylic Acid for the Dewatering of Coal; Egypt, 2012; p 920.
- (240) Łukasiewicz, M.; Kowalski, G.; Ptaszek, A. Microwave-Synthesized Polysaccharide Copolymers. In *Polysaccharides: Bioactivity and Biotechnology*; Ramawat, K. G., Mérillon, J.-M., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2021; pp 1–35. https://doi.org/10.1007/978-3-319-03751-6_18-1.
- (241) Singh, V.; Kumar, P.; Sanghi, R. Use of Microwave Irradiation in the Grafting Modification of the Polysaccharides-A Review. *Prog. Polym. Sci. - PROG POLYM SCI* **2012**, *37*. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.07.005>.
- (242) Iwakura, Y.; Kurosaki, T.; Imai, Y. Graft Copolymerization onto Cellulose by the Ceric Ion Method. *J. Polym. Sci. A* **1965**, *3* (3), 1185–1193. <https://doi.org/10.1002/pol.1965.100030326>.
- (243) Hsu, W.-C.; Chen, C.-Y.; Kuo, J.-F.; Wu, E. M. Aqueous Polymerization of Acrylamide Initiated by Cerium(IV)-Nitrilotriacetic Acid Redox Initiator. *Polymer* **1994**, *35* (4), 849–856. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90885-0](https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90885-0).
- (244) Gupta, K. C.; Sahoo, S.; Khandekar, K. Graft Copolymerization of Ethyl Acrylate onto Cellulose Using Ceric Ammonium Nitrate as Initiator in Aqueous Medium. *Biomacromolecules* **2002**, *3* (5), 1087–1094. <https://doi.org/10.1021/bm020060s>.
- (245) Shanmugapriya, A.; Ramammurthy, R.; Munusamy, V.; P.N., S. Optimization of Ceric Ammonium Nitrate Initiated Graft Copolymerization of Acrylonitrile onto Chitosan. *J. Water Resour. Prot.* **2011**, *03*. <https://doi.org/10.4236/jwarp.2011.36048>.
- (246) Mishra, S.; Sinha, S.; Dey, K. P.; Sen, G. Synthesis, Characterization and Applications of Polymethylmethacrylate Grafted Psyllium as Flocculant. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *99*, 462–468. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.08.047>.

- (247) Sadeghi, M.; Hosseinzadeh, H. Studies on Graft Copolymerization of 2-Hydroxyethylmethacrylate onto Kappa-Carrageenan Initiated by Ceric Ammonium Nitrate. *J. Chil. Chem. Soc.* **2010**, *55*, 497–502. <https://doi.org/10.4067/S0717-97072010000400019>.
- (248) Dinçer, B.; Bayülken, S.; Sarac, A. Radical Polymerization of Acrylamide Initiated by Ceric Ammonium Nitrate-Methionine Redox Initiator System. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *63*. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19970321\)63:12<1643::AID-APP15>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19970321)63:12<1643::AID-APP15>3.0.CO;2-0).
- (249) Sand, A.; Vyas, A. Superabsorbent Polymer Based on Guar Gum-Graft-Acrylamide: Synthesis and Characterization. *J. Polym. Res.* **2020**, *27* (2), 43. <https://doi.org/10.1007/s10965-019-1951-x>.
- (250) Mochalova, A. E.; Zaborshchikova, N. V.; Knyazev, A. A.; Smirnova, L. A.; Izvozchikova, V. A.; Medvedeva, V. V.; Semchikov, Yu. D. Graft Polymerization of Acrylamide on Chitosan: Copolymer Structure and Properties. *Polym. Sci. Ser. A* **2006**, *48* (9), 918–923. <https://doi.org/10.1134/S0965545X06090069>.
- (251) Kaith, B. S.; Kumar, K. In Air Synthesis of Psy-Cl-Poly(AAm) Network and Its Application in Water-Absorption from Oil-Water Emulsions. *Express Polym. Lett. - EXPRESS POLYM LETT* **2007**, *1*, 474–480. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2007.66>.
- (252) Singh, V.; Tripathi, D. N.; Tiwari, A.; Sanghi, R. Microwave Promoted Synthesis of Chitosan-Graft-Poly(Acrylonitrile). *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *95* (4), 820–825. <https://doi.org/10.1002/app.21245>.
- (253) Sen, G.; Singh, R.; Pal, S. Microwave-Initiated Synthesis of Polyacrylamide Grafted Sodium Alginate: Synthesis and Characterization. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *115*, 63–71. <https://doi.org/10.1002/app.30596>.
- (254) Singh, V.; Tiwari, A.; Tripathi, D. N.; Sanghi, R. Microwave Enhanced Synthesis of Chitosan-Graft-Polyacrylamide. *Polymer* **2006**, *47* (1), 254–260. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.10.101>.
- (255) Singh, V.; Tiwari, A.; Pandey, S.; Singh, S. Peroxydisulfate Initiated Synthesis of Potato Starch-Graft- Poly(Acrylonitrile) under Microwave Irradiation,. *XPress Polym. Lett.* **2007**, *1*, 51–58. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2007.10>.
- (256) Kaity, S.; Isaac, J.; Kumar, P. M.; Bose, A.; Wong, T. W.; Ghosh, A. Microwave Assisted Synthesis of Acrylamide Grafted Locust Bean Gum and Its Application in Drug Delivery. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *98* (1), 1083–1094. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.07.037>.
- (257) Muench, S.; Wild, A.; Friebe, C.; Häupler, B.; Janoschka, T.; Schubert, U. S. Polymer-Based Organic Batteries. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (16), 9438–9484. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00070>.
- (258) Tarascon, J.-M.; Armand, M. Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nature* **2001**, *414* (6861), 359–367. <https://doi.org/10.1038/35104644>.
- (259) Xu, R.; Du, L.; Adekoya, D.; Zhang, G.; Zhang, S.; Sun, S.; Lei, Y. Well-Defined Nanostructures for Electrochemical Energy Conversion and Storage. *Adv. Energy Mater.* **2020**. <https://doi.org/10.1002/aenm.202001537>.
- (260) Bhatt, M. D.; O'Dwyer, C. Recent Progress in Theoretical and Computational Investigations of Li-Ion Battery Materials and Electrolytes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (7), 4799–4844. <https://doi.org/10.1039/C4CP05552G>.
- (261) Yoshio, M.; Noguchi, H. A Review of Positive Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries. In *Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies*; Yoshio, M., Brodd, R. J., Kozawa, A., Eds.; Springer New York: New York, NY, 2009; pp 9–48. https://doi.org/10.1007/978-0-387-34445-4_2.
- (262) Ellis, B. L.; Lee, K. T.; Nazar, L. F. Positive Electrode Materials for Li-Ion and Li-Batteries. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (3), 691–714. <https://doi.org/10.1021/cm902696j>.
- (263) Wang, L.; Li, J.; He, X.; Pu, W.; Wan, C.; Jiang, C. Recent Advances in Layered LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O₂ Cathode Materials for Lithium Ion Batteries. *J. Solid State Electrochem.* **2008**, *13*, 1157–1164. <https://doi.org/10.1007/s10008-008-0671-7>.

- (264) Xiao, J.; Chernova, N. A.; Whittingham, M. S. Influence of Manganese Content on the Performance of LiNi_{0.9-y}Mn_yCo_{0.1O2} (0.45 ≤ y ≤ 0.60) as a Cathode Material for Li-Ion Batteries. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (3), 1180–1185. <https://doi.org/10.1021/cm902627w>.
- (265) Koltypin, M.; Aurbach, D.; Nazar, L.; Ellis, B. On the Stability of LiFePO Olivine Cathodes under Various Conditions (Electrolyte Solutions, Temperatures). *Electrochem. Solid State Lett. - ELECTROCHEM SOLID STATE LETT* **2007**, *10*. <https://doi.org/10.1149/1.2403974>.
- (266) Chung, S.-Y.; Bloking, J. T.; Chiang, Y.-M. Electronically Conductive Phospho-Olivines as Lithium Storage Electrodes. *Nat. Mater.* **2002**, *1* (2), 123–128. <https://doi.org/10.1038/nmat732>.
- (267) Wu, X.; Pan, K.; Jia, M.; Ren, Y.; He, H.; Zhang, L.; Zhang, S. Electrolyte for Lithium Protection: From Liquid to Solid. *Green Energy Environ.* **2019**, *4* (4), 360–374. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2019.05.003>.
- (268) Kitazawa, Y.; Iwata, K.; Kido, R.; Imaizumi, S.; Tsuzuki, S.; Shinoda, W.; Ueno, K.; Mandai, T.; Kokubo, H.; Dokko, K.; Watanabe, M. Polymer Electrolytes Containing Solvate Ionic Liquids: A New Approach To Achieve High Ionic Conductivity, Thermal Stability, and a Wide Potential Window. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (1), 252–261. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04274>.
- (269) Manthiram, A.; Yu, X.; Wang, S. Lithium Battery Chemistries Enabled by Solid-State Electrolytes. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2* (4), 16103. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.103>.
- (270) Dirican, M.; Yan, C.; Zhu, P.; Zhang, X. Composite Solid Electrolytes for All-Solid-State Lithium Batteries. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **2019**, *136*, 27–46. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2018.10.004>.
- (271) Xu, K. Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (23), 11503–11618. <https://doi.org/10.1021/cr500003w>.
- (272) Terada, S.; Ikeda, K.; Ueno, K.; Dokko, K.; Watanabe, M. Liquid Structures and Transport Properties of Lithium Bis(Fluorosulfonyl)Amide/Glyme Solvate Ionic Liquids for Lithium Batteries. *Aust. J. Chem.* **2019**, *72* (2), 70–80.
- (273) Kondou, S.; Thomas, M. L.; Mandai, T.; Ueno, K.; Dokko, K.; Watanabe, M. Ionic Transport in Highly Concentrated Lithium Bis(Fluorosulfonyl)Amide Electrolytes with Keto Ester Solvents: Structural Implications for Ion Hopping Conduction in Liquid Electrolytes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21* (9), 5097–5105. <https://doi.org/10.1039/C9CP00425D>.
- (274) Mandai, T.; Dokko, K.; Watanabe, M. Solvate Ionic Liquids for Li, Na, K, and Mg Batteries. *Chem. Rec.* **2019**, *19* (4), 708–722. <https://doi.org/10.1002/tcr.201800111>.
- (275) Eyckens, D. J.; Henderson, L. C. A Review of Solvate Ionic Liquids: Physical Parameters and Synthetic Applications. *Front. Chem.* **2019**, *7*, 263. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00263>.
- (276) Xu, K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (10), 4303–4418. <https://doi.org/10.1021/cr030203g>.
- (277) Schmidt, M.; Heider, U.; Kuehner, A.; Oesten, R.; Jungnitz, M.; Ignat'ev, N.; Sartori, P. Lithium Fluoroalkylphosphates: A New Class of Conducting Salts for Electrolytes for High Energy Lithium-Ion Batteries. *Proc. 10th Int. Meet. Lithium Batter.* **2001**, *97–98*, 557–560. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00640-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00640-1).
- (278) Dey, A. N.; Sullivan, B. P. The Electrochemical Decomposition of Propylene Carbonate on Graphite. *J. Electrochem. Soc.* **1970**, *117* (2), 222. <https://doi.org/10.1149/1.2407470>.
- (279) Peled, E.; Yamin, H. Solid Electrolyte Interphase (SEI) Electrodes. Part 1. The Kinetics of Lithium in LiAlCl₄-SOCl₂. *Isr. J. Chem.* **1979**, *18* (1-2), 131–135. <https://doi.org/10.1002/ijch.197900016>.
- (280) Fong, R.; von Sacken, U.; Dahn, J. R. Studies of Lithium Intercalation into Carbons Using Nonaqueous Electrochemical Cells. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137* (7), 2009–2013. <https://doi.org/10.1149/1.2086855>.
- (281) Peled, E. The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model. *J. Electrochem. Soc.* **1979**, *126* (12), 2047–2051. <https://doi.org/10.1149/1.2128859>.

- (282) Goodenough, J. B.; Kim, Y. Challenges for Rechargeable Li Batteries. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (3), 587–603. <https://doi.org/10.1021/cm901452z>.
- (283) Winter, M. The Solid Electrolyte Interphase – The Most Important and the Least Understood Solid Electrolyte in Rechargeable Li Batteries. *Z. Phys. Chem.-Int. J. Res. Phys. Chem. Chem. Phys. - Z PHYS CHEM* **2009**, *223*, 1395–1406. <https://doi.org/10.1524/zpch.2009.6086>.
- (284) Nazri, G.; Muller, R. H. Composition of Surface Layers on Li Electrodes in PC, LiClO₄ of Very Low Water Content. *J. Electrochem. Soc.* **1985**, *132* (9), 2050–2054. <https://doi.org/10.1149/1.2114288>.
- (285) Lu, P.; Harris, S. J. Lithium Transport within the Solid Electrolyte Interphase. *Electrochem. Commun.* **2011**, *13* (10), 1035–1037. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.06.026>.
- (286) Agubra VA; Fergus JW. The formation and stability of the solid electrolyte interface on the graphite anode. *J. Power Sources* **2014**, *268*, 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.024>.
- (287) Haregewoin, A. M.; Wotango, A. S.; Hwang, B.-J. Electrolyte Additives for Lithium Ion Battery Electrodes: Progress and Perspectives. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9* (6), 1955–1988. <https://doi.org/10.1039/C6EE00123H>.
- (288) Marom, R.; Amalraj, S. F.; Leifer, N.; Jacob, D.; Aurbach, D. A Review of Advanced and Practical Lithium Battery Materials. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (27), 9938–9954. <https://doi.org/10.1039/C0JM04225K>.
- (289) Zhang, S. S. A Review on Electrolyte Additives for Lithium-Ion Batteries. *Spec. Issue Sel. Pap. Int. Power Sources Symp. 2005 Together Regul. Pap.* **2006**, *162* (2), 1379–1394. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.07.074>.
- (290) Ren, X.; Zhang, Y.; Engelhard, M. H.; Li, Q.; Zhang, J.-G.; Xu, W. Guided Lithium Metal Deposition and Improved Lithium Coulombic Efficiency through Synergistic Effects of LiAsF₆ and Cyclic Carbonate Additives. *ACS Energy Lett.* **2018**, *3* (1), 14–19. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.7b00982>.
- (291) Burns, J.; Petibon, R.; Nelson, K.; Sinha, N.; Kassam, A.; Way, B.; Dahn, J. Studies of the Effect of Varying Vinylene Carbonate (VC) Content in Lithium Ion Cells on Cycling Performance and Cell Impedance. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, A1668–A1674. <https://doi.org/10.1149/2.031310jes>.
- (292) Xu, C.; Lindgren, F.; Philippe, B.; Gorgoi, M.; Björefors, F.; Edström, K.; Gustafsson, T. Improved Performance of the Silicon Anode for Li-Ion Batteries: Understanding the Surface Modification Mechanism of Fluoroethylene Carbonate as an Effective Electrolyte Additive. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (7), 2591–2599. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00339>.
- (293) Markevich, E.; Salitra, G.; Aurbach, D. 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 Lett.* **2017**, *2* (6), 1337–1345. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.7b00163>.
- (294) Lu, Y.; Tu, Z.; Archer, L. A. Stable Lithium Electrodeposition in Liquid and Nanoporous Solid Electrolytes. *Nat. Mater.* **2014**, *13* (10), 961–969. <https://doi.org/10.1038/nmat4041>.
- (295) Delp, S. A.; Borodin, O.; Olguin, M.; Eisner, C. G.; Allen, J. L.; Jow, T. R. Importance of Reduction and Oxidation Stability of High Voltage Electrolytes and Additives. *Electrochimica Acta* **2016**, *209*, 498–510. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.100>.
- (296) Michan, A. L.; Parimalam, Bharathy. S.; Leskes, M.; Kerber, R. N.; Yoon, T.; Grey, C. P.; Lucht, B. L. Fluoroethylene Carbonate and Vinylene Carbonate Reduction: Understanding Lithium-Ion Battery Electrolyte Additives and Solid Electrolyte Interphase Formation. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (22), 8149–8159. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02282>.
- (297) Su, C.-C.; He, M.; Amine, R.; Rojas, T.; Cheng, L.; Ngo, A. T.; Amine, K. Solvating Power Series of Electrolyte Solvents for Lithium Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12* (4), 1249–1254. <https://doi.org/10.1039/C9EE00141G>.
- (298) Wang, Y.; Nakamura, S.; Ue, M.; Balbuena, P. B. Theoretical Studies To Understand Surface Chemistry on Carbon Anodes for Lithium-Ion Batteries: Reduction Mechanisms of Ethylene

- Carbonate. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (47), 11708–11718.
<https://doi.org/10.1021/ja0164529>.
- (299) Simon, B.; Flandrois, S.; Guerin, K.; Fevrier-Bouvier, A.; Teulat, I.; Biensan, P. On the Choice of Graphite for Lithium Ion Batteries. *J. Power Sources* **1999**, *81–82*, 312–316.
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00211-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00211-6).
- (300) Yazami, R.; Touzain, Ph. A Reversible Graphite-Lithium Negative Electrode for Electrochemical Generators. *J. Power Sources* **1983**, *9* (3), 365–371. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(83\)87040-2](https://doi.org/10.1016/0378-7753(83)87040-2).
- (301) Guerard, D.; Herold, A. Intercalation of Lithium into Graphite and Other Carbons. *Carbon* **1975**, *13* (4), 337–345. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(75\)90040-8](https://doi.org/10.1016/0008-6223(75)90040-8).
- (302) Bernardo, Ph.; Dentzer, J.; Gadiou, R.; Märkle, W.; Goers, D.; Novák, P.; Spahr, M. E.; Vix-Guterl, C. Influence of Graphite Surface Properties on the First Electrochemical Lithium Intercalation. *Carbon* **2011**, *49* (14), 4867–4876.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.07.007>.
- (303) Morris RS; Dixon BG; Gennett T; Raffaele R; Heben MJ. High-energy, rechargeable Li-ion battery based on carbon nanotube technology. *J. Power Sources* **2004**, *138* (1–2), 277–280.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.06.014>.
- (304) Zhou, Z.; Zhang, H.; Zhou, Y.; Qiao, H.; Gurung, A.; Naderi, R.; Elbohy, H.; Smirnova, A. L.; Lu, H.; Chen, S.; Qiao, Q. Binder Free Hierarchical Mesoporous Carbon Foam for High Performance Lithium Ion Battery. *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 1440. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-01638-y>.
- (305) Zhang, H.; Cao, G.; Yang, Y. Carbon Nanotube Arrays and Their Composites for Electrochemical Capacitors and Lithium-Ion Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2* (9), 932–943.
<https://doi.org/10.1039/B906812K>.
- (306) Chen, M.; Liu, J.; Chao, D.; Wang, J.; Yin, J.; Lin, J.; Jin Fan, H.; Xiang Shen, Z. Porous α -Fe₂O₃ Nanorods Supported on Carbon Nanotubes-Graphene Foam as Superior Anode for Lithium Ion Batteries. *Nano Energy* **2014**, *9*, 364–372. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.08.011>.
- (307) Scrosati, B.; Garche, J. Lithium Batteries: Status, Prospects and Future. *J. Power Sources* **2010**, *195* (9), 2419–2430. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.048>.
- (308) Kim, H.; Hong, J.; Park, K.-Y.; Kim, H.; Kim, S.-W.; Kang, K. Aqueous Rechargeable Li and Na Ion Batteries. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (23), 11788–11827. <https://doi.org/10.1021/cr500232y>.
- (309) Zhao, B.; Ran, R.; Liu, M.; Shao, Z. A Comprehensive Review of Li₄Ti₅O₁₂-Based Electrodes for Lithium-Ion Batteries: The Latest Advancements and Future Perspectives. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **2015**, *98*, 1–71. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2015.10.001>.
- (310) Thackeray, M. M.; David, W. I. F.; Goodenough, J. B. High-Temperature Lithiation of α -Fe₂O₃: A Mechanistic Study. *J. Solid State Chem.* **1984**, *55* (3), 280–286.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(84\)90278-0](https://doi.org/10.1016/0022-4596(84)90278-0).
- (311) Poizot, P.; Laruelle, S.; Grugeon, S.; Dupont, L.; Tarascon, J.-M. Nano-Sized Transition-Metal Oxides as Negative-Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Nature* **2000**, *407* (6803), 496–499. <https://doi.org/10.1038/35035045>.
- (312) Poizot, P.; Laruelle, S.; Grugeon, S.; Dupont, L.; Tarascon, J.-M. Searching for New Anode Materials for the Li-Ion Technology: Time to Deviate from the Usual Path. *Proc. 10th Int. Meet. Lithium Batter.* **2001**, *97–98*, 235–239. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00508-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00508-0).
- (313) Oumellal, Y.; Rougier, A.; Nazri, G. A.; Tarascon, J.-M.; Aymard, L. Metal Hydrides for Lithium-Ion Batteries. *Nat. Mater.* **2008**, *7* (11), 916–921. <https://doi.org/10.1038/nmat2288>.
- (314) Yin, Y.; Wan, L.; Guo, Y. Silicon-Based Nanomaterials for Lithium-Ion Batteries. *Chin. Sci. Bull.* **2012**, *57* (32), 4104–4110. <https://doi.org/10.1007/s11434-012-5017-2>.
- (315) Okamoto, H. Li-Si (Lithium-Silicon). *J. Phase Equilibria Diffus.* **2009**, *30* (1), 118–119.
<https://doi.org/10.1007/s11669-008-9431-8>.
- (316) Okamoto, H. The Li-Si (Lithium-Silicon) System. *Bull. Alloy Phase Diagr.* **1990**, *11* (3), 306–312.
<https://doi.org/10.1007/BF03029305>.

- (317) Sharma, R. A.; Seefurth, R. N. Thermodynamic Properties of the Lithium-Silicon System. *J. Electrochem. Soc.* **1976**, *123* (12), 1763–1768. <https://doi.org/10.1149/1.2132692>.
- (318) Wen, C. J.; Huggins, R. A. Chemical Diffusion in Intermediate Phases in the Lithium-Silicon System. *J. Solid State Chem.* **1981**, *37* (3), 271–278. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(81\)90487-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(81)90487-4).
- (319) Boukamp, B. A.; Lesh, G. C.; Huggins, R. A. All-Solid Lithium Electrodes with Mixed-Conductor Matrix. *J. Electrochem. Soc.* **1981**, *128* (4), 725–729. <https://doi.org/10.1149/1.2127495>.
- (320) Huggins, R. A. Lithium Alloy Negative Electrodes. *J. Power Sources* **1999**, *81–82*, 13–19. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00124-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00124-X).
- (321) Wu, H.; Cui, Y. Designing Nanostructured Si Anodes for High Energy Lithium Ion Batteries. *Nano Today* **2012**, *7* (5), 414–429. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2012.08.004>.
- (322) Obrovac, M. N.; Christensen, L. Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7* (5), A93–A96. <https://doi.org/10.1149/1.1652421>.
- (323) Li, J.; Dahn, J. R. An In Situ X-Ray Diffraction Study of the Reaction of Li with Crystalline Si. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154* (3), A156–A161. <https://doi.org/10.1149/1.2409862>.
- (324) Wang, A.; Kadam, S.; Li, H.; Shi, S.; Qi, Y. Review on Modeling of the Anode Solid Electrolyte Interphase (SEI) for Lithium-Ion Batteries. *Npj Comput. Mater.* **2018**, *4* (1), 15. <https://doi.org/10.1038/s41524-018-0064-0>.
- (325) Du, F.-H.; Wang, K.-X.; Chen, J.-S. Strategies to Succeed in Improving the Lithium-Ion Storage Properties of Silicon Nanomaterials. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (1), 32–50. <https://doi.org/10.1039/C5TA06962A>.
- (326) Ashuri, M.; He, Q.; Shaw, L. L. Silicon as a Potential Anode Material for Li-Ion Batteries: Where Size, Geometry and Structure Matter. *Nanoscale* **2016**, *8* (1), 74–103. <https://doi.org/10.1039/C5NR05116A>.
- (327) Yang, L. Y.; Li, H. Z.; Liu, J.; Sun, Z. Q.; Tang, S. S.; Lei, M. Dual Yolk-Shell Structure of Carbon and Silica-Coated Silicon for High-Performance Lithium-Ion Batteries. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 10908.
- (328) Liu, N.; Lu, Z.; Zhao, J.; McDowell, M.; Lee, H.-W.; Zhao, W.; Cui, Y. A Pomegranate-Inspired Nanoscale Design for Large-Volume-Change Lithium Battery Anodes. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9*, 187–192. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.6>.
- (329) Hwang, G.; Park, H.; Bok, T.; Choi, S.; Lee, S.; Hwang, I.; Choi, N.-S.; Seo, K.; Park, S. A High-Performance Nanoporous Si/Al₂O₃ Foam Lithium-Ion Battery Anode Fabricated by Selective Chemical Etching of the Al–Si Alloy and Subsequent Thermal Oxidation. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (21), 4429–4432. <https://doi.org/10.1039/C4CC09956G>.
- (330) Kovalenko, I.; Zdyrko, B.; Magasinski, A.; Hertzberg, B.; Milicev, Z.; Burtovyy, R.; Luzinov, I.; Yushin, G. A Major Constituent of Brown Algae for Use in High-Capacity Li-Ion Batteries. *Science* **2011**, *334* (6052), 75. <https://doi.org/10.1126/science.1209150>.
- (331) Kim, H.; Han, B.; Choo, J.; Cho, J. Three-Dimensional Porous Silicon Particles for Use in High-Performance Lithium Secondary Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (52), 10151–10154. <https://doi.org/10.1002/anie.200804355>.
- (332) Cui, L.-F.; Hu, L.; Choi, J. W.; Cui, Y. Light-Weight Free-Standing Carbon Nanotube-Silicon Films for Anodes of Lithium Ion Batteries. *ACS Nano* **2010**, *4* (7), 3671–3678. <https://doi.org/10.1021/nn100619m>.
- (333) Hu, L.; Wu, H.; La Mantia, F.; Yang, Y.; Cui, Y. Thin, Flexible Secondary Li-Ion Paper Batteries. *ACS Nano* **2010**, *4* (10), 5843–5848. <https://doi.org/10.1021/nn1018158>.
- (334) Xiao, Q.; Gu, M.; Yang, H.; Li, B.; Zhang, C.; Liu, Y.; Liu, F.; Dai, F.; Yang, L.; Liu, Z.; Xiao, X.; Liu, G.; Zhao, P.; Zhang, S.; Wang, C.; Lu, Y.; Cai, M. Inward Lithium-Ion Breathing of Hierarchically Porous Silicon Anodes. *Nat. Commun.* **2015**, *6* (1), 8844. <https://doi.org/10.1038/ncomms9844>.
- (335) Chan, C. K.; Peng, H.; Liu, G.; McIlwrath, K.; Zhang, X. F.; Huggins, R. A.; Cui, Y. High-Performance Lithium Battery Anodes Using Silicon Nanowires. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3* (1), 31–35. <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.411>.

- (336) Zhang, W.-J. A Review of the Electrochemical Performance of Alloy Anodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2011**, *196* (1), 13–24. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.07.020>.
- (337) Cao, F.-F.; Deng, J.-W.; Xin, S.; Ji, H.-X.; Schmidt, O. G.; Wan, L.-J.; Guo, Y.-G. Cu-Si Nanocable Arrays as High-Rate Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (38), 4415–4420. <https://doi.org/10.1002/adma.201102062>.
- (338) Cao, F.-F.; Guo, Y.-G.; Wan, L.-J. Better Lithium-Ion Batteries with Nanocable-like Electrode Materials. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (5), 1634–1642. <https://doi.org/10.1039/C0EE00583E>.
- (339) Szczech, J. R.; Jin, S. Nanostructured Silicon for High Capacity Lithium Battery Anodes. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (1), 56–72. <https://doi.org/10.1039/C0EE00281J>.
- (340) Liu, X. H.; Huang, J. Y. In Situ TEM Electrochemistry of Anode Materials in Lithium Ion Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (10), 3844–3860. <https://doi.org/10.1039/C1EE01918J>.
- (341) Liu, X. H.; Zhong, L.; Huang, S.; Mao, S. X.; Zhu, T.; Huang, J. Y. Size-Dependent Fracture of Silicon Nanoparticles During Lithiation. *ACS Nano* **2012**, *6* (2), 1522–1531. <https://doi.org/10.1021/nn204476h>.
- (342) Wang, C.; Wu, H.; Chen, Z.; McDowell, M. T.; Cui, Y.; Bao, Z. Self-Healing Chemistry Enables the Stable Operation of Silicon Microparticle Anodes for High-Energy Lithium-Ion Batteries. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 1042.
- (343) Xu, Z.; Yang, J.; Zhang, T.; Nuli, Y.; Wang, J.; Hirano, S. Silicon Microparticle Anodes with Self-Healing Multiple Network Binder. *Joule* **2018**, *2* (5), 950–961. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.02.012>.
- (344) Jin, C.; Xu, G.; Liu, L.; Yue, Z.; Li, X.; Sun, F.; Tang, H.; Huang, H.; Zhou, L. Purity of Silicon: With Great Effect on Its Performance in Graphite–Silicon Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Appl. Phys. A* **2017**, *123* (9), 578. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1190-0>.
- (345) Zong, L.; Zhu, B.; Lu, Z.; Tan, Y.; Jin, Y.; Liu, N.; Hu, Y.; Gu, S.; Zhu, J.; Cui, Y. Nanopurification of Silicon from 84% to 99.999% Purity with a Simple and Scalable Process. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2015**, *112* (44), 13473–13477. <https://doi.org/10.1073/pnas.1513012112>.
- (346) Salah, M.; Murphy, P.; Hall, C.; Francis, C.; Kerr, R.; Fabretto, M. Pure Silicon Thin-Film Anodes for Lithium-Ion Batteries: A Review. *J. Power Sources* **2019**, *414*, 48–67. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.12.068>.
- (347) Toudjine A; Morcrette M; Courty M; Davoisne C; Lejeune M; Mariage N; Porcher W; Larcher D. Partially Oxidized Silicon Particles for Stable Aqueous Slurries and Practical Large-Scale Making of Si-Based Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (8), A1466–A1475. <https://doi.org/10.1149/2.0301508jes>.
- (348) Hays, K. A.; Key, B.; Li, J.; Wood, D. L.; Veith, G. M. Si Oxidation and H₂ Gassing During Aqueous Slurry Preparation for Li-Ion Battery Anodes. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (18), 9746–9754. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b01062>.
- (349) Zhang, L.; Liu, Y.; Key, B.; Trask, S. E.; Yang, Z.; Lu, W. Silicon Nanoparticles: Stability in Aqueous Slurries and the Optimization of the Oxide Layer Thickness for Optimal Electrochemical Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (38), 32727–32736. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b09149>.
- (350) Karkar, Z.; Mazouzi, D.; Reale Hernandez, C.; Guyomard, D.; Roué, L.; Lestriez, B. Threshold-like Dependence of Silicon-Based Electrode Performance on Active Mass Loading and Nature of Carbon Conductive Additive. *Electrochimica Acta* **2016**, *215*, 276–288. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.118>.
- (351) Mazouzi, D.; Karkar, Z.; Reale Hernandez, C.; Jimenez Manero, P.; Guyomard, D.; Roué, L.; Lestriez, B. Critical Roles of Binders and Formulation at Multiscales of Silicon-Based Composite Electrodes. *J. Power Sources* **2015**, *280*, 533–549. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.140>.
- (352) Karkar, Z.; Guyomard, D.; Roué, L.; Lestriez, B. A Comparative Study of Polyacrylic Acid (PAA) and Carboxymethyl Cellulose (CMC) Binders for Si-Based Electrodes. *Electrochimica Acta* **2017**,

- 258 (Copyright (C) 2018 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.), 453–466. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.082>.
- (353) Menkin, S.; Golodnitsky, D.; Peled, E. Artificial Solid-Electrolyte Interphase (SEI) for Improved Cycleability and Safety of Lithium–Ion Cells for EV Applications. *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 1789–1791. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.07.019>.
- (354) Li, J.; Dudney, N. J.; Nanda, J.; Liang, C. Artificial Solid Electrolyte Interphase To Address the Electrochemical Degradation of Silicon Electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (13), 10083–10088. <https://doi.org/10.1021/am5009419>.
- (355) Key, B.; Bhattacharyya, R.; Morcrette, M.; Seznéc, V.; Tarascon, J.-M.; Grey, C. P. Real-Time NMR Investigations of Structural Changes in Silicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (26), 9239–9249. <https://doi.org/10.1021/ja8086278>.
- (356) Mazouzi, D.; Reyter, D.; Gauthier, M.; Moreau, P.; Guyomard, D.; Roué, L.; Lestriez, B. Very High Surface Capacity Observed Using Si Negative Electrodes Embedded in Copper Foam as 3D Current Collectors. *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4* (8), 1301718. <https://doi.org/10.1002/aenm.201301718>.
- (357) Zolin, L.; Chandesris, M.; Porcher, W.; Lestriez, B. An Innovative Process for Ultra-Thick Electrodes Elaboration: Toward Low-Cost and High-Energy Batteries. *Energy Technol.* **2019**. <https://doi.org/10.1002/ente.201900025>.
- (358) Mazouzi, D.; Grissa, R.; Paris, M.; Karkar, Z.; Huet, L.; Guyomard, D.; Roué, L.; Devic, T.; Lestriez, B. CMC-Citric Acid Cu(II) Cross-Linked Binder Approach to Improve the Electrochemical Performance of Si-Based Electrodes. *Electrochimica Acta* **2019**, *304*. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.026>.
- (359) Reyter, D.; Rousselot, S.; Mazouzi, D.; Gauthier, M.; Moreau, P.; Lestriez, B.; Guyomard, D.; Roué, L. An Electrochemically Roughened Cu Current Collector for Si-Based Electrode in Li-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2013**, *239*, 308–314. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.108>.
- (360) Gauthier, M.; Mazouzi, D.; Reyter, D.; Lestriez, B.; Moreau, P.; Guyomard, D.; Roué, L. A Low-Cost and High Performance Ball-Milled Si-Based Negative Electrode for High-Energy Li-Ion Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (7), 2145–2155. <https://doi.org/10.1039/C3EE41318G>.
- (361) Gauthier, M.; Reyter, D.; Mazouzi, D.; Moreau, P.; Guyomard, D.; Lestriez, B.; Roué, L. From Si Wafers to Cheap and Efficient Si Electrodes for Li-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2014**, *256*, 32–36. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.036>.
- (362) Lai, S. Y.; Knudsen, K. D.; Sejersted, B. T.; Ulvestad, A.; Mæhlen, J. P.; Kopolov, A. Y. Silicon Nanoparticle Ensembles for Lithium-Ion Batteries Elucidated by Small-Angle Neutron Scattering. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2* (5), 3220–3227. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00071>.
- (363) Sandu, I.; Moreau, P.; Guyomard, D.; Brousse, T.; Roué, L. Synthesis of Nanosized Si Particles via a Mechanochemical Solid–Liquid Reaction and Application in Li-Ion Batteries. *Solid State Ion.* **2007**, *178* (21), 1297–1303. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.07.007>.
- (364) Magasinski, A.; Dixon, P.; Hertzberg, B.; Kvit, A.; Ayala, J.; Yushin, G. High-Performance Lithium-Ion Anodes Using a Hierarchical Bottom-up Approach. *Nat. Mater.* **2010**, *9* (4), 353–358. <https://doi.org/10.1038/nmat2725>.
- (365) Beaulieu LY; Larcher D; Dunlap RA; Dahn JR. Reaction of Li with Grain-Boundary Atoms in Nanostructured Compounds. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147* (9), 3206–3212. <https://doi.org/10.1149/1.1393884>.
- (366) Chartrel, T.; Ndour, M.; Bonnet, V.; Cavalaglio, S.; Aymard, L.; Dolhem, F.; Monconduit, L.; Bonnet, J.-P. Revisiting and Improving the Preparation of Silicon-Based Electrodes for Lithium-Ion Batteries: Ball Milling Impact on Poly(Acrylic Acid) Polymer Binders. *Mater. Chem. Front.* **2019**, *3* (5), 881–891. <https://doi.org/10.1039/C8QM00660A>.
- (367) Hochgatterer, N. S.; Schweiger, M. R.; Koller, S.; Raimann, P. R.; Wöhrle, T.; Wurm, C.; Winter, M. Silicon/Graphite Composite Electrodes for High-Capacity Anodes: Influence of Binder

- Chemistry on Cycling Stability. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, *11* (5), A76–A80. <https://doi.org/10.1149/1.2888173>.
- (368) Jaiser, S.; Funk, L.; Baunach, M.; Scharfer, P.; Schabel, W. Experimental Investigation into Battery Electrode Surfaces: The Distribution of Liquid at the Surface and the Emptying of Pores during Drying. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *494*, 22–31. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.063>.
- (369) Kumberg, J.; Müller, M.; Diehm, R.; Spiegel, S.; Wachsmann, C.; Bauer, W.; Scharfer, P.; Schabel, W. Drying of Lithium-Ion Battery Anodes for Use in High-Energy Cells: Influence of Electrode Thickness on Drying Time, Adhesion, and Crack Formation. *Energy Technol.* **2019**, *7* (11), 1900722. <https://doi.org/10.1002/ente.201900722>.
- (370) Baunach, M.; Jaiser, S.; Schmelzle, S.; Nirschl, H.; Scharfer, P.; Schabel, W. Delamination Behavior of Lithium-Ion Battery Anodes: Influence of Drying Temperature during Electrode Processing. *Dry. Technol.* **2016**, *34* (4), 462–473. <https://doi.org/10.1080/07373937.2015.1060497>.
- (371) Jaiser, S.; Sanchez Salach, N.; Baunach, M.; Scharfer, P.; Schabel, W. Impact of Drying Conditions and Wet Film Properties on Adhesion and Film Solidification of Lithium-Ion Battery Anodes. *Dry. Technol.* **2017**, *35* (15), 1807–1817. <https://doi.org/10.1080/07373937.2016.1276584>.
- (372) Jaiser, S.; Müller, M.; Baunach, M.; Bauer, W.; Scharfer, P.; Schabel, W. Investigation of Film Solidification and Binder Migration during Drying of Li-Ion Battery Anodes. *J. Power Sources* **2016**, *318*, 210–219. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.018>.
- (373) Font, F.; Protas, B.; Richardson, G.; Foster, J. M. Binder Migration during Drying of Lithium-Ion Battery Electrodes: Modelling and Comparison to Experiment. *J. Power Sources* **2018**, *393*, 177–185. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.097>.
- (374) Reale Hernandez, C.; Karkar, Z.; Guyomard, D.; Lestriez, B.; Roué, L. A Film Maturation Process for Improving the Cycle Life of Si-Based Anodes for Li-Ion Batteries. *Electrochem. Commun.* **2015**, *61*, 102–105. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.10.014>.
- (375) Hernandez, C. R.; Etienne, A.; Douillard, T.; Mazouzi, D.; Karkar, Z.; Maire, E.; Guyomard, D.; Lestriez, B.; Roué, L. A Facile and Very Effective Method to Enhance the Mechanical Strength and the Cyclability of Si-Based Electrodes for Li-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8* (6), 1701787. <https://doi.org/10.1002/aenm.201701787>.
- (376) Kim, C.; Jang, J. Y.; Choi, N.-S.; Park, S. Multi-Functionalities of Natural Polysaccharide for Enhancing Electrochemical Performance of Macroporous Si Anodes. *RSC Adv.* **2014**, *4* (6), 3070–3074. <https://doi.org/10.1039/C3RA45863F>.
- (377) Karkar, Z.; Jaouhari, T.; Tranchot, A.; Mazouzi, D.; Guyomard, D.; Lestriez, B.; Roué, L. How Silicon Electrodes Can Be Calendered without Altering Their Mechanical Strength and Cycle Life. *J. Power Sources* **2017**, *371*, 136–147. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.10.042>.
- (378) Lee, J.-H.; Choi, Y.-M.; Paik, U.; Park, J.-G. The Effect of Carboxymethyl Cellulose Swelling on the Stability of Natural Graphite Particulates in an Aqueous Medium for Lithium Ion Battery Anodes. *J. Electroceramics* **2006**, *17* (2), 657–660. <https://doi.org/10.1007/s10832-006-8975-4>.
- (379) Lee, B.-R.; Oh, E.-S. Effect of Molecular Weight and Degree of Substitution of a Sodium-Carboxymethyl Cellulose Binder on Li₄Ti₅O₁₂ Anodic Performance. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (9), 4404–4409. <https://doi.org/10.1021/jp311678p>.
- (380) Magasinski, A.; Zdyrko, B.; Kovalenko, I.; Hertzberg, B.; Burtovyy, R.; Huebner, C. F.; Fuller, T. F.; Luzinov, I.; Yushin, G. Toward Efficient Binders for Li-Ion Battery Si-Based Anodes: Polyacrylic Acid. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2* (11), 3004–3010. <https://doi.org/10.1021/am100871y>.
- (381) Koo, B.; Kim, H.; Cho, Y.; Lee, K. T.; Choi, N.-S.; Cho, J. A Highly Cross-Linked Polymeric Binder for High-Performance Silicon Negative Electrodes in Lithium Ion Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (35), 8762–8767. <https://doi.org/10.1002/anie.201201568>.

- (382) Bridel, J.-S.; Azaïs, T.; Morcrette, M.; Tarascon, J.-M.; Larcher, D. Key Parameters Governing the Reversibility of Si/Carbon/CMC Electrodes for Li-Ion Batteries. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (3), 1229–1241. <https://doi.org/10.1021/cm902688w>.
- (383) Mazouzi, D.; Lestriez, B.; Roué, L.; Guyomard, D. Silicon Composite Electrode with High Capacity and Long Cycle Life. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2009**, *12* (11), A215–A218. <https://doi.org/10.1149/1.3212894>.
- (384) Komaba, S.; Yabuuchi, N.; Ozeki, T.; Han, Z.-J.; Shimomura, K.; Yui, H.; Katayama, Y.; Miura, T. Comparative Study of Sodium Polyacrylate and Poly(Vinylidene Fluoride) as Binders for High Capacity Si–Graphite Composite Negative Electrodes in Li-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (1), 1380–1389. <https://doi.org/10.1021/jp204817h>.
- (385) Han, Z.-J.; Yamagiwa, K.; Yabuuchi, N.; Son, J.-Y.; Cui, Y.-T.; Oji, H.; Kogure, A.; Harada, T.; Ishikawa, S.; Aoki, Y.; Komaba, S. Electrochemical Lithiation Performance and Characterization of Silicon–Graphite Composites with Lithium, Sodium, Potassium, and Ammonium Polyacrylate Binders. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (5), 3783–3795. <https://doi.org/10.1039/C4CP04939J>.
- (386) Han, Z.-J.; Yabuuchi, N.; Shimomura, K.; Murase, M.; Yui, H.; Komaba, S. High-Capacity Si–Graphite Composite Electrodes with a Self-Formed Porous Structure by a Partially Neutralized Polyacrylate for Li-Ion Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5* (10), 9014–9020. <https://doi.org/10.1039/C2EE22292B>.
- (387) Porcher, W.; Chazelle, S.; Boulineau, A.; Mariage, N.; Alper, J. P.; Van Rompaey, T.; Bridel, J.-S.; Haon, C. Understanding Polyacrylic Acid and Lithium Polyacrylate Binder Behavior in Silicon Based Electrodes for Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (14), A3633–A3640. <https://doi.org/10.1149/2.0821714jes>.
- (388) Hu, B.; Jiang, S.; Shkrob, I. A.; Zhang, J.; Trask, S. E.; Polzin, B. J.; Jansen, A.; Chen, W.; Liao, C.; Zhang, Z.; Zhang, L. Understanding of Pre-Lithiation of Poly(Acrylic Acid) Binder: Striking the Balances between the Cycling Performance and Slurry Stability for Silicon-Graphite Composite Electrodes in Li-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2019**, *416*, 125–131. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.01.068>.
- (389) Kasinathan, R.; Marinaro, M.; Axmann, P.; Wohlfahrt-Mehrens, M. Influence of the Molecular Weight of Poly-Acrylic Acid Binder on Performance of Si-Alloy/Graphite Composite Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Energy Technol. Wein. Ger.* **2018**, *6* (11), 2256–2263. <https://doi.org/10.1002/ente.201800302>.
- (390) Hu, B.; Shkrob, I. A.; Zhang, S.; Zhang, L.; Zhang, J.; Li, Y.; Liao, C.; Zhang, Z.; Lu, W.; Zhang, L. The Existence of Optimal Molecular Weight for Poly(Acrylic Acid) Binders in Silicon/Graphite Composite Anode for Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2018**, *378*, 671–676. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.12.068>.
- (391) Wu, H.; Yu, G.; Pan, L.; Liu, N.; McDowell, M. T.; Bao, Z.; Cui, Y. Stable Li-Ion Battery Anodes by in-Situ Polymerization of Conducting Hydrogel to Conformally Coat Silicon Nanoparticles. *Nat. Commun.* **2013**, *4* (1), 1943. <https://doi.org/10.1038/ncomms2941>.
- (392) Pan, J.; Xu, G.; Ding, B.; Chang, Z.; Wang, A.; Dou, H.; Zhang, X. PAA/PEDOT:PSS as a Multifunctional, Water-Soluble Binder to Improve the Capacity and Stability of Lithium–Sulfur Batteries. *RSC Adv.* **2016**, *6* (47), 40650–40655. <https://doi.org/10.1039/C6RA04230A>.
- (393) Higgins, T. M.; Park, S.-H.; King, P. J.; Zhang, C. (John); McEvoy, N.; Berner, N. C.; Daly, D.; Shmeliov, A.; Khan, U.; Duesberg, G.; Nicolosi, V.; Coleman, J. N. A Commercial Conducting Polymer as Both Binder and Conductive Additive for Silicon Nanoparticle-Based Lithium-Ion Battery Negative Electrodes. *ACS Nano* **2016**, *10* (3), 3702–3713. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b00218>.
- (394) Wang, L.; Liu, T.; Peng, X.; Zeng, W.; Jin, Z.; Tian, W.; Gao, B.; Zhou, Y.; Chu, P. K.; Huo, K. Battery Binders: Highly Stretchable Conductive Glue for High-Performance Silicon Anodes in Advanced Lithium-Ion Batteries (Adv. Funct. Mater. 3/2018). *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28* (3), 1870016. <https://doi.org/10.1002/adfm.201870016>.

- (395) Gwon, H.; Park, K.; Chung, S.-C.; Kim, R.-H.; Kang, J. K.; Ji, S. M.; Kim, N.-J.; Lee, S.; Ku, J.-H.; Do, E. C.; Park, S.; Kim, M.; Shim, W. Y.; Rhee, H. S.; Kim, J.-Y.; Kim, J.; Kim, T. Y.; Yamaguchi, Y.; Iwamuro, R.; Saito, S.; Kim, G.; Jung, I.-S.; Park, H.; Lee, C.; Lee, S.; Jeon, W. S.; Jang, W. D.; Kim, H. U.; Lee, S. Y.; Im, D.; Doo, S.-G.; Lee, S. Y.; Lee, H. C.; Park, J. H. A Safe and Sustainable Bacterial Cellulose Nanofiber Separator for Lithium Rechargeable Batteries. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2019**, *116* (39), 19288. <https://doi.org/10.1073/pnas.1905527116>.
- (396) Sheng, J.; Tong, S.; He, Z.; Yang, R. Recent Developments of Cellulose Materials for Lithium-Ion Battery Separators. *Cellulose* **2017**, *24* (10), 4103–4122. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1421-8>.
- (397) Jabbour, L.; Bongiovanni, R.; Chaussy, D.; Gerbaldi, C.; Beneventi, D. Cellulose-Based Li-Ion Batteries: A Review. *Cellulose* **2013**, *20* (4), 1523–1545. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-9973-8>.
- (398) Varzi, A.; Balducci, A.; Passerini, S. Natural Cellulose: A Green Alternative Binder for High Voltage Electrochemical Double Layer Capacitors Containing Ionic Liquid-Based Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161* (3), A368–A375. <https://doi.org/10.1149/2.063403jes>.
- (399) Drofenik, J.; Gaberscek, M.; Dominko, R.; Poulsen, F. W.; Mogensen, M.; Pejovnik, S.; Jamnik, J. Cellulose as a Binding Material in Graphitic Anodes for Li Ion Batteries: A Performance and Degradation Study. *Electrochimica Acta* **2003**, *48* (7), 883–889. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00784-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00784-3).
- (400) Jeschull, F.; Scott, F.; Trabesinger, S. Interactions of Silicon Nanoparticles with Carboxymethyl Cellulose and Carboxylic Acids in Negative Electrodes of Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2019**, *431*, 63–74. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.05.036>.
- (401) Dufficy, M. K.; Khan, S. A.; Fedkiw, P. S. Galactomannan Binding Agents for Silicon Anodes in Li-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (22), 12023–12030. <https://doi.org/10.1039/C5TA03126E>.
- (402) Liu, J.; Zhang, Q.; Zhang, T.; Li, J.; Huang, L.; Sun, S. A Robust Ion-Conductive Biopolymer as a Binder for Si Anodes of Lithium-Ion Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25* (23), 3599–3605. <https://doi.org/10.1002/adfm.201500589>.
- (403) Carvalho, D. V.; Loeffler, N.; Hekmatfar, M.; Moretti, A.; Kim, G.-T.; Passerini, S. Evaluation of Guar Gum-Based Biopolymers as Binders for Lithium-Ion Batteries Electrodes. *Electrochimica Acta* **2018**, *265*, 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.083>.
- (404) Kuruba R; Datta MK; Damodaran K; Jampani PH; Gattu B; Patel PP; Shanthi PM; Damle S; Kumta PN. Guar gum: Structural and electrochemical characterization of natural polymer based binder for silicon-carbon composite rechargeable Li-ion battery anodes. *J. Power Sources* **2015**, *298*, 331–340. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.102>.
- (405) Liu, J.; Zhang, Q.; Wu, Z.-Y.; Wu, J.-H.; Li, J.-T.; Huang, L.; Sun, S.-G. A High-Performance Alginate Hydrogel Binder for the Si/C Anode of a Li-Ion Battery. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (48), 6386–6389. <https://doi.org/10.1039/C4CC00081A>.
- (406) Ryou, M.-H.; Kim, J.; Lee, I.; Kim, S.; Jeong, Y. K.; Hong, S.; Ryu, J. H.; Kim, T.-S.; Park, J.-K.; Lee, H.; Choi, J. W. Mussel-Inspired Adhesive Binders for High-Performance Silicon Nanoparticle Anodes in Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (11), 1571–1576. <https://doi.org/10.1002/adma.201203981>.
- (407) Gendensuren, B.; Oh, E.-S. Dual-Crosslinked Network Binder of Alginate with Polyacrylamide for Silicon/Graphite Anodes of Lithium Ion Battery. *J. Power Sources* **2018**, *384*, 379–386. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.03.009>.
- (408) Devic, T.; Lestriez, B.; Roué, L. Silicon Electrodes for Li-Ion Batteries. Addressing the Challenges through Coordination Chemistry. *ACS Energy Lett.* **2019**, *4*. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.8b02433>.
- (409) Zhang, L.; Zhang, L.; Chai, L.; Xue, P.; Hao, W.; Zheng, H. A Coordinatively Cross-Linked Polymeric Network as a Functional Binder for High-Performance Silicon Submicro-Particle Anodes in Lithium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (44), 19036–19045. <https://doi.org/10.1039/C4TA04320K>.

- (410) Versaci, D.; Nasi, R.; Zubair, U.; Amici, J.; Sgroi, M.; Dumitrescu, M. A.; Francia, C.; Bodoardo, S.; Penazzi, N. New Eco-Friendly Low-Cost Binders for Li-Ion Anodes. *J. Solid State Electrochem.* **2017**, *21* (12), 3429–3435. <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3665-5>.
- (411) Shanmuga Priya, S.; Karthika, M.; Selvasekarapandian, S.; Manjuladevi, R. Preparation and Characterization of Polymer Electrolyte Based on Biopolymer I-Carrageenan with Magnesium Nitrate. *Solid State Ion.* **2018**, *327*, 136–149. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.10.031>.
- (412) Mobarak, N. N.; Jumaah, F. N.; Ghani, M. A.; Abdullah, M. P.; Ahmad, A. Carboxymethyl Carrageenan Based Biopolymer Electrolytes. *Electrochimica Acta* **2015**, *175*, 224–231. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.200>.
- (413) Yoon, D.-E.; Hwang, C.; Kang, N.-R.; Lee, U.; Ahn, D.; Kim, J.-Y.; Song, H.-K. Dependency of Electrochemical Performances of Silicon Lithium-Ion Batteries on Glycosidic Linkages of Polysaccharide Binders. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (6), 4042–4047. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b11408>.
- (414) Alba, K.; Bingham, R. J.; Gunning, P. A.; Wilde, P. J.; Kontogiorgos, V. Pectin Conformation in Solution. *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122* (29), 7286–7294. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b04790>.
- (415) Bie, Y.; Yang, J.; Nuli, Y.; Wang, J. Oxidized Starch as a Superior Binder for Silicon Anodes in Lithium-Ion Batteries. *RSC Adv.* **2016**, *6* (99), 97084–97088. <https://doi.org/10.1039/C6RA20560G>.
- (416) Sworn, G. 8 - Xanthan Gum. In *Handbook of Hydrocolloids (Second Edition)*; Phillips, G. O., Williams, P. A., Eds.; Woodhead Publishing, 2009; pp 186–203. <https://doi.org/10.1533/9781845695873.186>.
- (417) Cui, S. W.; Wu, Y.; Ding, H. 5 - The Range of Dietary Fibre Ingredients and a Comparison of Their Technical Functionality. In *Fibre-Rich and Wholegrain Foods*; Delcour, J. A., Poutanen, K., Eds.; Woodhead Publishing, 2013; pp 96–119. <https://doi.org/10.1533/9780857095787.1.96>.
- (418) Morris, E. R. Ordered Conformation of Xanthan in Solutions and “Weak Gels”: Single Helix, Double Helix – or Both? *Gums Stabilisers* **2019**, *86*, 18–25. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.11.036>.
- (419) He, J.; Zhong, H.; Wang, J.; Zhang, L. Investigation on Xanthan Gum as Novel Water Soluble Binder for LiFePO₄ Cathode in Lithium-Ion Batteries. *J. Alloys Compd.* **2017**, *714*, 409–418. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.238>.
- (420) Jeong, Y. K.; Kwon, T.; Lee, I.; Kim, T.-S.; Coskun, A.; Choi, J. W. Millipede-Inspired Structural Design Principle for High Performance Polysaccharide Binders in Silicon Anodes. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8* (4), 1224–1230. <https://doi.org/10.1039/C5EE00239G>.
- (421) Liu, J.; Galpaya, D. G. D.; Yan, L.; Sun, M.; Lin, Z.; Yan, C.; Liang, C.; Zhang, S. Exploiting a Robust Biopolymer Network Binder for an Ultrahigh-Areal-Capacity Li–S Battery. *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10* (3), 750–755. <https://doi.org/10.1039/C6EE03033E>.
- (422) Yue, L.; Zhang, L.; Zhong, H. Carboxymethyl Chitosan: A New Water Soluble Binder for Si Anode of Li-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2014**, *247*, 327–331. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.073>.
- (423) Wu, Z.-H.; Yang, J.-Y.; Yu, B.; Shi, B.-M.; Zhao, C.-R.; Yu, Z.-L. Self-Healing Alginate–Carboxymethyl Chitosan Porous Scaffold as an Effective Binder for Silicon Anodes in Lithium-Ion Batteries. *Rare Met.* **2019**, *38* (9), 832–839. <https://doi.org/10.1007/s12598-016-0753-0>.
- (424) Chen, C.; Lee, S. H.; Cho, M.; Kim, J.; Lee, Y. Cross-Linked Chitosan as an Efficient Binder for Si Anode of Li-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (4), 2658–2665. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b10673>.
- (425) Habibi, Y.; Chanzy, H.; Vignon, M. R. TEMPO-Mediated Surface Oxidation of Cellulose Whiskers. *Cellulose* **2006**, *13* (6), 679–687. <https://doi.org/10.1007/s10570-006-9075-y>.
- (426) Tang, Z.; Li, W.; Lin, X.; Xiao, H.; Miao, Q.; Huang, L.; Chen, L.; Wu, H. TEMPO-Oxidized Cellulose with High Degree of Oxidation. *Polymers* **2017**, *9* (9). <https://doi.org/10.3390/polym9090421>.

- (427) Pierre, G.; Punta, C.; Delattre, C.; Melone, L.; Dubessay, P.; Fiorati, A.; Pastori, N.; Galante, Y. M.; Michaud, P. TEMPO-Mediated Oxidation of Polysaccharides: An Ongoing Story. *Carbohydr. Polym.* **2017**, *165*, 71–85. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.02.028>.
- (428) Segal, L.; Creely, J. J.; Martin, A. E.; Conrad, C. M. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Text. Res. J.* **1959**, *29* (10), 786–794. <https://doi.org/10.1177/004051755902901003>.
- (429) RANDRIAMANANTENA, T.; Lahatra Razafindramisa, F.; RAMANANTSIZEHENA, G.; Bernès, A.; LACABANE, C. Thermal Behaviour of Three Woods of Madagascar by Thermogravimetric Analysis in Inert Atmosphere. *Proc. 4th High-Energy Phys. Int. Conf. HEP-MAD 2009* **2009**.
- (430) Kumar, D.; Pandey, J.; Raj, V.; Kumar, P. A Review on the Modification of Polysaccharide Through Graft Copolymerization for Various Potential Applications. *Open Med. Chem. J.* **2017**, *11*, 109–126. <https://doi.org/10.2174/1874104501711010109>.
- (431) Gauthier, M.; Reyter, D.; Mazouzi, D.; Moreau, P.; Guyomard, D.; Lestriez, B.; Roué, L. From Si Wafers to Cheap and Efficient Si Electrodes for Li-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2014**, *256*, 32–36. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.036>.
- (432) Lee, B.-R.; Oh, E.-S. Effect of Molecular Weight and Degree of Substitution of a Sodium-Carboxymethyl Cellulose Binder on Li₄Ti₅O₁₂ Anodic Performance. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (9), 4404–4409. <https://doi.org/10.1021/jp311678p>.
- (433) Cuba-Chiem, L. T.; Huynh, L.; Ralston, J.; Beattie, D. A. In Situ Particle Film ATR FTIR Spectroscopy of Carboxymethyl Cellulose Adsorption on Talc: Binding Mechanism, PH Effects, and Adsorption Kinetics. *Langmuir* **2008**, *24* (15), 8036–8044. <https://doi.org/10.1021/la800490t>.
- (434) Britto, D. de; Assis, O. B. G. Thermal Degradation of Carboxymethylcellulose in Different Salty Forms. *Thermochim. Acta* **2009**, *494* (1–2), 115–122.
- (435) Lopez, C.; Richtering, W. *Conformation and Dynamics of Flexible Polyelectrolytes in Semidilute Salt-Free Solutions*; 2018.
- (436) Lopez, C. G. Entanglement of Semiflexible Polyelectrolytes: Crossover Concentrations and Entanglement Density of Sodium Carboxymethyl Cellulose. *J. Rheol.* **2020**, *64* (1), 191–204. <https://doi.org/10.1122/1.5127015>.

RESUME

Le liant polymère est un des constituants essentiels de l'électrode à base de silicium d'une batterie Li-ion. Il aide à la rétention de la capacité du silicium par la réduction de l'expansion volumique lors des cycles de charge/décharge. Différents paramètres liés au polymère interviennent dans l'obtention d'une électrode stable avec de bonnes performances électrochimiques. La formulation par broyage au SPEX permet une bonne diffusion du lithium mais elle dégrade le polymère par dépolymérisation. L'utilisation de la méthode de formulation SPEX (Si + Csp) puis agitation magnétique du mélange avec le liant polymère permet de profiter de l'avantage du SPEX pour le silicium tout en diminuant la dégradation du polymère. Différents polysaccharides sont obtenus par modification chimique de pectines, celluloses et polygalactomannanes et complètement caractérisés. Ces polysaccharides obtenus sont testés en tant que liant polymère dans une électrode négative au silicium. Différents effets structuraux et de formulation sont mis en évidence. La méthode de broyage (SPEX) semble influencer l'homogénéité de l'encre, dans le cas de la CMC. Cela peut être liée à la taille du polysaccharide, alors adéquate pour une bonne rétention de la capacité. Le degré de méthylation dans le cas de la pectine, a montré une importante contribution également (capacité de 2174 mAh/g après 50 cycles). Avec un degré de méthylation de 24% et une masse molaire de 50000 g/mol, les performances obtenues sont comparables à celles de l'acide polyacrylique 450000 g/mol. La cellulose oxydée à 34% permet d'avoir de meilleures capacités de rétention que la CMC250. Les fonctions hydroxyles interviennent également pour réduire l'expansion volumique comme le montre l'exemple de la gomme de caroube.

ABSTRACT

The polymer binder is one of the essential constituents of the silicon-based electrode of a Li-ion battery. It helps in the retention of silicon capacity by reducing volume expansion during charge / discharge cycles. Various parameters related to the polymer are involved in obtaining a stable electrode with good electrochemical performance. The formulation by grinding with SPEX allows good diffusion of lithium but it degrades the polymer by depolymerization. Using the SPEX (Si + Csp) formulation method followed by magnetic stirring of the mixture with the polymer binder can take advantage of SPEX formulation for silicon while reducing polymer degradation. Different polysaccharides are obtained by chemical modification of pectins, celluloses and polygalactomannans and fully characterized. These polysaccharides obtained are tested as a polymer binder in a negative silicon electrode. Different structural and formulation effects are highlighted. The grinding method (SPEX) appears to influence the consistency of the slurry, in the case of CMC. This may be related to the size of the polysaccharide, then adequate for good capacity retention. The degree of methylation in the case of pectin also showed an important contribution (capacity of 2174 mAh / g after 50 cycles). With a degree of methylation of 24% and a molar mass of 50,000 g / mol, the obtained performance is comparable to that of polyacrylic acid 450,000 g / mol. Cellulose oxidized at 34% allows for better retention capacities than CMC250. The hydroxyl functions are also involved in reducing the volume expansion as shown in the example of locust bean gum.