



**HAL**  
open science

# Développement d'électrolytes hybrides solides à partir de liquides ioniques immobilisés sur nanoparticules d'oxydes métalliques pour les batteries au lithium

Jennifer Bidal

► **To cite this version:**

Jennifer Bidal. Développement d'électrolytes hybrides solides à partir de liquides ioniques immobilisés sur nanoparticules d'oxydes métalliques pour les batteries au lithium. Génie chimique. Université de Picardie Jules Verne, 2021. Français. NNT : 2021AMIE0067 . tel-03944402

**HAL Id: tel-03944402**

**<https://theses.hal.science/tel-03944402>**

Submitted on 18 Jan 2023

**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 des Solides et Science des Matériaux*

présentée à l'Ecole Doctorale en Sciences Technologie et Santé (ED 585)

de l'Université de Picardie Jules Verne

par

**Jennifer BIDAL**

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

*Développement d'électrolytes hybrides solides à partir de liquides ioniques immobilisés sur nanoparticules d'oxydes métalliques pour les batteries au lithium*

Soutenue le 29 octobre 2021, après avis des rapporteurs, devant le jury d'examen :

M<sup>me</sup> S. CASSAIGNON, Professeure, Sorbonne Université

Rapporteur

M. P. HESEMANN, Directeur de Recherche, ICGM

Président

M<sup>me</sup> L. VIAU, Chargée de Recherche, UFC

Examineur

M. A. NGUYEN VAN NHIEN, Professeur, UPJV

Directeur de thèse

M. M. BECUWE, Maître de conférences, UPJV

Co-directeur de thèse

M<sup>me</sup> C. A. AHAD HADAD, Maître de conférences, UPJV

Co-encadrante de thèse





*A ma famille.*



*« Le climat change, nous devrions faire de même »*

*« Mieux vaut prendre le changement par la main avant qu'il ne nous prenne par la gorge »*

*-Winston Churchill-*

*« Si les humains vivaient jusqu'à 1000 ans au lieu de 100 ans et moins, nous aurions eu une  
vue très différente du changement climatique. »*



## *Remerciements*

---

*Avant tout, je désire remercier la Direction générale de l'armement (DGA) ainsi que le Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie (RS2E) pour avoir accordé leur confiance en ce projet et avoir financé ces recherches.*

*Je remercie Mathieu Morcrette, directeur du Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS) ainsi que José Kovensky, directeur du Laboratoire de Glycochimie, des Antimicrobiens et des Agroressources, pour m'avoir accueillie au sein de ces deux laboratoires dans d'excellentes conditions de travail. Je leur suis très reconnaissante pour la confiance qu'ils m'ont accordée dans la réalisation de ce projet.*

*Je tiens tout particulièrement à remercier Sophie Cassaignon, Professeure à Sorbonne Université et Peter Hesemann, Directeur de recherche à l'Institut Charles Gerhardt Montpellier, d'avoir accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs.*

*Je souhaite également remercier Lydie Viau, Chargée de Recherche CNRS à l'Université de Franche-Comté, de me faire l'honneur de participer à ce jury.*

*Je désire exprimer ma plus profonde reconnaissance à Albert Nguyen Van Nhien, Matthieu Becuwe et Caroline A. Ahad hadad, pour avoir respectivement dirigé, co-dirigé et encadré ma thèse. Je leur adresse toute ma gratitude pour leur implication de chaque instant dans ce travail, leur disponibilité permanente et leur soutien sans faille. Je les remercie également pour leurs nombreux conseils éclairés et leur excellente pédagogie. Enfin, je leur suis très reconnaissante de m'avoir permis de travailler en parallèle sur mon projet professionnel et d'avoir accepté que j'intègre l'IAE d'Amiens pour un diplôme en parcours Double Compétence.*

*Je souhaite remercier chaleureusement Benoit Fleutot, Maître de conférences à l'Université de Picardie Jules Verne, pour le temps et l'énergie qu'il a consacré à ma formation en spectroscopie d'impédance électrochimique. Je lui suis très reconnaissante pour son dynamisme et sa motivation quotidienne qui m'ont permis de découvrir et de prendre goût à une discipline qui m'était jusqu'alors inconnue.*

*J'adresse mes sincères remerciements à Carine Davoisne, Maître de conférences à l'Université de Picardie Jules Verne, pour m'avoir formée et permis d'acquérir plus d'autonomie en microscopie électronique à transmission. Son investissement, son énergie et sa passion ont fait de la microscopie une technique que j'affectionne particulièrement. Je la remercie donc pour sa grande pédagogie.*

*Je tiens également à remercier Dominique Cailleu pour m'avoir formée à l'utilisation des spectromètres RMN en phase liquide et solide ainsi que pour sa disponibilité à tout instant. Je remercie David Lesur pour avoir réalisé la caractérisation par spectroscopie de masse haute*

## *Remerciements*

---

*résolution des composés synthétisés à l'occasion de ces travaux. Enfin, je remercie chaleureusement Abel Bil de m'avoir apporté son soutien dans la synthèse de certains composés.*

*Je souhaiterais remercier Michaël Deschamps, Professeur à l'Université d'Orléans et Benjamin Porcheron pour avoir accepté de collaborer avec nous sur ce projet, notamment par l'analyse des échantillons par RMN en phase solide.*

*J'adresse mes sincères remerciements à l'ensemble du personnel du LRCS et du LG2A pour leur disponibilité permanente.*

*En particulier, je remercie tous les acteurs de la thématique MOHPE pour avoir toujours été présents aux réunions mensuelles et pour m'avoir ainsi fait part de leurs nombreux conseils, alors même que j'étais parfois la seule étudiante à présenter. J'ai beaucoup apprécié cet investissement. Je remercie enfin les nouveaux membres de la thématique (doctorants, post-doctorants et stagiaires) pour le dynamisme qu'ils apportent au groupe et leur culture du travail d'équipe.*

*Je souhaiterais exprimer mes chaleureux remerciements à Dominique Larcher, Professeur à l'Université de Picardie Jules Verne, pour nos discussions passionnantes.*

*Je ne saurais oublier Tristan Lombard, Ingénieur d'étude au LRCS, pour son aide sans pareille dans la réalisation des analyses électrochimiques. Je lui suis très reconnaissante pour le temps précieux qu'il m'a accordé et pour m'avoir partagé ses connaissances avec la plus grande pédagogie.*

*Je tiens à remercier les responsables de notre très précieuse boîte à gants pour m'avoir transmis le flambeau et leur savoir-faire, avec beaucoup d'investissement.*

*Je voudrais exprimer ma reconnaissance envers l'ensemble des doctorants, post-doctorants, stagiaires du LRCS et du LG2A, sans qui cette aventure n'aurait jamais été aussi agréable.*

*Je désire également remercier tous les membres de l'orchestre d'Harmonie Saint Pierre et de l'Orchestre Universitaire de Picardie pour m'avoir chaleureusement accueillie dans leurs rangs. Ils ont ainsi contribué à achever une formation scolaire qui, 23 ans plus tôt, avait débuté au rythme de la musique.*

*Je tiens à remercier une personne sans qui ces dernières années d'études n'auraient pas eu la même saveur. Je lui suis profondément reconnaissante pour sa patience inégalable et son soutien quotidien. Enfin, J'associe à ses remerciements mes parents, sans qui rien aurait été possible, et l'ensemble de ma famille pour leur soutien et leur affection.*





## Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

### *CHAPITRE 1 : Electrolytes hybrides pour batteries tout-solide et quasi-solide*

<b>I. Des batteries lithium-ion aux batteries tout-solide .....</b>	<b>25</b>
<b>I.1. Les accumulateurs Li-ion à électrolytes liquides.....</b>	<b>25</b>
I.1.a. Fonctionnement des accumulateurs Li-ion.....	25
I.1.b. Forces et faiblesses des accumulateurs Li-ion.....	29
<b>I.2. Les batteries tout-solide .....</b>	<b>37</b>
I.2.a. Introduction et fonctionnement des accumulateurs tout-solide .....	37
I.2.b. Electrolytes inorganiques et polymères solides.....	43
I.2.b.i <i>Electrolytes inorganiques solides (ISEs)</i> .....	43
I.2.b.ii <i>Electrolytes polymères solides (SPEs)</i> .....	48
I.2.c. Electrolytes hybrides/composites solides (SCEs).....	52
I.2.c.i <i>Electrolytes composites solides Inorganique–Inorganique (ISCEs)</i> .....	52
I.2.c.ii <i>Electrolytes composites solides Polymère–Inorganique (O-ISCEs)</i> .....	53
I.2.c.iii <i>Empilement polymère–céramique–polymère</i> .....	61
I.2.d. Conduction ionique au sein des électrolytes solides.....	62
I.2.d.i <i>Transport ionique au sein des électrolytes inorganiques solides</i> .....	62
I.2.d.ii <i>Transport ionique au sein des électrolytes polymères solides</i> .....	63
I.2.d.iii <i>Transport ionique au sein des électrolytes composites solides</i> .....	64
<b>I.3. Les batteries quasi-solide .....</b>	<b>67</b>
I.3.a. Electrolytes polymères gélifiés (GPEs).....	67
I.3.b. Matériaux cristallins poreux : MOFs/COFs–Electrolyte liquide.....	69

<b>II. Les liquides ioniques pour batteries quasi-solide</b> .....	71
<b>II.1. Des liquides ioniques aux électrolytes liquides ioniques</b> .....	71
II.1.a. Le développement des liquides ioniques .....	71
II.1.b. Le développement des électrolytes liquides ioniques.....	73
<b>II.2. Les électrolytes hybrides solides développés à partir de liquides ioniques</b> .....	78
II.2.a. Les électrolytes hybrides quasi-solide de type ILs–Organique .....	81
II.2.a.i <i>Electrolytes polymères quasi-solide composés de ILs (IL-QSPEs)</i> .....	81
II.2.a.ii <i>QSPEs composés de polyILs (PolyIL-QSPEs)</i> .....	81
II.2.a.iii <i>Electrolytes composites quasi-solide composés de ILs (IL-QSCEs)</i> .....	82
II.2.b. Les électrolytes hybrides quasi-solide de type ILs–Inorganique.....	83
II.2.b.i <i>Matrices inorganiques poreuses–Liquides ioniques</i> .....	83
II.2.b.ii <i>ILs immobilisés sur des nanoparticules inorganiques</i> .....	89
<b>III. Positionnement de la thèse</b> .....	94
<b>IV. Bibliographie</b> .....	101

## ***CHAPITRE 2 : Préparation d'électrolytes hybrides composés de liquides ioniques immobilisés sur des nanoparticules d'oxydes***

<b>I. Synthèses et caractérisation de liquides ioniques</b> .....	123
<b>I.1. Synthèse des liquides ioniques à fonction d'ancrage triéthoxysilane</b> .....	124
I.1.a. Synthèse des liquides ioniques [C <sub>4</sub> C <sub>n</sub> SiIm][TFSI].....	124
I.1.b. Liquides ioniques organosilanes aux motifs polyéthylène glycol .....	127
<b>I.2. Synthèse des liquides ioniques à fonction d'ancrage carboxyle</b> .....	130
I.2.a. Synthèse des liquides ioniques [C <sub>n</sub> C <sub>10</sub> COOIm][TFSI].....	130
I.2.b. Synthèse des liquides ioniques [C <sub>n</sub> C <sub>m</sub> C <sub>2</sub> COOHIIm][TFSI] .....	132

<b>II. Synthèses de nanoparticules d’oxydes et leur caractérisation</b> .....	134
<b>II.1. Nanoparticules de silice</b> .....	134
II.1.a. Synthèse de nanoparticules de SiO <sub>2</sub> par le procédé Stöber .....	134
II.1.b. Résultats des synthèses de nanoparticules de SiO <sub>2</sub> et caractérisations .....	137
<b>II.2. Nanoparticules de dioxyde de zirconium</b> .....	142
II.2.a. Nanoparticules de ZrO <sub>2</sub> synthétisées .....	143
II.2.b. Nanoparticules de ZrO <sub>2</sub> commerciales .....	150
<b>III. Préparation d’hybrides composés de liquides ioniques greffés sur des nanoparticules d’oxydes</b> .....	154
<b>III.1. Greffage de liquides ioniques sur des nanoparticules de silice</b> .....	154
<b>III.2. Greffage de liquides ioniques sur des nanoparticules de dioxyde de zirconium</b> .....	159
III.2.a. Modification de la surface des NPs de ZrO <sub>2</sub> par greffage covalent.....	159
III.2.b. Modification de la surface des NPs de ZrO <sub>2</sub> par coordination .....	166
<i>Conclusion</i> .....	176
<b>IV. Bibliographie</b> .....	177

### **CHAPITRE 3 :**

#### ***Electrolytes hybrides solides – Etude par spectroscopie d’impédance électrochimique et mesures électrochimiques***

<b>I. Impact de la nature et des propriétés texturales de l’oxyde métallique sur la conduction ionique des électrolytes hybrides solides</b> .....	185
<b>I.1. Analyse d’un échantillon par spectroscopie d’impédance électrochimique</b> ...	185
I.1.a. Principe général de la spectroscopie d’impédance électrochimique .....	185

I.1.b. Interprétation des spectres et détermination de la conductivité ionique par EIS.....	187
I.1.c. Préparation des échantillons et protocoles de mesures EIS.....	191
I.1.c.i Ajout d'un sel de lithium au matériau hybride.....	191
I.1.c.ii Préparation des pastilles pour les analyses EIS.....	193
I.1.c.iii Matériel et méthodes de mesure.....	194
<b>I.2. Etat de surface et tailles des nanoparticules SiO<sub>2</sub> : impact sur les propriétés de conduction</b> .....	<b>195</b>
I.2.a. Impact de l'état de surface des nanoparticules SiO <sub>2</sub> sur la conductivité ionique.....	195
I.2.a.i Modifications de surface des nanoparticules SiO <sub>2</sub> .....	196
I.2.a.ii Conductivité ionique des nanoparticules SiO <sub>2</sub> modifiées.....	198
I.2.b. Influence de la taille des nanoparticules sur les propriétés de conduction.....	201
<b>I.3. Choix du support oxyde : impact de la texture du matériau et de la densité de greffage</b> .....	<b>202</b>

## **II. Analyse des électrolytes hybrides par spectroscopie d'impédance électrochimique**..... 205

<b>II.1. Facteurs clefs pour la préparation d'un électrolyte hybride solide</b> .....	<b>207</b>
II.1.a. Impact du type de support sur la conductivité de l'électrolyte – (1).....	207
II.1.b. Influence de la longueur du bras espaceur – (2-2').....	209
II.1.c. Chaînes carbonées linéaires avec ou sans segments éthers – (3).....	210
II.1.d. Impact de la longueur des chaînes PEG – (4).....	211
II.1.e. Impact de la fonction d'ancrage – (5).....	214
II.1.f. Impact de la densité électronique du noyau imidazolium – (6).....	215
II.1.g. Impact de la longueur des substituants du cycle azoté – (7).....	215
<b>II.2. Développement et optimisation d'un électrolyte hybride solide</b> .....	<b>217</b>
II.2.a. Etude morphologique et structurale du matériau hybride ZrO <sub>2</sub> @IL.....	217

II.2.b. Etude de l'électrolyte $ZrO_2@IL/LiTFSI$ par RMN en phase solide .....	220
II.2.c. Optimisation du taux de LiTFSI dans l'électrolyte hybride .....	221
II.2.d. Confrontation avec l'électrolyte hybride $SiO_2@IL/LiTFSI$ .....	223
<b>III. Tests de stabilité électrochimique et intégration de l'électrolyte hybride en batterie tout-solide</b> .....	<b>225</b>
<b>III.1. Stabilité de l'électrolyte hybride solide <math>ZrO_2@IL/LiTFSI</math></b> .....	<b>225</b>
III.1.a. Stabilité chimique .....	225
III.1.b. Stabilité électrochimique .....	226
<i>III.1.b.i Stabilité de <math>ZrO_2@IL/LiTFSI</math> vs lithium métal</i> .....	226
<i>III.1.b.ii Stabilité de <math>ZrO_2@IL/LiTFSI</math> vs l'alliage In-Li</i> .....	228
<b>III.2. Intégration de l'électrolyte hybride en batterie tout-solide</b> .....	<b>231</b>
III.2.a. Mise en forme des demi-cellules .....	231
<i>III.2.a.i Les différents dispositifs étudiés pour un assemblage tout-solide</i> .....	231
<i>III.2.a.ii Assemblage d'une demi-cellule en matrice de compression</i> .....	232
<i>III.2.a.iii Demi-cellule en matrice pour batteries tout-solide</i> .....	234
III.2.b. Intégration en demi-cellules et analyses électrochimiques.....	234
<i>III.2.b.i Analyses EIS et tests électrochimiques des demi-cellules</i> .....	234
<i>III.2.b.ii Impact des interfaces sur les performances du système ASSB</i> .....	241
<i>III.2.b.iii Perspectives et analyses complémentaires</i> .....	242
<b>Conclusion</b> .....	<b>243</b>
<b>IV. Bibliographie</b> .....	<b>245</b>
<b>CONCLUSION GENERALE et PERSPECTIVES</b> .....	<b>249</b>
<b>PARTIE EXPERIMENTALE</b> .....	<b>255</b>



## *Liste des abréviations*

<b>Sigle ou Acronyme</b>	<b>Définition française</b>	<b>Définition anglaise</b>
<b>AC</b>	Courant alternatif	Alternating current
<b>ADEME</b>	Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie	–
<b>AIE</b>	Agence internationale de l'énergie	International Energy Agency
<b>ASSB</b>	Accumulateur/Batterie tout-solide	All-solid-state battery
<b>ASSE</b>	Electrolyte solide	All-solid-state electrolyte
<b>ASSLB</b>	Accumulateur/Batterie tout-solide au lithium	All-solid-state lithium battery
<b>ATG</b>	Analyse thermogravimétrique	Thermogravimetric analysis
<b>ATR</b>	Réflectance totale atténuée	Attenuated total reflectance
<b>BET</b>	Brunauer, Emmett et Teller	Brunauer, Emmett et Teller
<b>BEV</b>	Véhicule électrique à batterie	Battery electric vehicle
<b>BMS</b>	Système de gestion des batteries	Battery management system
<b>CE</b>	Electrode composite	Composite electrode
<b>CESH</b>	Porte-échantillon à environnement contrôlé	Controlled Environment Sample Holder
<b>COF</b>	Structures organiques covalentes	Covalent organic framework
<b>CPE</b>	Elément à phase constante	Constant Phase Element
<b>CV</b>	Voltampérométrie cyclique	Cyclic voltammetry
<b>DC</b>	Courant continu	Direct current
<b>DEC</b>	Carbonate de diéthyle	Diethyl carbonate
<b>DGA</b>	Direction générale de l'armement	–
<b>DGRIS</b>	Direction générale des relations internationales et de la stratégie	Directorate General for International Relations and Strategy
<b>DMC</b>	Carbonate de diméthyle	Dimethyl carbonate
<b>DME</b>	Ether diméthylique	Dimethyl ether
<b>DOL</b>	1,3-dioxolane	1,3-dioxolane
<b>DRX</b>	Diffraction de rayons X	X-ray diffraction
<b>EC</b>	Carbonate d'éthylène	Ethylene carbonate
<b>EIS</b>	Spectroscopie d'impédance électrochimique	Electrochemical impedance spectroscopy
<b>FSI</b>	Anion bis(fluorosulfonyl)imide	bis(fluorosulfonyl)imide anion
<b>FTIR</b>	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	Fourier transform infrared spectroscopy
<b>FTIR-DRIFTS</b>	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion diffuse	Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy

<b>GCPL</b>	Cyclage galvanostatique avec limitation de potentiel	Galvanostatic cycling with potential limitation
<b>GES</b>	Gaz à effet de serre	Greenhouse gas
<b>GIEC</b>	Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat	The Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)
<b>GPE</b>	Electrolyte polymère solide	Gel polymer electrolyte
<b>HEV</b>	Véhicule électrique hybride	Hybrid electric vehicle
<b>HMDS</b>	Hexaméthylidisilazane	Hexamethyldisilazane
<b>HRMS</b>	Spectrométrie de masse haute-résolution	High-resolution mass spectrometry
<b>HSE</b>	Electrolyte hybride tout-solide	Hybrid all-solid-state electrolyte
<b>HSSE</b>		
<b>IL</b>	Liquide ionique	Ionic liquid
<b>ILE</b>	Electrolyte liquide ionique	Liquid ionic electrolyte
<b>IL-GPE</b>	Electrolyte polymère gélifié composé de liquides ioniques	IL-based gel polymer electrolyte
<b>IL-QSCE</b>	Electrolyte composite quasi-solide composé de liquides ioniques	IL-based quasi-solid composite electrolyte
<b>IL-QSE</b>	Electrolyte quasi-solide composé de liquides ioniques	IL-based quasi-solid electrolyte
<b>IL-QSIE</b>	Electrolyte inorganique quasi-solide composé de liquides ioniques	IL-based quasi-solid inorganic electrolyte
<b>IL-QSPE</b>	Electrolyte polymère quasi-solide composé de liquides ioniques	ILs-based quasi-solid polymer electrolyte
<b>ISCE</b>	Electrolyte composite solide Inorganique–Inorganique	Inorganic–Inorganic solid composite electrolyte
<b>ISE</b>	Électrolyte inorganique solide	Inorganic solid electrolyte
<b>ITS</b>	Système de contrôle des températures	Intermediate temperature system
<b>LIB</b>	Accumulateur/Batterie lithium-ion	Lithium-ion batterie
<b>LMB</b>	Accumulateur/Batterie au lithium métal	Lithium metal battery
<b>MEB</b>	Microscopie électronique à balayage	Scanning Electron Microscopy
<b>MET</b>	Microscopie électronique en transmission	Transmission Electron Microscopy
<b>MOF</b>	Réseaux organométalliques poreux	Metal-organic framework
<b>MSN</b>	Nanoparticule de silice mésoporeuse	Mesoporous silica nanoparticle
<b>NP</b>	Nanoparticule	Nanoparticle
<b>O-ISCE</b>	Electrolyte composite solide Polymère–Inorganique	Polymer–Inorganic solid composite electrolyte
<b>PAN</b>	Polyacrylonitrile	Polyacrylonitrile
<b>PC</b>	Carbonate de propylène	Propylene carbonate
<b>PEG</b>	Polyéthylène glycol	Polyethylene glycol

<b>PEO</b>	Poly(oxyde d'éthylène)	Poly(ethylene oxide)
<b>PHEV</b>	Véhicule électrique hybride rechargeable	Plug-in hybrid electric vehicle
<b>polyILs</b>	Liquides ioniques polymériques	Polymeric ionic liquids
<b>PMMA</b>	Poly(méthacrylate de méthyle)	Poly(methyl methacrylate)
<b>PVA</b>	Alcool polyvinylique	Poly(vinyl alcohol)
<b>PVC</b>	poly(chlorure de vinyle)	polyvinyl chloride
<b>PVdF</b>	poly(fluorure de vinylidène)	poly(vinylidene fluoride)
<b>PVdF-HFP</b>	poly(fluorure de vinylidène-hexafluoropropylène)	poly(vinylidene fluoride)-co-hexafluoropropylene)
<b>QSSE</b> <b>QSE</b>	Electrolyte hybride quasi-solide	Quasi-solid-state electrolyte
<b>RS2E</b>	Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie	–
<b>RTE</b>	Réseau de transport d'électricité	–
<b>RTIL</b>	Liquides ioniques à température ambiante	Room temperature ionic liquid
<b>SCE</b> <b>CSE</b> <b>CSSE</b>	Electrolyte composite solide	Solid composite electrolyte / composite solid-state electrolyte
<b>SDES</b>	Service des données et des études statistiques	–
<b>SEI</b>	Interphase entre l'électrolyte et l'électrode	Solid-electrolyte interphase
<b>SPE</b>	Electrolyte polymère solide	Polymer solid electrolyte
<b>SSE</b> <b>SE</b>	Electrolyte solide	Solid-state electrolyte
<b>TEA</b>	Triéthylamine	Triethylamine
<b>TEGDME</b>	Tétraéthylène glycol diméthyléther	Tetraethylene glycol dimethyl ether
<b>TEOS</b>	Orthosilicate de tétraéthyle	Tetraethyl orthosilicate
<b>TFSI</b>	anion bis(trifluorométhanesulfonyl)imide	bis(trifluoromethanesulfonyl)imide anion
<b>UE</b>	Union européenne	European Union
<b>VE</b>	Véhicule électrique	Electric vehicle
<b>VTF</b>	Vogel–Tammann–Fulcher	Vogel–Tammann–Fulcher



## **INTRODUCTION GENERALE**

---





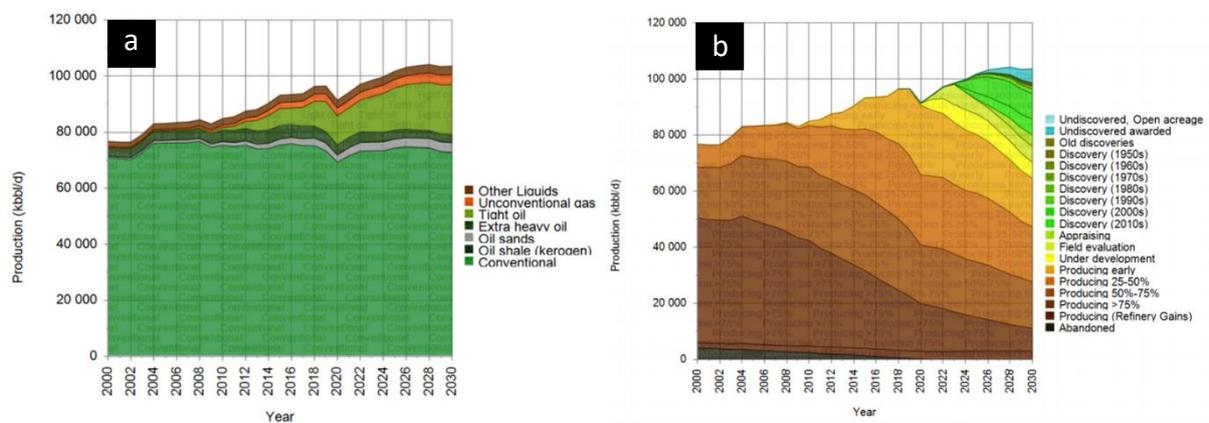
2008,

date à laquelle le pic historique de production du pétrole brut conventionnel a été franchi, confirme l'AIE (agence internationale de l'énergie) dans son rapport *World Energy Outlook 2018* (AIE, *WEO 2018*, p. 45).<sup>1</sup> L'information est également relayée par le *think tank* « The Shift Project » dans son récent rapport d'analyse prospective, daté de 2020.<sup>2</sup> Ce pic de production s'élève à 69 millions de barils par jour (Mbbbl/j) et a subi depuis un déclin d'environ 2,5 Mbbbl/j (AIE, *ibid.*, p. 142).<sup>1</sup> Dans ce rapport annuel de 2018, l'AIE alertait, selon ses mots, d'un « resserrement de l'offre » pétrolière mondiale d'ici 2025 (AIE, *ibid.*, p. 28).<sup>1</sup> Le manque de projets d'explorations de pétrole conventionnel (issu de réservoirs géologiques classiques) serait à l'origine de ce risque.

### ***1. L'Europe face au déclin des approvisionnements en combustibles fossiles.***

Pour réaliser l'analyse des approvisionnements pétroliers futurs, *The Shift Project* s'appuie sur des bases de données alimentées par la société norvégienne Rystad Energy et dont les données proviennent de l'industrie pétrolière. Par ailleurs, la production de pétrole se mesure usuellement en kbbbl/j, correspondant à 1000 barils par jour. La [Figure 1, a](#), extraite du rapport de *The Shift Project* (2020), illustre le franchissement du pic de production du pétrole conventionnel en 2008, suivi d'un déclin de -4,4 % entre 2008 et 2019. Au regard de ces projections, l'AIE et Rystad Energy s'accordent à dire que ce maximum ne sera plus dépassé, même au-delà de 2030. Le reste de la production attendue sur la période 2019-2030 serait assuré par le pétrole dit non-conventionnel, désignant le « pétrole de schiste » (en anglais, *Tight oil*) obtenu notamment par la méthode de fracture hydraulique, ainsi que par les sables bitumineux. Lorsque l'évolution de la production est représentée en fonction de la maturité des sources

d'extractions ([Figure 1, b](#)), il apparaît que la moitié de la production en 2021 provient de sources dites « matures » (*producing > 50 %*), dont les réserves ont déjà commencé à décliner. En outre, à partir de 2023 la production devra être maintenue par la mise en exploitation de découvertes déjà réalisées (*discovery*) puis, à partir de 2026, cette croissance devra être assurée par des découvertes futures hypothétiques (*Undiscovered*). Rystad Energy estime que 70 % de ces deux dernières catégories seront fournis par du *tight oil* ou par des liquides de gaz naturel, issus de puits de « gaz de schiste » (*unconventional gas*). Ces méthodes d'extractions mobilisent des investissements et des moyens techniques plus importants, sans quoi la production chuterait irrémédiablement.



**Figure 1** : Production mondiale de carburant liquide fossile sur la période 2000-2030, pronostiquée par Rystad Energy à partir de 2020, en distinguant : **(a)** le pétrole conventionnel des hydrocarbures non-conventionnels et **(b)** les sources d'extraction en fonction de leur maturité. Source : Rystad Energy UCube, version 06/06/2020.

Dans ce contexte d'approvisionnements futurs en déclin, l'Europe est particulièrement menacée de par ses capacités de production insuffisantes pour subvenir à sa consommation ([Figure 2](#)). En effet, d'après le rapport de la société BP en 2021, *Statistical Review of World Energy* (p. 15, 22),<sup>3</sup> l'Europe est le premier importateur mondial de pétrole brut devant la Chine et les États-Unis tandis que la Russie, les États-Unis et l'Arabie Saoudite sont les trois premiers producteurs mondiaux. Les principaux fournisseurs de l'Europe sont la Russie (30 % des importations), les pays de l'ex-Union soviétique (42 % des importations) ainsi que l'Afrique (10 % des importations). En outre, le rapport 2020 de *The Shift Project* précise que l'Allemagne est davantage dépendante des importations de pétrole en provenance de la Russie, que la France. Cette dernière importe son pétrole majoritairement d'Algérie et des pays de l'ex-URSS.

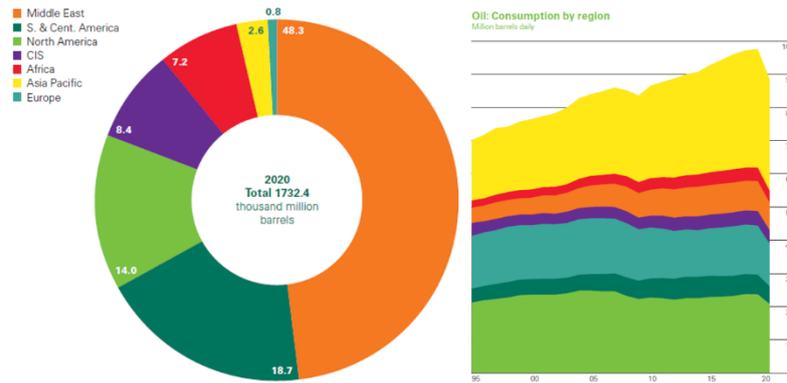


Figure 2 : (gauche) Répartition des réserves de pétrole mondiales avérées en 2020 (en milliard de barils) ; (droite) Consommation de pétrole par région en 2020 (en million de barils par jour). Source : BP, *Statistical Review of World Energy 2021*.

Dès lors, l'Europe va devoir faire face au déclin de la production de ses fournisseurs majeurs que sont la Russie, les pays de l'ex-URSS et l'Afrique. En effet, Rystad Energy estime que la Russie a franchi son pic de production en 2019 (à 11,67 Mbbl/d). Comme l'illustre la Figure 3, a, les études prospectives annoncent un déclin de 9 % entre 2019 et 2030. Par ailleurs, l'AIE alertait déjà en 2010 de la décroissance du pétrole russe à l'horizon 2020. Cette régression se cumule à celle de l'Azerbaïdjan (débutée en 2009) et devrait être suivie par celle du Kazakhstan, à partir de 2025 (Figure 3, b ; *The Shift Project*, 2020, p. 36).<sup>2</sup>

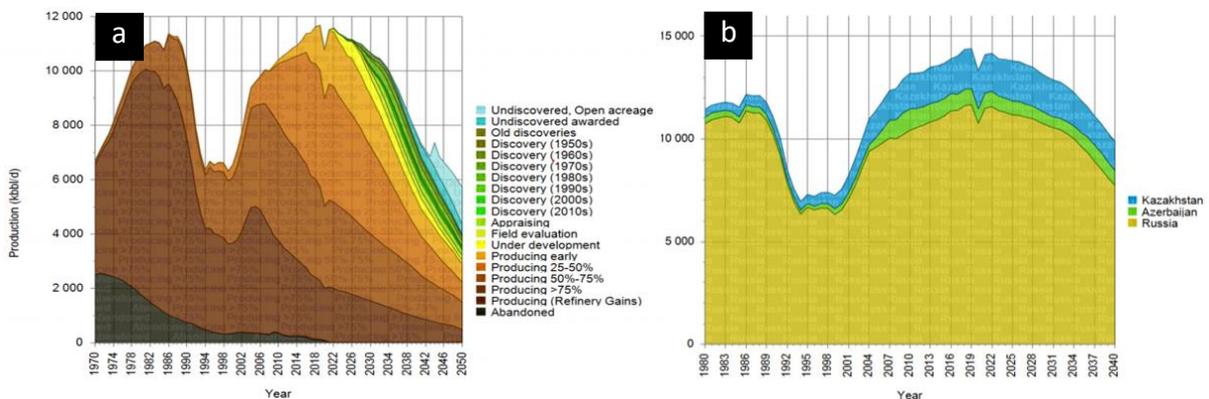


Figure 3 : Production de combustibles fossiles liquides (kbb/j) en : (a) Russie de 1970 à 2050, par catégorie de cycle de vie et (b) Russie, Kazakhstan et Azerbaïdjan de 1980 à 2040.

Source : Rystad Energy UCube, version 06/06/2020.

L'Algérie, fournisseur pétrolier conséquent du sud de l'Europe et notamment de la France, subit un déclin de sa production déjà entamé depuis 2007 (-23,6 % entre 2007-2019). Sa production est principalement « mature » et Rystad Energie estime une baisse de 13 % de 2019 à 2030 (Figure 4, a). De la même manière, les fournisseurs de l'Europe situés dans le

Golfe de Guinée vont subir une baisse de production entre 2019 et 2030 selon Rystad Energie. De plus, les réserves de l'ouest Africain se situent majoritairement au large, c'est pourquoi ces pays doivent faire face à des productions plus coûteuses (Figure 4, b).

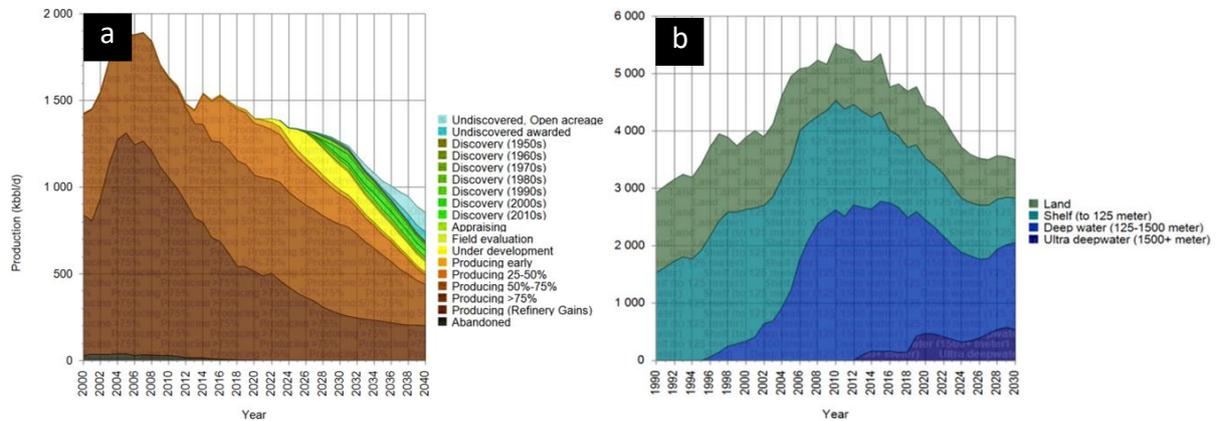


Figure 4 : Production de combustibles fossiles en : (a) Algérie de 2000 à 2040 par catégorie de cycle de vie et (b) Ouestr Africain de 1990 à 2030 par situation géographique.  
 Source : Rystad Energy UCube, version 06/06/2020.

Au regard de ces analyses prospectives, *The Shift Project* alerte du risque de contraction des sources d'approvisionnement de l'Europe en pétrole pouvant atteindre 1 % à 8 % entre 2019 et 2030.<sup>2</sup> Idéalement, la diminution de la consommation en pétrole de l'Europe devrait être de 3,4 % par an d'ici à 2030 et supérieure à 5 % par an d'ici à 2040, afin de remplir les objectifs climatiques de l'Accord de Paris signé en 2015. Par ailleurs, à cette réduction de l'approvisionnement s'ajoute l'importante volatilité des prix, déjà observée au cours de la dernière décennie, qui a pour conséquence de complexifier la prévision des politiques d'investissements. Pour finir, L'AIE et Rystad Energie estiment que la croissance des pays émergents sera responsable d'une augmentation de la demande en pétrole par l'Asie et par l'Afrique d'ici à 2030, cela même alors que leur production est déjà en déclin. Selon Rystad Energy, la Chine a en effet franchi son pic pétrolier en 2015.

A partir de ces observations, *The Shift Project* conclut que l'Europe va subir des contraintes physiques d'approvisionnement très plausibles au cours des années 2020, c'est-à-dire demain, et probablement inévitable au cours des années 2030. Ces contraintes sont des périls économiques et géopolitiques pour l'Europe, c'est pourquoi il apparaît nécessaire d'amorcer une transition vers une indépendance vis-à-vis du pétrole. D'autre part, le réchauffement climatique est un danger qui s'ajoute au déclin de la production pétrolière. En effet, si la transition énergétique n'est pas suffisamment efficace, l'Europe devra faire face aux

contraintes sur l'accès au pétrole, dont elle est à ce jour très dépendante. Il existe donc deux raisons fondamentales d'entamer le déploiement de différentes politiques de transitions énergétiques ambitieuses : des raisons **géopolitiques** et **écologiques**.

De manière plus détaillée, la chute brutale visible sur chaque figure à l'année 2020 est imputable à la crise de la COVID-19, responsable d'une réduction de -9,3 % de la consommation en pétrole et d'une chute de la production mondiale de pétrole de -6,6 Mb/j (BP, *SRWE 2021*, p. 3-6).<sup>3</sup> La société BP estime que la demande mondiale d'énergie a baissé de 4,5 % et que les émissions mondiales de CO<sub>2</sub> provenant de la consommation d'énergie ont été réduites de 6,3 % (-2,1 Gt de CO<sub>2</sub>). Il s'agit des plus fortes baisses dans l'histoire depuis l'après-guerre, rétablissant les émissions de CO<sub>2</sub> au même niveau que celles mesurées en 2011. Selon, la société BP, la réduction en émission de CO<sub>2</sub> de 2020 serait ce dont le monde aurait besoin chaque année pendant les 30 prochaines années pour atteindre les objectifs climatiques des accords de Paris. Les émissions de CO<sub>2</sub> diminueraient alors de 85 % d'ici 2050 et permettrait un maintien de l'augmentation de la température moyenne mondiale entre +2 °C et +1,5 °C, au-dessus des niveaux préindustriels (BP, *SRWE 2021*, p. 4).<sup>3</sup>

Outre les choix géopolitiques, le réchauffement climatique est un péril imminent qui, en tant que tel, constitue une raison majeure pour amorcer une sortie du pétrole, tout particulièrement dans le cas de l'Europe qui a tout intérêt à réduire sa dépendance de manière anticipée.

## ***2. Un péril climatique imminent : vers une transition énergétique nécessaire***

Tout d'abord, l'origine anthropologique du changement climatique ne peut raisonnablement plus être remise en question et fait consensus dans l'ensemble de la communauté scientifique. Le GIEC (groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat, en anglais IPCC) écrivait dans son 5<sup>e</sup> rapport de synthèse que le degré de certitude concernant le lien entre les activités humaines et ce phénomène s'élève à hauteur de 95 % (GIEC, *Rapport de synthèse 2014*, p. V).<sup>4</sup>

Malgré le danger qu'induit la dépendance d'un recours aux ressources fossiles comme source d'énergie primaire, les énergies fossiles ont encore compté en 2020 pour 83,1 % du mix énergétique mondial et 61,3 % de la production mondiale d'électricité, d'après le récent rapport de la société BP (*SRWE 2021*, p. 12).<sup>3</sup> En 2020, le pétrole représentait à lui seul 31,2 % de la

consommation mondiale d'énergie primaire et le charbon s'élevait à 27,2 % (Figure 5). Une transition énergétique par électrification semble pour l'heure compromise, compte tenu du fait que le charbon représentait en 2020 la source principale d'électricité dans le monde, à hauteur de 35,1 %. Afin d'entamer une transition écologique, il est donc indispensable de décarboner la production d'électricité.

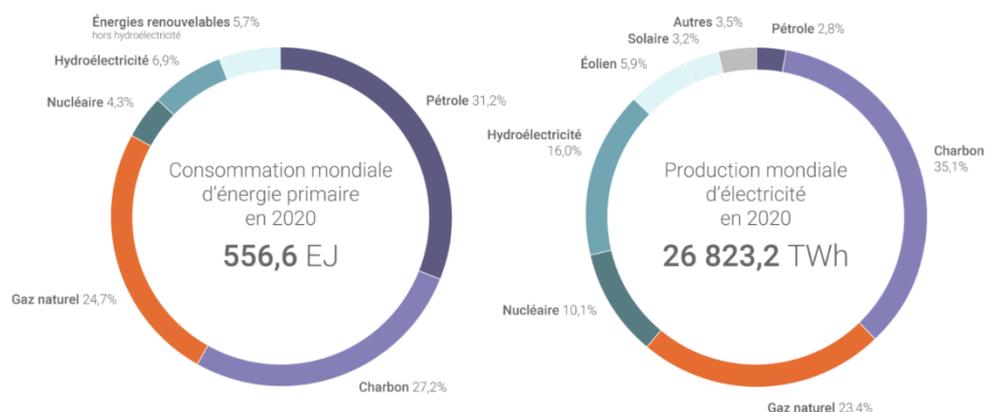


Figure 5 : (gauche) Consommation mondiale d'énergie primaire en 2020 ; (droite) Production mondiale d'électricité en 2020, en fonction des ressources utilisées. Source : ©Connaissance des Energies | d'après BP *Statistical Review of World Energy 2021*.

La décarbonisation de l'électricité s'avère d'autant plus urgente que la combustion du charbon, première source d'électricité dans le monde, participe pour 39 % des émissions de CO<sub>2</sub> devant la combustion de pétrole (30 %) et le gaz naturel (19 %) en 2018 (Figure 6, SDES 2019 ; AIE, WEO 2020).

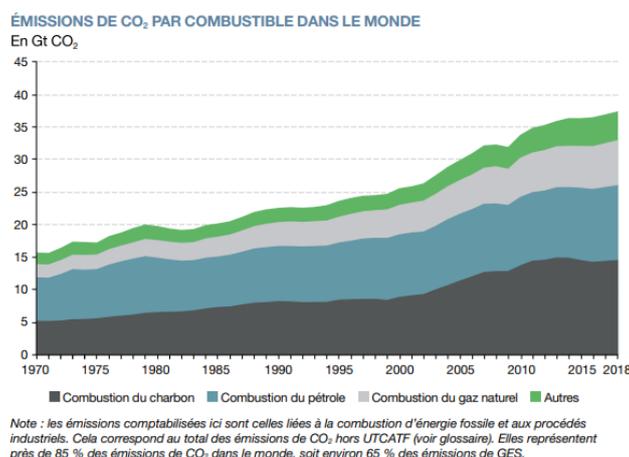
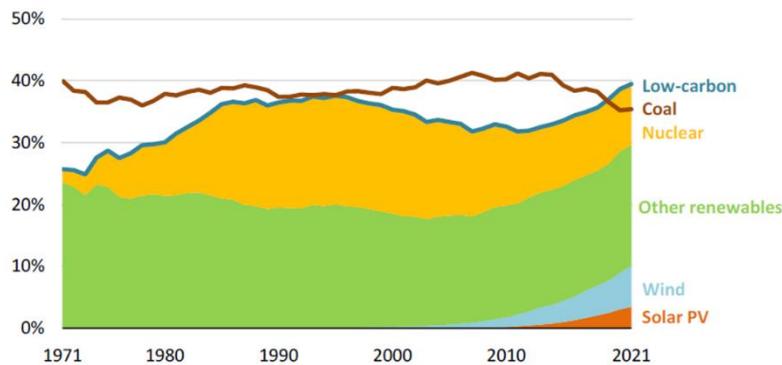


Figure 6 : Répartition des émissions de CO<sub>2</sub> mondiales par combustible, de 1970 à 2018. Sources : SDES, 2019 ; AIE, WEO 2020.

Par ailleurs, la société BP constate une progression en 2020 de +9,7 % des énergies renouvelables et +1% de l'hydroélectricité (BP, *SRWE 2021*, p. 12).<sup>3</sup> Malgré cette progression, les filières éolienne et solaire n'ont représenté respectivement que 5,9 % et 3,2 % du mix électrique mondiale en 2020, devant l'hydroélectricité (16 %) et le nucléaire (10,1 %). Dans son rapport *Global Energy Review 2021* (p. 23),<sup>5</sup> L'AIE estime qu'en combinant la production d'électricité provenant des sources renouvelables avec le nucléaire, les sources de production d'électricité à faible émission de CO<sub>2</sub> dépassent la production mondiale des centrales au charbon en 2021 ([Figure 7](#)). Selon l'AIE, la production d'électricité renouvelable en 2021 atteindra la croissance annuelle la plus importante depuis 1970. Le solaire photovoltaïque ainsi que l'éolien contribueront aux deux tiers de cette expansion et la Chine représentera presque la moitié de cette croissance, devant les Etats-Unis, l'Union européenne (UE) et l'Inde (*Global Energy Review 2021*, p. 3).<sup>5</sup> Cette progression des sources d'énergie renouvelables dans le mix énergétique mondiale montre une volonté de faire évoluer les sources d'électricité. En France, la production d'électricité d'origine éolienne progresse de 17,3 % en 2020, et la place au rang de la 3<sup>e</sup> source d'électricité bas-carbone après le nucléaire et l'hydroélectricité.



[Figure 7](#) : Part des sources bas-carbone et du charbon dans la production mondiale d'électricité de 1971 à 2021. Source : AIE, *Global Energy Review 2021*.

### 3. Le rôle clé de l'électrification du transport dans la transition énergétique

En s'intéressant à la répartition sectorielle des émissions mondiales de CO<sub>2</sub>, on s'aperçoit que le transport occupe la 2<sup>de</sup> place dans les émissions (25 % en 2018), après le secteur de la production d'énergie (41 % en 2018), dans le monde et l'Europe ([Figure 8](#), *Chiffre clé du Climat - édition 2021* (p. 38),<sup>6</sup> d'après AIE 2020). Au sein de l'Union européenne, la France est un cas particulier car sa production d'électricité est décarbonée à hauteur de 92,5 % ([Figure 8](#)), grâce à la part importante du nucléaire dans cette production (67,1 % en 2020) (RTE, *Bilan Electrique 2020*, p. 25).<sup>7</sup> Par conséquent, le transport constitue le 1<sup>er</sup> secteur

émetteur de CO<sub>2</sub> en France (41 % en 2018), devant celui de la production d'électricité (12 % en 2018).

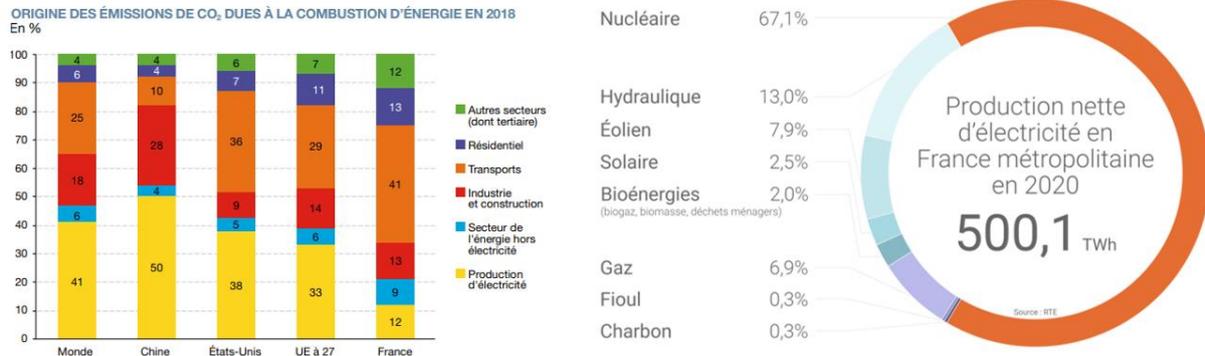


Figure 8 : (gauche) Répartition sectorielle des émissions de CO<sub>2</sub> en 2018. Source : AIE, 2020 ; (droite) Production d'électricité en France, en 2020.

Source : ©Connaissance des Energies, d'après RTE, *Bilan Electrique 2020*.

Compte tenu de la part importante de CO<sub>2</sub> émis par le secteur du transport, entreprendre de décarboner celui-ci semble être une stratégie pertinente dans le but de réduire l'impact des activités humaines sur l'environnement. Ceci est d'autant plus vrai pour la France, pour qui le transport est le 1<sup>er</sup> secteur à l'origine des émissions en CO<sub>2</sub>. Par ailleurs, le déclin des productions de pétrole annoncé est une seconde raison pour réduire la dépendance du transport aux énergies fossiles, à l'échelle mondiale.

De manière plus précise, le transport routier contribue le 1<sup>er</sup> aux émissions de gaz à effet de serre au sein du secteur des transports dans l'Union européenne en 2018 (Figure 9, AEE, Agence européenne pour l'environnement, 2020). Dans ce contexte, la décarbonation des moyens de transports par leur électrification constitue un facteur clé de la transition énergétique. Pour s'orienter vers cela, la société BP estime le rôle de l'électrification du transport dans la stratégie écologique d'ici à 2050, selon 3 différents scénarios (Figure 9, BP, *Energy Outlook 2020*, p. 69).<sup>8</sup> D'après leurs études prospectives, le secteur du transport représenterait les deux tiers de la baisse de consommation des combustibles liquides en suivant le scénario dit *rapid* (conforme à la limitation de la hausse en température mondiale de +2 °C au-dessus des niveaux préindustriels, d'ici 2100). La baisse de consommation induite par le secteur du transport serait de 60 % dans le scénario *Net Zero* (conforme à la limitation de la hausse en température de +1,5 °C d'ici 2100). Dans un récent rapport de l'AIE daté de 2021 (*Net zero by 2050*, p. 152),<sup>9</sup> l'agence présente une feuille de route à suivre pour un scénario *Net Zero*. Parmi les étapes clés, elle propose une électrification du transport. Elle estime nécessaire que 60 %

des ventes mondiales de voitures correspondent à des voitures électriques (VE) d'ici 2030, 50 % des camions d'ici 2035 et propose un arrêt des ventes de voitures à combustion aux horizons 2035. Le troisième scénario représentés, sous le nom de *Business-as-usual*, correspond à la situation où aucune politique de lutte contre le changement climatique ne serait mise en place.

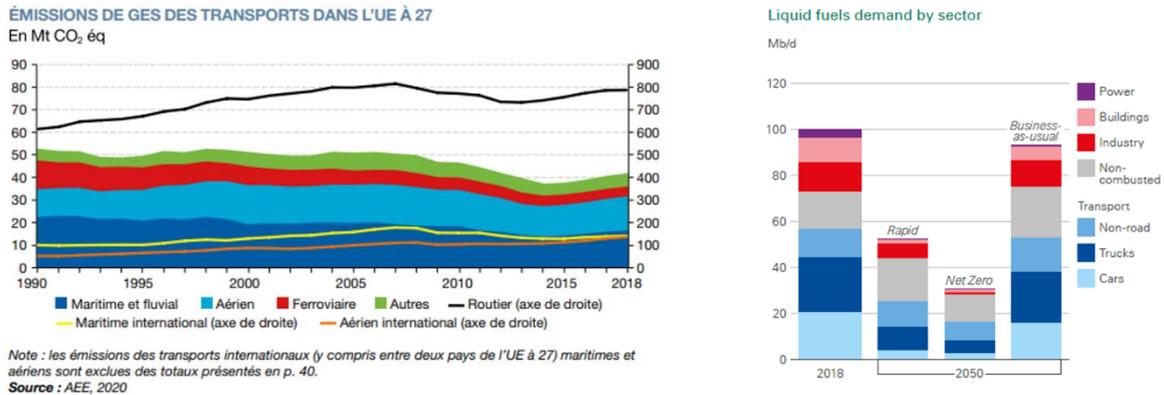


Figure 9 : (gauche) Emission des GES dans le secteur du transport de 1990 à 2018. (droite) Evolution de la demande en combustibles liquides par secteur selon le scénario suivi pour la transition énergétique, d'ici à 2050. Source : BP, *Energy Outlook 2020*.

Pour conclure, l'électrification du transport est une étape clé indispensable pour pouvoir respecter une hausse de la température moyenne de 1,5 °C–2 °C au-dessus des niveaux préindustriels d'ici 2100, en parallèle d'autres politiques de transition pour les secteurs de la construction, de la production d'électricité, du chauffage et de l'industrie. En plus d'un impact à la baisse sur les émissions de gaz à effet de serre, la société iQAir montre que l'utilisation de transports alimentés par de l'énergie décarbonée serait bénéfique pour lutter contre la pollution atmosphérique et ses conséquences sanitaires (iQAir, *2020 World Air Quality Report*).<sup>10</sup> D'après ce rapport, la pollution de l'air ainsi que les particules de l'air (classées par l'Organisation mondiale de la santé comme cancérigènes certains pour l'homme) contribuent à 7 millions de décès prématurés par an dans le monde

#### 4. Le déploiement en masse des véhicules électriques : Limites, Recherches et Perspectives

Dans ce contexte, le déploiement des ventes de véhicules électriques à grande échelle est propice à la recherche scientifique pour le développement des « batteries du futur ». Les principales pistes de recherche suivront 4 axes : *i*) la baisse du prix des batteries ; *ii*) la hausse des performances ; *iii*) l'amélioration de la sécurité et *iiii*) la réduction de l'empreinte environnementale (DGRIS, *L'alliance européenne des batteries*, p. 30, 2020).<sup>11</sup>

Par ailleurs, un aperçu du marché de l'automobile français montre un très fort dynamisme des ventes de véhicules environnementalement performants en 2020, malgré une baisse des ventes globales de 25,5 %, imputée à la COVID-19. Les ventes de voitures électriques ont fait un bond de +159 %, +301 % pour les ventes de véhicules hybrides rechargeables et +58,1 % de véhicules hybrides non rechargeables ([Figure 10](#)). En France, les voitures électriques ont atteint en 2020 une part de marché de 6,7 % contre 1,9 % en 2019. Cette augmentation des ventes peut s'expliquer notamment par les incitations fiscales déjà mises en place, la maturité technologique atteinte et l'élargissement de l'offre par les constructeurs. D'ici 2030, la nécessaire électrification du marché entrainera la multiplication par 10 de la demande mondiale en batterie par rapport à 2020 (DGRIS, *ibid.*, 2020).<sup>11</sup>

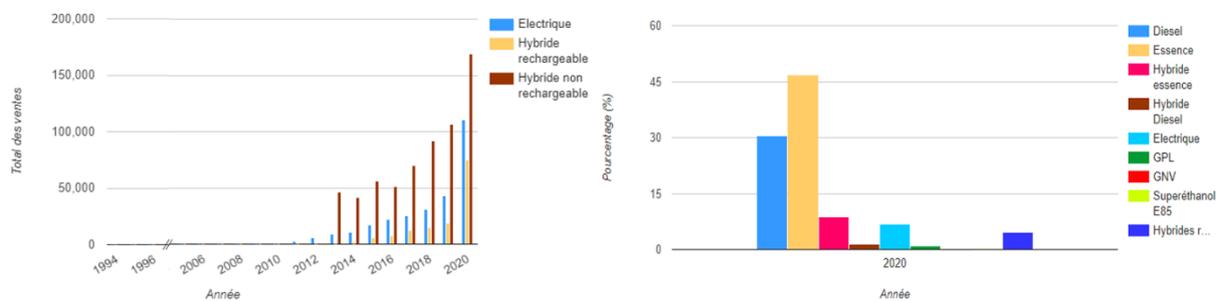


Figure 10 : (gauche) Evolution des ventes de véhicules particuliers neufs environnementalement performants de 1994 à 2020 ; (droite) Répartition des ventes de véhicules particuliers neufs par énergie, en 2020. Source : Car Labelling, ADEME, 2021.

Ce marché mondial en expansion est le lieu de compétition entre les différentes technologies de batteries Li-ion, pour s'imposer sur le marché. Ces technologies composées d'électrolytes liquides sont les suivantes : LCO, LMO, LFP, NCA, NMC ([Tableau 1](#)).

A ce jour, la technologie NMC domine le marché à hauteur de 41 %, devant la technologie LFP (34 %) et LCO (11 %), [Figure 11](#). Cependant, de nouvelles technologies vont voir le jour dans la décennie à venir. Parmi elles, les batteries tout-solide (de l'anglais *Solid State Batteries*) font l'objet de nombreuses recherches et de dépôts de brevets selon l'AIE (IAE-EPO, *Innovation in batteries and electricity storage 2020*).<sup>12</sup> L'utilisation d'un électrolyte solide et d'une cathode lithium métal au sein de ces technologies permettra de renforcer la sécurité des batteries en supprimant l'électrolyte liquide inflammable, ainsi que d'augmenter la densité gravimétrique et volumétrique (AIE, *Global EV Outlook 2020*).<sup>13</sup> La technologie tout-solide est identifiée par l'UE comme étant la 4<sup>e</sup> génération des batteries. En outre, d'autres

technologies de batteries sont en cours de recherche et de développement. On peut citer les technologies lithium-soufre, sodium-ion et lithium-air (AIE, *ibid.* 2020).<sup>13</sup>

Technologie	Lithium Cobalt Oxyde	Lithium Manganese Oxyde	Lithium Fer Phosphate	Lithium Nickel Cobalt Aluminium	Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxyde
<b>Abréviation</b>	LCO	LMO	LFP	NCA	NMC
<b>Mise sur le marché</b>	1991	1996	1996	1999	2008
<b>Composé chimique</b>	LiCoO <sub>2</sub>	LiMnO <sub>4</sub>	LiFePO <sub>4</sub>	LiNiCoAlO <sub>2</sub>	LiNiMnCoO <sub>2</sub>
<b>Composants de la cathode</b>	Cobalt	Manganèse	Phosphate de fer lithié	Nickel ; Cobalt ; Aluminium	Nickel ; Manganèse Cobalt

Tableau 1 : Les 5 technologies de batteries Li-ion présentes sur le marché mondial.

Source : adapté de Avicenne Energy, Battery University.

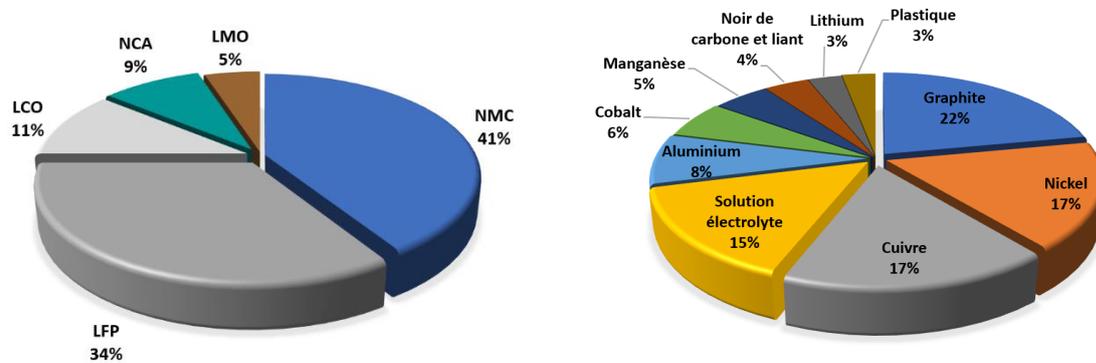


Figure 11 : (gauche) Répartition des technologies de batteries Li-ion sur le marché mondial en 2018 (en % du volume de production). Source : adapté de Avicenne Energy 2019.

(droite) Composition d'une batterie Li-ion NMC622 (en % du poids total).

Source : adapté de AIE, *Innovation in batteries and electricity storage*, 2020.

Ce déploiement à grande échelle d'ici à 2030 élèvera l'Union européenne à la place du second marché client devant la demande des Etats-Unis, mais derrière la Chine qui concentrera encore environ 40 % de la demande totale (*European Technology and Innovation Platform on Batteries*, 2020). Cependant, cette forte demande de l'UE contribue aussi à être un risque pour elle. Pour l'heure, la Chine produit en effet 2/3 des batteries Li-ion dans le monde. Concernant la production minière en lithium, 4 pays concentrent à eux seuls l'essentiel de la production minière mondiale en 2019 : l'Australie, le Chili, la Chine et l'Argentine (d'après l'USGS, l'Institut d'études géologiques des États-Unis). C'est pourquoi la Commission européenne considère les batteries comme des « produits critiques » du fait des risques potentiels d'approvisionnement. Tandis que l'UE doit amorcer une transition énergétique pour réduire sa

dépendance aux énergies fossiles, les technologies et ressources nécessaires à cette transition sont contrôlées par un petit nombre d'acteurs (pays et producteurs) : cette situation s'apparente à un oligopole. Ainsi, les problèmes majeurs qui pourraient être reprochés à l'adoption en masse de véhicules électriques consiste en des risques d'**approvisionnement** et des risques **géopolitiques**. Ces risques s'apparentent à ceux que l'UE rencontre déjà avec les énergies fossiles, auxquels s'ajoute le déclin annoncé de la production de ces dernières. A ce jour, les batteries ont recours à l'utilisation de nombreux minerais pour leur fabrication ([Figure 11](#)). En 2020, la Commission européenne a rajouté le lithium dans la dernière liste regroupant les matières premières critiques pour l'UE, au sein de laquelle figurait déjà en 2017 le cobalt et le graphite naturel (Commission européenne, *Résilience des matières premières critiques*, 2020).<sup>14</sup> Concernant le cuivre, on estime qu'un véhicule électrique contient 3 à 9 fois plus de cuivre qu'un véhicule composé d'un moteur à explosion. A titre d'exemple, Il représente 17 % d'une batterie lithium-ion NMC622 ([Figure 11](#), AIE, *Innovation in batteries and electricity storage*, 2020, p. 49).<sup>12</sup> Il est donc nécessaire de surveiller la disponibilité de ce métal, d'autant plus qu'il possède une place majeure dans la transition des secteurs de l'énergie et du transport. Pour autant, des études concluent que les réserves en lithium devraient être suffisantes pour répondre à la forte demande jusqu'à la fin du siècle.<sup>15,16</sup> A l'inverse, une étude montre que les réserves européennes en lithium et nickel seraient épuisées autour de 2025, tandis que ses réserves en cobalt et manganèse suffiront à répondre à la demande européenne.<sup>17</sup>

A ce titre, les limites au déploiement des véhicules électriques semblent moins être **géologiques** plutôt que **géopolitiques**, du fait de l'inégale répartition des ressources et de leur exploitation. Cependant, la recherche s'active à essayer de réduire l'impact environnemental de la production, notamment en changeant les composants ou en améliorant la recyclabilité des batteries.<sup>18</sup> Ces deux axes peuvent également permettre de réduire la dépendance de l'UE vis-à-vis des pays exploitants, en ce qui concerne les minéraux. D'autres part, l'UE a autorisé la mise en place de projets et de financements afin de retrouver une place parmi les acteurs majeurs actuels et de concurrencer l'Asie. Un premier projet d'intérêt commun avait été signé en 2019 (connu sous le nom du projet d'Airbus des batteries) et un second a été récemment accepté, en 2021, sous le nom de « innovation européenne en matière de batteries » (*European Battery Innovation*). Pour les deux projets, il s'agit de financements estimés autour de 15 milliards d'euros, laissant entrevoir de belles perspectives pour la recherche vers la batterie du futur.

Cette thèse s'inscrit dans le domaine de recherche des batteries tout-solide et a été co-financée par le RS2E (réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie) et la DGA (direction

générale de l'armement). Les raisons pour lesquelles cette récente technologie est susceptible d'éveiller l'attention de la DGA, résident dans les caractéristiques qui la distinguent des batteries à électrolytes liquides : l'absence de solvant inflammable permet à cette technologie d'atteindre un plus haut niveau de sécurité. Cette amélioration de la sécurité des batteries serait un atout notamment pour le déplacement de véhicules et de matériels par voies aériennes, pour l'instant très réglementé. De plus, la diminution des risques de fuites et d'inflammation au sein de la batterie en cas de perforation du matériel est une raison supplémentaire pour privilégier cette technologie.

La technologie des batteries Li-ion tout-solide est dominée par la première catégorie de batterie, utilisant des électrolytes inorganiques vitreux ou céramiques.<sup>19-22</sup> Ils ont été largement étudiés ces dernières décennies et ont montré une conductivité des ions lithium satisfaisante. On peut citer les matériaux solides à base d'oxydes de type NASICON, pérovskite, grenat et LIPON ainsi que les matériaux à base de sulfure de type Thio-LISICON, et LGPS (Figure 12).<sup>23</sup>

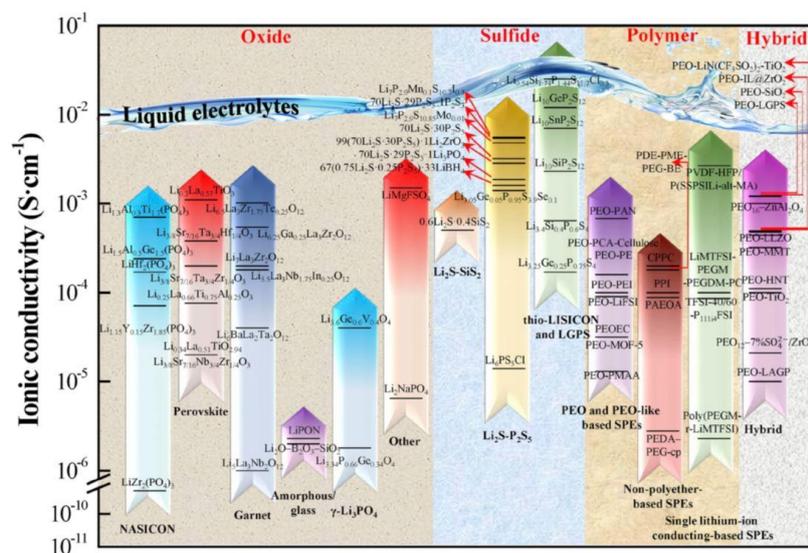


Figure 12 : Conductivité ionique à température ambiante de plusieurs électrolytes solides appartenant à 4 catégories différentes : oxyde, sulfure, polymère, hybride.

Source : Wu et al., Renewable and Sustainable Energy Reviews 109 (2019) 367–385.

Une seconde catégorie d'électrolytes solides s'est révélée être une candidate prometteuse pour les batteries tout-solide : il s'agit des électrolytes polymères solides (SPEs). Les études de ces électrolytes ont débuté par l'exploration des sels de lithium dissous dans l'oxyde de polyéthylène (PEO). Cependant la conductivité de ces matériaux s'est avérée être inférieure à celle des électrolytes liquides ainsi que des électrolytes inorganiques solides, à

température ambiante. Par la suite, plusieurs stratégies ont été développées pour augmenter cette conductivité et ont permis de faire émerger différentes catégories de SPEs, tels que les électrolytes à base de PEO,<sup>24</sup> à base de polysiloxane ou encore les électrolytes polymères solides à conducteur unique d'ions lithium (*Single lithium-ion conducting polymer solid electrolyte*, SLIC-SPEs).<sup>25-27</sup> Cette dernière catégorie de SPEs consiste en l'immobilisation des anions, liés de manière covalente aux chaînes polymères ou immobilisés par des accepteurs d'anions. Les électrolytes inorganiques solides et polymères sont tous deux regroupés dans la catégorie des « électrolytes uniques » (*single electrolytes*). A l'opposé, les électrolytes hybrides solides (HSEs)<sup>28-30</sup> et quasi-solide (QSEs)<sup>31-33</sup> ont fait l'objet de récentes recherches et ont attiré l'attention par leur capacité à intégrer de nouvelles fonctionnalités en combinant la plupart des propriétés de chaque composant de l'hybride.

La présente étude se concentre sur cette dernière catégorie : les électrolytes hybrides quasi-solides. Leur attractivité provient du fait qu'ils combinent à la fois une tenue mécanique indispensable pour lutter contre la formation des dendrites de lithium, une importante stabilité thermique ainsi que des propriétés électrochimiques intéressantes. Ce manuscrit décrit la synthèse et la caractérisation de plusieurs électrolytes solides appartenant à cette catégorie, ainsi que leur intégration en demi-pile. En outre, la relation entre les propriétés de conduction et la structure des matériaux a fait l'objet d'investigations qui ont été regroupées dans ce document.

Ce mémoire est divisé en 4 parties :

- ***Un premier chapitre*** dresse l'état des connaissances dans le domaine des électrolytes solides et plus particulièrement celui des électrolytes hybrides solides et quasi-solides. Les limites auxquelles font face ces matériaux ainsi que le contexte bibliographique à l'origine de cette thèse seront détaillés dans ce chapitre.
- ***Le second chapitre*** décrit la préparation des matériaux hybrides solides sélectionnés, de leur synthèse à leur caractérisation. Les structures ont été choisies afin d'étudier par la suite leur impact sur la conductivité de l'électrolyte final.
- ***Le troisième chapitre*** est consacré aux études des électrolytes solides correspondants, par spectroscopie d'impédance électrochimique. L'impact des différentes caractéristiques de leur structure sur la conductivité a été sondé par EIS. Le plus prometteur d'entre eux a ensuite été choisi, puis l'optimisation de sa composition a été réalisée dans le but de l'intégrer dans une demi-cellule. Pour finir, des tests de stabilité électrochimique et d'intégration en vue d'une utilisation en batterie tout-solide ont été effectués sur cet électrolyte solide.
- ***La Partie expérimentale*** détaille la synthèse des composés et des matériaux. En outre, les conditions d'analyses sont décrites ainsi que l'interprétation des résultats obtenus par résonance magnétique nucléaire (RMN).

## *Bibliographie*

1. International Energy Agency IEA. *World energy outlook 2018*. (2018).
2. The Shift Project. *L'Union européenne risque de subir des contraintes fortes sur les approvisionnements pétroliers d'ici à 2030 - Analyse prospective prudentielle*. (2020).
3. BP. *Statistical review of world energy 2021*. (2021).
4. Pachauri, R. K. & Mayer, L. *Climate change 2014 : synthesis report*. (2014).
5. International Energy Agency IEA. *Global energy review 2021*. (2021).
6. Ministère de la transition écologique. *Chiffres clés du climat - France, Europe et Monde - Édition 2021*. (2020).
7. RTE. *Bilan électrique 2020*. (2021).
8. BP. *Energy outlook - 2020 edition*. (2020).
9. International Energy Agency IEA. *Net zero by 2050 - A roadmap for the global energy sector*. (2021).
10. IQAir. *2020 World air quality report*. (2020).
11. Bonnet, C., Copinschi, P., Hafner, M. & Laboué, P. *L'alliance européenne des batteries : enjeux et perspectives européennes*. (2020).
12. International Energy Agency IEA & EPO. *Innovation in batteries and electricity storage*. (2020).
13. International Energy Agency IEA. *Global EV outlook 2020*. (2020).
14. Commission européenne. *Résilience des matières premières critiques*. (2020).
15. Narins, T. P. The battery business: Lithium availability and the growth of the global electric car industry. *Extr. Ind. Soc.* **4**, 321–328 (2017).
16. Gruber, P. W., Medina, P. A., Keoleian, G. A., Kesler, S. E., Everson, M. P. & Wallington, T. J. Global lithium availability: A constraint for electric vehicles? *J. Ind. Ecol.* **15**, 760–775 (2011).
17. Simon, B., Ziemann, S. & Weil, M. Potential metal requirement of active materials in lithium-ion battery cells of electric vehicles and its impact on reserves: Focus on Europe. *Resour. Conserv. Recycl.* **104**, 300–310 (2015).
18. Harper, G., Sommerville, R., Kendrick, E., Driscoll, L., Slater, P., Stolkin, R., Walton, A., Christensen, P., Heidrich, O., Lambert, S., Abbott, A., Ryder, K., Gaines, L. & Anderson, P. Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles. *Nature* **575**, 75–86 (2019).
19. Sun, C., Liu, J., Gong, Y., Wilkinson, D. P. & Zhang, J. Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries. *Nano Energy* **33**, 363–386 (2017).
20. Liang, J., Luo, J., Sun, Q., Yang, X., Li, R. & Sun, X. Recent progress on solid-state hybrid electrolytes for solid-state lithium batteries. *Energy Storage Mater.* **21**, 308–334 (2019).
21. Sun, Y., Huang, J., Zhao, C. & Zhang, Q. A review of solid electrolytes for safe lithium-sulfur

- batteries. *Sci. China Chem.* **60**, 1508–1526 (2017).
22. Zheng, F., Kotobuki, M., Song, S., Lai, M. O. & Lu, L. Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **389**, 198–213 (2018).
  23. Wu, Z., Xie, Z., Yoshida, A., Wang, Z., Hao, X., Abudula, A. & Guan, G. Utmost limits of various solid electrolytes in all-solid-state lithium batteries: A critical review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **109**, 367–385 (2019).
  24. Mackanic, D. G., Michaels, W., Lee, M., Feng, D., Lopez, J., Qin, J., Cui, Y. & Bao, Z. Crosslinked poly(tetrahydrofuran) as a loosely coordinating polymer electrolyte. *Adv. Energy Mater.* **8**, 1800703 (2018).
  25. Zhang, H., Li, C., Piszcz, M., Coya, E., Rojo, T., Rodriguez-Martinez, L. M., Armand, M. & Zhou, Z. Single lithium-ion conducting solid polymer electrolytes: advances and perspectives. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 797–815 (2017).
  26. Bouchet, R., Maria, S., Meziane, R., Aboulaich, A., Lienafa, L., Bonnet, J.-P., Phan, T. N. T., Bertin, D., Gignes, D., Devaux, D., Denoyel, R. & Armand, M. Single-ion BAB triblock copolymers as highly efficient electrolytes for lithium-metal batteries. *Nat. Mater.* **12**, 452–457 (2013).
  27. Porcarelli, L., Shaplov, A. S., Salsamendi, M., Nair, J. R., Vygodskii, Y. S., Mecerreyes, D. & Gerbaldi, C. Single-ion block copoly(ionic liquid)s as electrolytes for all-solid state lithium batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 10350–10359 (2016).
  28. Lago, N., Garcia-calvo, O., Lopez, M., Rojo, T. & Armand, M. All-solid-state lithium-ion batteries with grafted ceramic nanoparticles dispersed in solid polymer electrolytes. *ChemSusChem* **8**, 3039–3043 (2015).
  29. Puguán, J. M. C. & Kim, H. ZrO<sub>2</sub>-silane-graft-PVdFHFP hybrid polymer electrolyte: synthesis, properties and its application on electrochromic devices. *Electrochim. Acta* **230**, 39–48 (2017).
  30. Agrawal, A., Choudhury, S. & Archer, L. A. A highly conductive, non-flammable polymer–nanoparticle hybrid electrolyte. *RSC Adv.* **5**, 20800–20809 (2015).
  31. Liang, S., Yan, W., Wu, X., Zhang, Y., Zhu, Y., Wang, H. & Wu, Y. Gel polymer electrolytes for lithium ion batteries: Fabrication, characterization and performance. *Solid State Ionics* **318**, 2–18 (2018).
  32. Li, X., Zhang, Z., Yin, K., Yang, L., Tachibana, K. & Hirano, S. I. Mesoporous silica/ionic liquid quasi-solid-state electrolytes and their application in lithium metal batteries. *J. Power Sources* **278**, 128–132 (2015).
  33. Unemoto, A., Iwai, Y., Mitani, S., Baek, S., Ito, S., Tomai, T., Kawamura, J. & Honma, I. Electrical conductivity and dynamics of quasi-solidified lithium-ion conducting ionic liquid at oxide particle surfaces. *Solid State Ionics* **201**, 11–20 (2011).



## **CHAPITRE 1**

---

**Etat de l'art : Electrolytes hybrides pour batteries tout-  
solide et quasi-solide**



## Table des matières

<b>I.</b>	<b>Des batteries lithium-ion aux batteries tout-solide</b> .....	25
<b>I.1.</b>	<b>Les accumulateurs Li-ion à électrolytes liquides</b> .....	25
I.1.a.	Fonctionnement des accumulateurs Li-ion.....	25
I.1.b.	Forces et faiblesses des accumulateurs Li-ion.....	29
<b>I.2.</b>	<b>Les batteries tout-solide</b> .....	37
I.2.a.	Introduction et fonctionnement des accumulateurs tout-solide.....	37
I.2.b.	Electrolytes inorganiques et polymères solides.....	43
I.2.b.i	<i>Electrolytes inorganiques solides (ISEs)</i> .....	43
I.2.b.ii	<i>Electrolytes polymères solides (SPEs)</i> .....	48
I.2.c.	Electrolytes hybrides/composites solides (SCEs).....	52
I.2.c.i	<i>Electrolytes composites solides Inorganique–Inorganique (ISCEs)</i> .....	52
I.2.c.ii	<i>Electrolytes composites solides Polymère–Inorganique (O-ISCEs)</i> .....	53
I.2.c.iii	<i>Empilement polymère–céramique–polymère</i> .....	61
I.2.d.	Conduction ionique au sein des électrolytes solides.....	62
I.2.d.i	<i>Transport ionique au sein des électrolytes inorganiques solides</i> .....	62
I.2.d.ii	<i>Transport ionique au sein des électrolytes polymères solides</i> .....	63
I.2.d.iii	<i>Transport ionique au sein des électrolytes composites solides</i> .....	64
<b>I.3.</b>	<b>Les batteries quasi-solide</b> .....	67
I.3.a.	Electrolytes polymères gélifiés (GPEs).....	67
I.3.b.	Matériaux cristallins poreux : MOFs/COFs–Electrolyte liquide.....	69
<b>II.</b>	<b>Les liquides ioniques pour batteries quasi-solide</b> .....	71
<b>II.1.</b>	<b>Des liquides ioniques aux électrolytes liquides ioniques</b> .....	71
II.1.a.	Le développement des liquides ioniques.....	71

II.1.b. Le développement des électrolytes liquides ioniques.....	73
<b>II.2. Les électrolytes hybrides solides développés à partir de liquides ioniques .....</b>	<b>78</b>
II.2.a. Les électrolytes hybrides quasi-solide de type ILs–Organique .....	81
II.2.a.i <i>Electrolytes polymères quasi-solide composés de ILs (IL-QSPEs) .....</i>	81
II.2.a.ii <i>QSPEs composés de polyILs (PolyIL-QSPEs).....</i>	81
II.2.a.iii <i>Electrolytes composites quasi-solide composés de ILs (IL-QSCEs).....</i>	82
II.2.b. Les électrolytes hybrides quasi-solide de type ILs–Inorganique.....	83
II.2.b.i <i>Matrices inorganiques poreuses–Liquides ioniques .....</i>	83
II.2.b.ii <i>ILs immobilisés sur des nanoparticules inorganiques .....</i>	89
<b>III. Positionnement de la thèse .....</b>	<b>94</b>
<b>IV. Bibliographie .....</b>	<b>101</b>

### **Avant-propos :**

Etant donné le nombre important d’acronymes rapportés dans la littérature, pouvant parfois désigner les mêmes éléments, les acronymes ont été employés tels quels dans ce manuscrit (dans leur version anglaise) afin de permettre aux lecteurs de se repérer plus rapidement dans la littérature et d’éviter une interprétation divergente. Les acronymes ont cependant tous été traduits. Seuls les acronymes associés aux techniques d’analyses les plus répandues ont été utilisés dans leur version française.

## **I. Des batteries lithium-ion aux batteries tout-solide**

### **I.1. Les accumulateurs Li-ion à électrolytes liquides**

Compte tenu du virage annoncé par les politiques actuelles de transition énergétique, les batteries au lithium (incluant les batteries lithium-ion,<sup>34</sup> lithium métal<sup>35</sup> et lithium-soufre<sup>21,36</sup>) devraient occuper une place de choix en tant que système de stockage électrochimique au service des installations faisant appel aux sources d’énergie renouvelables. Elles serviraient également dans les systèmes d’alimentation pour les véhicules durables (véhicules hybrides et électriques).

#### **I.1.a. Fonctionnement des accumulateurs Li-ion**

Pour commencer, un accumulateur est un élément unitaire destiné au stockage de l’énergie électrique sous forme chimique. Il représente une catégorie de générateurs électrochimiques, au même titre que les piles et piles à combustibles. En français, le terme « batterie » désigne un assemblage d’accumulateurs (aussi appelés « cellules ») connectés en série pour atteindre la tension de fonctionnement désirée, et en dérivation afin d’augmenter le courant.<sup>37</sup> Dans une voiture électrique les cellules sont connectées en modules et l’assemblage de plusieurs modules forme la batterie du véhicule (en anglais, « battery pack »).<sup>18</sup> Dans le langage courant, le terme « batterie » peut parfois être utilisé pour désigner un accumulateur. En anglais, le terme « battery » peut porter à confusion du fait qu’il désigne à la fois une pile et un accumulateur. On utilise alors le terme « rechargeable batteries » pour désigner les générateurs rechargeables (dits « secondaires ») et « non-rechargeable batteries » pour les générateurs primaires (dits « piles »).

Un accumulateur est composé d'une électrode positive et d'une électrode négative, séparées par un électrolyte.<sup>34</sup> Lors de la décharge de l'accumulateur, l'électrode négative (anode) est le siège d'une réaction d'oxydation permettant de générer à la fois un ion et un électron. Les électrons circulent par le circuit extérieur tandis que les ions migrent à travers l'électrolyte. Simultanément, l'apport d'un électron par le circuit extérieur à l'électrode positive (cathode) entraîne la réduction du matériau électroactif à cette dernière (matériau hôte). Lorsque de l'énergie est apportée au système (recharge), les réactions aux électrodes s'inversent. L'électrode positive devient le siège d'une réaction d'oxydation, dont les ions produits migrent vers l'électrode négative. Conventionnellement, les auteurs utilisent les termes « anode » et « cathode » en considérant la décharge comme référence. Pour dissiper tout malentendu, les termes « électrode négative/positive » ont été exclusivement utilisés dans ce manuscrit. En outre, les exigences principales requises pour le bon fonctionnement d'un accumulateur, sont définies par : *(i)* des matériaux d'électrodes à la fois conducteurs ioniques et électroniques ; *(ii)* un électrolyte isolant électronique mais conducteur ionique. Par ailleurs, chaque électrode possède un potentiel distinct et la différence de potentiel entre les deux électrodes (positive - négative) définit la tension de cellule.

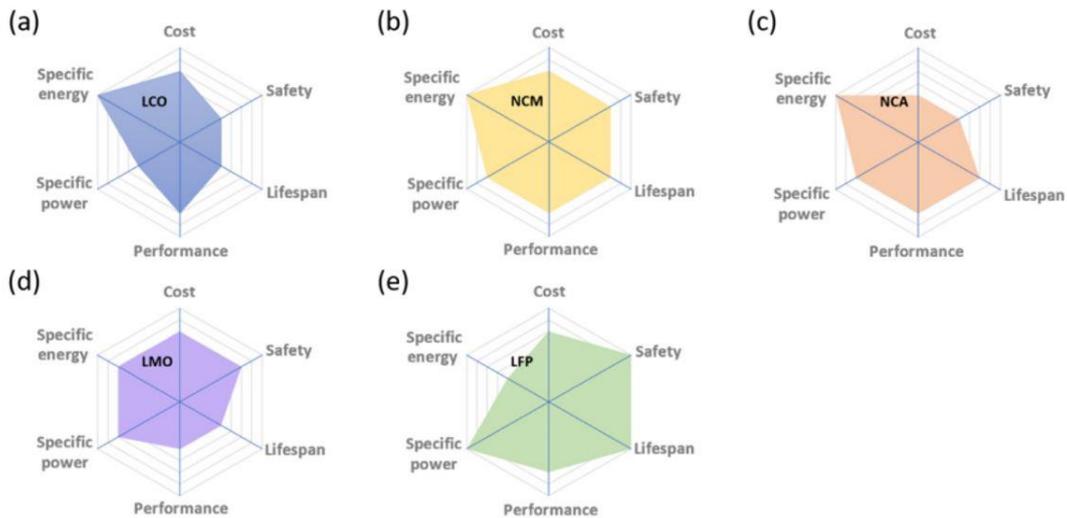
La plupart des batteries commerciales au lithium sont composées d'accumulateurs lithium-ion à l'intérieur desquels les électrodes sont séparées par un électrolyte liquide. Cet électrolyte est formé d'un ou plusieurs sels de lithium dissous dans un mélange de solvants organiques polaires aprotiques conducteurs des ions lithium [éther : DOL, DME ; carbonates linéaires : DEC, DMC ; carbonates cycliques : EC, PC). Un mélange de au moins deux solvants est utilisé afin de réunir les caractéristiques nécessaires pour le bon fonctionnement d'un accumulateur Li-ion, chacun d'entre eux ne pouvant satisfaire qu'une partie des propriétés pré-requises. Les solvants doivent en effet : *(i)* posséder une constante diélectrique élevée ( $\epsilon$ ) pour permettre la dissociation du sel de lithium, en empêchant les ions de s'associer à des contre-ions pour former des paires (solvant polaire tels que le carbonate d'éthylène EC et le carbonate de propylène PC) ; *(ii)* avoir une faible viscosité ( $\eta$ ) pour permettre un transport rapide des ions solvatés (tel que le carbonate de diméthyle, DMC) ; *(iii)* être suffisamment inerte vis-à-vis des composants, autrement dit, avoir un large domaine de stabilité électrochimique ; *(iv)* rester liquide sur une large gamme de température (température de fusion basse et température d'ébullition élevée). Pour des raisons de sécurité, les solvants idéaux doivent également être non-toxiques et posséder un point d'éclair élevé.<sup>38</sup>

Concernant les électrodes, il a fallu attendre les années 1990 pour voir émerger l'utilisation de certaines formes de carbone comme matériaux d'intercalation réversible du lithium. En 1990, plusieurs fabricants de batteries, tels que Sony Energytec Inc. et Moli Energy Ltd., annoncent le développement d'accumulateurs Li-ion selon le système carbone/LiCoO<sub>2</sub> et carbone/LiNiO<sub>2</sub> respectivement.<sup>39</sup> Bellcore présente ensuite un système carbone/Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. La première génération de batteries commercialisées en 1991 par Sony contient du Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> en tant qu'électrode positive, du coke de pétrole comme électrode négative et un électrolyte composé en partie du solvant PC ainsi que de l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF<sub>6</sub>).<sup>40</sup> Après 1993, le coke de pétrole est remplacé par des matériaux d'anode graphitique dans la majorité des accumulateurs fabriqués. Déjà considéré par Elliot en 1964 comme co-solvant envisageable dans un électrolyte, le EC a fait l'objet de recherches approfondies et a présenté des caractéristiques améliorées par rapport au PC, tant par sa conductivité ionique supérieure (constante diélectrique élevée et viscosité faible) que par une polarisation plus faible à l'interface avec différentes surfaces cathodiques.<sup>41</sup> Le solvant EC est alors apparu dans de nombreux travaux de recherche en tant que co-solvant d'électrolyte. En 1994, Tarascon et Guyomard décrivent une formulation prometteuse composée d'un carbonate linéaire, le DMC, comme co-solvant avec EC.<sup>42,43</sup>

Dès lors, LiPF<sub>6</sub> est le sel de lithium principalement utilisé dans les batteries lithium-ion commercialisées au cours de la dernière décennie, comprenant une électrode négative en graphite. De la même manière, EC est devenu un composé indispensable dans les solvants. A ce dernier est ajouté un ou plusieurs carbonates linéaires en tant que co-solvant, de telle façon qu'ils augmentent la fluidité et réduisent le point de fusion de l'électrolyte (on peut citer le DMC, DEC et EMC). Pour conclure, la composition la plus répandue s'écrit alors : LiPF<sub>6</sub>/EC/carbonate(s) linéaire(s).<sup>38</sup>

Grâce au développement de nouveaux matériaux d'électrodes, la densité d'énergie des accumulateurs Li-ion a doublée depuis leur introduction sur le marché par Sony en 1991 : de ~100 Wh/kg à ~250 Wh/kg (cellule de type 18650).<sup>44</sup> Les systèmes Li-S et Li-air promettent de pouvoir encore augmenter l'énergie spécifique respectivement de ~650 Wh/kg et ~950Wh/kg.<sup>45,46</sup> De nos jours, les matériaux d'électrode positive les plus utilisés sont les suivants : le NMC (oxyde de lithium-nickel-manganèse-cobalt ; LiNi<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>z</sub>O<sub>2</sub>, avec  $x + y + z = 1$ ), le LFP (phosphate de fer lithié ; LiFePO<sub>4</sub>),<sup>47</sup> le LCO (oxyde de lithium et de cobalt ; LiCoO<sub>2</sub>),<sup>40</sup> suivie du NCA (oxyde de lithium-nickel-cobalt-aluminium ; LiNi<sub>0,8</sub>Co<sub>0,15</sub>Al<sub>0,005</sub>O<sub>2</sub>)

et du LMO (oxyde de manganèse pour accumulateurs lithium-ion ;  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ).<sup>48,49</sup> Concernant les matériaux pour électrode négative, le graphite ( $\text{LiC}_6$ ) est le plus utilisé (à hauteur de 90 % du marché en 2015),<sup>50</sup> tandis que le LTO ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) est employé plus spécifiquement pour les applications à haute puissance. La comparaison de cinq de ces matériaux de cathode est représentée en [Figure 1-1](#), selon les critères de : coût, sécurité, durée de vie, performance, puissance spécifique et énergie spécifique (dans le sens horaire).<sup>51</sup>



[Figure 1-1](#) : Diagramme en radar regroupant les caractéristiques de cinq types de matériaux cathodiques commerciaux :

(a)  $\text{LiCoO}_2$ , (b)  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}$  ( $0 \leq x, y \leq 1, x + y \leq 1$ ),

(c)  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}$  ( $0 \leq x, y \leq 1, x + y \leq 1$ ), (d)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , (e)  $\text{LiFePO}_4$ .

Repris avec la permission de : Journal of Energy Chemistry 43 (2020) 220–235. Copyright 2019 Elsevier B.V. and Science Press.

Pour finir, la [Figure 1-2](#) est une représentation schématique du mécanisme de fonctionnement d’un accumulateur Li-ion.<sup>31</sup> Elle comprend un matériau carbone graphitique en tant qu’électrode négative et un oxyde métallique de transition à l’électrode positive. Lors du processus spontané de décharge, les ions lithium subissent une désintercalation à partir de la structure du graphène à l’électrode négative, tandis que simultanément, un ion s’intercale dans la structure en couches de l’électrode positive (oxyde métallique). Puisque le mécanisme opposé est observé lors de la charge, il est également connu sous le nom de « shuttle chair » ou « rocking chair » (chaise à bascule).<sup>52</sup> Enfin, compte tenu du caractère liquide intrinsèque des électrolytes en présence, une membrane polymère microporeuse (le séparateur) est placée entre les deux électrodes pour éviter les courts circuits.<sup>53</sup>

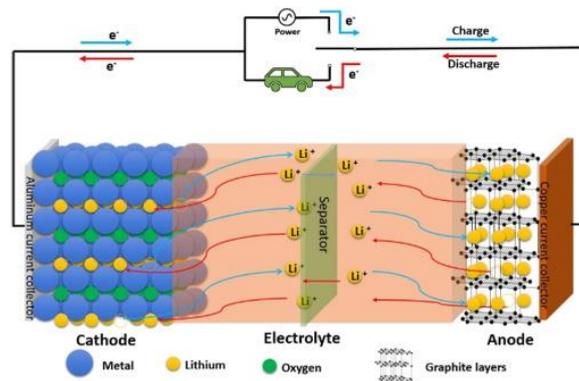


Figure 1-2 : Illustration schématique du mécanisme de fonctionnement d’un accumulateur Li-ion. Repris avec la permission de : Solid State Ionics 318 (2018) 2–18. Copyright 2017 Elsevier B.V.

### I.1.b. Forces et faiblesses des accumulateurs Li-ion

Au cours des 20 dernières années, l’industrie électronique nomade a été portée par les batteries lithium à électrolytes non-aqueux en raison de la densité d’énergie volumétrique et gravimétrique sans pareille, atteinte par cette technologie. Plus récemment, cette technologie a également alimenté les véhicules électriques à batterie (BEVs), les véhicules électriques hybrides (HEVs) et les véhicules électriques hybrides rechargeables (PHEVs). Une autre application pourrait bien être un maillon essentiel à la transition énergétique : il s’agit du stockage en réseau stationnaire, permettant de conserver l’énergie électrique excédentaire produite par les sources d’énergie bas carbone.

La [Figure 1-3](#) (*gauche*) permet de comparer les différentes technologies d’accumulateurs en fonction de leur densité d’énergie volumétrique et gravimétrique.<sup>54</sup> Le graphique met ainsi en évidence la supériorité des accumulateurs Li-ion vis-à-vis des technologies Ni-MH, Ni-Cd et plomb-acide. La technologie PLiON (*plastic Li-ion*), correspond aux cellules Li-ion à électrolytes polymères hybrides (Li-HPE). Ces accumulateurs sont composés d’une matrice polymère saturée par le solvant ainsi que le sel et peuvent adopter une configuration de type couches minces. Néanmoins, cette technologie n’a pas été développée à l’échelle industrielle car elle n’a pas permis d’atteindre un niveau de sécurité suffisant. Par ailleurs, les accumulateurs capables d’atteindre des densités d’énergie théoriques supérieures à celle du Li-ion, embarquent une électrode négative en lithium métal. Compte tenu de cette densité d’énergie très élevée, la technologie lithium métal fait encore de nos jours l’objet de nombreuses recherches.<sup>55-57</sup> Ceci, malgré un développement prématuré au cours des années

1970 qui a permis de mettre en évidence l’incompatibilité entre le lithium métal très réactif et les électrolytes liquides à solvants organiques inflammables.<sup>58,59</sup> Lors de cyclages répétés, la croissance inégale (dendritique) de Li engendre un court-circuit de l’accumulateur, occasionnant un risque d’emballement thermique et, à terme, d’explosion. Malgré des performances en deçà de celles de la technologie Li métal, le Li-ion a remplacé cette dernière depuis les années 1990, en raison de l’absence de *plating* de lithium métallique au sein du mécanisme. Cependant, l’exploration des matériaux d’électrodes a permis de faire des progrès pour les batteries Li-ion. En effet, les électrodes et plus particulièrement la cathode, sont des facteurs limitants de la capacité globale, notamment la densité d’énergie et la cyclabilité.

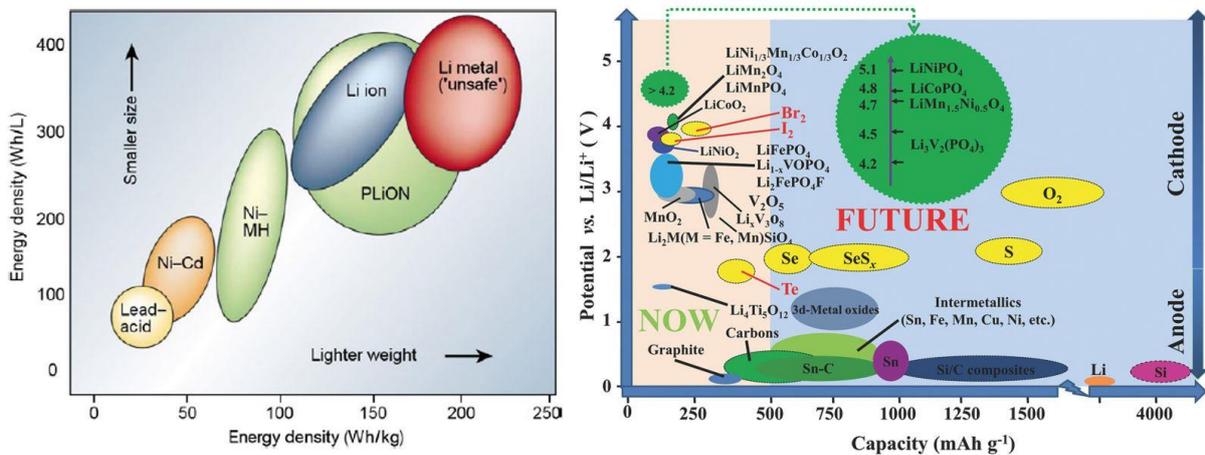


Figure 1-3 : (gauche) Comparaison des différentes technologies d’accumulateurs selon leur densité d’énergie volumétrique et gravimétrique. Repris avec la permission de : Nature 414 (2001) 359–367. Copyright 2001 Macmillan Publishers Ltd. (droite) Comparaison des matériaux d’électrode positive et d’électrode négative en fonction de la tension et de leur capacité. Repris avec la permission de : Nano Energy 2 (2013) 439–442. Copyright 2013 Elsevier Ltd.

La Figure 1-3 (droite) représente la tension et la capacité pouvant être atteintes par des matériaux d’électrode positive et d’électrode négative, actuellement utilisés ou à l’étude. Ce graphique explique de manière évidente l’attrait de la communauté scientifique envers le lithium métal, étant donné qu’il montre une capacité de ~3860 mAh/g alors que celle du graphite s’élève à ~372 mAh/g.<sup>60</sup> A cela s’ajoute le fait que le potentiel standard du couple Li<sup>+</sup>/Li soit de -3,04 V (vs l’électrode standard à hydrogène, ESH) et que le lithium soit également le métal le plus léger (masse molaire de 6,9 g/mol et masse volumique de 0,534 g/cm<sup>3</sup>).<sup>54</sup> En parallèle, des études sont portées également sur les électrolytes car ils déterminent la densité de courant, la stabilité dans le temps, la fiabilité d’une batterie ainsi que la formation de

l'interphase entre l'électrolyte et l'électrode (*solid electrolyte interphase*, SEI). Il s'agit d'une couche de passivation située entre l'électrode (majoritairement la négative) et l'électrolyte. Elle se forme pendant la charge aux valeurs basses de potentiel et contient des produits de réduction de l'électrolyte. Sa présence empêche la dégradation ultérieure de l'électrolyte.

**Parmi les forces de la technologie Li-ion, on peut citer :**

- i)* Le progrès impressionnant réalisé dans l'exploration des matériaux d'électrodes.<sup>61</sup>
- ii)* S'ensuit, une densité d'énergie élevée lui permettant de dominer le marché. Après une augmentation d'environ 7-8 Wh/kg par an, elle atteint à ce jour ~250 Wh/kg.<sup>44,45,62</sup>
- iii)* Parallèlement, une baisse rapide des coûts par cellule Li-ion a pu être enregistrée depuis leur commercialisation. Nykvist et Nilsson estime une baisse par kWh de plus de 1,000 \$ en 2007 à 410 \$ en 2014 (étude publiée en 2015 dans Nature climate change).<sup>63</sup> Un rapport de Avicenne Energy en 2017 fait état d'une baisse de ~400 \$/kWh en 2010 à ~200 \$/kWh en 2016 (Avicenne Energy, 2017, p. 18).<sup>64</sup> Par économie d'échelle et grâce à l'utilisation de matières premières plus abondantes et moins onéreuses, Avicenne Energy prévoit en 2017 une baisse de coûts des cellules jusqu'à moins de 150 \$/kWh d'ici à 2025. En effet, les matières premières comptent pour 50 %-70 % dans l'activité des cellules Li-ion (*Ibid.*, p. 8).<sup>64</sup> Par voie de conséquence, le prix des batteries des véhicules électriques va lui aussi décroître avec le déploiement de ces véhicules à l'échelle mondiale.
- iv)* Parmi les autres forces des accumulateurs Li-ion, on peut énoncer : un taux d'autodécharge faible (< 5% par mois), très favorable par rapport aux technologies Ni-Cd (~20-30 %).<sup>37</sup> Par ailleurs, l'entretien des LIBs (*lithium-ion batteries*, en français : batteries lithium-ion) n'est pas nécessaire, contrairement à d'autres technologies.<sup>37</sup>
- v)* L'utilisation d'électrolytes liquides offre les avantages d'une conductivité élevée (~10 mS/cm à température ambiante pour les électrolytes liquides de type carbonate) et une très bonne imprégnation de la surface des électrodes (donc une réduction des résistances aux interfaces). A titre d'exemple, la conductivité mesurée pour LiPF<sub>6</sub> dans un mélange 1:1 de EC/DMC s'élève à 10,7 mS/cm (25 °C).<sup>38</sup>

## **Malgré ses forces, l'accumulateur Li-ion admet plusieurs faiblesses :**

### *i) Le coût des cellules*

En dépit d'une forte réduction du coût des cellules par unité d'énergie stockée au cours des deux dernières décennies (\$/kWh), l'un des challenges de demain consiste à réduire davantage le coût de production des batteries Li-ion, notamment pour permettre une meilleure accessibilité aux véhicules électriques. Les stratégies envisagées consistent à développer des matériaux d'électrodes/électrolytes contenant des matières premières moins onéreuses ou à développer d'autres technologies utilisant des éléments plus abondants tels que : Fe, Mn, S, C et Na (accumulateurs Sodium-ion, par exemple).

### *ii) Les ressources*

Par ailleurs, la technologie Li-ion pourrait se heurter à des contraintes d'approvisionnement sur les ressources dans le cas d'un fort taux de pénétration du marché de la mobilité électrique et/ou du stockage stationnaire. Cependant, il existe des divergences entre les différentes conclusions des études portant sur l'épuisement potentiel des ressources. Néanmoins, une tendance peut être mise en évidence : le cobalt et le nickel pourraient être des éléments critiques, de même que le cuivre et les métaux semi-précieux, tels que l'or et l'argent.<sup>65,66</sup> En outre, le système de gestion de la batterie (*battery management system*, BMS) est responsable en partie d'une demande élevée en tantale. Pour finir, il existe des écarts très importants entre les quantités de ressources et de réserves de lithium estimées par plusieurs études.<sup>15,67</sup> De plus, la qualité/pureté du lithium doit être suffisamment élevée pour satisfaire la demande en lithium des fabricants de batteries. Ces incertitudes sont notamment à l'origine des divergences d'opinions existantes au sujet des limites hypothétiques en ressources de lithium.

### *iii) La sécurité*

D'autre part, les performances des batteries Li-ion sont impactées par la température : elles se dégradent à haute température. De plus, il peut être dangereux d'effectuer la charge rapide d'une batterie à basse température. La sécurité est très exigeante dans les batteries Li-ion, c'est pourquoi des systèmes de protections sont ajoutés dans les modules/batteries afin d'éviter les problèmes de surcharge et d'emballement thermique. Le système de gestion pourrait détecter une cellule défectueuse et l'isoler du reste de la batterie. Cependant, l'ajout des protections diminuent, de par leur poids, la densité énergétique de l'ensemble de la batterie.

Malgré ces protections, des incendies peuvent survenir en cas d’écrasement de la batterie ainsi que des fuites de solvants organiques inflammables en cas de perforation. A titre d’exemple, le nombre d’incendies dans l’industrie du déchet et du recyclage a drastiquement augmenté depuis ces dernières années en Europe mais aussi aux Etats-Unis et Canada.<sup>68</sup> Une étude publiée en 2021 révèle que cette augmentation de départ de feu dans les centres de tri et de recyclage peut être imputée à la mise au rebut des batteries lithium-ion de manière inappropriée.<sup>69</sup> L’étude conclut que « aucune autre substance ou matière n’a jamais mis en danger de manière comparable l’ensemble de l’industrie des déchets ». Ces incendies ont un coût : une étude de Eunomia Research & Consulting for the UK a évalué le coût des incendies uniquement attribués aux batteries lithium-ion, au Royaume-Uni, à environ 158 millions de livres sterling par an. Pour les Etats-Unis et le Canada, ce coût est estimé à 1,2 milliard de dollars annuellement.<sup>70</sup> En plus de démontrer l’importance de la prévention/éducation des populations face aux risques d’une mauvaise gestion de ces déchets sensibles, ces études mettent en évidence une faille inhérente aux batteries Li-ion : le manque de sécurité.

#### *iv) Les limites intrinsèques de la technologie Li-ion*

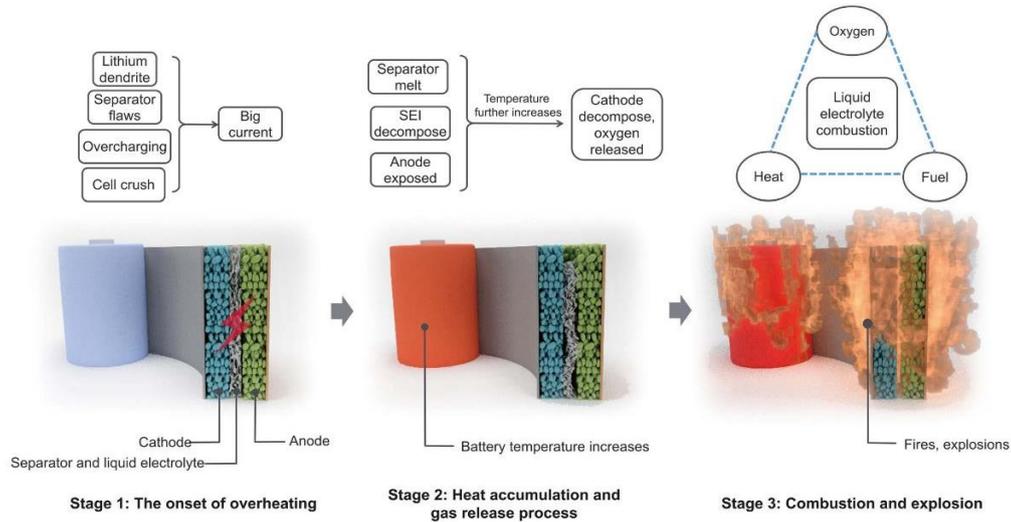
Enfin, après comparaison de plusieurs études, les auteurs d’un rapport de l’Institut Fraunhofer pour la recherche sur les systèmes et l’innovation de 2015, estiment que : les cellules Li-ion de petit format, atteignant à ce jour une densité gravimétrique de 250-270 Wh/kg (densité d’énergie théorique : 350-400 Wh/kg)<sup>71,72</sup> et une densité d’énergie volumétrique de ~780 Wh/L, pourraient encore être optimisées jusqu’à 300 Wh/kg (Fraunhofer Institute, 2015, p. 10-11).<sup>73</sup> A l’horizon 2030, le développement des LIBs devrait avoir atteint ses limites. D’autre part, les cellules de petit format atteignant une densité volumétrique de l’ordre de 700 Wh/L, pourraient encore atteindre 800 Wh/L. D’ici à 2040, un transfert des cellules Li-ion petit format, vers des cellules gros format est attendu.<sup>73</sup> Ces résultats montrent que les perspectives d’évolution des LIBs seront limitées à partir de 2030. Or, pour respecter le scénario de réduction des émissions de gaz à effet de serre proposé par l’AIE (*Net Zero by 2050*, 2021),<sup>9</sup> il est prévu : que 60 % des ventes mondiales de voitures correspondent à des voitures électriques en 2030 et un arrêt des ventes de véhicules avec moteurs à combustion en 2035, associé à une forte augmentation de la part annuelle d’énergie issue de l’éolien et du solaire (nécessite du stockage stationnaire de l’énergie). Afin de pouvoir répondre aux exigences climatiques, la demande en solutions de stockage très performants sera donc de plus en plus importante dans les décennies à venir. La technologie Li-ion ne semble pas pouvoir répondre à

long terme à cette demande, c'est pourquoi il est nécessaire de développer de nouvelles technologies.

Un moyen d'améliorer la densité d'énergie d'une cellule Li-ion serait d'augmenter le potentiel global de la cellule. Pour ce faire, des matériaux d'électrode positive d'intercalation ayant un potentiel plus élevé ( $\geq 4 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ ) et une large capacité ( $\geq 200 \text{ mA/g}$ ) pourraient être utilisés, tel que l'oxyde de lithium-manganèse-nickel ( $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ , abrégé LMNO) ayant un potentiel d'oxydation de  $4,7 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$  et une densité d'énergie massique théorique de  $802 \text{ Wh/kg}$ .<sup>74</sup> D'autres matériaux sont proposés en [Figure 1-3 \(droite\)](#), avec des potentiels supérieurs à  $4,2 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ .<sup>54,61</sup> On peut citer les oxydes lamellaires riches en nickel ( $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$ ), les oxydes de structure spinelle à haut potentiel ( $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ) et les composés polyanioniques à haut potentiel ( $\text{LiVPO}_4\text{F}$ ).<sup>75,76</sup> Le vanadium fait cependant partie de la liste des matières premières critiques établie par la Commission européenne. L'utilisation de telles cathodes à haut potentiel est freinée par le manque d'électrolytes possédant une fenêtre suffisamment élevée dans les potentiels positifs. En effet, les solvants organiques de type carbonate se décomposent à environ  $4,4 \text{ V}$ . Sans l'ajout d'additif<sup>77</sup> ou de revêtement protecteur, ces électrolytes ne sont pas compatibles avec les électrodes positives à haut potentiel.<sup>78</sup>

Par ailleurs, une anode en lithium métal pourrait être couplée à ces électrodes à haut potentiel dans le but d'augmenter le potentiel global de l'accumulateur au lithium métal (*lithium metal battery*, LMB). Néanmoins, cette technologie rencontre des problèmes de sécurité générés par : des réactions secondaires à l'interphase des électrodes ainsi que par une électrodéposition instable au cours de la recharge d'une cellule à électrolytes liquides, ayant pour conséquences une perte de capacité rapide et une capacité de cyclage faible.<sup>79</sup> En effet, au sein des accumulateurs embarquant une électrode lithium métal et des électrolytes organiques liquides s'opère une électrodéposition sous forme de dendrites poreuses, au cours d'une charge à faible densité de courant. Cela s'explique par un transport ionique non uniforme ainsi que par la concentration des lignes de champ électrique au sein de l'électrolyte.<sup>80</sup> Aux densités de courant élevées a lieu un épuisement des espèces anioniques à proximité de l'électrode négative tandis qu'un flux d'ions positifs s'oriente vers la pointe des dendrites. Au cours du cyclage, cette redéposition de lithium métal non uniforme s'accumule au fur et à mesure. Ainsi, lorsque les dendrites forment un pont métallique entre les deux électrodes, un court-circuit interne est provoqué, générant un début de surchauffe puis une accumulation de chaleur. En présence

d’électrolytes liquides inflammables, l’accumulateur est exposé à des risques de combustion, occasionnant parfois une explosion ([Figure 1-4](#)).



**Figure 1-4** : Représentation schématique des trois étapes d’un processus d’emballement thermique, de l’initiation de la surchauffe (1), à l’accumulation de chaleur et de gaz (2), pour finir par la combustion de la cellule (3). Repris avec la permission de : Sci. Adv. 4, 6 (2018). Copyright 2018 American Association for the Advancement of Science.

A ces mécanismes d’électrodéposition dendritique, s’ajoutent des réactions chimiques parasites entre la majorité des matériaux d’électrodes et les électrolytes liquides. Ces réactions entraînent la formation d’une interphase d’électrolyte solide (SEI) non-uniforme qui a pour conséquences d’endiguer le transport des cations et de consommer les espèces actives. De ce fait, la durée de vie de l’accumulateur est alors réduite.<sup>81</sup>

Il est important de préciser que les LIBs font faces au même problème de sécurité.<sup>82</sup> En effet, si le potentiel de l’électrode négative en graphite s’approche de zéro, relativement à l’électrode lithium de référence, le dépôt (*plating*) de lithium pourrait s’effectuer. Cette occasion peut se présenter lors d’une charge trop rapide (donc une polarisation élevée qui permet d’atteindre le potentiel de dépôt de métal Li), en surcharge, ou à basse température (< 10 °C) lorsque la diffusion des ions Li<sup>+</sup> dans la structure du graphite ralentit.

Le processus d’emballement thermique évoqué plus haut est représenté schématiquement en [Figure 1-4](#).<sup>46</sup> Liu *et al.* divisent ce processus en trois étapes successives :

(i) A l’origine d’une surchauffe, plusieurs facteurs peuvent être impliqués, tels que la charge de la batterie au-delà de la tension préconisée (surcharge), une exposition à des températures

élevées, un court-circuit externe ou un court-circuit interne. Ce dernier peut survenir à cause de la formation de ponts métalliques entre deux électrodes, d'un séparateur défectueux, ou d'un endommagement de la cellule ;

*(ii)* A cause de cette augmentation en température, s'ensuit les réactions suivantes (séquentielles ou simultanées) : la décomposition de la SEI s'initie suite à la surchauffe initiale ou à un endommagement extérieur. La décomposition exothermique libère des gaz inflammables et de l'oxygène, à partir de ~90 °C. Avec l'augmentation successive de la température, le lithium intercalé dans l'électrode négative (ou le lithium métal) réagit exothermiquement avec le solvant organique de l'électrolyte en relarguant des gaz d'hydrocarbures inflammables. Au-delà de 130 °C, le séparateur fond et provoque un court-circuit interne. Lorsque la température devient suffisamment élevée, l'électrode positive (matériaux d'oxydes métalliques de lithium) se dégrade en libérant de l'O<sub>2</sub>. Cette dégradation très exothermique, accompagnée de l'augmentation de la pression au sein de la cellule, accélère de nouveau le processus ;

*(iii)* Lorsque la quantité de chaleur et d'oxygène emmagasinée remplit les conditions requises, la combustion des électrolytes organiques inflammables est amorcée, provoquant ainsi des risques d'incendie ou d'explosion.

En conclusion, malgré une haute densité d'énergie gravimétrique et volumétrique, une conductivité ionique élevée et un très bon contact à l'interface électrodes/électrolyte liquide dans les LIBs, le développement de batteries atteignant des densités d'énergie plus élevées, une durée de vie plus longue et un niveau de sécurité supérieur, est requis pour les futures applications nécessitant un stockage d'électricité. Parmi les stratégies étudiées on peut citer de manière non exhaustive : *(i)* le développement de matériaux d'électrode positive à haut potentiel (matériaux stratifiés riches en lithium/riches en nickel, oxydes de structure spinelle, composés polyanioniques à haut potentiel, etc.)<sup>76</sup>; *(ii)* L'ajout d'additifs électrolytiques, pour améliorer les performances et la sécurité des LIBs ; *(iii)* l'association d'une électrode négative métallique (tel que le lithium) avec des électrodes positives d'intercalation à haut potentiel.

Cependant, la présence des solvants organiques inflammables dans les électrolytes liquides constitue un risque d'emballement thermique lors d'une surcharge ou d'un court-circuit (externe/interne). Il convient donc que les batteries Li-ion (LIBs) et les batteries à haute densité d'énergie embarquant une électrode négative métallique (LMBs) nécessitent des électrolytes plus stables et plus sûrs.

Parmi les technologies envisagées pour les « batteries du futur » (Li-air, Li-S, etc.), les batteries tout-solide (*all-solid-state batteries*, ASSBs) ont été amplement étudiées récemment, compte tenu du fait que les électrolytes solides qu’elles contiennent (*solid-state electrolytes*, SSEs) peuvent fournir une plus large fenêtre de stabilité électrochimique ( $< 0,2 \text{ V}$  et  $> 4,5 \text{ V}$ ) par rapport aux électrolytes organiques liquides.<sup>45</sup> Ainsi, ils rendent possible l’utilisation, de manière sûre, des électrodes positives à haut potentiel ainsi que du lithium métal en tant qu’électrode négative. Non seulement la technologie ASSB réduit les problèmes de sécurité ainsi que de stabilité électrochimique et thermique à long-terme, mais elle apporte également de meilleures densités d’énergie.

La partie suivante est consacrée à la présentation des accumulateurs tout-solide au lithium (*all-solid-state lithium batteries*, ASSLBs), leur fonctionnement et l’intérêt de leur développement. Les termes « **interface** » ou « **interphase** » ont été employés pour désigner, respectivement, « une frontière bidimensionnelle entre deux surfaces » ou « une phase intermédiaire (région de transition, tridimensionnelle) entre deux matériaux en équilibre qui se rejoignent pour former le composite ».

## I.2. Les batteries tout-solide

### I.2.a. Introduction et fonctionnement des accumulateurs tout-solide

La structure d’un accumulateur embarquant un système tout-solide est composée d’une anode, d’une cathode et d’un électrolyte solide (*solid-state electrolyte*, abrégé SSE ou SE). La spécificité de l’électrolyte solide réside dans son double rôle de conducteur ionique (ions lithium, par exemple) et de séparateur. Dans le cas d’une batterie lithium tout-solide (*all-solid-state lithium battery*, ASSLB), le processus électrochimique de charge/décharge est similaire à celui d’une batterie Li-ion à électrolyte liquide.

Au cours de la charge, les ions lithium subissent une désintercalation à partir de la structure de l’électrode positive puis sont conduits à travers l’électrolyte solide jusqu’à l’électrode négative (par exemple, du lithium métal). Simultanément, les électrons générés sont transférés de l’électrode positive à l’électrode négative à l’aide du circuit externe. Le processus est inversé lors de la décharge de l’accumulateur. Le transport des ions à travers l’électrolyte solide est plus complexe que dans un électrolyte organique liquide pur. En effet, la migration

des ions dans un accumulateur tout-solide est un processus multi-échelle, impliquant des mécanismes visibles à partir de l’échelle atomique jusqu’à l’échelle du dispositif.<sup>83</sup> Par conséquent, l’impédance finale mesurée sur le dispositif tient compte de l’ensemble de ces mécanismes. Les mécanismes de conduction au sein de différents électrolytes solides seront abordés plus en détail à la fin de cette partie (I.2.d).

De nouvelles conceptions de cellules peuvent être réalisées dans les ASSBs et permettraient de réduire les parties « inactives » (câbles, boîtiers, etc.) à l’échelle de la batterie finie. Famprakis *et al.* ont représenté schématiquement un empilement de cellules appartenant à une batterie tout-solide (Figure 1-5).<sup>83</sup> Pour réaliser cet empilement en configuration bipolaire (*bipolar stacking*), l’électrode positive (cathode) d’une cellule « A » est empilée sur le même collecteur de courant que l’électrode négative (anode) de la cellule suivante « B » juxtaposée.

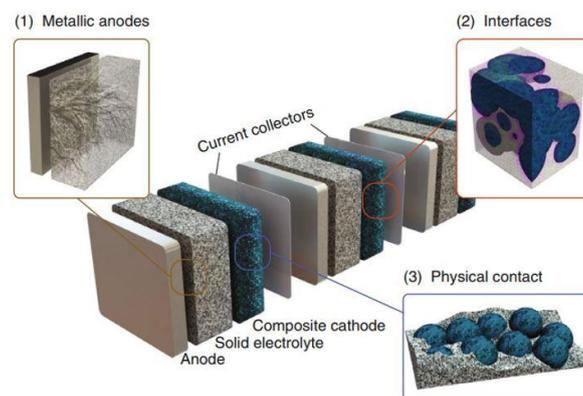


Figure 1-5 : Représentation schématique d’un empilement de cellules en configuration bipolaire, dans un système tout-solide. L’empilement est constitué d’une électrode négative métallique (anode), d’un électrolyte solide puis d’une électrode composite positive (cathode) et enfin d’un collecteur de courant. L’électrode négative de la cellule suivante est empilée sur le même collecteur de courant. Repris avec la permission de Springer Nature Customer Service : Springer Nature, Nat. Mater. 18 (2018) 1278-1291. Copyright 2019.

Gambe *et al.* ont illustré la différence entre un empilement de cellules dans une batterie Li-ion à électrolyte liquide et un empilement en configuration bipolaire de cellules dans une ASSLB (Figure 1-6).<sup>84</sup> Par rapport à une LIB dont les accumulateurs seraient connectés en série, cet empilement en configuration bipolaire conduit à une diminution de la largeur des cellules, associée à une augmentation de la tension des cellules individuelles. De plus, ce système tout-solide en configuration bipolaire offre une énergie spécifique plus élevée grâce à la réduction des parties inactives, ainsi qu’une optimisation de l’espace disponible.<sup>85</sup>

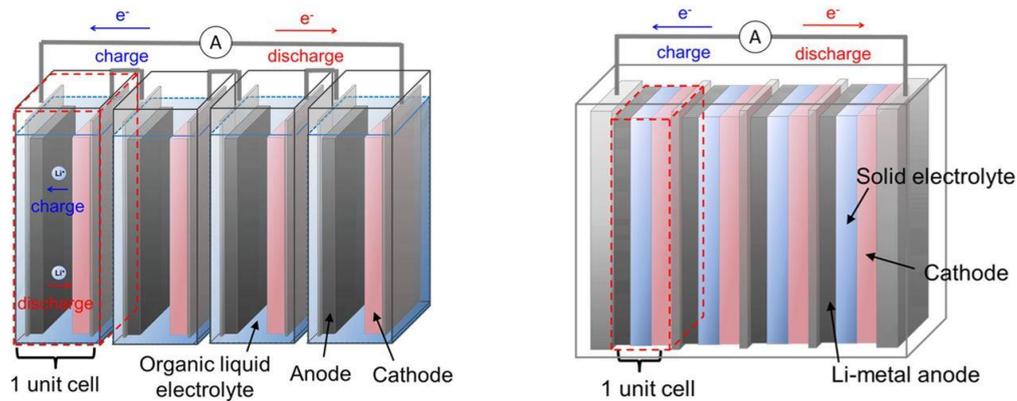


Figure 1-6 : (gauche) Empilement de cellules dans une batterie Li-ion à électrolyte liquide. Le cadre en pointillé rouge représente une seule cellule : elle contient une anode et une cathode immergées dans un électrolyte organique liquide. Chaque électrode est assemblée à un son propre collecteur de courant ; (droite) Empilement de cellules en configuration bipolaire dans une ASSLB. Une seule cellule contient une anode (lithium métal) et une cathode, séparées par un électrolyte solide. La cathode est assemblée sur un collecteur de courant qu’il partage avec l’anode de la cellule suivante juxtaposée. Repris avec la permission de Springer Nature Customer Service : Springer Nature, Sci. Rep. 5 (2015) 8869. Copyright 2015.

**Les principaux obstacles limitant la performance des LIBs peuvent être franchi avec le remplacement des électrolytes liquides par des électrolytes solides (SSEs) :**

- i)* **La sécurité** des batteries tout-solide est améliorée grâce à l’absence de solvants carbonates volatiles et inflammables. Les SSEs sont en effet résistants à la décomposition jusqu’à plus haute température.
- ii)* **La durée de vie** est allongée dans les batteries tout-solide, étant donné la réduction significative de réactions secondaires parasites à l’interface électrode/électrolyte. A titre d’exemple, Li *et al.* ont développé une micro-batterie à haut potentiel (5 V) Li/LiPON/LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub>, et ont mesuré une durée de vie de 10000 cycles avec 90 % de rétention de capacité. Une cellule identique mais contenant un électrolyte liquide ordinaire (1,2 M LiPF<sub>6</sub> dans EC/DMC, 1:2 par volume) a permis de réaliser 3000 cycles avec 90 % de rétention de capacité.<sup>86</sup>
- iii)* **Le nombre de transport du lithium** est élevé dans les batteries tout-solide et s’approche de 1 lorsqu’il s’agit d’électrolytes inorganiques solides, au sein desquels les contre-ions sont fixés au réseau cristallin. Il est de 0,2–0,5 pour les électrolytes organiques courants.<sup>38</sup>

*iv)* **La densité d'énergie et de puissance** est augmentée dans les batteries tout-solide étant donné la possibilité qu'offre les SSEs d'optimiser l'espace et de simplifier la configuration des batteries assemblées. L'électrolyte solide occupe le rôle de séparateur et peut atteindre une épaisseur inférieure à celle requise pour le séparateur de type polyoléfine, usuellement placé dans les LIBs (25,4  $\mu\text{m}$  d'épaisseur).<sup>87</sup> En outre, la configuration bipolaire d'un empilement d'accumulateurs en système tout-solide permet de réduire la quantité de matière « inactive ».

En conclusion, l'ensemble de ces précédentes informations met en avant les exigences auxquels les électrolytes solides doivent répondre pour permettre de développer les futures générations de batteries. Les **électrolytes solides idéaux** devraient posséder les propriétés suivantes pour pouvoir remplacer les électrolytes liquides et développer des batteries lithium tout-solide (ASSLBs) à hautes performances<sup>88</sup> :

- i)* Une conductivité ionique élevée à température ambiante ( $> 10^{-3}$  S/cm) ainsi qu'une conductivité électronique négligeable, de sorte à bloquer la conduction des électrons.
- ii)* Une fenêtre de stabilité électrochimique suffisamment large pour pouvoir être utilisé en présence d'une électrode négative Li-métal ainsi que des électrodes positives à haut potentiel.
- iii)* Un nombre de transfert du lithium s'approchant de 1, afin de prévenir la formation d'une charge d'espace à proximité de l'électrode Li-métal et favoriser un dépôt de lithium uniforme.
- iv)* Une résistance mécanique suffisante pour empêcher la croissance des dendrites par pénétration au sein du matériau, ainsi que pour ralentir le dépôt favorisé des ions lithium. Un module de Young supérieur à 7 GPa est requis pour assurer cette résistance (1,8 fois le module du lithium métal à 25 °C).<sup>89,90</sup>
- v)* Une bonne mouillabilité des électrodes ainsi qu'une résistance faible à l'interface électrode/électrolyte.
- vi)* Une flexibilité du matériau suffisante pour pouvoir s'adapter aux variations de volume de l'électrode au cours du cycle charge/décharge.

- vii) Une stabilité thermique élevée pour assurer la sécurité des ASSLBs à haute température.
- viii) Une fabrication accessible à grande échelle et à faible coût, ainsi que des matériaux non onéreux pour lesquels l’exploitation est la moins impactante pour l’environnement.

Les parties suivantes dessinent un aperçu des différents électrolytes solides (SSEs) étudiés au cours de ces dernières décennies. Dans la littérature, les SSEs constituent une vaste famille qui est généralement divisée en catégories. Selon les auteurs, ces catégories ne sont pas toutes identiques, cependant plusieurs similitudes peuvent être mises en évidence. En 2021, Li *et al.*, partagent la catégorie des SSEs en deux catégories principales : les électrolytes tout-solide (*all-solid-state electrolytes*, ASSEs) et les électrolytes quasi-solide (*quasi-solid-state electrolytes*, abrégé par QSSEs ou QSEs).<sup>91</sup> La catégorie des électrolytes tout-solide (ASSEs) est ensuite redéfinie en 3 sous-catégories : les électrolytes inorganiques solides (céramiques) (*inorganic solid electrolytes*, ISEs) ; les électrolytes polymères solides (*solid polymer electrolytes*, SPEs) ; les électrolytes hybrides/composites solides (*solid composite electrolytes*, SCEs ou CSEs), parfois rencontrés sous le nom d’électrolytes composites tout-solide (*composite solid-state electrolytes*, CSSEs).<sup>45,92,93</sup> Cette dernière sous-catégorie, les SCEs, se partage en 3 axes : les SCEs inorganique–inorganique (I-SCEs) ; les SCEs organique–organique et les SCEs inorganique–organique (O-ISCEs).<sup>94</sup> A partir de ces informations, nous avons pu tracer un organigramme ([Schéma 1-1](#)), qui regroupe la majorité des champs de recherche explorés ces dernières années.

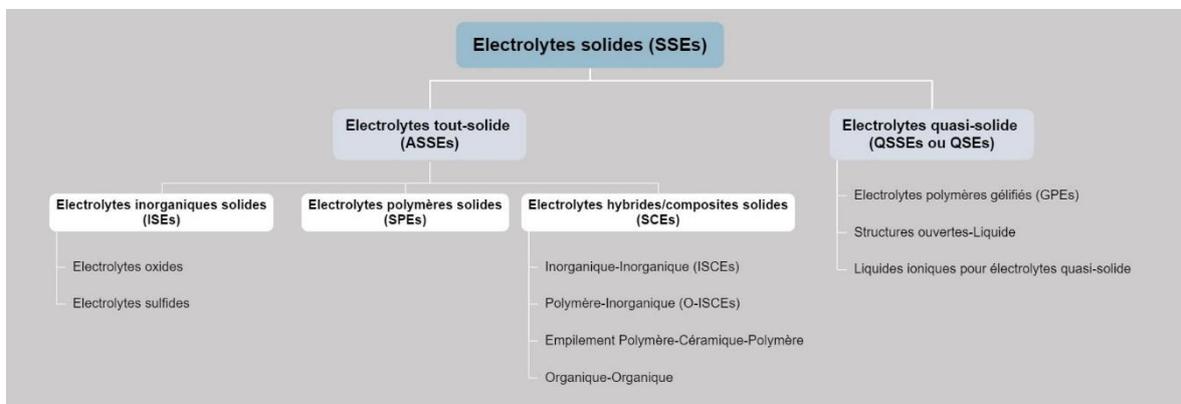
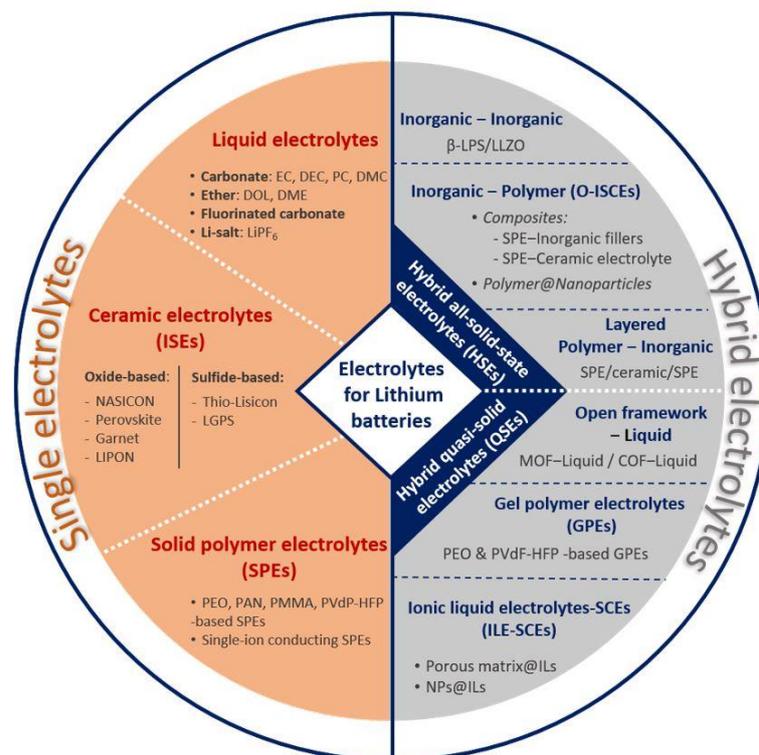


Schéma 1-1 : Diversité des matériaux appartenant aux électrolytes tout-solide (SSEs).

Les matériaux d’électrolytes inorganiques et polymères solides (respectivement, ISEs et SPEs) sont constitués d’une unique phase (*single electrolytes*, [Figure 1-7](#)), tandis que les électrolytes composites solides (SCEs) ainsi que les électrolytes quasi-solides contiennent plusieurs phases (*hybrid electrolytes*, [Figure 1-7](#)). C’est la raison pour laquelle il a été choisi de découper l’état de l’art de cette manière : une première partie est consacrée à l’évolution des accumulateurs à électrolytes liquides vers des accumulateurs à électrolytes solides et une seconde partie est attribuée aux électrolytes quasi-solide (QSEs). Elle cible plus particulièrement la place des liquides ioniques dans ces matériaux.

En résumé, nous avons regroupé sur la [Figure 1-7](#) l’ensemble des électrolytes pour batteries au lithium abordés dans cet état de l’art. Le cas des électrolytes tout-solide (SSEs), comprenant des électrolytes solides monophasés (ISEs et SPEs) sera développé, ainsi que celui des électrolytes solides hybrides/composites (SCEs). Enfin, la suite du chapitre sera consacrée à la seconde catégorie appartenant aux électrolytes hybrides : **les électrolytes hybrides quasi-solide (QSEs)**, par opposition aux **électrolytes hybrides tout-solide (HSEs)**.



[Figure 1-7](#) : Classification proposée des électrolytes pour accumulateurs au lithium, divisée en deux grandes catégories : les électrolytes monophasés (électrolytes liquides, ISEs et SPEs) et les électrolytes hybrides (tout-solide HSEs et quasi-solide QSEs).

Les points qui vont suivre présentent les électrolytes inorganiques et polymères solides puis l’étude des électrolytes hybrides/composites.

## I.2.b. Electrolytes inorganiques et polymères solides

### I.2.b.i Electrolytes inorganiques solides (ISEs)

Les électrolytes inorganiques solides (ISEs) peuvent être divisés en : matériaux cristallins, partiellement cristallins (vitrocéramique) et amorphes (verres). Ils sont parfois appelés « électrolytes céramiques » et ont la capacité de conduire les ions lithium. Leur attractivité provient de plusieurs propriétés<sup>19,88</sup> : *(i)* une stabilité thermique et une conductivité ionique élevée parmi les électrolytes solides ; *(ii)* une résistance mécanique suffisante pour limiter la croissance de dendrites (module de Young compris entre 10 et 100 GPa)<sup>95</sup> ; *(iii)* un nombre de transfert des ions lithium proche de 1 à l’exception des halogénures et *(iv)* une large fenêtre de stabilité électrochimique, de 0–5 V, parfois jusqu’à 7 V (pour un matériau argyrodite  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  (où  $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )).<sup>96</sup>

Les ISEs comprennent majoritairement deux familles d’électrolytes : les électrolytes dits « oxydes » et « sulfures ». Parmi les électrolytes de type **oxyde**, les plus étudiés sont les : électrolytes de type grenat (*garnet-like*)  $\text{Li}_x\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  (avec  $\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}, \text{Zr}$ ), les électrolytes NASICON  $\text{Li}_{1+4}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (avec  $\text{M} = \text{Ti}, \text{Ge}$ ), les pérovskites  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)}\square_{(1/3)-2x}\text{TiO}_3$  (abrégé LLTO, pour  $0 < x < 0,16$  ; avec  $\square$  représentant une lacune) et les anti-pérovskites  $\text{ABX}_3$  (avec  $\text{A} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  ;  $\text{B} = \text{O}$  ;  $\text{X} = \text{Li}$ ).<sup>93</sup> Leur conductivité ionique est généralement comprise entre  $10^{-4}$  et  $10^{-3}$  S/cm à température ambiante.<sup>97</sup> Quant aux électrolytes de type **sulfure**, les plus employés sont le  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ,  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  et  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  (avec  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). Leur conductivité, supérieure à celles des oxydes, s’élève à  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  S/cm à température ambiante et place les électrolytes de type sulfure à un niveau de conductivité comparable à celle de certains électrolytes liquides.<sup>23,97</sup> Pour finir, les ISEs de type **hydrure** ( $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$ ,  $\text{Li}_2\text{BH}_4\text{NH}_2$ , etc.) et **halogénure** ( $\text{Li}_{1,8}\text{N}_{0,4}\text{Cl}_{0,6}$ ,  $\text{Li}_2\text{CdCl}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{YCl}_6$ ,  $\text{LiInBr}_3\text{Cl}_3$ , etc.) sont les moins étudiés compte tenu de leur instabilité face aux matériaux de cathodes, leurs faibles conductivités et leurs sensibilités à l’humidité.<sup>98</sup>

Bachman *et al.* ont tracé un aperçu des principaux ISEs et de leurs conductivités ioniques en fonction des catégories d’électrolytes : LISICON, Argyrodite, Grenat, NASICON,

Li-Nitride, Li-hydrure, Perovskite, Li-Halogénure (Figure 1-8).<sup>99</sup> Ces catégories sont développées dans le paragraphe suivant, à commencer par les oxydes puis les sulfures.

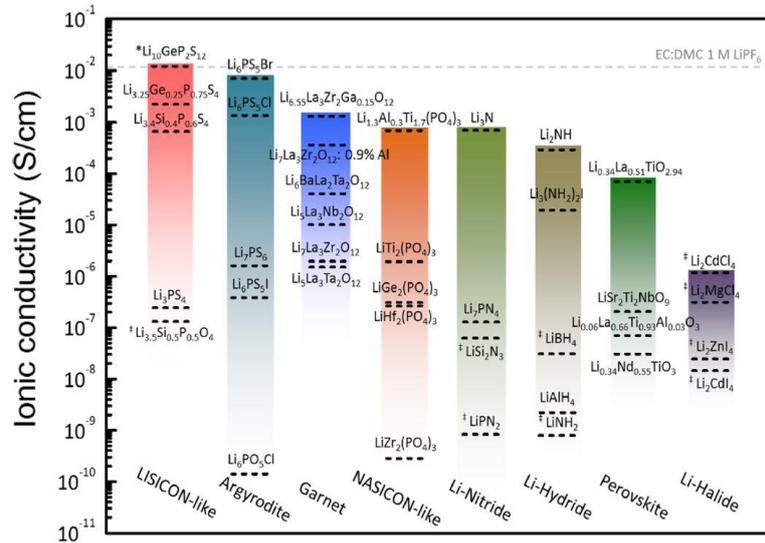


Figure 1-8 : Conductivité ionique à température ambiante, rapportée dans la littérature pour des électrolytes inorganiques solides de type : LISICON, Argryrodite, Grenat, NASICON, Li-Nitride, Li-hydrure, Perovskite, Li-Halogénure (de gauche à droite). Une ligne en pointillé indique la conductivité Li-ion de l’électrolyte liquide EC/DMC 1M LiPF<sub>6</sub>. Repris avec la permission de : Chem. Rev. 116 (2016) 140–162. Copyright 2015 American Chemical Society.

Les électrolytes appartenant à la catégorie des **oxydes** sont appréciés par leur stabilité élevée à l’air et à température élevée. Ces caractéristiques facilitent leur préparation à l’échelle industrielle, bien que plusieurs auteurs soulignent le coût important d’une telle production pour cette catégorie.<sup>97,98</sup> Parmi les oxydes, sont rapportés majoritairement les électrolytes des groupes : NASICON, pérovskite, LISICON, grenat et LIPON.

### (1) NASICON

Ces composés ont été nommés « super conducteur des ions sodium » (*sodium superionic conductor*, NASICON) après le développement du composé Na<sub>1+x</sub>Zr<sub>2</sub>P<sub>3-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>12</sub> par J. Goodenough *et al.* en 1976.<sup>100</sup> La formule générale de ces composés s’écrit AM<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, avec le site A occupé par Li<sup>+</sup> ou Na<sup>+</sup> et le site M occupé par Ge, Zr ou Ti.<sup>88</sup> Le système Li<sub>1+x</sub>M<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> a permis de mesurer une conductivité de 5 x 10<sup>-3</sup> S/cm à température ambiante, avec le composé Li<sub>1.2</sub>Al<sub>0.2</sub>Ti<sub>1.8</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (c’est-à-dire le composé LATP ayant subi une substitution de Al<sup>3+</sup> au site M).<sup>101</sup> Néanmoins, sans la présence d’une couche de protection, Ti<sup>4+</sup> peut se réduire en

Ti<sup>3+</sup> en présence de lithium métal ou d'une électrode d'intercalation ayant un potentiel supérieur à 2,8 V vs Li<sup>+</sup>/Li.<sup>102</sup> Cette réduction donne à l'électrolyte la capacité de conduire les électrons, entraînant sa décomposition et un court-circuit de la cellule. Par ailleurs, il a été possible de mesurer des conductivités de  $7,5 \times 10^{-5}$  à  $5 \times 10^{-4}$  S/cm pour le composé LAGP ainsi qu'une meilleure stabilité électrochimique que le LATP, jusqu'à 6 V vs Li<sup>+</sup>/Li.<sup>103</sup>

### (2) Pérovskite

De formule générale ABO<sub>3</sub>, ce composé contient un cation large (A) tels que Nd ou La, ainsi qu'un cation plus petit (B), tels que des métaux de transitions (Al ou Ti).<sup>88</sup> Le composé le plus étudié du groupe pérovskite est le LLTO, de formule Li<sub>3x</sub>La<sub>2/3-x</sub>TiO<sub>3</sub>.<sup>94</sup> Etant donné la résistance aux joints de grains élevée pour ce composé (et à différents niveaux, pour l'ensemble des oxydes),<sup>102</sup> il a été nécessaire d'utiliser des méthodes de frittage et de dopage élémentaire pour obtenir une conductivité ionique totale de  $3 \times 10^{-4}$  S/cm à 25 °C. Par ailleurs, LLTO souffre de la réduction des Ti<sup>4+</sup> en Ti<sup>3+</sup> dans les mêmes conditions que LATP.<sup>102</sup>

### (3) LISICON

Le groupe des « super conducteur des ions lithium » (*lithium superionic conductor*, LISICON) combine Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> et  $\gamma$ -Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> avec des unités tétraédriques de type XO<sub>4</sub> (X = Al, S, Si, Ge, Ti et P) et des unités Li-O polyédriques. La conductivité ionique communément mesurée pour ce groupe est comprise entre  $10^{-7}$ – $10^{-4}$  S/cm à température ambiante ([Tableau 1-1](#)). Bien que cette conductivité soit la plus faible de la catégorie des oxydes, les composés du groupe LISICON possèdent une forte stabilité sous atmosphère humide. Cependant, leur stabilité face au lithium métal est faible. Les matériaux Thio-LISICON sont obtenus en remplaçant l'élément O par l'élément S et leur conductivité augmentent de 3 ordres de grandeurs : jusqu'à  $10^{-2}$  S/cm pour le composé Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>.<sup>88</sup>

### (4) LiPON

Les composés du groupe « oxynitride de phosphore de lithium » (LiPON), de formule générale Li<sub>x</sub>PO<sub>y</sub>N<sub>z</sub>, sont des matériaux amorphes. Ils sont devenus populaires par leur stabilité élevée face au lithium métal, jusqu'à 5,5 V vs Li<sup>+</sup>/Li.<sup>104</sup> Cependant, leur conductivité ionique moyenne à température ambiante est faible et se situe entre  $10^{-7}$ – $10^{-6}$  S/cm.<sup>45,98</sup> L'utilisation de techniques de pulvérisation a permis d'utiliser le LiPON en tant que film protecteur du lithium ayant une épaisseur de 1  $\mu$ m.

(5) Grenat

Les électrolytes de type grenat possèdent la formule générale  $A_3B_2(CO_4)_3$  avec une phase cubique, où A = Ca, Mg, Y et les terres rares ; B = Al, Fe, Ga, Ge, Mn, Ni, V ; C = Al, As, Fe, Ge, Si.<sup>94,98</sup> Ces composés démontrent une excellente stabilité électrochimique face au lithium métal ( $> 6\text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ ) et des conductivités comprises entre  $10^{-6}$  et  $10^{-3}$  S/cm ([Tableau 1-1](#)).<sup>45,105</sup> Les travaux de Murugan *et al.* ont permis de développer le matériau  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO), atteignant une conductivité ionique de  $3 \times 10^{-4}$  S/cm à 25 °C ainsi qu’une bonne stabilité face au lithium métal fondu.<sup>106</sup> Chen *et al.* ont regroupé dans un tableau d’autres matériaux de type grenat ainsi que l’étendue des conductivités ioniques mesurées à température ambiante ([Tableau 1-1](#)).<sup>45</sup>

Electrolyte	Composition	Conductivity at RT [S cm <sup>-1</sup> ]
Sulfide crystal (thio-LISICON and argyrodite)	$\text{Li}_{10}\text{MP}_2\text{S}_{12}$ (M = Si, Ge, Sn) $\text{Li}_7\text{SiPS}_{12}$ $\text{Li}_{3+x}(\text{P}_{1-x}\text{S}_x)_4$ $\text{Li}_6\text{PS}_2\text{X}$ (X = Cl, Br, I)	$10^{-6}$ – $10^{-2}$
LISICON	$\text{Li}_{2+2z}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$ $\text{Li}_{4+2z}\text{Si}_{1-x}\text{X}_2\text{O}_4$ (X = P, Al, or Ge)	$10^{-7}$ – $10^{-4}$
NASICON-like	$\text{Li}_{1+6z}\text{M}^{4+}_{2-z}\text{M}^{3+}_z(\text{PO}_4)_3$ (M = Ti, Ge, Sn, Hf, or Zr and M' = Cr, Al, Ga, Sc, Y, In, or La)	$10^{-10}$ – $10^{-3}$
Garnet	$\text{Li}_3\text{Ln}_3\text{Te}_2\text{O}_{12}$ (Ln = Y, Pr, Nd, Sm–Lu) $\text{Li}_3\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (M = Nb, Ta, Sb) $\text{Li}_6\text{Ala}_2\text{M}_2\text{O}_{12}$ (A = Mg, Ca, Sr, Ba; M = Nb, Ta) $\text{Li}_7\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (M = Zr, Sn)	$10^{-6}$ – $10^{-3}$
$\text{Li}_3\text{N}$	$\text{Li}_3\text{N}$	$10^{-3}$
Li- $\beta$ -alumina	$1.13\text{Li}_2\text{O}$ – $11\text{ Al}_2\text{O}_3$ to $1.13\text{Li}_2\text{O}$ – $11\text{ Al}_2\text{O}_3$	$10^{-4}$ – $10^{-3}$
$\text{Li}_2\text{O}$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$ glass	$\text{LiAlSiO}_4$	$10^{-5}$
LIPON	$\text{Li}_3\text{PO}_3\text{N}_2$	$10^{-7}$ – $10^{-6}$
Sulfide glass	$\text{Li}_2\text{S}$ – $\text{P}_2\text{S}_5$ $\text{Li}_2\text{S}$ – $\text{Si}_2\text{S}_5$ – $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ $\text{Li}_2\text{S}$ – $\text{P}_2\text{S}_5$ – $\text{LiI}$ $\text{Li}_2\text{S}$ – $\text{P}_2\text{S}_5$ – $\text{LiBH}_4$ , etc.	$10^{-5}$ – $10^{-2}$
Solid polymer electrolyte	PEO-LiX, (X = BF <sub>4</sub> , TFSI <sup>-</sup> , PF <sub>6</sub> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , etc.)	$10^{-8}$ – $10^{-4}$
solid composite electrolyte	Oxide/lithium salt Oxide/polymer Oxide/ionic liquid electrolyte	$10^{-8}$ – $10^{-2}$

**Tableau 1-1** : Panorama des matériaux d’électrolytes solides et la gamme de conductivités ioniques mesurées sur ces composés à température ambiante.

Repris avec la permission de : Adv. Mater. Interfaces 6 (2019) 1800899. Copyright 2018 Wiley-Vch.

Les électrolytes appartenant à la catégorie des **sulfures** possèdent les conductivités les plus élevées, étant donné l’interaction moins forte entre  $\text{Li}^+$  et S, par rapport à O. Ainsi, le composé  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  (LGPS) atteint une conductivité de 10 mS/cm, lui permettant d’être en compétition face à certains électrolytes liquides ([Figure 1-8](#)). En outre, les électrolytes sulfurés de type vitreux sont plus adaptés aux changements de volume des matériaux d’électrodes grâce à leur nature flexible, jusqu’à une certaine limite. En 2001, la classe de matériaux cristallins

Thio-LISICON est découverte dans le système  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  et a suscité beaucoup d'intérêt, étant donné ses conductivités élevées (entre  $10^{-6}$  et  $10^{-2}$  S/cm).<sup>107</sup>

Malgré d'excellentes conductivités ioniques, les électrolytes de type sulfure pâtissent de l'instabilité chimique de leur système  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ . Ces électrolytes sont notamment sensibles à l'humidité et à l'oxygène (au contact desquels se forme le gaz  $\text{H}_2\text{S}$ ),<sup>98</sup> ce qui contraint leur manipulation à un environnement de gaz inerte. C'est la raison pour laquelle la plupart des électrolytes composites de type inorganique-polymère contiennent préférentiellement des électrolytes solides de la catégorie des oxydes.

En conclusion, les électrolytes inorganiques solides répondent à de nombreuses caractéristiques attendues d'un SSE idéal. La conductivité ionique des ISEs est prometteuse, notamment celle des électrolytes appartenant à la catégorie des sulfures (pouvant être comparée à la conductivité des électrolytes liquides). En outre, le nombre de transfert du lithium au sein des ISEs se rapproche de 1 étant donné leur mécanisme de conduction « mono-ionique » (*single-ion conduction*). A cela s'ajoute une résistance mécanique très élevée et une excellente stabilité thermique.

Cependant, un module de Young trop élevé ne permet pas aux matériaux d'avoir une bonne adhérence aux électrodes, notamment pour le lithium métal. La fragilité et la rigidité des ISEs sont responsables d'un mauvais contact aux interfaces solide-solide et par conséquent, d'une résistance interfaciale élevée. La stabilité de l'interphase électrode/électrolyte n'est donc pas assurée sur le long-terme. Par ailleurs, malgré une fenêtre de stabilité électrochimique avoisinant 0–5 V, des réactions rédox peuvent encore se produire à l'interface électrode/électrolyte, conduisant à la formation d'une couche de passivation (SEI) accompagnée par un élargissement de la fenêtre de stabilité.<sup>95,108</sup> Par ailleurs, la SEI est généralement responsable du vieillissement de la cellule, en raison de sa résistivité plus élevée et de sa formation irrégulière.

Finalement, chaque catégorie de ISEs présente ses propres faiblesses : **(i)** les sulfures sont instables à l'air, réagissent avec l'eau pour former un gaz toxique  $\text{H}_2\text{S}$  et leur fenêtre de stabilité électrochimique est trop étroite pour qu'ils soient utilisés de manière stable face au lithium métal et aux électrodes à haut potentiel<sup>108</sup> ; **(ii)** les électrolytes appartenant aux catégories NASICON et pérovskite, contenant du titane, sont réduits à bas potentiel<sup>102</sup> ; **(iii)** les électrolytes de type grenat sont également instable à l'air : ils réagissent avec l'eau et le  $\text{CO}_2$

pour former du  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (couche isolante au  $\text{Li}^+$ ) et  $\text{LiOH}$ . Cela se traduit par une forte résistance interfaciale pour le transfert des ions lithium.<sup>109</sup>

Manthiram *et al.* ont résumé pour chaque grande classe de ISEs : les principaux composés étudiés, leur conductivité ionique moyenne ainsi que les avantages et inconvénients qui accompagnent ces matériaux (Tableau 1-2).

Type	Materials	Conductivity ( $\text{S cm}^{-1}$ )	Advantages	Disadvantages
Oxide	Perovskite $\text{Li}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ , NASICON $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ , LISICON $\text{Li}_4\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ and garnet $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$10^{-5}$ – $10^{-3}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• High chemical and electrochemical stability</li> <li>• High mechanical strength</li> <li>• High electrochemical oxidation voltage</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Non-flexible</li> <li>• Expensive large-scale production</li> </ul>
Sulfide	$\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ , $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-MS}_x$	$10^{-7}$ – $10^{-3}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• High conductivity</li> <li>• Good mechanical strength and mechanical flexibility</li> <li>• Low grain-boundary resistance</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Low oxidation stability</li> <li>• Sensitive to moisture</li> <li>• Poor compatibility with cathode materials</li> </ul>
Hydride	$\text{LiBH}_4$ , $\text{LiBH}_4\text{-LiX}$ (X = Cl, Br or I), $\text{LiBH}_4\text{-LiNH}_2$ , $\text{LiNH}_2$ , $\text{Li}_3\text{AlH}_6$ and $\text{Li}_2\text{NH}$	$10^{-7}$ – $10^{-4}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Low grain-boundary resistance</li> <li>• Stable with lithium metal</li> <li>• Good mechanical strength and mechanical flexibility</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sensitive to moisture</li> <li>• Poor compatibility with cathode materials</li> </ul>
Halide	$\text{LiI}$ , spinel $\text{Li}_2\text{ZnI}_4$ and anti-perovskite $\text{Li}_3\text{OCl}$	$10^{-5}$ – $10^{-5}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Stable with lithium metal</li> <li>• Good mechanical strength and mechanical flexibility</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sensitive to moisture</li> <li>• Low oxidation voltage</li> <li>• Low conductivity</li> </ul>
Borate or phosphate	$\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_7$ , $\text{Li}_3\text{PO}_4$ and $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$	$10^{-7}$ – $10^{-8}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Facile manufacturing process</li> <li>• Good manufacturing reproducibility</li> <li>• Good durability</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Relatively low conductivity</li> </ul>
Thin film	LiPON	$10^{-6}$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Stable with lithium metal</li> <li>• Stable with cathode materials</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Expensive large-scale production</li> </ul>

Tableau 1-2 : Résumé des principaux électrolytes inorganiques, des conductivités ioniques moyennes mesurées sur ces matériaux à température ambiante ainsi que leurs propriétés. Repris avec la permission de Springer Nature Customer Service : Springer Nature, Nature Reviews Materials, Manthiram *et al.*, Nat Rev Mater 2 (2017) 16103. Copyright 2017.

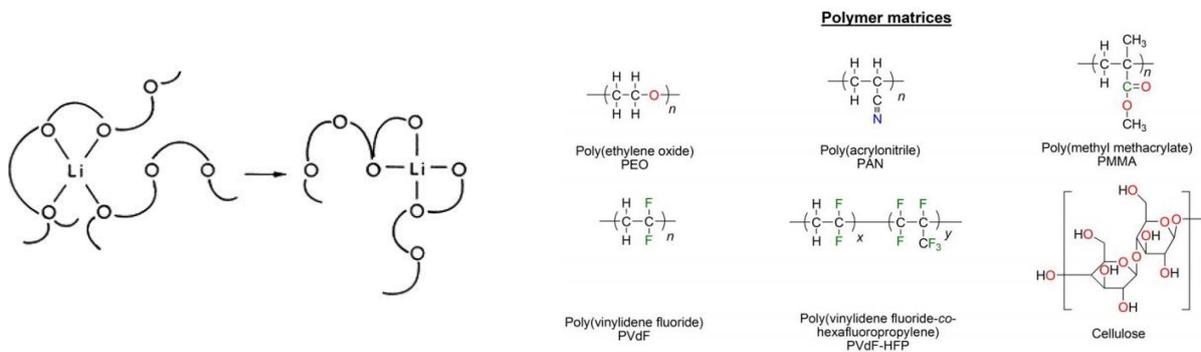
La partie suivante est consacrée aux électrolytes polymères solides (SPEs). Ils ont suscité l’intérêt de la communauté scientifique étant donné leur capacité à pouvoir atténuer efficacement certaines faiblesses des ISEs mentionnées ci-dessus.

### 1.2.b.ii Electrolytes polymères solides (SPEs)

Les électrolytes polymères pour accumulateurs au lithium peuvent être divisés en trois catégories : les électrolytes polymères dits « secs » (*dry solid polymer electrolytes*, SPEs),<sup>110</sup> les électrolytes polymères gélifiés (*gel polymer electrolytes*, GPEs) et enfin les électrolytes polymères composites (*organic-inorganic solid composite electrolytes*, O-ISCEs).<sup>98</sup> Parmi ces catégories, les SPEs se réfèrent à des sels dissous dans un matériau polymère solide (l’hôte), leur conférant la capacité de conduire les ions. Le poly(oxyde d’éthylène), dit POE (en anglais, *poly(ethylene oxide)*, abrégé PEO), est couramment utilisé en tant que polymère hôte tandis que

les sels régulièrement ajoutés sont le  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiTFSI}$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ .<sup>110-114</sup> La mobilité des ions les classes dans l'ordre :  $\text{LiBF}_4 > \text{LiClO}_4 > \text{LiPF}_6 > \text{LiAsF}_6 > \text{LiCF}_3\text{SO}_3 > \text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ , tandis que leur constante de dissociation permet de les classés comme suit :  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2 > \text{LiAsF}_6 > \text{LiPF}_6 > \text{LiClO}_4 > \text{LiBF}_4 > \text{LiCF}_3\text{SO}_3$ .<sup>110</sup>

Le PEO est le premier polymère à avoir été identifié comme ayant la capacité de conduire les ions lorsqu'il est combiné avec des sels de lithium, par Fenton *et al.* en 1973.<sup>115</sup> Toutefois, c'est en 1978 que Armand *et al.* signalent à la communauté scientifique que ce matériau pourrait être de grand intérêt en tant qu'électrolyte solide pour les batteries.<sup>116,117</sup> De nombreux travaux ont suivi ces déclarations et le PEO est devenu l'un des polymères le plus étudié en tant que matrice hôte. L'attrait qu'il a suscité s'explique par ses bonnes propriétés mécaniques, sa stabilité thermique élevée et son pouvoir de solvation important grâce aux sites de coordination qu'il comporte.<sup>118,119</sup> Le mode de transport commun dans les SPEs est un mécanisme dit « de saut » (*hopping*), au cours duquel les ions sont coordonnés avec des espèces anioniques fixées sur les segments d'une chaîne polymère (tel que le PEO). Les chaînes polymères confèrent au PEO une dissolution efficace du sel de lithium. De plus, la structure macromoléculaire flexible de ces chaînes peut également aider le transport des ions lithium ([Figure 1-9, gauche](#)).<sup>92,118,120,121</sup>



**Figure 1-9 :** (*gauche*) Représentation schématique du mouvement des ions dans un hôte polymère. Repris de : A.M. Stephan, Eur. Polym. J. 42 (2006) 21–42. Copyright 2005, avec la permission de : Elsevier. (*droite*) Structures chimiques des matrices polymères couramment étudiées en tant qu'électrolytes polymères solides. Repris de Judez *et al.*, J. Electrochem. Soc., 165 (2018) A6008. Copyright 2018, avec la permission de : The Electrochemical Society.

Cependant, en dessous de 60 °C le PEO est un polymère semi-cristallin dont les domaines cristallins contraignent le transfert des ions, tandis que le transport rapide des ions n'est possible que dans la phase amorphe. C'est la raison pour laquelle la conductivité ionique

des électrolytes solides de type PEO est faible à température ambiante (entre  $10^{-8}$  et  $10^{-6}$  S/cm) et n'atteint  $10^{-4}$  S/cm seulement entre 60-80 °C.<sup>122,123</sup> Dans le cas des SPEs contenant un sel LiTFSI, un second obstacle au développement de ces batteries lithium métal/SPE provient de la qualité insatisfaisante de la SEI, formée entre l'électrolyte solide et l'électrode de lithium métal.<sup>124</sup> La littérature rapporte en effet une instabilité importante à l'interface entre l'électrolyte PEO/LiTFSI et le lithium métal (augmentation de la résistance de l'électrolyte au cours du temps).<sup>119</sup> Cette instabilité porte atteinte aux performances électrochimiques des batteries lithium-métal tout-solide correspondantes. Il a donc été nécessaire d'améliorer les propriétés électrochimiques des SPEs de type PEO, notamment en cherchant à augmenter le nombre de transfert de  $\text{Li}^+$  ( $\sim 0,2$ ) et la fenêtre électrochimique (4,5 V).<sup>116</sup>

D'autres matrices ont également été étudiées en tant que SPEs notamment : le polyacrylonitrile (PAN), le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), le poly(fluorure de vinylidène) (PVdF), le poly(fluorure de vinylidène-hexafluoropropylène) (PVdF-HFP) ainsi que la cellulose ([Figure 1-9, droite](#)).<sup>125</sup> Par ailleurs, des efforts ont été fournis dans le but de dépasser les limites au développement des SPEs de type PEO, notamment grâce à l'utilisation de matériaux à plus faible température de transition vitreuse ( $T_g$ ).<sup>126</sup> Réduire la  $T_g$  permet d'améliorer la mobilité segmentaire des chaînes polymères : au-dessus de la  $T_g$ , les ions ont la possibilité de se déplacer dans l'espace fourni par le volume libre du polymère, puis de migrer d'un site de coordination à un nouveau site le long des chaînes. D'autre part, des stratégies de réticulation et de copolymérisation ont permis d'obtenir des systèmes à plus faible  $T_g$  ainsi que des phases amorphes stables.<sup>94</sup> De cette manière, Zeng *et al.* ont développé un SPE possédant un module de Young élevé (12 GPa) et une conductivité prometteuse à température ambiante ( $2,2 \times 10^{-4}$  S/cm), grâce à la réticulation par photopolymérisation du PEO et d'un acrylate ramifié.<sup>127</sup> Ce réseau interpénétrant de poly(éther-acrylate) peut envelopper spatialement le PEO et empêcher sa cristallisation, permettant ainsi d'accélérer le transport des ions lithium. Le nombre de transport du lithium de ce SPE est de 0,65 et dépasse ainsi ceux des électrolytes liquides (0,2–0,5).

Un nouvel électrolyte solide polymère, conducteur mono-ionique (*single-ion-conducting solid polymer electrolyte*, abrégé « single-ion SPE »),<sup>110</sup> a fait l'objet de recherches en vue d'une utilisation en LMB. Ces SPEs sont composés d'anions ancrés aux chaînes polymères par l'intermédiaire de liaisons covalentes ou par leur immobilisation sur des accepteurs d'anions (théorie acide-base de Lewis). Par conséquent, la charge anionique étant

délocalisée, les cations sont associés aux anions par une force électrostatique faible leur permettant d'être mobile et de se déplacer grâce au mécanisme de « sauts ».

En 2014, Tikekar *et al.* proposent un modèle selon lequel la stabilité de l'électrodéposition du lithium pourrait être améliorée si les anions étaient immobilisés dans la structure du SPE, pendant la charge/décharge.<sup>128</sup> A la suite de ces conclusions, Bouchet *et al.* développent un copolymère triblocs de type BAB.<sup>26</sup> Il s'agit de poly(styrène trifluorométhane-sulfonylimide de lithium), P(STFILi), associé à un bloc central de chaînes PEO, dont la formule s'écrit P(STFSILi)-*b*-PEO-*b*-P(STFSILi). Ainsi, le nombre de transfert de lithium atteint 0,85 et la fenêtre de stabilité électrochimique s'élargit jusqu'à 5 V. Malgré sa capacité à éliminer la polarisation de concentration aux interfaces des électrodes, cet électrolyte solide polymère souffre encore d'une conduction ionique très faible à température ambiante ( $1,3 \times 10^{-5}$  S/cm à 60 °C), c'est pourquoi les conducteurs mono-ionique doivent encore être explorés.

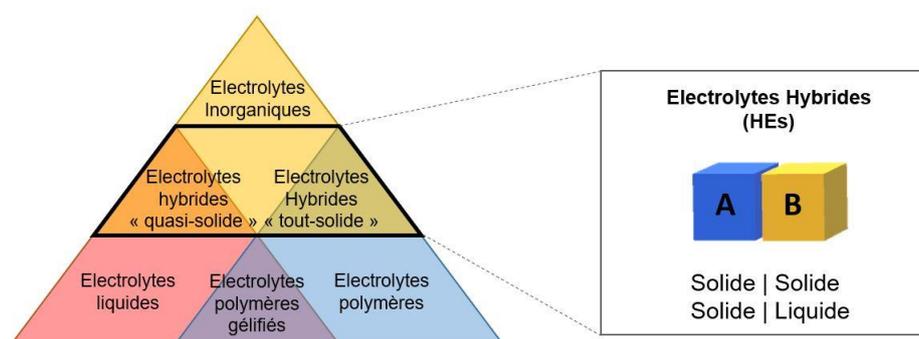
Pour conclure, les SPEs sont légers, flexibles et par conséquent, sont capables de faire face aux changements de volume des électrodes lors du cyclage tout en maintenant un contact intime entre les composants des cellules.<sup>126</sup> Cependant, une température de fonctionnement de 60 °C à 80 °C est requise pour garantir une conductivité ionique suffisante. Malgré cela, les SPEs sont déjà utilisés commercialement dans des LMBs. On peut citer la voiture « Bluecar » développée par le groupe Bolloré, embarquant une batterie LiFePO<sub>4</sub>/PEO/Li.<sup>129</sup> Elle permet de parcourir 250 km avec une densité d'énergie de 1000 Wh/kg et une capacité de rétention de 80 % après 1300 cycles. Néanmoins, la voiture est également équipée d'un système de chauffage (60 °C–80 °C) afin de permettre à la batterie d'atteindre les conductivités ioniques nécessaires à son fonctionnement.<sup>126</sup> A l'opposé, les électrolytes inorganiques solides (ISEs), incluant les matériaux de type perovskite, grenat, NASICON et sulfures, montrent des conductivités ioniques proches de celles des électrolytes liquides, tandis qu'ils souffrent de mauvais contacts avec les électrodes. Compte tenu des failles présentes dans chacune des deux catégories de SSEs, une recherche croissante s'est intéressée aux électrolytes hybrides tout-solide (*hybrid all-solid-state electrolytes*, HSSEs ou HSEs) qui permettraient de combiner les avantages et d'éliminer les inconvénients, à la fois des ISEs et des SPEs.<sup>92,130</sup>

Les parties suivantes sont toutes consacrées à l'étude des différentes catégories d'électrolytes hybrides. Celle qui va immédiatement suivre donne un aperçu des différentes stratégies ayant permis de développer des électrolytes composites solides (SCEs) à partir de

SPEs et de ISEs. Elle sera conclue par une présentation des mécanismes de conduction ionique à l’œuvre au sein des ISEs, SPEs et des SCEs.

### I.2.c. Electrolytes hybrides/composites solides (SCEs)

Les électrolytes hybrides sont constitués d’un ou plusieurs composants distincts. Ainsi, l’hybride correspondant peut contenir des phases solide–solide ou solide–liquide ([Figure 1-10](#)).<sup>60,131</sup>



[Figure 1-10](#) : Panorama des électrolytes monophasés et des électrolytes hybrides correspondants.

Adapté de : Keller *et al.*, Journal of Power Sources 392 (2018) 206–225, Copyright 2018 avec la permission de Elsevier.

Au sein des hybrides, il est possible de distinguer deux catégories : (i) les matrices contenant des espèces conductrices d’ions et (ii) les électrolytes composites solides (SCEs ou CSSEs) incorporant des charges inorganiques (actives ou inactives) dans des matrices polymères ou inorganiques.<sup>92,130</sup> Récemment, les SCEs sont apparus comme étant une solution prometteuse pour bénéficier à la fois des avantages des conducteurs organiques et inorganiques. Selon Zheng *et al.*, les SCEs peuvent être divisés en 3 catégories : les SCEs **inorganique–inorganique** (ISCEs), les SCEs **organique–organique** et les SCEs **inorganique–organique** (ou inorganique–polymère, O-ISCEs).<sup>94</sup>

#### I.2.c.i Electrolytes composites solides Inorganique–Inorganique (ISCEs)

L’une des stratégies pour préparer des électrolytes composites solides consiste à mélanger des verres de sulfures mous avec des oxydes rigides, par broyage à billes.<sup>132,133</sup> La combinaison des sulfures et des oxydes s’est avérée efficace pour augmenter la conductivité ionique et améliorer la stabilité des électrolytes face au lithium. En outre, la préparation des

échantillons est rendue moins délicate (et moins coûteuse) étant donné qu'il devient alors possible d'effectuer des pastilles denses par pression à froid, évitant ainsi l'étape de frittage à haute énergie.<sup>133</sup> L'augmentation de la conductivité, par rapport au matériau d'origine, serait attribuée à la couche de charge d'espace à l'interface des deux matériaux inorganiques (*space-charge layer*). Une redistribution des interstitiels<sup>134</sup> et des lacunes s'opère alors à travers l'interface.<sup>60</sup> La présence de deux processus visibles sur les diagrammes de Nyquist confirme qu'il existe une compétition au sein du ISCE, entre l'électrolyte parent le plus conducteur et la charge d'oxyde, moins conductrice.<sup>132</sup> Ces processus correspondent à la conduction la plus élevée ainsi qu'à la plus faible des deux matériaux et mettent en évidence la présence d'une couche interfaciale entre le matériau nanoporeux de type sulfure (ex : le LPS) et la charge de type oxyde. Par ailleurs, ce phénomène n'existe pas lorsqu'une charge non conductrice (dite « inerte ») est ajoutée au LPS : un seul processus est observé sur le diagramme de Nyquist.

La conductivité ionique du composite final est déterminée par le choix des matériaux conducteurs ainsi que leur pourcentage volumique respectif. Pour éviter l'effet bloquant de l'électrolyte inorganique le moins conducteur, il est préférable de ne pas dépasser une fraction de 30 wt% d'oxydes au sein du composite.<sup>132</sup> A titre d'exemple, la littérature reporte la préparation de ISCEs à partir de la combinaison d'un sulfure  $\beta$ -Li<sub>2</sub>PS<sub>4</sub> ( $\beta$ -LPS) et d'un grenat d'oxyde dur, le Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> (LLZO). L'addition de 30 wt% de LLZO au LPS a permis d'augmenter la conductivité de  $1,60 \times 10^{-4}$  S/cm à  $5,36 \times 10^{-4}$  S/cm.<sup>133</sup> De même, l'addition de seulement 10 wt% de LZNO (Li<sub>6</sub>ZnNb<sub>4</sub>O<sub>14</sub>) au LPS permet d'atteindre une conductivité ionique de  $2,44 \times 10^{-4}$  S/cm : presque le double de la conductivité du LPS seul.<sup>132</sup>

Malgré les apports des ISCEs, leur développement rencontre des inconvénients. En effet, l'ajout d'un oxyde à haute densité au sein d'un sulfure à faible densité augmente le poids par rapport à l'électrolyte sulfure seul, impactant la densité d'énergie de la batterie. Par ailleurs, la faisabilité à large échelle de tels composites n'est pas prouvée. L'assemblage des batteries par empilement de pastilles n'est en effet réalisé qu'en laboratoire.

### *1.2.c.ii Electrolytes composites solides Polymère–Inorganique (O-ISCEs)*

Nous avons vu précédemment que des stratégies avaient été mises en place pour augmenter la conductivité des SPEs, telles que la réticulation et la copolymérisation. Il est également possible d'ajouter des plastifiants liquides<sup>125</sup> ou des charges inorganiques dans la matrice polymère. Cette dernière stratégie permet la préparation d'électrolytes composites

solides connu aussi sous l'acronyme O-ISCEs (organique–inorganique SCEs), étant donné la coexistence de composés organiques et inorganiques.<sup>93,135</sup> Par rapport aux SPEs, les O-ISCEs correspondants profitent de la meilleure résistance mécanique et stabilité thermique des charges inorganiques ajoutées. En outre, l'addition de ces charges apporte trois améliorations : *(i)* une réduction de la cristallinité ; *(ii)* un renforcement de la stabilité à l'interface électrode-électrolyte et *(iii)* une augmentation du nombre de transfert des cations. Les charges inorganiques peuvent être classées en deux catégories : *(i)* les **charges inertes** (non-conductrices ioniques) tels que les oxydes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ <sup>124,136,137</sup> et *(ii)* les **charges actives** (conductrices ioniques), tels que LLZO, LLTO, LATP.<sup>138</sup>

Les O-ISCEs sont préparés majoritairement selon deux méthodes.<sup>60</sup> La première méthode consiste en la coulée d'une solution, préparée par le mélange de la matrice polymère, du sel de lithium et d'un solvant organique inerte (cette étape est suivie par l'évaporation du solvant, sous vide et à haute température).<sup>55</sup> La seconde méthode consiste à mélanger les composés, en absence de solvant, puis à réaliser leur pressage à froid.<sup>139</sup> La méthode par coulée est la plus utilisée mais connaît une difficulté supplémentaire : les étapes de pré-séchage et d'évaporation du solvant sont cruciales pour obtenir des résultats pertinents et ne doivent pas être négligées. En effet, des traces de solvants ou d'eau (ex : molécules de solvants emprisonnées) peuvent entraîner une surestimation des conductivités ioniques au sein du composite. De plus, un O-ISCE parfaitement sec est nécessaire au contact d'une électrode en lithium métal, afin d'éviter la formation d'une couche résistive par les produits de décomposition (augmentation des résistances interfaciales). Certains auteurs estiment que ces O-ISCEs contiennent généralement des solvants non éliminés et préconisent l'utilisation exclusive de la méthode sans solvant pour s'affranchir de ces facteurs de risques.<sup>60,93</sup> En outre, Keller *et al.* alertent du manque d'informations fournies par la littérature, aussi bien concernant les paramètres de préparation (air, dry room, etc.), les conditions de pré-séchage et de séchage, mais également la densité des matériaux permettant de calculer les fractions volumiques, les fractions massiques et la concentration des ions lithium dans les deux phases. La comparaison des performances entre les différents composites étudiés devient alors plus difficile.<sup>60</sup>

#### i. Charges inorganiques passives

Une première méthode efficace pour améliorer les propriétés électriques, mécaniques ainsi que la stabilité interfaciale, est la dispersion de nanocharges inorganiques passives

(ex : des nanoparticules, NPs) à l'intérieur d'une matrice polymère contenant un sel de lithium. D'après la littérature, les nanocharges passives au sein des O-ISCEs appartiennent à deux catégories principales : **(i) les charges d'oxydes métalliques** : les céramiques d'oxydes inertes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , etc.), les céramiques d'oxyde de terres rares et les matériaux ferroélectriques et **(ii) les charges d'oxydes non métalliques** comprenant des matériaux nanocarbonés, des tamis moléculaires et des zéolites.<sup>92</sup>

Les principales charges utilisées sont des particules de céramiques d'oxydes sphériques tels que l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), la silice ( $\text{SiO}_2$ ), le dioxyde de zirconium ( $\text{ZrO}_2$ ), et le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ). Ces charges ne participent pas au transport ionique mais agissent comme des « plastifiants solides ». Ils réduisent la cristallinité et la température de transition vitreuse du polymère par la modification de la structure locale des chaînes polymères en entravant la réorganisation locale des chaînes, comme l'illustrent Zhang *et al.*<sup>126</sup> ([Figure 1-11](#)). Croce *et al.* rapportent que  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$  pourraient inhiber cinétiquement la cristallisation de la matrice PEO grâce à des interactions acide/base de Lewis entre les groupes de surfaces des charges céramiques et les segments polymères ainsi que l'anion du sel de lithium.<sup>123</sup> De cette manière, ils montrent dans leur étude que l'ajout de poudres céramiques nanométriques de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$  peut améliorer la conductivité ( $10^{-5}$  S/cm à 30 °C au lieu de  $10^{-8}$  S/cm) ainsi que le nombre de transfert des ions (0,6 entre 45–90 °C).<sup>123</sup> Les centres acides des alumines ou d'autres charges inorganiques (telles que la silice, les zéolithes, etc.) entrent en compétition avec les cations alcalins acide de Lewis dans la formation de complexes avec des chaînes polyéthers (bases de Lewis).<sup>140</sup> Ainsi, la structure finale et la conductivité des électrolytes composites dépendent de l'équilibre de ces réactions acide-base de Lewis.<sup>141</sup>

Etant donné que l'interface entre les charges inertes et la matrice polymère joue un rôle dans l'amélioration de la conduction des ions  $\text{Li}^+$ , la taille des particules et leur surface spécifique sont, par conséquent, des facteurs importants pour cette amélioration.<sup>142</sup> Ainsi, des efforts ont été déployés afin de synthétiser des céramiques inertes nanométriques qui offrent une surface spécifique plus élevée, permettant un meilleur contact avec la matrice polymère. Wieczorek *et al.* ont constaté une augmentation de la conductivité ionique lorsque les particules de céramiques ajoutés (ex :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dans l'électrolyte composite PEO-NaI atteignaient une taille inférieure à 4  $\mu\text{m}$ .<sup>140</sup>

En plus de la taille des particules céramiques inertes, la concentration des nanoparticules est considérée comme un second facteur clé impactant la conductivité ionique des O-ISCEs.<sup>142</sup> Rajendran et Uma ont étudié la variation de la conductivité en fonction de la concentration en  $ZrO_2$  à différentes températures.<sup>143</sup> Les auteurs ont montré une augmentation de cette conductivité ionique avec la concentration en particules inorganiques jusqu’à atteindre une conductivité maximale à partir de laquelle l’ajout de  $ZrO_2$  a pour effet de diminuer la conductivité. Ils ont mesuré une conductivité ionique de  $1,1 \times 10^{-4}$  S/cm à 30 °C pour 15 wt% en  $ZrO_2$  au sein de l’électrolyte polymère PVC-PMMA-LiBF<sub>4</sub>-Phtalate de dibutyle (DBP), au lieu de  $2,5 \times 10^{-5}$  S/cm en absence de  $ZrO_2$ . L’impact de la concentration des charges inorganiques inertes sur le transport des ions peut être expliqué par la coopération de plusieurs facteurs<sup>143</sup> : *(i)* la diminution de la température de transition vitreuse avec l’addition de particules céramiques fines ; *(ii)* la formation de cristallites à partir des particules céramiques, agissant comme des centres de nucléation ; *(iii)* la formation de phases amorphes dans l’électrolyte polymère, assistée par les charges inorganiques et *(iv)* la formation d’un nouveau chemin cinétique à travers l’interphase de la matrice polymère et des charges céramiques inertes (Figure 1-11).<sup>126</sup> Lorsque l’optimum en concentration de  $ZrO_2$  est dépassé, la conductivité ionique décroît. Ce phénomène est la conséquence de la formation de régions cristallites bien définies (ordonnées), lorsque des concentrations élevées en charges céramiques sont atteintes. De plus, les particules de  $ZrO_2$  commencent à entraver le transport ionique en agissant comme des isolants.<sup>143</sup>

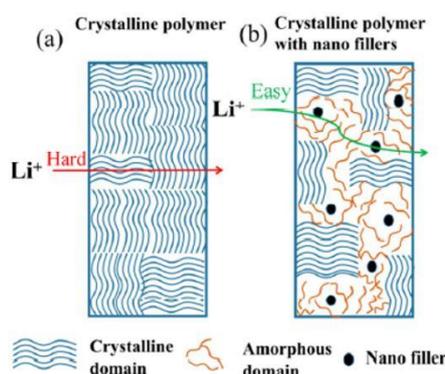


Figure 1-11 : Illustration schématique du transport des ions lithium à travers : (a) les domaines cristallins d’un électrolyte polymère solide ; (b) l’interphase polymère-céramique d’un électrolyte composite polymère contenant des charges nanométriques.

Repris avec la permission de Springer Nature Customer Service : Springer Nature, Zhang *et al.* Nano Research 10 (2017) 4139–4174. Copyright 2017.

Enfin, la chimie de surface des charges inorganiques est aussi un facteur impactant les performances des O-ISCEs. La surface des particules influence leur capacité à interagir avec leur environnement proche. Croce *et al.* montrent que la surface plus acide des particules de  $\text{TiO}_2$  permet aux O-ISCEs d'acquérir un nombre de transfert des ions plus important que dans le cas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .<sup>123</sup> Ce dernier étant presque recouvert de groupes fonctionnels -OH, A. D'Epifanio *et al.* démontrent que  $\text{ZrO}_2$  permet d'obtenir une couche de passivation plus fine sur l'anode lithium métallique qu'un composite contenant  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .<sup>144</sup> Les particules de  $\text{ZrO}_2$  ont l'avantage d'être des acides fort de Lewis et apportent au composite formé une meilleure conductivité, un nombre de transfert plus élevé ainsi qu'une bonne stabilité à l'interface avec le lithium métal. Enfin,  $\text{SiO}_2$  est connue pour stabiliser davantage l'interface charges-polymère grâce aux groupements hydroxyles, responsables de nombreuses interactions chimiques et physiques. Par conséquent, cela entrave la cristallinité de la matrice polymère et ainsi facilite le mouvement des segments de chaînes pour la conduction ionique. De cette manière, Lin *et al.* ont développé un O-ISCE formulé  $\text{PEO/LiClO}_4/\text{SiO}_2$ , dont la conductivité est plus de deux fois supérieure à celle du SPE correspondant (en absence des charges). La conductivité du composite atteint  $\sim 4 \times 10^{-5}$  S/cm à 30 °C, ainsi qu'une fenêtre de stabilité électrochimique de 5,5 V. Par ailleurs, puisque la chimie de surface des charges impacte les performances du composite, les modifications de surface sont une stratégie pertinente pour améliorer la polarité de surface et la dispersion des charges dans la matrice.<sup>145</sup> De plus, les liaisons hydrogène entre la surface des charges inorganiques, l'anion et la chaîne polymère, peuvent améliorer la dissociation des ions.

Zheng *et al.* ont regroupé dans le [Tableau 1-3](#) plusieurs charges inertes de type oxyde métallique, incorporées dans des matrices SPEs.<sup>94</sup> Ils rapportent également les conductivités ioniques des O-ISCEs et montrent l'augmentation en conductivité qu'un tel composite a obtenu par rapport au SPE équivalent (sans charge inerte).

En 2021, Hu *et al.* ont développé un électrolyte composite polymère original en incorporant des nanotubes de silice creux dans une matrice  $\text{PEO/LiTFSI}$ . Ils démontrent que les nanotubes de silice creux améliorent la conduction ionique ( $4,35 \times 10^{-4}$  S/cm à 30 °C), par rapport au composite similaire contenant des NPs de silice ( $\sim 10^{-6}$  S/cm). En outre, la conductivité augmente avec la longueur des nanotubes. En cellule  $\text{Li}^0\|\text{LCO}$  et  $\text{Li}^0\|\text{LFP}$ , les performances de cyclage du composite sont prometteuses pour une utilisation en LMB.

Filler (NPs)	Polymer/lithium salt	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )	Enhancement (vs. filler-free, S cm <sup>-1</sup> )	Ref.	
Inert oxide ceramics	TiO <sub>2</sub>	PEO <sub>8</sub> /LiClO <sub>4</sub>	10 <sup>-5</sup> –10 <sup>-3</sup> at 30–80 °C	10 times, 10 <sup>-4</sup> and 10 <sup>-8</sup>	179
	10 wt% TiO <sub>2</sub>	PEO/LiClO <sub>4</sub>	2 × 10 <sup>-4</sup> at 60 °C	10–20 times	117
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PEO <sub>8</sub> /LiClO <sub>4</sub>	10 <sup>-3</sup> –10 <sup>-5</sup> at 80–30 °C	10 times, 10 <sup>-4</sup> and 10 <sup>-8</sup>	179
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PEO <sub>8</sub> /LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	10 <sup>-6</sup> at 30 °C	2–5 times	179
	10 wt% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PEO/LiClO <sub>4</sub>	10 <sup>-5</sup> at 60 °C	2–10 times	117
	2.5 wt% ZrO <sub>2</sub>	PVDF/PVC/LiBOB	4.38 × 10 <sup>-4</sup> at 20 °C	5 times, 8.3 × 10 <sup>-5</sup> at 20 °C	184
	ZnO	PEO/LiTFSI	5 × 10 <sup>-5</sup> at 20 °C	250 times, 2 × 10 <sup>-7</sup> at 20 °C	182
Treated SiO <sub>2</sub>	Monodispersed SiO <sub>2</sub>	PEO/LiClO <sub>4</sub>	1.2 × 10 <sup>-3</sup> at 60 °C, 4.4 × 10 <sup>-5</sup> at 30 °C 4.8 × 10 <sup>-5</sup> at 40 °C	20–1000 times, 4.5 × 10 <sup>-5</sup> at 60 °C, 5 × 10 <sup>-8</sup> at 30 °C	185
	SiO <sub>2</sub>	PEG/LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	—	—	189
Ferroelectric materials	12.5 wt% SrBi <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub>	PEG/LiClO <sub>4</sub>	2.4 × 10 <sup>-6</sup> at RT	100 times, 2.3 × 10 <sup>-8</sup> at RT	193
	12.5 wt% SrBi <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub>	PEO/LiN(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	6.4 × 10 <sup>-7</sup> at RT	25–30 times, 2.4 × 10 <sup>-8</sup> at RT	194
	5 wt% BaTiO <sub>3</sub>	PEO/LiTFSI	1.8 × 10 <sup>-5</sup> at 25 °C	3–4 times, 5.3 × 10 <sup>-6</sup> at 25 °C	195
	7.5 wt% BaTiO <sub>3</sub>	P(VDF–HFP)/PVAc/EC/LiTFSI	2.3 × 10 <sup>-3</sup> at 30 °C	2–3 times, 1 × 10 <sup>-3</sup> at 30 °C	196
	15 wt% BaTiO <sub>3</sub>	PEO/PVDF/PC/LiClO <sub>4</sub>	1.2 × 10 <sup>-4</sup> at RT	2 times, 6.8 × 10 <sup>-5</sup> at RT	197
Solid super acid	7 wt% SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub>	PEO <sub>12</sub> /LiClO <sub>4</sub>	2.1 × 10 <sup>-5</sup> at RT	140 times, 1.5 × 10 <sup>-7</sup> at RT	201
	5 wt% SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub>	PEO <sub>20</sub> /LiClO <sub>4</sub>	2.5 × 10 <sup>-4</sup> at 60 °C	10–15 times, 2.1 × 10 <sup>-5</sup> at 60 °C	204

NP, nanoparticle; PEO, poly(ethylene oxide); PEG, poly(ethylene glycol); PVA, poly(vinyl alcohol); PMMA, poly(methyl methacrylate); PVDF, poly(vinylidene fluoride); PVC, poly(vinyl chloride); LiBOB, lithium bis(oxalato)borate; Ref., reference;  $\sigma$ , conductivity; LiTFSI, LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide; P(VDF–HFP)/PVAc, poly(vinylidene fluoride–hexafluoro propylene)/poly(vinyl acetate); EC, ethylene carbonate; and PC, propylene carbonate.

**Tableau 1-3** : Différentes charges inertes de type oxyde métallique, utilisées pour développer des électrolytes composites solides polymères. La conductivité des électrolytes composites est rapportée et comparée à celle de l'électrolyte polymère solide correspondant, dépourvu de charges inertes. Repris avec la permission de : Royal Society of Chemistry, Chem. Soc. Rev. 49 (2020) 8790-8839. Copyright 2020.

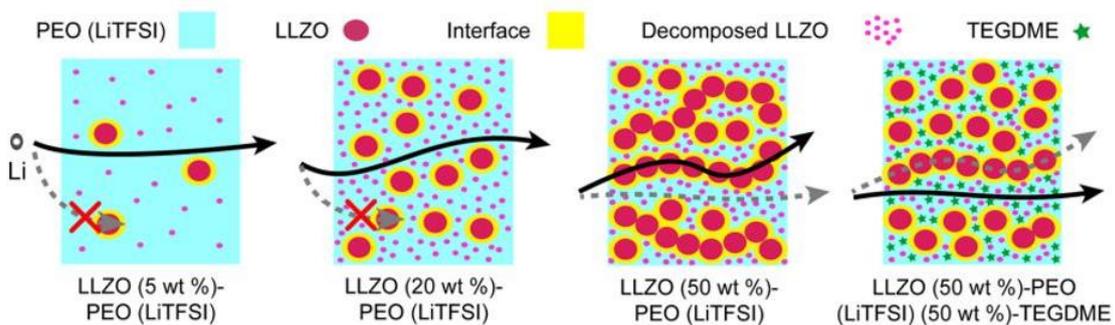
Pour aller plus loin, Zheng *et al.* abordent aussi l'utilisation des charges de type oxyde non métallique.<sup>94</sup> Il s'agit par exemple de NPs de carbone, des tamis moléculaires (matériaux contenant des pores de taille uniforme), des zéolites/matériaux nanoporeux et des argiles. Les tamis moléculaires sont divisés en matériaux : microporeux (< 2 nm), mésoporeux (2-50 nm) et macroporeux (> 50 nm). En revanche, ces charges inertes ne seront pas détaillées dans cet état de l'art car ces matériaux n'ont pas été utilisés dans ce projet de thèse, contrairement aux oxydes métalliques.

L'inconvénient majeur des charges inertes provient du fait que l'amélioration de la conductivité au sein des O-ISCEs est attribuée à l'interface charges–matrice polymère. Par conséquent, l'augmentation de la fraction volumique de cette interface passe par l'ajout supplémentaire de charges. Néanmoins, nous avons vu plus haut que l'ajout d'une quantité trop importante de charges inertes entraîne la diminution de la conductivité ionique à cause de leur caractère isolant (malgré l'élargissement de la surface interfaciale). A l'inverse, l'utilisation de charges actives peut augmenter la fraction volumique des interfaces très conductrices.

ii. Charges inorganiques actives

A l’opposé des charges inertes, les charges inorganiques actives ont une conductivité ionique élevée. Les charges majoritairement rapportées dans la littérature sont de type pérovskite, NASICON et grenat. Contrairement aux charges inactives, pour lesquelles l’augmentation de la conductivité est imputée à leur capacité à supprimer la cristallinité (et ainsi élargir les régions amorphes), l’augmentation de la conductivité par les charges actives est principalement attribuée au transport des cations dans l’interphase entourant les particules.<sup>146</sup> Récemment, Wang *et al.* ont développé un électrolyte composite PEO/LiClO<sub>4</sub> contenant 10 wt% de Li<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (abrégé LATP), capable d’atteindre une conductivité ionique de  $1,7 \times 10^{-4}$  S/cm à 20 °C (jusqu’à deux ordres de grandeur supérieure à la conductivité de la matrice polymère).<sup>146</sup> Par ailleurs, les modifications de surfaces sont aussi utilisées pour augmenter la mouillabilité des charges actives avec la matrice polymère.

En 2018, Zheng *et al.* ont effectué des analyses par RMN du <sup>6</sup>Li sur des échantillons contenant différentes quantités de charges inorganiques Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> (LLZO) au sein d’un électrolyte polymère PEO/LiTFSI. Ils ont démontré que le chemin emprunté par les ions dépendait de la quantité de charges au sein de l’électrolyte composite ([Figure 1-12](#)).<sup>147</sup> Pour une quantité faible en LLZO (5 wt%) les ions lithium actifs proviennent uniquement du sel de lithium et les charges actives ont pour rôle principal de supprimer la cristallinité du polymère.



[Figure 1-12](#) : Chemins de conduction empruntés par les ions lithium dans l’électrolyte composite solide LLZO/PEO-LiTFSI, en fonction de la teneur en charges actives LLZO (5, 20, 50 wt%). Ajout du plastifiant TEGDME dans la matrice polymère (*droite*). Repris avec la permission de : ACS Appl. Mater. Interfaces 10 (2018) 4113–4120. Copyright 2018 American Chemical Society.

Quand la quantité de charges augmente (~20 wt%), les ions Li<sup>+</sup> actifs correspondent aux ions du sel de lithium et également à ceux compris à l’intérieur des particules LLZO. Ainsi, la

concentration en ions  $\text{Li}^+$  actifs augmente dans la matrice polymère. Dans un même temps, la formation d'un réseau permettant la percolation des ions lithium contribue progressivement à la conductivité ionique ( $\sim 1 \times 10^{-5}$  S/cm). Des facteurs telles que la taille des particules, la morphologie, la chimie de surface et la répartition des charges au sein de la matrice (uniformité) peuvent influencer le passage vers cette nouvelle source d'ions lithium actifs supplémentaires.<sup>148</sup>

Lorsque la quantité de charges actives atteint un plus haut niveau ( $\sim 50$  wt%), les ions lithium actifs sont apportés par les charges actives LLZO, avec une contribution mineure du LiTFSI. Le transport ionique se fait principalement par un réseau percolé de particules LLZO faiblement connectées entre elles (conductivité ionique  $\sim 10^{-6}$ – $10^{-7}$  S/cm). Bien que la quantité nominale d'ions lithium actifs augmente avec la teneur en LLZO, la fraction réelle de  $\text{Li}^+$  participant à la conductivité ionique peut à l'inverse être réduite. En effet, les charges actives ont alors un comportement bloquant vis-à-vis des ions lithium.<sup>147</sup>

Les SCEs composés de charges actives ne parviennent pas à atteindre des conductivités très élevées à cause de la connexion insuffisante entre les particules. L'utilisation supplémentaire de plastifiants est un moyen efficace d'améliorer à la fois la mobilité des segments polymères, la dissociation des sels de lithium et la suppression de la cristallisation au sein de la matrice polymère. Tous ces paramètres entraînent l'augmentation de la conductivité ionique. L'ajout d'un additif liquide (tel que le tétraéthylène glycol diméthyléther, TEGDME) à un matériau ayant une teneur en LLZO élevée, entraîne la dispersion du réseau de LLZO et par conséquent modifie le chemin de conduction des ions lithiumhydrog. Alors qu'il se situait au niveau des particules connectées, il se situe à présent dans la matrice polymère/TEGDME ([Figure 1-12](#)).<sup>147</sup>

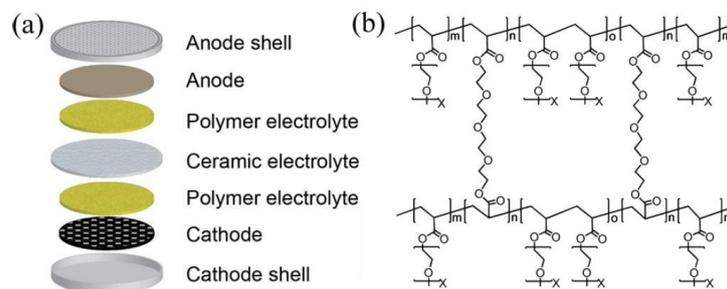
Contrairement aux céramiques inertes, les charges actives étudiées récemment sont synthétisées sous forme de fibres. La méthode de préparation utilise l'électrofilage (filature par voie électrostatique) suivie d'une étape de calcination à haute température. Les SCEs préparés à partir de fibres possèdent une conductivité ioniques supérieure à celle des composites contenant des particules. En effet, les fibres créent des chemins continus pour la conduction ionique au sein de la matrice polymère tandis que les particules ne permettent qu'une jonction particule-particule. Liu *et al.* étudient l'ajout de charges actives en forme de fibres nanométriques dans une matrice polyacrylonitrile- $\text{LiClO}_4$  (abrégié PAN- $\text{LiClO}_4$ ).<sup>149</sup> La

conductivité la plus élevée à été mesurée avec une teneur de 15 wt% en LLTO nanofilaments : à 20 °C, la conductivité ionique atteint  $\sim 2 \times 10^{-4}$  S/cm. Quel que soit la teneur en LLTO (5, 10, 15 ou 20 wt%) la conductivité ionique mesurée est supérieure à celle d’une matrice PAN-LiClO<sub>4</sub> contenant des nanoparticules de LLTO. L’amélioration de la conductivité est attribuée à la présence de lacunes sur la surface des nanofibres : les ions lithium peuvent ainsi sauter de l’une à l’autre (augmentation de la mobilité des ions).<sup>149,150</sup>

### 1.2.c.iii Empilement polymère–céramique–polymère

Etant donné que les ISEs souffrent d’une forte résistance à l’interface électrode–électrolyte (en raison d’un mauvais contact solide–solide et d’une stabilité insuffisante à l’interface), les SPEs ont été récemment utilisés en tant que SEI « artificielle » entre l’électrode et l’électrolyte inorganique solide.<sup>94,130</sup> Pour ce faire, un électrolyte hybride solide (HSSE) est obtenu par l’empilement couche par couche d’un SPE et d’un ISE.<sup>151</sup> Au sein de cette structure, l’électrolyte polymère solide est utilisé comme interphase molle afin d’améliorer le contact entre l’électrolyte inorganique dur et l’électrode positive ou négative.

Zhou *et al.* ont développé un électrolyte sandwich symétrique de type polymère/membrane céramique/polymère dans le but d’éliminer les problèmes d’interfaces ([Figure 1-13](#)).<sup>152</sup> Sa structure est composée du polymère réticulé CPMEA (acrylate d’éther méthylique de poly(éthylène glycol), [Figure 1-13](#)) ainsi que du LATP (Li<sub>1,3</sub>Al<sub>0,3</sub>Ti<sub>1,7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>). Le polymère permet d’améliorer le transfert des ions lithium à travers l’interphase entre l’électrolyte et l’électrode de lithium métal. Ce transfert est plus homogène grâce à un meilleur contact, c’est pourquoi la diffusion est uniforme.



**Figure 1-13** : (a) Illustration d’un électrolyte composé d’un empilement polymère/membrane céramique/polymère pour accumulateur tout-solide. (b) Structure du polymère CPMEA. Repris avec la permission de : J. Am. Chem. Soc. 138 (2016) 9385–9388. Copyright 2016 American Chemical Society.

Parallèlement, la couche de LATP bloque les anions du sel de lithium et retarde la décomposition du polymère par l'électrode négative. La cellule Li/LiFePO<sub>4</sub> ainsi préparée (CPMEA/LATP/CPMEA) montre une capacité stable de 102 mAh/g (à 0,51 mA/cm<sup>2</sup>) après 640 cycles et une efficacité coulombienne maintenue à 99,9 ± 0,1 %.<sup>152</sup> En comparaison, la cellule Li/LiFePO<sub>4</sub> composée uniquement d'un électrolyte polymère CPMEA montre un effondrement rapide à 70 mAh/g après 325 cycles seulement.<sup>152</sup> Ces résultats indiquent une stabilité électrochimique à long terme supérieure, grâce à l'utilisation d'un électrolyte hybride solide de type « organique–inorganique–organique ».

#### I.2.d. Conduction ionique au sein des électrolytes solides

Comme le montre les études rapportées dans les parties précédentes, la conductivité ionique est l'un des indicateurs les plus importants pour évaluer les performances d'un électrolyte. C'est la raison pour laquelle les prochains paragraphes sont consacrés à la mesure des **conductivités ioniques** au sein des électrolytes (i) ISEs, (ii) SPEs et (iii) SCEs.

##### I.2.d.i Transport ionique au sein des électrolytes inorganiques solides

Deux modèles sont généralement utilisés pour quantifier les conductivités ioniques des électrolytes solides. Les modèles Arrhénius et Vogel–Tammann–Fulcher (VTF) sont attribués aux mécanismes de conduction des ions dans les conducteurs solides. Le modèle Arrhénius est couramment utilisé pour décrire le transport ionique dans les électrolytes inorganiques/céramiques solides.<sup>83,92,94</sup> La conductivité ionique en fonction de la température est donnée par l'équation suivante :

$$\sigma = \sum_i q_i c_i u_i = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (1)$$

Où  $q_i$ ,  $c_i$  et  $u_i$  sont respectivement le nombre de charges, la concentration en charges et la mobilité des espèces chargées. Le facteur pré-exponentiel  $\sigma_0$  est associé au nombre de transporteurs de charges.  $E_a$  correspond à l'énergie d'activation pour la conductivité des ions,  $k$  est la constante de Boltzmann et  $T$ , la température. Par conséquent, la conductivité ionique est inversement proportionnelle à l'énergie d'activation, cette dernière étant définie comme l'énergie barrière entre les sites disponibles adjacents. Au sein des ISEs, la diffusion des ions est généralement effectuée par un mécanisme de saut (*hopping*) à travers les lacunes disponibles et les sites interstitiels connectés, dans le cristal. Par conséquent, la conduction dans les

matériaux solides est majoritairement déterminée par la concentration et la distribution des défauts au sein des cristaux. A cause d’une résistance aux joints de grains généralement élevée dans ces matériaux, des processus de frittage à haute température sont couramment appliqués pour diminuer les joints de grains et favoriser la conductivité ionique.

*1.2.d.ii Transport ionique au sein des électrolytes polymères solides*

Bien qu’il existe encore des points controversés à ce sujet,<sup>94</sup> le modèle VTF décrit au mieux le mécanisme de conduction ionique au sein des polymères solides amorphes. La conductivité ionique est reliée à la température selon l’équation suivante :

$$\sigma = \sigma_0 T^{-1/2} \exp\left(-\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (2)$$

Où B représente l’énergie de pseudo-activation (en  $E_a/k$ ) et  $T_0$  est la température de référence (environ 10 à 50 K plus faible que la température de transition vitreuse  $T_g$ ).<sup>45,92,94</sup>

Au sein des SPEs, le transport ionique est permis par les sauts intra et inter-chaînes (Figure 1-14),<sup>120</sup> couplés aux mouvements des segments de chaînes polymères.

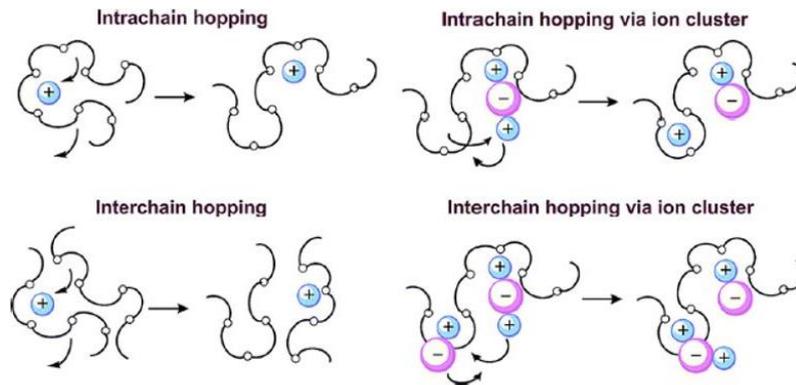


Figure 1-14 : Mécanisme proposé pour le transport des ions au sein du PEO.

Repris de : Xue *et al.*, Journal of Materials Chemistry A 3 (2015) 19218. Copyright 2015, avec la permission de : The Royal Society of Chemistry.

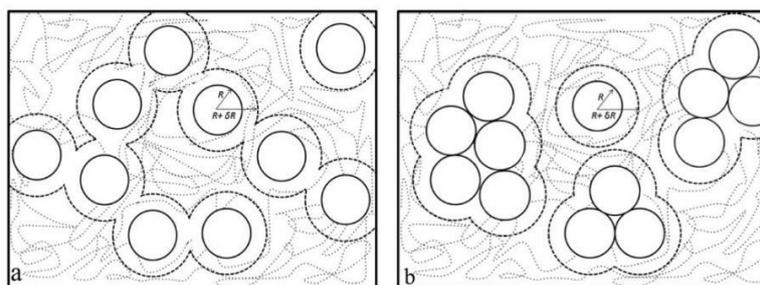
En effet, il est communément admis que lorsque la température est supérieure à  $T_g$ , la conduction ionique est permise grâce aux mouvements segmentaires dans les régions amorphes des chaînes polymères. En présence d’un volume local libre, les groupes polaires des chaînes polymères peuvent permettre aux ions de sauter ou d’être transférés vers de nouveaux sites coordonnés adjacents. Par conséquent, le mécanisme de conduction au sein des SPEs peut être décrit par la combinaison : (i) de sauts à courte distance et (ii) de mouvements des chaînes

polymères à longue distance.<sup>92</sup> Les facteurs clés influençant principalement la conduction ionique dans les SPEs sont donc la température de transition vitreuse  $T_g$  et la capacité à dissocier les sels de lithium dans la matrice polymère.

#### I.2.d.iii Transport ionique au sein des électrolytes composites solides

Le processus de transport des ions lithium dans les SCEs est plus compliqué que celui de l'électrolyte pur correspondant. Pour calculer la conductivité globale d'un SCE, les deux équations (1) et (2) sont combinées, en fonction de la composition et de la structure de celui-ci.<sup>94,135</sup> Généralement, l'électrolyte composite solide peut être décomposé en plusieurs parties : la partie de chaque composant (organique ou inorganique) ainsi que leur région interfaciale. Par ailleurs, les composés principaux peuvent être actifs, passifs ou les deux. Les mécanismes de transport des  $\text{Li}^+$  à l'intérieur des matériaux actifs inorganiques et organiques ont été présentés ci-dessus. A l'inverse, les mécanismes opérants dans les régions interfaciales sont davantage complexes et dépendent fortement de la structure et de la composition spécifique du SCE. En raison de cette complexité, plusieurs modèles ont été envisagés.<sup>92</sup>

En 1985, Bunde *et al.* ont développé un modèle de percolation pour des mélanges hétérogènes de sels conducteurs et d'une seconde phase isolante.<sup>153,154</sup> Ce modèle prend également en compte l'interface très conductrice dans le système. Il est capable de décrire l'augmentation de la conductivité lorsque des charges inertes sont ajoutées au système, ainsi que sa diminution lorsqu'un maximum en charges est atteint. En 1990, H. E. Roman a proposé un modèle de percolation continue pour le mélange hétérogène d'un sel conducteur ionique solide avec une seconde phase isolante.<sup>155</sup> La phase isolante est représentée par des trous (des vides) sphériques qui peuvent se chevaucher et sont répartis aléatoirement dans une matrice conductrice. Une coquille sphérique hautement conductrice entoure les trous : elle représente l'interphase entre la particule d'oxyde et le sel conducteur. A partir de ce modèle, l'auteur a étudié l'influence de la taille des particules sur la conductivité ionique des électrolytes solides.<sup>155</sup> D'après les résultats, les particules de plus petites tailles ont permis d'améliorer la conductivité. Plus récemment, en 2017, Wang *et al.* ont développé davantage le modèle de percolation dans les SCEs contenant des charges actives et ont proposé une équation pour calculer la conductivité ionique d'un électrolyte composite solide.<sup>146</sup> Pour ce faire, les auteurs ont pris en considération un système triphasique comprenant : les nanoparticules, le polymère et l'interphase polymère/particule ([Figure 1-15](#)).



**Figure 1-15** : Représentation schématique des nanoparticules et de l'interface au sein de la matrice polymère **(a)** à percolation et **(b)** après agglomération.

Repris avec la permission de : J. Phys. Chem. C 121 (2017) 2563–2573. Copyright 2017 American Chemical Society.

Jusqu'ici ont été présentés les électrolytes organiques liquides, les électrolytes inorganiques solides (ISEs), les électrolytes polymères solides (SPEs) ainsi que leurs composites (SCEs). Les **électrolytes liquides** possèdent communément la conductivité la plus élevée ( $\sim 10^{-2}$ – $10^{-3}$  S/cm), cependant la technologie semble pouvoir atteindre prochainement ses limites intrinsèques (telle que la densité d'énergie). Ils ne permettent pas l'utilisation d'électrode négative en lithium métal en raison de problèmes de sécurité et de performances. L'utilisation d'électrolytes tout-solide (SSEs) pourrait permettre de corriger certains des problèmes liés à la technologie des LIBs. Parmi ces électrolytes, certains **ISEs** ont atteint des conductivités ioniques comparables aux électrolytes liquides ( $\sim 10^{-2}$  S/cm), plus particulièrement parmi les matériaux sulfurés ([Figure 1-16](#)). Néanmoins, ce sont généralement des pastilles denses ayant de fortes résistances aux interfaces électrode-électrolyte. De plus, certains sont sensibles à l'humidité et peuvent avoir une faible compatibilité avec l'électrode positive. Les **SPEs** ont la capacité d'améliorer ces contacts (flexibilité) et de diminuer les résistances aux interfaces. Cependant, la conductivité ionique faible à température ambiante a été un frein à leur développement. En effet, la conductivité des SPEs s'élève généralement autour de  $10^{-4}$  S/cm à 65–80 °C. En revanche, les **SCEs** permettent de conjuguer les avantages cités des ISEs et des SPEs. De plus, la conductivité ionique mesurée pour les SCEs est supérieure aux conductivités des SPEs équivalents (c'est-à-dire en absence de charges ajoutées).

Wu *et al.* ont représenté un grand nombre de matériaux et leur conductivité à température ambiante, de sorte à pouvoir comparer la performance de chaque technologie entre elles (Figure 1-16).<sup>23</sup> Le graphique réalisé par les auteurs regroupe des électrolytes de la catégorie des ISEs (de type oxyde et sulfure), des SPEs et des SCEs (plus particulièrement des hybrides préparés à partir de PEO). En revanche, d’autres matériaux hybrides ont également été développés et seront présentés dans les parties suivantes.

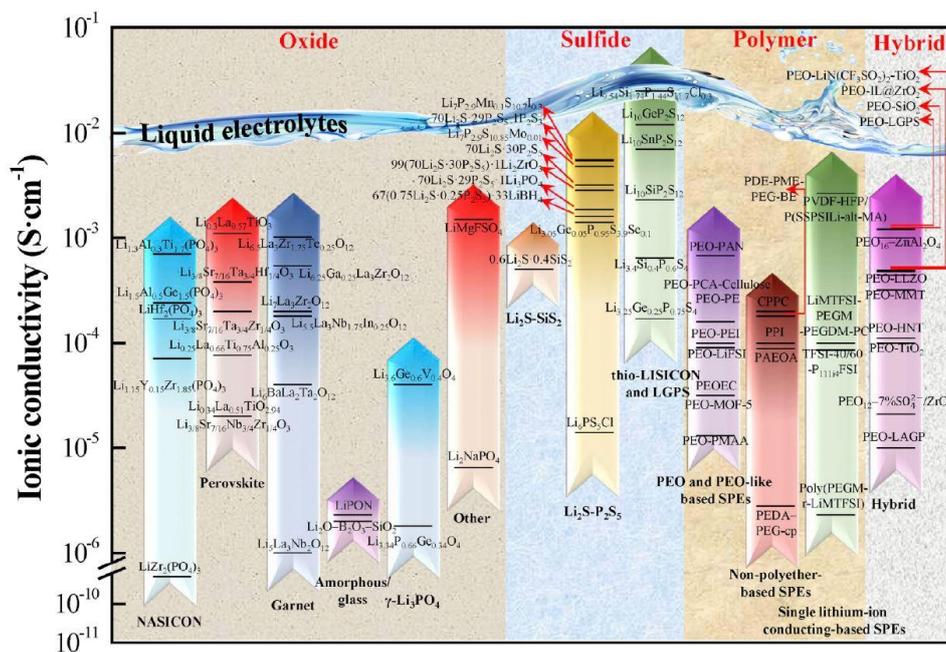


Figure 1-16 : Panorama des SSEs représentatifs et de leur conductivité à température ambiante. Sont regroupés : les matériaux inorganiques de type NASICON, pérovskite, grenat, amorphe/verre,  $\gamma$ - $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ , thio-LISICON et LGPS ; les matériaux polymères de type PEO, non PEO et les SPEs à conduction mono-ionique ; les matériaux composites/hybrides constitués de PEO et de charges inorganiques (O-ISCEs).

Repris de : Wu *et al.* Renewable and Sustainable Energy Reviews 109 (2019) 367–385.

Copyright 2019, avec la permission de Elsevier.

Après avoir présenté les électrolytes tout-solide (SSEs), comprenant des électrolytes solides monophasés (ISEs et SPEs) ainsi que des électrolytes solides hybrides/composites (SCEs), la suite du chapitre sera consacrée à la seconde catégorie d’électrolytes hybrides : **les électrolytes hybrides quasi-solide (QSEs)**, par opposition aux **électrolytes hybrides tout-solide (HSEs)**.

### I.3. Les batteries quasi-solide

#### I.3.a. Electrolytes polymères gélifiés (GPEs)

Les GPEs sont considérés par certains auteurs comme des électrolytes hybrides.<sup>60,88</sup> Ils sont composés d'un plastifiant liquide et/ou d'un solvant, dans une matrice « polymère–sel de lithium » assurant la stabilité mécanique. Il s'agit d'une stratégie permettant d'augmenter la conductivité ionique du matériau, bien qu'elle compromette ses propriétés mécaniques.<sup>156,157</sup> De cette façon, les GPEs atteignent des conductivités de  $10^{-3}$  S/cm à température ambiante, supérieures à celles des SPEs en raison d'un mécanisme de conduction différent. Contrairement aux SPEs, au sein desquels les ions lithium sont transportés par les mouvements des segments de chaînes polymères, le transport des ions lithium dans les GPEs se réalise dans la phase liquide ou dans la phase de gel imprégné.<sup>60</sup> Ce mécanisme est la conséquence de l'introduction de plastifiants liquides et/ou de solvant. C'est la raison pour laquelle les GPEs sont considérés comme ayant un état intermédiaire entre les liquides et les solides, concernant leurs propriétés chimiques et physiques.<sup>88</sup> Ainsi, la flexibilité est une propriété avantageuse des électrolytes quasi-solide GPEs. Au sein de leur structure, les plastifiants liquides ont pour rôle d'augmenter le caractère amorphe de la matrice polymère, tout en améliorant la dissociation des sels. Par conséquent, les propriétés de conduction du GPEs dépendent majoritairement du plastifiant/solvant piégé dans la matrice.

De nombreux polymères ont été largement étudiés comme matrice/structure pour les GPEs : le poly(oxyde d'éthylène) (PEO), poly(chlorure de vinyle) (PVC), polyacrylonitrile (PAN), poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), poly(fluorure de vinylidène) (PVdF), le copolymère de poly(fluorure de vinylidène-*co*-hexafluoropropylène) (PVdF-HFP), etc.<sup>110</sup>

Les plastifiants peuvent être des (i) composés organiques de faible masse molaire, (ii) des solvants organiques ou des liquides ioniques.

##### i. Les composés organiques de faible masse molaire

Parmi les composés organiques de faible masse molaire, le polyéthylène glycol (PEG) a été régulièrement utilisé en tant que plastifiant au sein du système PEO–sel de lithium. Ito *et al.* ont démontré que les valeurs de conductivité du système PEO–LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (trifluorométhanesulfonate de lithium) augmentent avec la diminution en poids moléculaire du

PEG et avec l'augmentation de la teneur en PEG.<sup>158</sup> Cette amélioration a été attribuée à l'augmentation des régions amorphes. La conductivité maximale obtenue dans cette étude est de  $10^{-3}$  S/cm à 25 °C pour des PEG de poids moléculaire  $\leq 600$ . L'inconvénient du PEG réside dans l'impossibilité de l'utiliser en accumulateur lithium métal étant donné que les groupes hydroxyles terminaux du PEG réagissent avec le  $\text{Li}^0$ . Néanmoins, Yang *et al.* ont permis au système d'être viable, en modifiant la structure du PEG.<sup>159</sup> Les atomes d'hydrogène actifs ont été remplacés par des unités monométhoxy (MMPEG) ou diméthoxy (DMPEG) ou des ions lithium (LPEG). Les auteurs ont démontré que l'utilisation du LPEG dans un système POE–LiX permet d'atteindre une bonne compatibilité avec l'électrode lithium métal. Par ailleurs, une conductivité ionique à 25 °C de  $10^{-5}$  S/cm a été mesurée pour l'électrolyte PEO–LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> contenant le LPEG. En plus du PEG, d'autres composés organiques à faible masse molaire ont été utilisés comme plastifiants, tels que le poly(éthylène glycol) diméthyl éther (PEGDME), les esters de borate, le phtalate de diméthyle (DMP), le succinonitrile, etc.<sup>110</sup>

## ii. Les solvants organiques

Les solvants organiques communément utilisés en tant que plastifiants liquides sont polaires et non volatiles, tels que le carbonate d'éthylène (EC), le carbonate de propylène (PC), le carbonate de diéthyle (DEC), le carbonate de diméthyle (DMC), le  $\gamma$ -butyrolactone ( $\gamma$ -BL), etc.<sup>110</sup> Leur rôle est le même qu'au sein des électrolytes organiques liquides conventionnels : ils facilitent la dissociation des paires d'ions et améliore leur transport. Leurs caractéristiques intrinsèques telles que la viscosité, les constantes diélectriques et leurs interactions avec les ions et les chaînes polymères influencent de manière significative la conductivité ionique des GPEs. Par conséquent, un solvant ayant une permittivité diélectrique élevée et une faible viscosité est nécessaire. Comme pour les électrolytes liquides, les solvants organiques sont généralement au nombre minimum de deux, afin d'acquérir ces propriétés. C'est la raison pour laquelle des études comparent les conductivités ioniques de différents plastifiants liquides (EC, PC, DMC, DEC) notamment dans le système (PVP)/PEO–LiClO<sub>4</sub><sup>160</sup> ou PAN/LiPF<sub>6</sub><sup>161</sup>.

Des charges céramiques (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, etc.) ont également été ajoutées à des GPEs afin d'améliorer la résistance mécanique et les propriétés de transport. Dans ces composites, le transfert de  $\text{Li}^+$  se produit principalement dans la région de charge d'espace, à la frontière des grains de céramiques dispersés dans l'électrolyte.<sup>110</sup> A titre d'exemple, Yang *et*

*al.* ont ainsi préparé un composite GPE en combinant le PVdF-HFP avec des particules cœur-coquille de SiO<sub>2</sub>.<sup>162</sup>

Bien que la conductivité ionique des GPEs s’élève généralement à 10<sup>-3</sup> S/cm, leur faible résistance mécanique et leurs mauvaises propriétés interfaciales sont encore des obstacles à leur utilisation dans les batteries commerciales de type polymère.

### I.3.b. Matériaux cristallins poreux : MOFs/COFs–Electrolyte liquide

Recemment, des composés solides microporeux ont été étudiés en vue d’une utilisation en tant qu’électrolytes hybrides.<sup>163</sup> Il s’agit de structures cristallines organométalliques (*metal-organic framework*, MOFs) et de structures organiques covalentes (*covalent organic framework*, COFs). Les MOFs sont des matériaux poreux composés de cations métalliques reliés par des ligands organiques. La taille des pores et les groupes fonctionnels de leur structure peuvent être adaptés. Wiers *et al.* ont ainsi modifié le Mg<sub>2</sub>(dobdc), (dobdc<sup>4-</sup>=1,4-dioxido-2,5-benzenedicarboxylate), en greffant l’isopropoxyde de lithium (LiOPr) au sein de sa structure (Figure 1-17).<sup>164</sup>

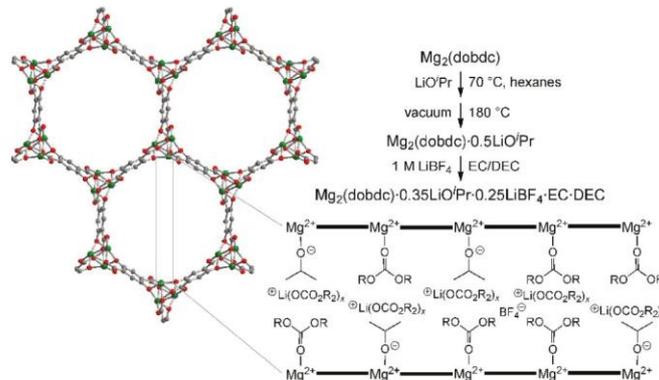


Figure 1-17 : Structure du Mg<sub>2</sub>(dobdc) et modifications effectuées pour préparer l’électrolyte Mg<sub>2</sub>(dobdc)·0,35LiOPr·0,25LiBF<sub>4</sub>·EC·DC. Représentation d’une vue en coupe, le long d’un canal du MOF [R= –CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- (EC) ou –CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (DEC)]. Repris avec la permission de : J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 14522–14525. Copyright 2011 American Chemical Society.

Après imprégnation dans un électrolyte liquide (LiBF<sub>4</sub> dans EC/DMC), une conductivité de 3,1 x 10<sup>-4</sup> S/cm a été mesuré à 27 °C. La conductivité s’est avérée être plus élevée de deux ordres de grandeurs par rapport au système identique non modifiés Mg<sub>2</sub>(dobdc) - LiBF<sub>4</sub> - EC/DMC (~10<sup>-6</sup> S/cm). La structure du MOF fournit des sites de cations Mg<sup>2+</sup> coordinatifs insaturés, c’est pourquoi les auteurs expliquent l’amélioration de la conductivité par la présence

de ces sites pouvant faciliter l'absorption de l'alcoxyde de lithium. Les anions alcoxydes semblent se lier préférentiellement aux ions  $Mg^{2+}$  de la structure, tout en laissant les cations  $Li^+$  davantage libres de se déplacer au sein des canaux.

Les COFs sont également des matériaux cristallins poreux récemment étudiés en tant qu'électrolytes hybrides. Vazquez-Molina *et al.* ont montré que la préparation de pastilles à partir de poudres de COFs 2D (à l'aide d'une presse hydraulique uniaxiale), permet d'obtenir des objets anisotropes ayant une orientation préférentielle des plans cristallographiques.<sup>165</sup> Leurs résultats montrent que cette orientation cristallographique est applicable également pour des COFs 2D ayant différentes fonctionnalités (boronate, boroxine,  $\beta$ -cétoénamine, triazine) et différentes symétries cristallines (hexagonale et tétragonale). L'imprégnation avec  $LiClO_4$  de ces COFs 2D alignés, a permis de mesurer des conductivités ioniques avoisinant  $10^{-4}$  S/cm à température ambiante ainsi qu'une haute stabilité électrochimique.

Bien que les GPEs ainsi que les MOFs/COFs possèdent des conductivités ioniques prometteuses à température ambiante (respectivement  $10^{-3}$  S/cm et  $10^{-4}$  S/cm), ces matériaux contiennent souvent des composés inflammables à basse température. De même, ils sont susceptibles d'utiliser le  $LiPF_6$  en tant que sel conducteur, connu pour libérer des composés toxiques, (dont le fluorure d'hydrogène, HF), lorsque la batterie est endommagée et que les composants de la cellule sont exposés à l'atmosphère. L'une des approches les plus prometteuses pour remplacer ces composés est l'introduction de liquides ioniques (ILs) dans les électrolytes polymères, tels que dans les GPEs<sup>166,167</sup> et dans les électrolytes élaborés à partir de MOFs<sup>168</sup>.

Les ILs sont des sels capables de fondre en dessous de 100 °C. Parmi eux, les « liquides ioniques à température ambiante » ont des points de fusion inférieurs ou égaux à 25 °C (*room temperature ionic liquids*, RTILs).<sup>169</sup> L'ajout des ILs dans les systèmes polymère-sel a été étudié depuis 1995<sup>170-172</sup> étant donné leurs propriétés intrinsèques uniques (détaillées dans la partie suivante). La plupart des polymères et des ILs recherchés pour les applications en batteries présentent une stabilité à haute température et une absence d'inflammabilité.

La suite de cet état de l'art est consacrée à l'utilisation des liquides ioniques en tant qu'électrolyte. Les ILs ont été envisagés comme une alternative possible et sûre aux solvants carbonates conventionnels utilisés dans les LIBs. En effet, les ILs pourraient réduire les risques d'emballement thermique et de combustion. Cependant, leur utilisation en tant qu'électrolytes

s'est d'abord orientée vers une application en batterie lithium métal étant donné l'incompatibilité des ILs formé par l'anion bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (TFSI) et un sel de lithium, avec l'électrolyte négative en graphite. En effet, une irréversibilité importante est observée au cours du premier cycle en raison de l'incapacité à former une SEI stable à la surface du graphite (nécessaire à l'intercalation réversible des  $\text{Li}^+$ ).<sup>173</sup> En revanche, les ILs purs composés de l'anion bis(fluorosulfonyl)imide (FSI) sont compatibles avec le graphite et ont pu être développés pour une utilisation en accumulateur Li-ion et lithium métal. Pour finir, les ILs possèdent une bonne affinité à la fois avec les matériaux inorganiques et organiques grâce à la coexistence de charges électrostatiques, de groupes aromatiques et de segments alkyles au sein de leur structure chimique. Cette affinité est un atout pour la préparation de matériaux composites à partir de liquides ioniques, dont fait l'objet la partie suivante.

## II. Les liquides ioniques pour batteries quasi-solide

### II.1. Des liquides ioniques aux électrolytes liquides ioniques

#### II.1.a. Le développement des liquides ioniques

Les liquides ioniques (ILs) sont des liquides composés uniquement de cations (organiques) et d'anions (organiques ou inorganiques), dont la température de fusion est inférieure au point d'ébullition de l'eau, c'est-à-dire  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>174</sup> Lorsque leur point de fusion est égal ou inférieur à la température ambiante, il est possible de trouver dans la littérature l'appellation « liquides ioniques à température ambiante » (*room temperature ionic liquids*, RTILs).<sup>175</sup> Bien que le terme « liquide ionique » soit devenu le terme le plus employé dans la littérature, il n'en a pas toujours été ainsi. Depuis leur émergence, le terme « sel fondu » était resté associé aux « températures élevées ». C'est pourquoi dans les années 90, la communauté de spécialistes a décidé de remplacer le terme « sel fondu à température ambiante » par celui de « liquide ionique », répondant à la définition citée ci-dessus.<sup>176</sup> Lors d'une recherche bibliographique il est ainsi possible de rencontrer les termes suivants pour désigner les ILs : sels fondus à basse température, sels fondus à température ambiante, sel organique liquide, etc.<sup>174</sup> A première vue, la différence entre les sels fondus et les liquides ioniques semble se résumer à une question de température de fusion (respectivement, haute-température et température inférieur à  $100\text{ }^\circ\text{C}$ )<sup>169</sup>, mais elle peut également s'expliquer par des caractéristiques

fondamentales (par exemple, les forces des interactions ioniques).<sup>174</sup> Par ailleurs, les liquides ioniques ont été développés en premier lieu pour être utilisés comme solvant pour les réactions chimiques. A partir des années 2000, le nombre de publications ayant pour sujet les liquides ioniques stables vis-à-vis de l'air et de l'eau a augmenté exponentiellement (plus de 1000 articles en 2004). De nombreuses revues de littératures sont disponibles, abordant l'histoire de leur développement au cours des années, leurs synthèses, leurs structures et leurs propriétés, ainsi que leurs différentes applications. De nos jours, la littérature présente des liquides ioniques ayant des points de fusion inférieurs à zéro et stables vis-à-vis de l'air et de l'eau.<sup>169,174-178</sup> Ces propriétés rendent leur manipulation moins contraignante, c'est pourquoi leur utilisation est de plus en plus envisagée pour de nombreuses applications en chimie (méthodologies de synthèse, de catalyse, de séparation et de purification, etc.).

D'un point de vue structurel, les liquides ioniques sont caractérisés par de faibles interactions, en raison de la présence d'un cation ayant un rayon ionique élevé et un anion dont les charges sont délocalisées. Le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide ou bistriflimide (TFSI<sup>-</sup> ou NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>, avec Tf = CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>) a été un anion modèle pouvant répondre à la définition de « l'anion plastifiant » (c'est-à-dire, un anion ayant une charge délocalisée et des conformations multiples pouvant différer en énergie). Cet anion possède des groupes CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub><sup>-</sup> très électroattracteurs, conjugués et liés par des liaisons flexibles S–N–S. La combinaison de cet anion avec le cation mentionné ci-dessus engendre une faible tendance à cristalliser, en raison de la flexibilité apportée par l'anion et de la dissymétrie du cation.<sup>177</sup>

Selon leur composition, les ILs peuvent être séparés en différentes classes, dont chacune peut correspondre préférentiellement à une application spécifique : les aprotiques, protiques et zwitterioniques ([Figure 1-18](#)).<sup>177</sup> Contrairement aux ILs appartenant à la classe des protiques, ceux de la classe des aprotiques ne possèdent pas d'atome d'hydrogène acide et ne peuvent en perdre facilement. La classe des zwitterioniques comprend des ILs possédant des charges électriques positives et négatives sur des atomes non adjacents. La charge nette de la molécule est égale à zéro. Etant donné leur structures respectives, la classe des aprotiques serait adaptée pour les batteries au lithium et les supercondensateurs, celle des protiques pour les piles à combustible et la classe des zwitterioniques pour les membranes.<sup>177</sup>

Les ILs couramment utilisés peuvent être séparés entre différentes classes : les sels d'imidazolium, d'ammonium quaternaire, de pyrrolidinium et de pipéridinium. Plus loin seront

abordés les caractéristiques qui différencient chacune des classes entre elles, en ce qui concerne leurs potentiels pour le développement de batteries au lithium. En effet, les propriétés inhérentes aux ILs expliquent l’attention considérable accordée aux études électrochimiques. Parmi les propriétés des ILs, la littérature recense<sup>45,177–179</sup> : un point de fusion bas, une bonne stabilité thermique (décomposition à 300-400 °C) et chimique (vis-à-vis de l’air et de l’humidité), une volatilité négligeable et la capacité à retarder les flammes. Ces propriétés sont particulièrement recherchées pour améliorer la sécurité des batteries. D’autre part, ils offrent une solubilité (affinité) avec de nombreux composés, une viscosité modérée et enfin, une conductivité ionique élevée et une large fenêtre de stabilité électrochimique. De nos jours, les ILs sont aussi cathodiquement stables face au lithium métal. Ces caractéristiques en font des composés particulièrement prometteurs comme solvants pour électrolytes dans les batteries au lithium.

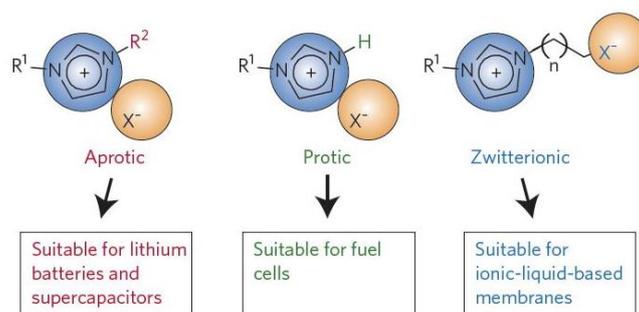


Figure 1-18 : Structure des liquides ioniques divisés en trois classes (aprotique, protique et zwitterionique), adaptés pour des applications spécifiques, respectivement : les batteries lithium et supercondensateurs, les piles à combustible et enfin, les membranes composées de liquides ioniques.

Repris avec la permission de Springer Nature Customer Service : Springer, M. Armand *et al.*, Nature Mater 8 (2009) 621–629. Copyright 2009.

### II.1.b. Le développement des électrolytes liquides ioniques

Les ILs fréquemment utilisés dans les accumulateurs sont constitués généralement de cations de type amine cyclique, tels que les dialkylpyrrolidinium, dialkylimidazolium, et des larges anions électroattracteurs. Les forces intermoléculaires (Van der Waals, Coulombic, interactions dipolaires, liaisons hydrogène, etc.) déterminent la structure des ILs. De plus, les ILs sont constitués de parties polaires et apolaires, telles que la partie polaire comprenant l’anion et l’atome chargé positivement du cation (ex : l’atome d’azote sur le cycle imidazolium) ainsi que la partie apolaire située au niveau des chaînes alkyles du cation. A titre d’exemple, La conséquence de cela est la formation de feuillets constitués de cycles imidazolium et d’anions, séparés par un domaine de chaînes alkyles interdigitées, pour des ILs

de type halogénure 1-alkyl-3-méthylimidazolium ayant des chaînes alkyles à plus de 12 atomes de carbone.<sup>45</sup> Par ailleurs, il semblerait que les domaines apolaires que forment de courtes chaînes alkyles (< 4 atomes de carbone) s’apparentent à des îlots globulaires au sein du réseau polaire, tandis que les domaines apolaires que forment de longues chaînes alkyles ressemblent à des nanostructures interconnectées.<sup>45</sup>

Enfin, les auteurs s’accordent à dire que la conductivité des ILs suit la règle de Walden, d’après laquelle la conductivité ionique des ILs serait inversement proportionnelle à leur viscosité.<sup>178,180,181</sup> La « théorie des trous »,<sup>178</sup> selon laquelle les ions appartenant aux ILs sont transportés au travers de trous ou de vides, a été développée pour expliquer le comportement qui relie la conductivité à la viscosité.<sup>45</sup> Etant donné que la règle est considérée comme pouvant s’appliquer aux électrolytes liquides ioniques (ILEs), la conductivité peut s’écrire :

$$\sigma = \sum \frac{q^2 c_i}{6\pi r_i \eta} \quad (3)$$

Où  $q$  est la charge des ions (en Coulomb),  $c_i$  est la concentration du porteur de charge,  $r_i$  est le rayon effectif de l’ion et  $\eta$  est la viscosité de l’électrolyte liquide ionique (qui se rapporte aux forces intermoléculaires dans l’ILE).<sup>45</sup> En outre, McEwen *et al.* démontrent que la dépendance en température de la conductivité des ILEs est décrite au mieux par l’interprétation Vogel–Tammann–Fulcher (VTF).<sup>180,182</sup>

Les cations communément utilisés pour le développement d’électrolytes liquides ioniques appartiennent aux classes des sels d’imidazolium, d’ammonium quaternaire, de pyrrolidinium et de pipéridinium. Quant aux anions, il s’agit notamment du  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ , le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (TFSI) et du bis(fluorosulfonyl)imide (FSI). Ci-dessous sont présentées les différentes classes de liquides ioniques, quant à leurs caractéristiques électrochimiques.<sup>91,157</sup>

#### i. Les liquides ioniques de type imidazolium

Les ILs composés d’un anion imidazolium ont été largement étudiés depuis les années 1990. Leur faible viscosité et leur bonne conductivité ionique (pouvant atteindre  $10^{-3}$  S/cm à 25 °C) constituent les atouts majeurs de cette classe de liquides ioniques. Néanmoins, ces ILs doivent faire face à des problèmes de stabilité cathodique à bas potentiel, attribués aux cations. En effet, les ILs contenant de l’azote dans une structure hétérocyclique ne sont pas stables vis-à-vis d’une électrode négative en carbone car le cation imidazolium est réduit ou décomposé à

l'électrode, lorsque le potentiel est polarisé à 0,7 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Qui plus est, la littérature fait état d'une fenêtre de stabilité électrochimique relativement étroite pour cette classe de liquides ioniques (~4 V) et d'un potentiel de réduction élevé, autour de 1 V vs Li<sup>+</sup>/Li (supérieur au potentiel de dépôt du lithium).

## ii. Les liquides ioniques de type ammonium quaternaire

Par rapport aux ILs de type imidazolium, les ILs appartenant à la classe des sels d'ammonium quaternaire possèdent une meilleure stabilité électrochimique et un potentiel d'oxydation supérieur à 5 V. Toutefois, leur viscosité est plus importante et par conséquent leur conductivité ionique est insuffisante pour leur utilisation en tant qu'électrolyte. De plus, la taille de leur cation est plus grande. Une méthode permettant de réduire la viscosité des sels d'ammonium quaternaire consiste à introduire des groupes éthers flexibles (généralement un ou deux) dans le cation.<sup>183,184</sup> A l'inverse, si un nombre excessif de groupes éthers est couplé au cation, cela entraîne une augmentation de la polarité du cation et l'amélioration des interactions de Van der Waals entre les anions et les cations. Par conséquent, la viscosité du liquide ionique augmente et la performance de l'accumulateur est dégradée. En raison de la viscosité importante des ILs de type ammonium quaternaire, de la mauvaise mouillabilité des électrodes et plus globalement, d'une diminution des performances, l'utilisation de ces liquides ioniques est très limitée dans les accumulateurs quasi-solide.

## iii. Les liquides ioniques de type pyrrolidinium

Les classes pyrrolidinium et pipéridinium ont en commun : *(i)* une bonne stabilité électrochimique, *(ii)* une viscosité relativement faible et *(iii)* une conductivité ionique élevée. Cependant, à structure égale, le pyrrolidinium est de plus petite taille que le piperidinium grâce à son cycle à 5 atomes au lieu de 6. Par conséquent, les ILs de type pyrrolidinium ont une viscosité légèrement plus faible. Fan *et al.* le démontre en comparant deux ILs[TFSI] de chacune de ces deux classes.<sup>185</sup> [PYR<sub>13</sub>][TFSI]<sup>186</sup> et [PYR<sub>14</sub>][TFSI]<sup>187</sup> sont les deux ILs de type pyrrolidinium les plus étudiés à ce jour. Notamment, le [PYR<sub>14</sub>][TFSI] à 30 °C a une viscosité de 60 mPa/s, une conductivité ionique de 2,6 x 10<sup>-3</sup> S/cm une fenêtre de stabilité électrochimique de 5,76 V.<sup>188</sup> Malgré leurs atouts, la viscosité supérieure du noyau pyrrolidinium est responsable de plus faibles performances en cyclage et d'une faible rétention de capacité. Il est donc nécessaire d'introduire des groupes éthers ou de travailler à plus haute températures.<sup>91</sup>

#### iv. Les liquides ioniques de type pipéridinium

Les ILs de la classe des sels de pipéridinium peuvent offrir une large fenêtre de stabilité électrochimique. L’un des ILs les plus étudiés est le [PP<sub>13</sub>][TFSI] et possède un potentiel de décomposition, en réduction, relativement bas (0,3 V vs Li<sup>+/</sup>Li), en plus d’être suffisamment stable en présence d’une électrode négative en lithium métallique. Li *et al.* ont montré que l’électrolyte liquide ionique [PP<sub>13</sub>][TFSI]/1 M LiPF<sub>6</sub>/(EC/DMC/EMC) peut être utilisé en présence d’un matériau d’électrode positive riche en lithium.<sup>189</sup> En outre, l’efficacité coulombique augmente avec la concentration en [PP<sub>13</sub>][TFSI].

Malgré des performances électrochimiques intéressantes, une large fenêtre de stabilité électrochimique et une bonne résistance à la réduction, la viscosité élevée de ces ILs, ainsi que la conductivité ionique relativement faible, sont des freins à leur développement en tant qu’électrolyte pour accumulateurs au lithium métal.

Yang *et al.* ont regroupé dans le [Tableau 1-4](#) et le [Tableau 1-5](#) les anions et les cations constituants fréquemment les ILs destinés à une utilisation en système électrochimique.<sup>190</sup>

Abbreviation	Description	Molecular structure	Abbreviation	Description	Molecular structure
[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	Tetrafluoroborate		[PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	Hexafluorophosphate	
[N(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	Dicyanamide		[C(CN) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	Tricyanomethide	
[CH <sub>3</sub> COO] <sup>-</sup>	Acetate		[MeSO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	Methanesulfonate	
[TfO] <sup>-</sup>	Trifluoromethylsulfonate		[NfO] <sup>-</sup>	Nonafluorobutanesulfonate	
[FSI] <sup>-</sup>	Bis(fluorosulfonyl)imide		[BETI] <sup>-</sup>	Bis(pentafluoroethane-sulfonyl)imide	
[TFSI] <sup>-</sup>	Bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imide		[NfSA] <sup>-</sup>	Bis(nonafluorobutane-sulfonyl)amide	

**Tableau 1-4** : Listes des abréviations, dénominations et structures des anions typiques constituant les liquides ioniques utilisés dans le domaine du stockage de l’énergie.

Repris avec la permission de The Royal Society of Chemistry : Yang *et al.*, Chem. Soc. Rev., 47 (2018) 2020–2064. Copyright 2018.

Abbreviation	Description	Molecular structure	Abbreviation	Description	Molecular structure
[Emim] <sup>+</sup>	1-Ethyl-3-methylimidazolium		[Pmim] <sup>+</sup>	1-Propyl-3-methylimidazolium	
[Bmim] <sup>+</sup>	1-Butyl-3-methylimidazolium		[DMBim] <sup>+</sup>	1,2-Dimethyl-3-butylimidazolium	
[C <sub>n</sub> mim] <sup>+</sup>	1-Alkyl-3-methylimidazolium		[Amim] <sup>+</sup>	1-Allyl-3-methylimidazolium	
[Daim] <sup>+</sup>	1,3-Diallylimidazolium		[Avim] <sup>+</sup>	1-Allyl-3-vinylimidazolium	
[Veim] <sup>+</sup>	1-Vinyl-3-ethylimidazolium		[MCNim] <sup>+</sup>	1-Cyanomethyl-3-methylimidazolium	
[BCNim] <sup>+</sup>	1,3-Dicyanomethyl-imidazolium		[PP <sub>13</sub> ] <sup>+</sup>	1-Propyl-1-methylpiperidinium	
[PP <sub>14</sub> ] <sup>+</sup>	1-Butyl-1-methylpiperidinium		[Pyr <sub>12</sub> ] <sup>+</sup>	1-Methyl-1-ethylpyrrolidinium	
[Pyr <sub>13</sub> ] <sup>+</sup>	1-Propyl-1-methylpyrrolidinium		[Pyr <sub>14</sub> ] <sup>+</sup>	1-Butyl-1-methylpyrrolidinium	
[Pyr <sub>1201</sub> ] <sup>+</sup>	1-Methoxy-ethyl-1-methylpyrrolidinium		[MMMPyr] <sup>+</sup>	Methyl-methylcarboxymethyl-pyrrolidinium	
[N <sub>1111</sub> ] <sup>+</sup>	Tetramethylammonium		[N <sub>2222</sub> ] <sup>+</sup>	Tetraethylammonium	
[N <sub>4441</sub> ] <sup>+</sup>	Tributylmethylammonium		[DADMA] <sup>+</sup>	Diallyldimethylammonium	
[DEME] <sup>+</sup>	N,N-Diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)ammonium		[DEMM] <sup>+</sup>	N,N-Diethyl-N-(2-methacryloylethyl)-N-methylammonium	
[P <sub>1114</sub> ] <sup>+</sup>	Trimethylisobutyl-phosphonium		[P <sub>1144</sub> ] <sup>+</sup>	Triisobutylmethylphosphonium	
[P <sub>1444</sub> ] <sup>+</sup>	Tributylmethylphosphonium		[P <sub>1224</sub> ] <sup>+</sup>	Diethylmethylisobutyl-phosphonium	
[P <sub>66610</sub> ] <sup>+</sup>	Trihexdecylphosphonium		[P <sub>66614</sub> ] <sup>+</sup>	Trihexyltetradecylphosphonium	
[Li(G3)] <sup>+</sup>	Li(triglyme)		[Li(G4)] <sup>+</sup>	Li(tetraglyme)	

Tableau 1-5 : Listes des abréviations, dénominations et structures des cations typiques constituant les liquides ioniques utilisés dans le domaine du stockage de l’énergie.

Repris avec la permission de The Royal Society of Chemistry : Yang *et al.*, Chem. Soc. Rev., 47 (2018) 2020–2064. Copyright 2018

Les électrolytes liquides ioniques (*ionic liquid electrolytes*, ILEs) sont des solutions composées de sels de lithium dissous dans des liquides ioniques et bénéficient des propriétés des ILs qui les constituent. Notamment, ils peuvent offrir une large fenêtre de stabilité électrochimique (jusqu’à 9 V, avec une limite d’oxydation élevée) et une conductivité ionique raisonnable (de 0,1 mS/cm à 10 ms/cm) comparable aux électrolytes organiques liquides commerciaux.<sup>45</sup> Ils conservent également leur excellente stabilité thermique (température de

décomposition : 300-400 °C), c’est pourquoi ils font de bons candidats en tant qu’électrolytes. A titre d’exemple, Chen *et al.* ont regroupés dans le [Tableau 1-6](#) les propriétés physicochimiques de plusieurs électrolytes liquides ioniques fréquemment utilisés en LIB.<sup>45</sup>

ILE	Thermal stability [°C]	$\sigma$ [S cm <sup>-1</sup> ]	Electrochemical window
Li[TFSI]/[BMP][TFSI]	378 (0.5 M)	$1.7 \times 10^{-3}$ (0.5 M)	1–5 V vs Li <sup>+</sup> /Li (0.5 M) glassy carbon
Li[FSI]/[BMP][FSI]	300 (0.1 M)	$3.2 \times 10^{-3}$ (0.1)	0.03–5.37 V vs Li <sup>+</sup> /Li (0 M) platinum
Li[FSI]/[EMI][FSI]	307 (0 M)	$1.1 \times 10^{-2}$ (0.7 M)	0.2 V vs Li <sup>+</sup> /Li (0.32 kg mol <sup>-1</sup> ) graphite
Li[TFSI]/[BMI][TFSI]	465 (0 M)	$2 \times 10^{-3}$ (1 M)	–2.7 to 3.2 V vs Fc <sup>+</sup> / Fc (0 M)
LiBF <sub>4</sub> /[EMI]BF <sub>4</sub>	350 (1 M)	$8 \times 10^{-3}$ (1 M)	1.1–5.1 V vs Li <sup>+</sup> /Li (0 M) platinum

**Tableau 1-6 :** Propriétés physicochimiques d’électrolytes liquides ioniques typiques. [BMP][FSI] : 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide ; [EMI][FSI]: 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imide; Li[FSI]: lithium bis(fluorosulfonyl)imide. Repris avec la permission de WILEY-VCH: Chen *et al.*, Adv. Mater. Interfaces 6 (2019) 1800899. Copyright 2018.

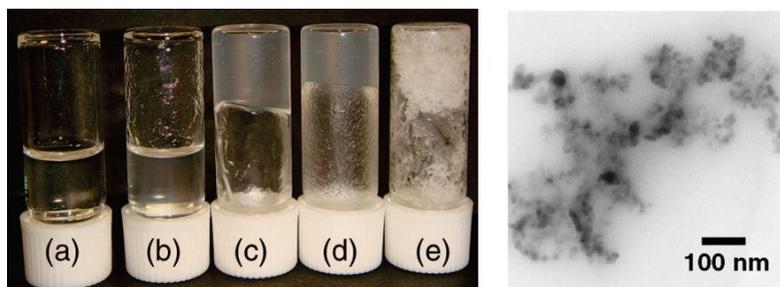
D’autre part, il est possible d’améliorer la résistance mécanique en ajoutant une phase inorganique ou polymère au sein des ILEs. Ces électrolytes hybrides contenant des ILEs sont les hybrides qui possèdent les conductivités ioniques les plus élevées.<sup>45</sup> Cela s’explique par la présence d’un environnement de type liquide, favorisant la conduction des ions lithium à l’interface des SCEs.<sup>45</sup> Cette conduction peut être modifiée de deux manières, par *i*) la modification de la surface des matrices et *ii*) la modification de la structure chimique des ILEs.

La partie suivante présentent les différentes catégories d’électrolytes hybrides préparés à partir de liquides ioniques, ayant été rapportés dans la littérature au cours des dernières années.

## II.2. Les électrolytes hybrides solides développés à partir de liquides ioniques

Les électrolytes hybrides quasi-solides (QSEs) composés de liquides ioniques (IL-QSEs) sont préparés à partir : de liquides ioniques, d’un sel de lithium et d’une matrice inorganique (généralement de type oxyde) ou organique.<sup>45</sup> Ces matériaux peuvent être synthétisés selon trois approches différentes. La première approche, dite de « **mélange direct** », consiste à mélanger mécaniquement l’électrolyte liquide ionique avec une matrice de particules

(ex :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ).<sup>33,191–193</sup> La [Figure 1-19](#) montre l'évolution morphologique d'un gel composite (ionogel) en fonction de la concentration en nanoparticules de silice mélangées mécaniquement avec le liquide ionique  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ , ainsi que son observation par microscopie électronique en transmission (MET).<sup>194</sup>



[Figure 1-19](#) : Dispersion par mélange mécanique des nanoparticules de silice au sein du liquide ionique  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$  avec une concentration en nanoparticules de : (a) 0 wt%, (b) 1 wt%, (c) 3 wt%, (d) 5 wt%, (e) 15 wt% (*gauche*). Images MET in situ pour 5 wt% de nanoparticules de silice au sein du gel nanocomposite (*droite*). Repris avec la permission de : J. Phys. Chem. B 112 (2008) 9013–9019. Copyright 2008 American Chemical Society.

La seconde approche met en jeu le **greffage de liquides ioniques** à la surface des particules, suivi par l'ajout d'un sel de lithium.<sup>195,196</sup> La réaction s'opère entre les liquides ioniques et les groupes fonctionnels à la surface des particules. L'accroche peut être réalisée, entre autres, par condensation entre les groupes  $-\text{NH}_2$  ou  $-\text{OH}$  et un acide carboxylique, par silanisation entre un groupe triméthoxysilyle et un groupe  $-\text{OH}$ , ou bien par complexation d'un groupe  $-\text{SH}$  et des métaux de transition. Alors que la méthode par mélange mécanique permet la préparation d'**hybrides de classe I**, au sein desquels la cohésion entre les composés organiques et inorganiques est assurée par des liaisons faibles (liaisons hydrogène, liaisons van der Waals ou liaisons ioniques), la seconde méthode impliquant le greffage des liquides ioniques permet, quant à elle, la synthèse de matériaux **hybrides de classe II** (définis par deux phases liées entre elles à l'aide de liaisons chimiques fortes : liaisons covalentes ou iono-covalentes).<sup>197</sup> Les IL-QSEs préparés à partir de ces deux premières approches ont généralement des conductivités compromises par le contact limité entre les particules.

La dernière approche permettant de préparer des IL-QSEs utilise un **procédé sol-gel** (décrit par Sharp<sup>198</sup>).<sup>45,197,199</sup> Pour ce faire, un électrolyte liquide ionique (ILE) est ajouté à une solution contenant les précurseurs pour la synthèse de la matrice oxyde. La réaction des précurseurs entraîne la formation d'une matrice continue, encapsulant les ILEs pendant le

processus. Le gel ainsi obtenu laisse place à un IL-QSE après évaporation du solvant. C'est la raison pour laquelle l'étape de séchage est cruciale et déterminante pour la réalisation de la morphologie finale désirée. La plupart des IL-QSEs obtenus par un procédé sol-gel sont composés de silice et sont formulés à partir d'un ILE, d'un précurseur de silice de type silicate d'alkyle (généralement l'orthosilicate de tétraéthyle, TEOS) et d'un acide formique comme réactif et solvant.<sup>199,200</sup> Il est ainsi possible d'obtenir un IL-QSE sous la forme d'un monolithe au sein duquel l'électrolyte liquide ionique est incorporé dans un réseau continu de silice poreuse. Des solutions sol-gel aqueuses ont également été rapportées dans la littérature pour la préparation d'électrolytes quasi-solide composés de liquides ioniques et de silice. A la place de l'acide formique, l'acide chlorhydrique est employé comme catalyseur, H<sub>2</sub>O comme réactif ainsi qu'un solvant pour dissoudre le silicate d'alkyle dans l'eau (ex : l'éthanol).<sup>201,202</sup> Par ailleurs, Viau *et al.* ont également montré l'activité catalytique de certains anions des liquides ioniques, plus particulièrement l'anion tétrafluoroborate, pouvant conduire à la formation d'un réseau de silice condensé ayant une mésoporosité importante.<sup>203</sup>

Pour conclure, les électrolytes hybrides quasi-solide composés de liquides ioniques ont des conductivités pouvant atteindre  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  S/cm à 25 °C.<sup>192,196,204</sup> En outre la conductivité des IL-QSEs issus d'un processus sol-gel profite de l'avantage procuré par leur matrice continue poreuse.<sup>205</sup> Par ailleurs, la conductivité des IL-QSEs dépasse généralement celle des électrolytes composites solides ne contenant pas de liquides ioniques, montrant l'impact sur la conductivité d'un « comportement de type solvant aux interfaces ». <sup>45</sup> En revanche, elle reste inférieure à celle de l'électrolyte liquide ioniques correspondants, à cause de la présence des nanoparticules non-conductrices.

La quantité en sel de lithium est généralement élevée dans les IL-QSEs rapportés dans la littérature, néanmoins il n'est pas toujours facile de comparer les ratios de liquides ioniques/nanoparticules/sel de lithium entre différentes études. En effet, la composition des IL-QSEs est parfois exprimée en : *(i)* concentration de sel de lithium en molarité ou ratio molaire dans l'électrolyte liquide ionique ; *(ii)* ratio molaire entre le sel de lithium et le liquide ionique ; *(iii)* ratio de particules dans l'ILE-SCE (en wt% ou vol%) ; *(iv)* fraction massique de l'électrolyte composite solide par rapport au LiTFSI. A titre d'exemple, Chen *et al.* regroupent dans un tableau la conductivité de nombreux IL-QSEs préparés selon les 3 approches (mélange direct, greffage et procédé sol-gel) et décrivent la composition des systèmes en utilisant tantôt

l’une ou l’autre de ces mesures, en fonction du choix des auteurs concernés.<sup>45</sup> A première vue, il n’est pas évident de comparer les résultats entre eux.

Enfin, il est possible de séparer les électrolytes hybrides quasi-solide en deux catégories, que sont : **a)** les électrolytes hybrides quasi-solide composés d’une matrice polymère (organique) et de liquides ioniques ; **b)** les électrolytes hybrides quasi-solide composés de matrices/nanoparticules inorganiques et de liquides ioniques. Ci-dessous sont présentées les avancées récentes et les spécificités de différents matériaux appartenant à ces deux catégories.<sup>206</sup>

## II.2.a. Les électrolytes hybrides quasi-solide de type ILs–Organique

### II.2.a.i Electrolytes polymères quasi-solide composés de ILs (IL-QSPEs)

La faible conductivité ionique des électrolytes polymères solides (SPEs) a déjà été mentionnée plus haut ([Partie I.2.b.ii](#)). Cependant, l’ajout de liquides ioniques (ayant une conductivité élevée), permet de contourner cet inconvénient et d’obtenir des électrolytes polymères quasi-solide composés de liquides ioniques (*ILs-based quasi-solid polymer electrolytes*, IL-QSPEs).<sup>91,207</sup> Il s’agit d’une autre classe d’électrolytes polymères, s’ajoutant aux SPEs, O-ISCEs et GPEs. En plus d’une augmentation de la conductivité ionique, l’ajout de liquides ioniques aux SPEs permet d’élargir la fenêtre de stabilité électrochimique ainsi que d’améliorer la stabilité de la SEI formée (meilleure stabilité de cyclage sur une longue durée).<sup>208</sup> Joost *et al.* montrent que l’amélioration des performances par les liquides ioniques est visible à des faibles température ( $\sim 3 \times 10^{-4}$  S/cm à 20 °C) tandis que le SPE correspondant (sans liquide ionique) possède des conductivités ioniques supérieures à celles de l’IL-QSPEs, aux plus hautes températures.<sup>209</sup> Des systèmes ternaires « ILs/Polymère/sel de lithium » récemment rapportés dans la littérature ont été regroupés en 2021 par Li *et al.* dans une revue de littérature.<sup>91</sup> Lorsque les liquides ioniques sont utilisés en association avec une matrice polymère (généralement PEO) et un sel de lithium (essentiellement LiTFSI), les conductivités ioniques s’élèvent entre  $10^{-5}$  et  $10^{-3}$  S/cm à température ambiante. Par ailleurs, la fenêtre de stabilité électrochimique peut s’étendre jusqu’à 5,5 V.

### II.2.a.ii QSPEs composés de polyILs (PolyIL-QSPEs)

Lorsque les liquides ioniques sont utilisés en tant que précurseurs pour la synthèse de

liquides ioniques polymériques (*polymeric ionic liquids*, polyILs ou PILs<sup>210,211</sup>), ils jouent le rôle de plastifiants au sein des chaînes polymères et ainsi permettent d’améliorer la conductivité en réduisant la cristallinité au sein des QSPEs.<sup>57,91,116</sup> Autrement dit, les électrolytes polymères solides composés de liquides ioniques polymériques (PolyIL-QSPEs) sont formés d’unités répétitives de liquides ioniques, reliées à un squelette polymère. Les PolyIL-QSPEs apparaissent comme étant de bons candidats en tant qu’électrolytes pour les batteries au lithium. Les récentes revues de littératures de Eshetu *et al.*<sup>212</sup> et de Li *et al.*<sup>91</sup> recensent des systèmes « ILs/PolyILs/sel de lithium (majoritairement LiTFSI) », associés à leur conductivité ionique et leur performances en LMBs (ex : Li<sup>0</sup>||LFP). Ces PolyIL-QSPEs peuvent atteindre des conductivités ioniques à température ambiante comprises entre  $4 \times 10^{-5}$  et  $5 \times 10^{-3}$  S/cm. En 2021, Liang *et al.* ont synthétisé un électrolyte poly(liquide ionique) à double réticulation ayant comme caractéristiques : une flexibilité satisfaisante, une bonne stabilité thermique, une conductivité ionique de  $10^{-3}$  S/cm à température ambiante ainsi qu’un nombre de transfert du lithium de 0,47.<sup>213</sup> Plus encore, de très bonnes performances électrochimiques sont atteintes grâce à ce réseau compact permettant la formation d’une SEI stable sur le lithium métal et par conséquent, l’inhibition de la croissance des dendrites de lithium.

### II.2.a.iii Electrolytes composites quasi-solide composés de ILs (IL-QSCEs)

Comme mentionné dans une précédente partie, les électrolytes composites quasi-solide (QSCEs) combinent les avantages des polymères ainsi que des électrolytes inorganiques solides ou bien des charges inorganiques passives ([Partie I.2.c.ii](#)). Récemment, des liquides ioniques ont été ajoutés aux QSCEs (IL-QSCEs) afin d’améliorer les performances de ces électrolytes.<sup>214</sup> LiTFSI est le sel de lithium majoritairement utilisé dans ce système « ILs/polymère/Sel de lithium/charges inorganiques », tandis que le PEO et le PVdF-HFP sont les matrices polymères les plus utilisées au sein des IL-QSCEs. Les charges inorganiques peuvent être actives (LAGP, LLZTO, etc.) ou passives (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, etc.). En 2020, Wang *et al.* ont synthétisé un IL-QSCE innovant grâce à l’encapsulation d’un IL ([EMIM<sub>0,8</sub>Li<sub>0,2</sub><sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>]) dans les canaux de MOFs, suivie par l’incorporation du IL-MOF dans une matrice PEO.<sup>215</sup> La conductivité de cet IL-QSCE est de  $1,2 \times 10^{-4}$  S/cm à 30 °C. Ces performances sont expliquées par l’accélération du transport ionique grâce aux canaux des MOFs et au renforcement de la matrice polymère. D’autres matrices inorganiques ont également été utilisées récemment pour la préparation d’électrolytes composites quasi-solide, telles que des silices mésoporeuses (SBA-15). Le

mélange des SBA-15 avec un liquide ionique de type pyrrolidinium, du LiTFSI et du PVdF-HFP a permis d’obtenir un IL-QSCE ayant une bonne stabilité thermique et électrochimique, une conductivité ionique de  $2,7 \times 10^{-4}$  S/cm à 25 °C et la capacité à favoriser l’électrodéposition uniforme du lithium.<sup>32</sup>

En outre, la revue de littérature de Li *et al.* (2021) présente les différents échantillons de IL-QSCEs développés depuis 2018, accompagnés de leur conductivité ioniques, de leur fenêtre de stabilité électrochimiques et de leurs performances en cyclage dans des cellules  $\text{Li}^0||\text{LFP}$ .<sup>91</sup> A température ambiante, les conductivités ioniques atteignent entre  $1 \times 10^{-4}$  et  $3 \times 10^{-3}$  S/cm et leur fenêtre de stabilité électrochimique s’étend jusqu’à 5,5 V.

Pour finir, des électrolytes polymères gélifiés ont également été synthétisés à l’aide de liquides ioniques (IL-GPEs). Ces électrolytes sont préparés par la dissolution d’un sel de lithium (ex : LiTFSI) dans une solution contenant un IL et un plastifiant liquide (ex : EC). La préparation obtenue est mélangée avec un polymère en solution (ex : PVdF-HFP). Les IL-GPEs peuvent former des films flexibles, élastiques, thermiquement stable et avoir des conductivités de  $1 \times 10^{-4}$ – $5 \times 10^{-3}$  S/cm à température ambiante.<sup>166,172</sup> Plus récemment, Thapaliya *et al.* ont développé un IL-GPE grâce au confinement de liquides ioniques à l’intérieur de nanosphères de silice creuses, mélangées au PVdF-HFP et au LiTFSI.<sup>216</sup>

## II.2.b. Les électrolytes hybrides quasi-solide de type ILs–Inorganique

La seconde catégorie d’électrolytes composites quasi-solides composés de liquides ioniques est décrite par l’ajout de ILs à une phase inorganique.<sup>130</sup> Cette dernière peut être une matrice inorganique poreuse ou des nanoparticules inorganiques. Les paragraphes suivants présentent de manière non exhaustive des IL-QSEs de type ILs–Inorganique récemment rapportés dans la littérature, en fonction de la nature de leur phase inorganique.

### II.2.b.i Matrices inorganiques poreuses–Liquides ioniques

#### i. Electrolytes céramiques contenant des liquides ioniques

Dans une partie précédente, les électrolytes inorganiques solides (ISEs) ont été présentés comme ayant, une conductivité ionique à température ambiante relativement élevée ( $10^{-3}$  S/cm) et un nombre de transfert du lithium proche de 1 ([Partie I.2.b.i](#)). Cependant, les ISEs souffrent de fragilité, de rigidité ainsi que d’une large impédance à l’interface avec les électrodes (faible

mouillabilité avec le lithium métal). L'ajout de liquides ioniques à ces ISEs pour obtenir un électrolyte hybride quasi-solide, est une approche prometteuse permettant d'associer les avantages des deux entités tout en réduisant leurs faiblesses. Au sein des électrolytes inorganiques quasi-solide composés de liquides ioniques (*IL-based quasi-solid inorganic electrolyte*, IL-QSIEs), la partie inorganique joue le rôle de support (squelette) pour empêcher les fuites de liquides ioniques et assurer une haute sécurité. Les liquides ioniques apportent une conductivité ionique élevée, ils permettent d'atteindre des performances électrochimiques stables et ils améliorent la compatibilité aux interfaces (réduction de l'impédance aux interfaces). En 2021, Martínez-Cisneros *et al.* ont développé un électrolyte hybride quasi-solide pour les batteries au sodium à partir de couches d'électrolytes céramiques poreux, infiltrées par un liquide ionique.<sup>217</sup> Après infiltration d'une solution de [Pyr0408a][NaTFSI] (avec Pyr0408a = 1-Butyl-1-Méthylpyrrolidium bis(trifluorométhanesulfonyl)amide) dans un électrolyte NASICON poreux, la conductivité a été augmentée d'un ordre de grandeur (à 30 °C :  $10^{-4}$  S/cm pour le NASICON seul et  $3 \times 10^{-3}$  S/cm après infiltration). Les auteurs attribuent cette amélioration à une réduction de la résistance aux joints de grains dans les particules de l'électrolyte céramique solide grâce aux liquides ioniques, facilitant ainsi la diffusion des ions  $\text{Na}^+$  à travers l'interface NASICON–IL.

## ii. Silice mésoporeuse contenant des liquides ioniques

Des matrices inorganiques poreuses peuvent être utilisées pour immobiliser physiquement ou chimiquement des liquides ioniques. Récemment, un électrolyte hybride quasi-solide a été préparé par greffage d'un liquide ionique ([C1C3im][TFSI]) à la surface et sur la paroi intérieure des pores de nanoparticules de silice mésoporeuse (fonctionnalisées au préalable).<sup>218</sup> La surface spécifique très élevée ( $1046 \text{ m}^2/\text{g}$ ) des nanoparticules de silice mésoporeuses (*mesoporous silica nanoparticles*, MSNs) permet un greffage important des anions. Les MSNs greffées (MSN-IL) sont ensuite dispersées dans LiTFSI. L'électrolyte hybride quasi-solide obtenu présente de nombreux avantages : un nombre de transfert du lithium supérieur à 0,8, une conductivité ionique de  $4 \times 10^{-4}$  S/cm à 22 °C (pour 89 wt% en LiTFSI), une très bonne stabilité thermique (jusqu'à 400 °C) ainsi qu'une large fenêtre de stabilité électrochimique (5,22–5,39 V).

Les silices mésoporeuses ordonnées sont également utilisées pour le confinement d'électrolytes liquides ioniques.<sup>219</sup> Le MCM-41 (Mobil Composition of Matter no. 41) est un

exemple de matériau silicique mésoporeux fréquemment choisi pour l'immobilisation de liquides ioniques.<sup>220</sup> Récemment, Han *et al.* ont développé un électrolyte hybride quasi-solide grâce au nanoconfinement d'un ILE [Pyr14][TFSI]/LiTFSI (avec Pyr14 = N-butyl-N-méthylpyrrolidinium) au sein du squelette mésoporeux du MCM-41, doté d'une surface spécifique élevée (925 m<sup>2</sup>/g) et d'un grand volume poreux (1.17 cm<sup>3</sup>/g) (Figure 1-20).<sup>221</sup> Cet électrolyte hybride quasi-solide est stable thermiquement jusqu'à 350 °C, possède une large fenêtre électrochimique de 5,2 V et une conductivité ionique de  $\sim 4 \times 10^{-4}$  S/cm à 30 °C. En outre, l'électrolyte quasi-solide montre une résistance mécanique suffisamment importante pour pouvoir supprimer le dépôt dendritique de lithium. Enfin, le matériau obtenu sous forme de poudre peut être pressé sous forme de pastille et ainsi délivrer une capacité de 138 mAh/g après 100 cycles avec un assemblage Li<sup>0</sup>||LFP (0,1 C à température ambiante).<sup>221</sup>

Enfin, des sphères creuses de silice (*hollow silica*) sont également utilisées pour confiner des liquides ioniques.<sup>216,222</sup>

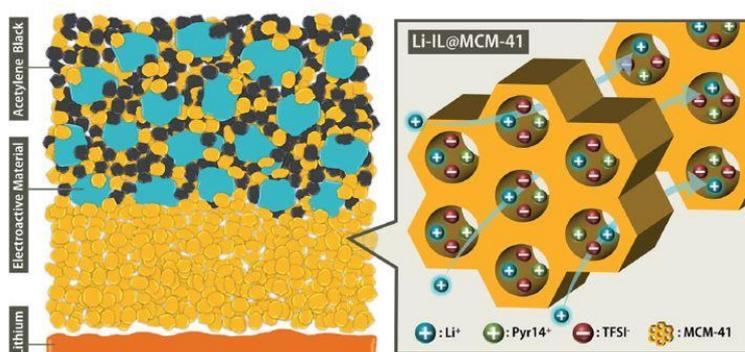


Figure 1-20 : Illustration de l'architecture d'une batterie après son assemblage sous forme de pastille (*gauche*). Transport ionique au sein de l'électrolyte hybride quasi-solide [Pyr14TFSI][LiTFSI]/MCM-41(*droite*). Repris avec la permission de : J. Mater. Chem. A 6 (2018) 21280–21286. Copyright 2008 American Chemical Society.

### iii. ILs incorporés dans un réseau organométallique (IL-MOF)

Depuis quelques années, les réseaux organométalliques poreux (MOFs) ont fait l'objet d'un nombre grandissant d'études dans le domaine des électrolytes hybrides quasi-solide. En effet, leur structure 3D peut devenir un réseau conducteur ionique efficace d'un bout à l'autre de la cellule.<sup>223,224</sup> Des IL-QSEs sont obtenus par incorporation d'un ILE au sein d'un réseau organométallique (IL-MOF). Les conductivités ioniques prometteuses obtenues à température ambiante sont expliquées par une amélioration du contact électrode–électrolyte grâce à l'effet de mouillabilité des liquides ioniques nanoconfinés.<sup>168</sup> De cette manière, Wang *et al.*

développent un électrolyte composite constitué de [EMIm][TFSI]/LiTFSI/MOF-25(Cu).<sup>168</sup> L'électrolyte possède une conductivité ionique de  $3 \times 10^{-4}$  S/cm à température ambiante et ses performances sont très satisfaisantes en cellule Li<sup>0</sup>||LFP. Cela s'explique par une bonne compatibilité avec les électrodes et une diminution des résistances aux interfaces.<sup>168</sup> Les électrolytes composites IL–MOFs peuvent facilement être adaptés pour d'autres technologies de batteries (K, Na, Mg, Al) en échangeant l'espèce ionique de l'électrolyte liquide ionique. Ainsi, Yu *et al.* ont synthétisé en 2021 un électrolyte composite IL-MOF pour une utilisation en batteries quasi-solide au sodium, à partir de l'électrolyte liquide ionique [Bmpyr][TFSI]/NaTFSI.<sup>225</sup>

#### iv. Ionogels de silice préparés par synthèse sol-gel

Un matériau hybride quasi-solide constitué de liquides ioniques immobilisés/confinés dans une phase solide est aussi appelé « ionogel » (ou gel ionique, *ion gel*).<sup>190,199,226</sup> Comme décrit ci-dessus, cette matrice solide peut être de nature organique (telle qu'une matrice polymère : PMMA, PEO, PVdF-HFP), inorganique (silice, nanotubes de carbone, etc.) ou une matrice hybride organique–inorganique (ex : polymère contenant des charges inorganiques). Les électrolytes ionogels (IGEs) possèdent une meilleure flexibilité mécanique ainsi qu'un contact à l'interface électrode–électrolyte amélioré par rapport aux électrolytes tout-solide. En outre, le confinement du liquide ionique dans un réseau poreux solide permet de supprimer le risque de fuite d'un liquide. Par ailleurs, le procédé sol-gel (décrit en [Partie II.2](#)) figure parmi les méthodes couramment utilisées pour la préparation des ionogels.

Les ionogels composés de silice ont suscité un intérêt croissant étant donné leur faible coût et leur processus de synthèse simple.<sup>227,228</sup> Ils sont facilement obtenus par un procédé sol-gel au cours duquel les particules solides se réticulent et se transforment en un gel possédant une structure poreuse.<sup>202,205</sup> Les ionogels de type silice développés pour une application en batterie possèdent des conductivités relativement élevées et une bonne résistance mécanique. En revanche, leur conductivité reste inférieure à celle de l'électrolyte liquide ionique correspondant.<sup>202,229</sup> Le procédé sol-gel réalisé à partir d'acide formique est le plus communément utilisé pour la fabrication de ionogels de silice destinés au domaine des électrolytes hybrides quasi-solide.<sup>200,205,229,230</sup> Tan *et al.* ont ainsi préparé un électrolyte nanocomposite ayant la morphologie d'un verre transparent ainsi que de bonnes caractéristiques mécaniques grâce à la matrice poreuse de silice ([Figure 1-21, a](#)).<sup>229</sup> La dynamique de type

fluide au sein de ce matériau assure une conduction rapide et continue des ions lithium ainsi qu’un transfert de charge favorable, à l’interface électrode–électrolyte. Ce comportement, assimilable à une phase liquide, offre une conductivité ionique élevée ( $1,2$  à  $3,6 \times 10^{-3}$  S/cm à température ambiante) et une bonne mouillabilité des électrodes. En outre, le ionogel s’accommode au changement structurel ayant lieu au court des cycles. Les contacts sont conservés et la SEI est stabilisée. La fenêtre de stabilité électrochimique mesurée pour différente teneur en liquide ionique dans le composite peut atteindre  $4,0$  V.

Le procédé sol-gel aqueux est également utilisé pour la préparation d’électrolytes hybrides composés de silice et de liquides ioniques. Notamment, la synthèse réalisée par Cheng *et al.* met en jeu un sel de lithium, du tétraéthylorthosilicate (TEOS), de l’éthanol ainsi que le liquide ionique [BMIm][BF<sub>4</sub>] (1-Butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate) et le catalyseur HCl.<sup>202</sup> Le composite obtenu possède un aspect vitreux, transparent et aucune fuite de liquide n’a été observée (Figure 1-21, b). La conductivité ionique du ionogel à  $30$  °C atteint environ  $10^{-3}$  S/cm. Lorsque cet électrolyte est utilisé au sein d’une cellule Li/LiFePO<sub>4</sub>, une capacité de décharge de  $141$  mAh/g à  $0,1C$  stable pendant plus de  $100$  cycles est observée.

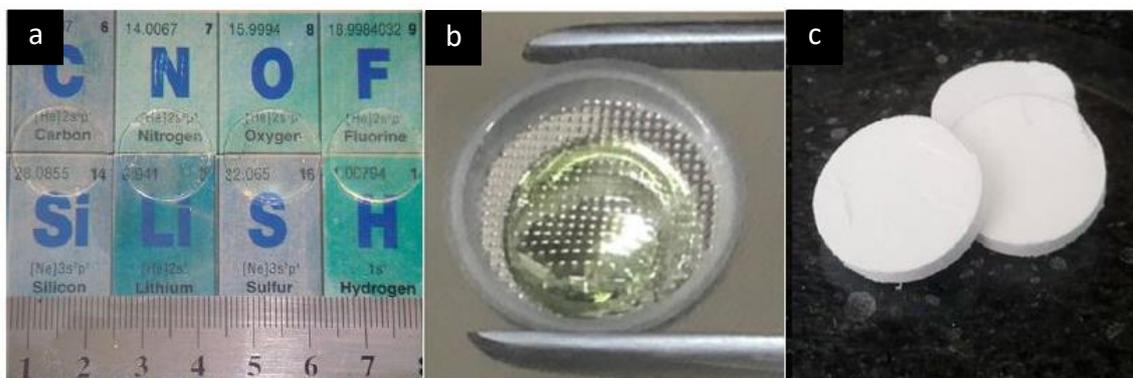


Figure 1-21 : Photographies de trois électrolytes ionogels de silice : a) ionogel obtenu par procédé sol-gel non aqueux à partir du précurseur TEOS et de l’ILE [BMIm][TFSI]/[LiTFSI]. Repris avec la permission de : Tan *et al.*, Nano Lett. 16 (2016) 1960–1968. Copyright 2016 American Chemical Society ;

b) ionogel obtenu par procédé sol-gel aqueux à partir du précurseur TEOS et de l’ILE [BMIm][BF<sub>4</sub>]/[LiTFSI] ou [LiOTf]. Repris de : Cheng *et al.*, Applied Surface Science 485 (2019) 119–127. Copyright 2019, avec la permission de Elsevier ;

c) ionogel obtenu par procédé sol-gel aqueux à partir du précurseur MTMS et TEOS ainsi que de l’ILE [BMIm][TFSI]/[LiTFSI]. Repris de : Koç et Gizli, Ceramics International 47 (2021) 25398–25407. Copyright 2019, avec la permission de Elsevier.

En 2021, Koç et Gizli ont développé un ionogel de silice à partir d'une synthèse sol-gel aqueuse à deux étapes.<sup>201</sup> Celle-ci met en jeu un précurseur silane modifié par un groupe méthyle radical non hydrolysable, le méthyltriméthoxysilane, en plus du précurseur TEOS communément utilisé. La réaction d'hydrolyse est favorisée par le mélange eau/éthanol en présence du catalyseur HCl. De plus, le sel LiTFSI est dissous dans le liquide ionique [BMIm][TFSI]. Le composite obtenu possède une très bonne stabilité thermique jusqu'à 500 °C et une porosité de 94 % (Figure 1-21, c). La conductivité mesurée atteint  $4,06 \times 10^{-4}$  S/cm à température ambiante et la fenêtre de stabilité électrochimique s'étend sur 3,3 V.

Des électrolytes ionogels (hybrides) ont également été développés à partir d'un liquide ionique polymérique (PIL). Li *et al.* ont synthétisé un ionogel composé d'un PIL (de type pyrrolidinium), de SiO<sub>2</sub> et d'un ILE à partir d'un procédé sol-gel non-aqueux.<sup>231</sup> Après variation du ratio PIL/TEOS, la conductivité ionique maximale mesurée est de  $5,83 \times 10^{-4}$  S/cm à 25 °C. Par ailleurs, le nombre de transfert du lithium s'élève à 0,24 (25 °C) et les températures de décomposition sont comprises entre 377 °C et 388 °C.

La silice n'est pas la seule matrice utilisée pour préparer des électrolytes ionogels. A partir du procédé sol-gel, des électrolytes ionogels de dioxyde de zirconium (ZrO<sub>2</sub>)<sup>232</sup> et de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>)<sup>192</sup> ont été développés. De cette manière, Chen *et al.* ont synthétisé un électrolyte ionogel en immobilisant des liquides ioniques dans une matrice ZrO<sub>2</sub> nanoporeuse.<sup>232</sup> Tout comme les matrices de silice, ce ionogel apporte à la fois une barrière physique de type solide ainsi que des propriétés de transport ionique de type liquide. La réaction sol-gel a été réalisée à partir d'un précurseur du ZrO<sub>2</sub> (le n-butoxyde de zirconium, ZrBO), de l'ILE [EMIm][TFSI]/[LiTFSI] (avec [EMIm] = 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide) ainsi que d'un catalyseur (l'acide formique). La cellule tout-solide Li/LiFePO<sub>4</sub> assemblée avec ce ionogel possède de bonnes performances en cyclage, avec une capacité de 135,9 mAh/g après 200 cycles à 30 °C, mais également un bon fonctionnement sur une plage de -10 °C à 90 °C. En outre, la conductivité ionique de l'électrolyte atteint  $7,43 \times 10^{-4}$  S/cm à 30 °C.

La dernière méthode permettant de développer des électrolytes solides composites à partir de liquides ioniques consiste à immobiliser des ILs à la surface de nanoparticules.

### II.2.b.ii ILs immobilisés sur des nanoparticules inorganiques

Le greffage de liquides ioniques à la surface de nanoparticules (NPs@IL) est l’une des approches permettant de développer des électrolytes composites quasi-solide, aussi appelés ionogels. Plusieurs revues de littérature ayant pour objectif de présenter les progrès effectués dans le développement des batteries lithium ont traité le sujet des électrolytes de type NPs@IL.<sup>88,157,190</sup> Ces électrolytes hybrides ont été étudiés ces dernières années car ils permettent de résoudre certains des problèmes intrinsèques aux liquides ioniques. En effet, alors que la conductivité ionique des électrolytes NPs@IL tend à être inférieure ( $10^{-2}$ – $10^{-4}$  S/cm à température ambiante)<sup>157</sup> à celle des ILEs et décroît avec l’augmentation du nombre de particules, le module de cisaillement et le nombre de transfert du lithium, eux, augmentent. Le nombre de transfert de lithium mesuré au sein de ces matériaux peut être jusqu’à sept fois supérieur (0,35–0,40)<sup>190</sup> à celui des ILs (~0,05). En effet, le cation du liquide ionique étant attaché aux particules, les  $\text{Li}^+$  sont les seuls cations mobiles. En outre, les électrolytes hybrides de type NPs@IL possèdent une stabilité thermique élevée (jusqu’à 400 °C) et une fenêtre de stabilité électrochimique en moyenne de 4 V–4,5 V.<sup>88</sup>

Par ailleurs, le dépôt irrégulier de lithium responsable de la formation de dendrites au cours des cycles charge-décharge est le principal obstacle au déploiement des LMBs. Cependant, les études rapportées dans la littérature constatent un retard de la croissance des dendrites lorsqu’un électrolyte hybride quasi-solide de type NPs@IL est étudié au sein d’un accumulateur au lithium métal. Deux mécanismes sont mis en avant pour expliquer conjointement ce phénomène : *(i)* les propriétés mécaniques, notamment le module de cisaillement élevé de ces hybrides ( $10^5$ – $10^6$  Pa),<sup>157</sup> ainsi que la tortuosité de l’électrolyte, permettent de ralentir la pénétration des dendrites en phase de nucléation ; *(ii)* l’électrolyte est capable de diminuer la charge d’espace (responsable du processus de dépôt irrégulier du lithium à haute densité de courant, selon Chazalviel *et al.*<sup>233,234</sup>). En effet, les nanoparticules portant le cation du liquide ionique sont immobiles sous un champ électrique. Ainsi, elles servent de réservoirs à anions, qui pourront migrer pour retarder le création d’un déficit en anions près de l’électrode positive (électroneutralité non respectée).<sup>196,235</sup> Il en est de même pour les nanoparticules mésoporeuses.<sup>218</sup>

De nombreux types de nanoparticules sont utilisés comme support pour le greffage covalent de liquides ioniques. Il peut s’agir par exemple de  $\text{SiO}_2$ ,<sup>196</sup>  $\text{ZrO}_2$ ,<sup>236</sup>  $\text{TiO}_2$ <sup>237,238</sup> ou de

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>239</sup>. Comme nous le verrons par la suite, Lynden A. Archer et son groupe de recherche ont été des acteurs importants pour l'étude des électrolyte hybrides de type NPs@IL.

Le [Tableau 1-7](#) regroupe des électrolytes hybrides obtenus par le greffage covalent de liquides ioniques à la surface de NPs, rapportés dans la littérature depuis les dix dernières années. La plupart des hybrides recensés dans les revues de littérature ont été développés et étudiés par Archer *et al.*<sup>196,235,236,240,241</sup>, bien que certains systèmes soient similaires d'une étude à l'autre.<sup>235,240,241</sup> Les liquides ioniques les plus utilisés pour le développement de ces électrolytes hybrides de type NPs@IL sont les ILs de type imidazolium et pipéridinium. Par ailleurs, le sel de lithium communément employé est le sel de LiTFSI. Enfin, les nanoparticules de silice sont les plus représentées dans ces études. Ceci s'explique notamment par leur synthèse rapide et peu coûteuse permise par le procédé Stöber. L'étude réalisée à partir de NPs de ZrO<sub>2</sub>, rapportée dans le tableau, présente quant à elle un électrolyte hybride NPs@IL préparé à partir d'une synthèse sol-gel. L'étude figure dans ce tableau car il s'agit d'un IL greffé par liaison covalente, grâce à la présence d'un groupe d'ancrage de type triéthoxysilane sur le liquide ionique. Pour permettre d'atteindre des conductivités élevées à température ambiante (T<sub>amb</sub>), les hybrides recensés se présentent essentiellement sous une morphologie de type gel ou liquide. A titre d'exemple, la morphologie de quatre échantillons du [Tableau 1-7](#) est représentée en [Figure 1-22](#). Notamment, les IL-QSEs possédant les conductivités les plus élevées (~1 x 10<sup>-3</sup> à 6 x 10<sup>-3</sup> S/cm à T<sub>amb</sub>) sont préparés en ajoutant du propylène carbonate (PC) dans 1 M de LiTFSI aux SiO<sub>2</sub>@IL ([Figure 1-22, d](#)).<sup>235,240,241</sup> Ces matériaux possèdent les caractéristiques d'un fluide pour les fractions volumique en SiO<sub>2</sub> associées aux conductivités cités ( $\phi = 0,23$  et 0,11 respectivement). Ces conductivités ont été choisies pour être représentées dans le tableau car ce sont à partir des compositions correspondantes que les auteurs ont réalisés les études électrochimiques (cyclages galvanostatiques), les analyses par microscopie électronique en transmission (MET) et les photographies des échantillons. Les analyses thermogravimétriques ont montré que ces électrolytes hybrides possèdent une grande stabilité thermique (jusqu'à un peu plus de 400 °C). En outre, le PC a été sélectionné comme solvant pour certains électrolytes étant donné sa température de décomposition de 242 °C et sa miscibilité avec les liquides ioniques.<sup>241</sup>

Les conductivités ioniques mesurées à T<sub>amb</sub> atteignent entre 1 x 10<sup>-6</sup> à 6 x 10<sup>-3</sup> S/cm. Néanmoins, la comparaison des conductivités ioniques obtenues par différents dispositifs peut être délicate. A titre d'exemple, Maurel *et al.* ont récemment obtenu des conductivités

significativement différentes pour le même échantillon, en fonction du support d’échantillon utilisés pour les mesures d’impédance spectroscopique.<sup>242</sup>

Enfin, les fenêtres de stabilité électrochimique mesurées à partir de ces électrolytes hybrides sont en moyenne de 4 V à 5,4 V et les cyclages galvanostatiques sont réalisés majoritairement avec une cellule  $\text{Li}^0|\text{IL-QSE}|\text{LTO}$ .

Concernant la préparation des électrolytes, le greffage (NPs@IL) est le plus souvent réalisé en milieu aqueux suivi d’un séchage par lyophilisation, tandis que l’ajout du sel de lithium aux matériaux NPs@IL est réalisé dans l’acétone, suivi d’un séchage à 50 °C pendant un certain nombre de jours puis d’un séchage à 45 °C sous vide avec pour objectif de retirer l’eau résiduelle ([Tableau 1-7](#)).

Sel de lithium/IL (a)	Composition & morphologie	Stabilité Therm.	Propriétés des particules (b)	Mesures de conductivité	$\sigma$ IL-QSE (S/cm) (c)	cyclage galvan. (d)	$T_{Li^+}$ (e)	Fenêtre Stabilité électroch. (f)	Conditions de greffage / séchage (f)	Références
1 M LiTFSI / 1-Butyl-3-undécyl imidazolium[TFSI] [C3C11im][TFSI]	Fluide de type gel (à $T_{amb.}$ )	> 400 °C	ZrO <sub>2</sub> 86 ± 2 nm	Novocontrol N40	1,5 x 10 <sup>-5</sup> (30 °C) 5,0 x 10 <sup>-6</sup> (20 °C)	–	0,35	4,3 V $T_{amb.}$ 1 mV/s	NPs@IL : Procédé sol-gel EtOH, KCl, iso-butoxyde de zirconium	(i) S. S. Moganty et al., Angew. Chem. 2010, 122, 9344–9347. <sup>236</sup>
LITFSI / 1-méthyl-3-propyl imidazolium[TFSI] [C1C3im][TFSI]	“Verre mou”	> 400 °C	SiO <sub>2</sub> LUDOX SM-30 7 nm	Novocontrol N40	1,5 x 10 <sup>-4</sup> (25°C) (86.6 wt% LiTFSI)	–	0,54	4,25 V $T_{amb.}$ 1 mV/s	NPs@IL : milieu aqueux NPs@IL/LiTFSI (acetone) Séchage : 2 j. 50 °C + 1 j. 45 °C sous vide	(ii) Y. Lu et al., J. Mater. Chem. 2012, 22, 4066. <sup>196</sup>
LITFSI/1-méthyl-1-propyl pipéridinium[TFSI] [PP13][TFSI]	(1:2,2) [PP13][TFSI]/SiO <sub>2</sub> fluide	–	SiO <sub>2</sub> LUDOX SM-30 10 nm	Novocontrol N40	6,0 x 10 <sup>-3</sup> (25°C) Pour 11 vol% IL–SiO <sub>2</sub> /PC dans 1 M LiTFSI	Li <sup>0</sup>    LTO	0,04	–	NPs@IL : milieu aqueux NPs@IL/PC dans LiTFSI (acetone) Séchage : 3 j. 50 °C + 12 h 45 °C sous vide	K. S. Korf et al., J. Mater. Chem. A 2014, 2, 11866. <sup>240</sup>
LiTFSI/1-butyl-3-undécyl imidazolium[TFSI] [C3C11im][TFSI]	0,16 mmol IL/g SiO <sub>2</sub> Poudre	> 400 °C	SiO <sub>2</sub> 52 nm 52,5 m <sup>2</sup> /g	Swagelok à 2 électrodes inox (Pastilles 70% compacité)	1,0 x 10 <sup>-6</sup> (25 °C) (16 wt% LiTFSI)	–	0,56*	–	NPs@IL : atm. inerte (Ar), toluène sec NPs@IL/LiTFSI (eau) Lyophilisation puis 12 h 60 °C sous vide	Delacroix et al., Chem. Mater. 2015, 27, 7926–7933. <sup>248</sup>
1 M LiTFSI/1-méthyl-3-propyl imidazolium[TFSI] [C1C3im][TFSI]	IL–SiO <sub>2</sub> dispersés dans LiTFSI	> 400 °C	SiO <sub>2</sub> mésoporeuses 46 nm 837 m <sup>2</sup> /g	Swagelok à 2 électrodes inox (Autolab PGSTAT100)	5,5 x 10 <sup>-4</sup> (32 °C) 3,0 x 10 <sup>-4</sup> (22 °C) (89wt % LiTFSI)	Li <sup>0</sup>    Li <sup>0</sup>	0,82	5,39 V $T_{amb.}$ 1 mV/s	NPs@IL : milieu aqueux NPs@IL/LiTFSI (acetone) Séchage : 2 j. 50 °C + 2 j. 45 °C sous vide	(iii) Y. Lu et al., Chem. Commun., 2016, 52, 4369. <sup>218</sup>
LITFSI/1-méthyl-3-propyl imidazolium[TFSI] [C1C3im][TFSI]	Taux greffage : 0,9 chaînes/nm <sup>2</sup> fluide	–	SiO <sub>2</sub> LUDOX SM-30 7 nm	Pile bouton (Li <sup>0</sup> symétrique) Novocontrol N40	1,0 x 10 <sup>-3</sup> (25°C) Pour 23 vol% IL–SiO <sub>2</sub> /PC dans 1 M LiTFSI	Li <sup>0</sup>    LTO	–	–	NPs@IL : milieu aqueux NPs@IL/PC dans LiTFSI (argon) Séchage : 1 j. 50 °C + 1 j. 45 °C sous vide	(iv) Y. Lu et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 488–492. <sup>241</sup>
LITFSI/1-méthyl-1-propyl pipéridinium[TFSI] [PP13][TFSI]	Taux greffage : 1,2 chaînes/nm <sup>2</sup> fluide	–	SiO <sub>2</sub> LUDOX SM-30 7 nm	Pile bouton (Li <sup>0</sup> symétrique) Novocontrol N40	5,0 x 10 <sup>-3</sup> (25°C) Pour 23 vol% IL–SiO <sub>2</sub> /PC dans 1 M LiTFSI	Li <sup>0</sup>    LTO	–	–	NPs@IL : milieu aqueux NPs@IL/PC dans LiTFSI (argon) Séchage : 1 j. 50 °C + 1 j. 45 °C sous vide	Y. Lu et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 488–492. <sup>241</sup>
LITFSI/1-méthyl-3-propyl imidazolium[TFSI] [C1C3im][TFSI]	Taux greffage : 0,9 chaînes/nm <sup>2</sup> Type fluide	400 °C	SiO <sub>2</sub> LUDOX SM-30 7 nm	Novocontrol N40 équipé d'une cellule liquide (électrodes cuivre)	1,0 x 10 <sup>-3</sup> (25°C) Pour 23 vol% IL–SiO <sub>2</sub> /PC dans 1 M LiTFSI	Li <sup>0</sup>    MoS <sub>2</sub> Li <sup>0</sup>    TiO <sub>2</sub>	–	~4 V $T_{amb.}$ 1 mV/s	NPs@IL : milieu aqueux NPs@IL/PC et LiTFSI (argon) Séchage : 1 j. 50 °C + 1 j. 45 °C sous vide	Y. Lu et al., Adv. Mater. 2012, 24, 4430–4435. <sup>235</sup>

Tableau 1-7 : IL-QSEs obtenus par le greffage covalent de liquides ioniques à la surface de nanoparticules, rapportés dans la littérature.

(a) [TFSI] : bis(trifluorométhylsulfonyle)imide. Pour le greffage, les ILs possèdent un groupe terminal triméthoxysilane/triéthoxysilane. 1 M : concentration du sel LiTFSI dans l'électrolyte NPs@IL/LiTFSI (en mol/L) ; (b) Diamètre (nm) et surface (m<sup>2</sup>/g) des NPs ; (c) Conductivités ioniques des IL-QSEs composés de NPs@IL/LiTFSI (en S/cm), en fonction du pourcentage massique de LiTFSI dans NPs@IL/LiTFSI (wt%) ou du pourcentage volumique de NPs@IL dans l'électrolyte (vol%) ; (d) Cellules associées aux cyclages galvanostatiques, ex : Li<sup>0</sup>IL-QSE|LTO ; (e) Nombre de transfert du lithium  $t_{Li^+}$  estimé à partir des méthodes attribuées à Bruce et Scrosati<sup>243–246</sup> ou bien (\*) calculé à partir des coefficients d'autodiffusion du Li<sup>+</sup> et de TFSI<sup>-</sup> (RMN <sup>7</sup>Li, <sup>19</sup>F).<sup>247</sup> ; (f) Etapes de greffage (NPs@IL) et d'addition du LiTFSI (NPs@IL/LiTFSI), puis étape de séchage (avant mesures de conductivité ionique) ; Les chiffres *i, ii, iii, iv* désignent les échantillons associés à la [Figure 1-22](#).

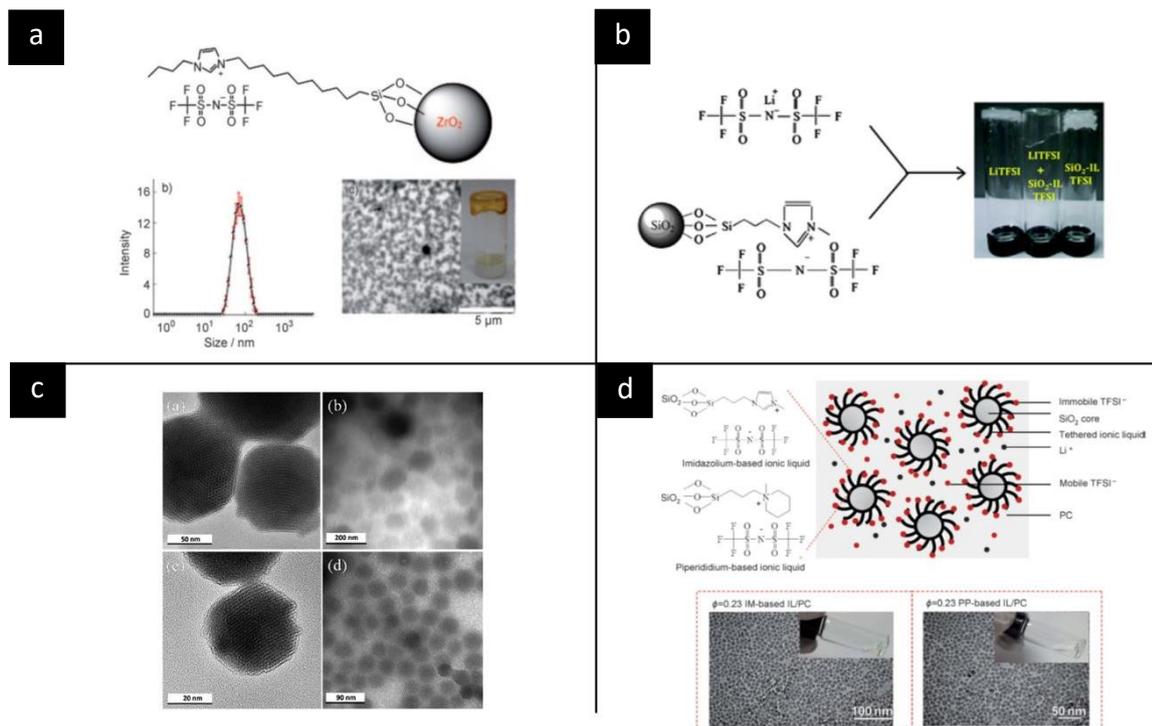


Figure 1-22 : (a) *Echantillon (i) du Tableau 1-7* : Schéma d’un IL greffé par une liaison covalente sur une nanoparticule de ZrO<sub>2</sub>, distribution en taille des particules mesurée par diffusion dynamique de la lumière et image MET de l’électrolyte ZrO<sub>2</sub>@IL/LiTFSI associée à sa photographie. Repris avec la permission de : S. Moganty *et al.*, *Angew. Chem.* 122 (2010) 9344–9347. Copyright 2010 Wiley-VCH ;

(b) *Echantillon (ii)* : Schéma de l’électrolyte SiO<sub>2</sub>@IL/LiTFSI et photographie des échantillons de LiTFSI seul, de l’électrolyte SiO<sub>2</sub>@IL/LiTFSI ainsi que de SiO<sub>2</sub>@IL sans sel de LiTFSI (*de gauche à droite*). Repris avec la permission de : Y. Lu *et al.*, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 4066. Copyright 2012 The Royal Society of Chemistry ;

(c) *Echantillon (iii)* : Images MET à haute résolution de deux échantillons de NPs de silice mésoporeuses ayant des tailles et des porosités différentes (notées *a* et *c*) et images MET des liquides ioniques greffés (NPs@IL) correspondant (notées *b* et *d*). Ces dernières ont une plus faible résolution compte tenu de la présence de charges et de groupes organiques à la surface des NPs. Repris avec la permission de Y. Li *et al.*, *Chem. Commun.* 52 (2016) 4369. Copyright 2016 The Royal Society of Chemistry ;

(d) *Echantillon (iv)* : Schémas des NPs@IL de type imidazolium et pipéridinium et représentation schématique d’un électrolyte hybride IL–SiO<sub>2</sub>/PC dans 1 M LiTFSI. Images MET des électrolytes contenant une fraction volumique de SiO<sub>2</sub>  $\phi = 0,23$  au sein de SiO<sub>2</sub>@[C1C3im][TFSI]/PC et au sein de SiO<sub>2</sub>@[PP13][TFSI]/PC, dans 1M LiTFSI. Photographies des deux électrolytes hybrides montrant leurs caractéristiques liquides et homogènes. Repris avec la permission de Y. Lu *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 488–492. Copyright 2014 Wiley-VCH.

En résumé, les électrolytes hybrides quasi-solide obtenus par greffage covalent de liquides ioniques sur des nanoparticules (NPs@IL) possèdent des conductivités ioniques inférieures à celles des électrolytes liquides ioniques correspondants, tandis que le nombre de transfert du lithium ( $t_{Li^+}$ ) au sein de ces matériaux est supérieur à celui des ILEs (~0,1–0,25). Etant donné que le cation du liquide ionique est immobilisé sur les NPs, le  $t_{Li^+}$  des électrolytes NPs@IL peut s’élever à 0,3–0,5. En outre, les nanoparticules greffées peuvent jouer le rôle de réservoir d’anions afin de compenser le déficit en anion qui se crée progressivement à l’électrode positive. Ainsi, la formation d’une charge d’espace est ralentie et par conséquent, la croissance des dendrites est entravée.

Plus largement, les électrolytes hybrides quasi-solide composés de liquides ioniques (IL-QSEs) possèdent des interfaces où les ions lithium sont solvatés comme dans un liquide, par opposition aux interfaces solide–solide présentent dans les électrolytes composites inorganiques ou polymères. Ces interfaces « de type solvant » sont responsables de l’augmentation de la conductivité ionique des IL-QSEs, par rapport aux électrolytes composites inorganiques.

Récemment, dans une revue de littérature dédiée aux électrolytes composites tout-solide et quasi-solide, Chen *et al.* ont précisé que les effets de la polarité des particules ainsi que de la chimie des ILs sur la conductivité ionique des IL-QSEs ne sont pas encore bien compris.<sup>45</sup> Cela s’explique par la complexité des interactions aux interfaces et des arrangements moléculaires.<sup>45</sup> En effet, les molécules d’ILEs peuvent exister sous forme de phases stratifiées sous l’effet des interactions à l’interface entre l’ILE et la surface des particules.

C’est dans ce contexte actuel de recherche que le sujet de cette thèse a été construit. Les choix effectués lors de l’élaboration du projet de thèse sont discutés dans la partie suivante.

### III. Positionnement de la thèse

Parmi les électrolytes hybrides de type NPs@IL regroupés dans le [Tableau 1-7](#), la plupart d’entre eux possèdent des propriétés de type liquide ou gel.<sup>237,238</sup> Cependant, avec l’ajout d’une grande quantité de PC dans 1 M LiTFSI, la résistance mécanique de ces échantillons pourrait être insuffisante pour empêcher la croissance des dendrites. D’autre part, de grandes quantités de liquides ioniques ainsi que de LiTFSI ont parfois été utilisées pour le

développement de ces électrolytes hybrides NPs@IL (jusqu'à 89 wt% de LiTFSI). En outre, les hybrides ont été essentiellement préparés à partir de nanoparticules de silice et relativement peu étudiés sur d'autres surfaces. De plus, une grande partie des études privilégie l'usage du liquide ionique [C1C3im][TFSI] (ou C<sub>3</sub>mim) et peu d'entre elles ne font varier la longueur des chaînes carbonées ainsi que le groupe fonctionnel d'ancrage (généralement de type triméthoxysilane). Enfin, la plupart des greffages sont réalisés en milieu aqueux. En effet, ces conditions sont susceptibles de favoriser la polymérisation des siloxanes entre eux ainsi qu'avec la surface, entraînant la formation de multicouches autour des nanoparticules. Cette polymérisation n'étant pas contrôlable, elle pose des problèmes de reproductibilité.

Compte tenu de l'état de l'art, il a été décidé d'étudier l'impact de la structure chimique des ILs sur les propriétés de conduction ionique d'un électrolyte hybride de type NPs@IL. L'objectif étant à terme de sélectionner, à partir de ces résultats, l'hybride composé de la structure la plus favorable à la conduction ionique, d'optimiser l'électrolyte correspondant et de réaliser son intégration en accumulateur lithium métal. Il a été choisi de développer un IL-QSE sous forme de poudre, possédant des propriétés de type solide. C'est la raison pour laquelle le terme « électrolyte hybride solide » est utilisé dans les prochains chapitres. Bien que les matériaux soient obtenus à partir du greffage de liquides ioniques, ce terme donne une image plus précise des échantillons synthétisés.

Des conditions sont nécessaires pour permettre la compréhension des relations structures–propriétés de transport ionique. Notamment, un matériau bien défini et reproductible a été recherché. C'est pourquoi le greffage n'a pas été réalisé en milieu aqueux afin de favoriser la formation de monocouches de liquides ioniques autour des NPs. Par ailleurs, malgré les caractéristiques prometteuses des IL-QSEs obtenus à partir d'un procédé sol-gel, le greffage covalent des liquides ioniques sur des nanoparticules est sélectionné afin de préparer des matériaux plus facilement reproductibles. Notamment, en éliminant les effets de nanoconfinement des ILs dans une matrice inorganique, la complexité du système diminue au profit de sa compréhension.

Dans les paragraphes suivants, le choix des structures chimiques des liquides ioniques et du type de support est discuté.

*i) Le choix du cation*

Concernant les ILs, les cations les plus fréquemment utilisés pour la préparation d'électrolytes hybrides sont de type pyrrolidinium, imidazolium, phosphonium et ammonium quaternaires.<sup>62</sup> Lorsqu'ils sont synthétisés à partir de la quaternisation d'un atome d'azote (par exemple, du cycle : pyrrolidine, pipéridine, imidazole), l'aspect économique ne constitue pas un argument très décisif étant donné que leur coût diffère peu d'un composé à l'autre. Cependant, les caractéristiques des différents type de liquides ioniques ont été détaillées en [Partie II.1.b](#) et parmi les ILs ayant les conductivités ioniques intéressantes : *(i)* les ILs de type imidazolium présentent une conductivité ionique élevée ainsi qu'une faible viscosité, tandis que leur stabilité électrochimique peut être améliorée avec l'introduction de charges inorganiques<sup>91</sup>; *(ii)* Les ILs de type pyrrolidinium possèdent une forte conductivité ionique et une stabilité électrochimique élevée. Néanmoins, la viscosité trop importante des ILs pyrrolidinium nécessite l'ajout de groupes éthers.

Pour cette étude, un cation imidazolium a été choisi pour l'ensemble des ILs synthétisés, en raison de ces caractéristiques prometteuses.

*ii) Le choix de l'anion*

Jusqu'alors, un grand nombre de travaux consacrés aux ILEs sont réalisés à partir d'ILs composés d'un anion TFSI. Cela s'explique par les propriétés intrinsèques du TFSI<sup>-</sup>, particulièrement adaptées aux besoins d'un électrolyte pour accumulateur au lithium métal.<sup>173</sup> La délocalisation importante des charges dans l'anion TFSI permet de réduire considérablement les interactions entre les ions Li<sup>+</sup> et l'anion TFSI. Par conséquent, la conductivité du sel de lithium est améliorée. De plus, les groupes  $-\text{SO}_2-\text{N}-\text{SO}_2-$  du TFSI<sup>-</sup> apportent une grande flexibilité et réduisent ainsi à la fois les points de fusions et la viscosité des ILs. En outre, l'ion TFSI présente une excellente stabilité thermique, chimique et électrochimique. Néanmoins, les ILs formés à partir de TFSI (large anion) ont une viscosité plus importante que des ILs contenant d'autres anions, tel que le FSI<sup>-</sup>.<sup>249</sup>

D'autres anions sont également utilisés pour la préparation d'électrolytes liquides ioniques tels que : le tétrafluoroborate (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>), le trifluorométhylsulfonate (TfO<sup>-</sup>), le bis(fluorosulfonyl)imide (FSI<sup>-</sup>) et le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (TFSI<sup>-</sup>).<sup>62</sup> Depuis quelques années, l'anion FSI<sup>-</sup> a suscité un grand intérêt de la part de la communauté

scientifique.<sup>249–251</sup> En effet, en tant que sel de lithium sa conductivité est supérieure aux autres dans l'ordre suivant : LiFSI > LiPF<sub>6</sub> > LiTFSI > LiClO<sub>4</sub> > LiBF<sub>4</sub>.<sup>252</sup> Bien que le LiPF<sub>6</sub> ait une conductivité supérieure à celle du LiTFSI et protège le collecteur de courant en aluminium contre la corrosion, sa stabilité thermique au-delà de 55 °C est insuffisante et il est très sensible à l'humidité.<sup>253</sup> Par ailleurs, LiTFSI et LiFSI posent des problèmes de corrosion avec un collecteur de courant en aluminium, à des tensions supérieures à 3,7 V (pour des concentrations ordinaire de solution électrolytique).<sup>254</sup> Cependant, LiTFSI et LiFSI sont des alternatives intéressantes au LiPF<sub>6</sub> étant donné leur meilleure stabilité thermique et chimique. Ils sont tous deux plus stables face à l'humidité mais les impuretés et l'humidité résiduelle affectent la stabilité thermique du LiFSI.<sup>254</sup> Il est donc indispensable d'utiliser un sel de LiFSI de haute pureté pour assurer cette stabilité thermique et des résultats électrochimiques constants.

Enfin, Bose *et al.* ont étudié l'influence des anions TFSI et FSI sur la stabilité thermique et les propriétés thermiques et conductrices d'électrolytes dit « nanofluides », composés de liquides ioniques greffés sur NPs de ZrO<sub>2</sub>.<sup>255</sup> Les résultats montrent que, malgré une conductivité supérieure avec un anion FSI, la stabilité thermique de l'IL-TFSI (température de décomposition de 330 °C) et supérieure à celle de l'IL-FSI (204 °C), à cause d'une sensibilité à la pyrolyse plus importante pour le groupe FSO<sub>2</sub>. En outre, l'hybride contenant des IL-TFSI montrent de meilleures propriétés mécaniques.

L'anion TFSI a été sélectionné pour cette étude car il permet un compromis intéressant entre une bonne conductivité ionique, la meilleure stabilité thermique et de bonnes propriétés mécaniques. Étant donné que la majeure partie des études sur les électrolytes hybrides quasi-solide de type NPs@IL ont été réalisées à partir d'ILs composés d'un cation imidazolium, d'un anion TFSI et d'un sel LiTFSI, il sera ainsi possible de situer les résultats par rapport à la littérature. Enfin, il a été démontré qu'il est possible d'utiliser ces IL-QSEs de type NPs@IL en batterie Na–CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (avec du sodium métallique à l'électrode négative) en remplaçant facilement le sel LiTFSI par le NaTFSI, ce qui ouvre la voie à l'étude d'autres systèmes.<sup>256</sup>

### ***iii) La longueur des chaînes alkyles et du bras espaceur***

Seki *et al.* ont effectué une étude à partir d'ILs possédant différentes tailles de chaînes alkyles (méthyle, éthyle, butyle, hexyle et octyle) sur un cycle imidazolium.<sup>257</sup> Le système comprend un IL-TFSI ainsi qu'un sel de LiTFSI, et la cellule est composée de Li<sup>0</sup>|ILE|LiCoO<sub>2</sub>. Les résultats ont montré que les performances de cyclage sont améliorées lorsque la chaîne

carbonée est rallongée. Cette amélioration est davantage observable à partir d’une chaîne butyle.

D’autre part, une autre étude a montré une amélioration de la conductivité ionique lorsque le bras espaceur (situé entre l’imidazolium et la surface des NPs) est une chaîne de 11 atomes de carbone au lieu de 3.<sup>248</sup> Le système étudié est un électrolyte hybride obtenu par greffage covalent du liquide ionique [CnC3Im][TFSI] (avec n = 1 ou 9) sur des NPs de SiO<sub>2</sub>, puis ajout du sel LiTFSI. Les auteurs émettent l’hypothèse qu’une chaîne carbonée plus longue améliore l’empilement moléculaire dans la couche de liquides ioniques, réduisant ainsi la longueur de diffusion du saut des ions entre deux sites voisins.

Dans le cadre de cette thèse, les chaînes alkyles du cycle imidazolium choisies sont des groupements : méthyle, butyle et hexyle. Les bras espaceurs sélectionnés sont des chaînes de 3 et 11 carbones. D’autre part, l’impact sur la conductivité ionique de la présence de groupes fonctionnels situés dans la chaîne carbonée, sera étudié. Pour ce faire, des motifs répétitifs – (O–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>– sont ajoutés en tant que bras espaceur afin d’analyser l’influence des oxygènes du motif sur la conduction des ions Li<sup>+</sup>. En faisant varier ces paramètres, l’objectif est de comprendre comment pouvoir optimiser la structure des ILs pour améliorer la conductivité de l’hybride.

#### *iv) Le choix des nanoparticules*

Les premiers supports à avoir été utilisés pour cette étude sont des nanoparticules de SiO<sub>2</sub>. Grâce à la chimie des organosilanes, la silice permet un greffage covalent des ILs en une étape sur un support ayant une densité faible (d = 2,2), souhaitable pour le développement d’électrolytes. Par ailleurs, un matériau bien défini et reproductible a été recherché pour ce projet. C’est la raison pour laquelle l’étude s’appuie sur les résultats rapportés par Delacroix *et al.*, selon lesquels la méthodologie de greffage joue un rôle sur la conductivité ionique de l’hybride final.<sup>248</sup> Le groupe de recherche a effectué le greffage des ILs en milieu inerte et sec en faisant varier deux paramètres : l’ajout ou non de triéthylamine (TEA). L’observation par MET a montré que l’ajout de TEA permet la formation d’une couche de liquides ioniques en surface des NPs, plus homogène et fine. A l’inverse, l’absence de TEA entraîne la formation de multicouches et de liquides ioniques agrégés, non greffés. Malgré la conductivité ionique inférieure de l’électrolyte hybride obtenu, la synthèse avec ajout de TEA a été sélectionnée pour cette étude afin de pouvoir former une monocouche contrôlée. Par ailleurs, les conditions

inertes et l'absence d'eau permettent de limiter la polymérisation des siloxanes entre eux et avec la surface oxyde.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, il a été décidé de développer des électrolytes hybrides à partir d'un autre support, moins étudié pour le greffage de liquides ioniques : le dioxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ). Malgré sa densité ( $d = 5,68$ ) supérieure à celle de la silice, celui-ci a été choisi comme second support de greffage car il rend possible le greffage de liquides ioniques par coordination (encore peu étudié) à partir d'une fonction carboxylique,<sup>258</sup> en plus d'un greffage covalent. La synthèse de ces hybrides par coordination est mieux contrôlée et plus reproductible en absence de la polycondensation des silanes. Ainsi, le greffage des ILs par coordination permet de former majoritairement des monocouches et simplifie donc l'étude de la conductivité au sein de ces matériaux.

D'après la littérature,  $ZrO_2$  à l'échelle nanométrique est un candidat prometteur pour les électrolytes solides en raison de propriétés acide faible,<sup>259</sup> de son potentiel redox approprié et de ses bonnes propriétés mécaniques.<sup>232,260</sup> A partir de ces informations le choix d'un second support s'est porté sur les nanoparticules de  $ZrO_2$ . Elles permettent d'étudier à la fois l'influence du support et de la nature de l'ancrage d'un liquide ionique, sur la conductivité ionique de l'électrolyte hybride.

En résumé, ces travaux de thèse ont pour objectif d'étudier la relation structure–propriétés de transport au sein d'un électrolyte hybride obtenu par greffage de liquides ioniques sur NPs d'oxydes, d'optimiser la conductivité ionique de l'hybride le plus prometteur, puis d'en faire son intégration en batterie tout-solide.

A la suite de cet état de l'art, les résultats de ces travaux ont été séparés en trois parties :

- **Le Chapitre 2** est dédié au développement des matériaux hybrides NPs@IL. Au sein de ce chapitre, la première partie est consacrée à la synthèse et la caractérisation des liquides ioniques étudiés. La seconde partie présente la synthèse et la caractérisation des nanoparticules de SiO<sub>2</sub> et de ZrO<sub>2</sub>. Enfin, la troisième partie a pour sujet la préparation des matériaux hybrides par greffage des ILs sur les nanoparticules et leur caractérisation.
- **Le Chapitre 3** est consacré à l'étude des électrolytes hybrides par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). La première partie présente la méthode d'analyse des échantillons par EIS, puis décrit l'impact des NPs d'oxydes sur la conduction ionique. La seconde partie a pour sujet l'analyse des électrolytes hybrides par EIS, permettant d'étudier l'influence de la structure chimique des ILs sur la conductivité ionique, et l'optimisation de l'électrolyte hybride sélectionné. Pour finir, la troisième partie est dédiée aux tests électrochimiques de stabilité et à l'intégration de l'électrolyte hybride au comportement solide dans une demi-cellule au lithium métal.
- **La Partie expérimentale** comprend une partie « matériels et méthodes » ainsi qu'une partie dédiée aux synthèses des ILs et à la préparation des matériaux hybrides.

## IV. Bibliographie

34. Goodenough, J. B. & Park, K. The Li-Ion Rechargeable battery: a perspective. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 1167–1176 (2013).
35. Chen, Y., Wang, Z., Li, X., Yao, X., Wang, C., Li, Y., Xue, W., Yu, D., Kim, S. Y., Yang, F., Kushima, A., Zhang, G., Huang, H., Wu, N., Mai, Y. W., Goodenough, J. B. & Li, J. Li metal deposition and stripping in a solid-state battery via Coble creep. *Nature* **578**, 251–255 (2020).
36. Bresser, D., Passerini, S. & Scrosati, B. Recent progress and remaining challenges in sulfur-based lithium secondary batteries – a review. *Chem. Commun.* **49**, 10545–10562 (2013).
37. Deng, D. Li-ion batteries: basics, progress, and challenges. *Energy Sci. Eng.* **3**, 385–418 (2015).
38. Xu, K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. *Chem. Rev.* **104**, 4303–4417 (2004).
39. Nagaura, T. & Tozawa, K. Lithium ion rechargeable battery. *Prog. Batter. Sol. Cells* **9**, 209–217 (1990).
40. Ozawa, K. Lithium-ion rechargeable batteries with LiCoO<sub>2</sub> and carbon electrodes: the LiCoO<sub>2</sub>/C system. *Solid State Ionics* **69**, 202–221 (1994).
41. Pistoia, G. Nonaqueous batteries with LiClO<sub>4</sub>-ethylene carbonate as electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* **118**, 153–157 (1971).
42. Tarascon, J. M. & Guyomard, D. New electrolyte compositions stable over the 0 to 5 V voltage range and compatible with the Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/carbon Li-ion cells. *Solid State Ionics* **69**, 293–305 (1994).
43. Guyomard, D. & Tarascon, J. M. Rechargeable Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/carbon cells with a new electrolyte composition. *J. Electrochem. Soc.* **140**, 3071–3081 (1993).
44. Nayak, P. K., Yang, L., Brehm, W. & Adelhelm, P. From lithium-Ion to sodium-ion batteries: Advantages, challenges, and surprises. *Angew. Chemie* **57**, 102–120 (2018).
45. Chen, X. & Vereecken, P. M. Solid and solid-like composite electrolyte for lithium ion batteries : engineering the ion conductivity at interfaces. *Adv. Mater. Interfaces* **6**, 1800899- (2019).
46. Liu, K., Liu, Y., Lin, D., Pei, A. & Cui, Y. Materials for lithium-ion battery safety. *Sci. Adv.* **4**, (2018).
47. Yamada, A., Chung, S. C. & Hinokuma, K. Optimized LiFePO<sub>4</sub> for lithium battery cathodes. *J. Electrochem. Soc.* **148**, A224–A229 (2001).
48. Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T. & Yushin, G. Li-ion battery materials: present and future. *Mater. Today* **18**, 252–264 (2015).
49. Fergus, J. W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. *J. Power Sources* **195**, 939–954 (2010).
50. Lebedeva, N., Persio, F. Di & Boon-Brett, L. *Lithium ion battery value chain and related*

- opportunities for Europe. Publ. Off. Eur. Union* (2017).
51. Guan, P., Zhou, L., Yu, Z., Sun, Y., Liu, Y., Wu, F., Jiang, Y. & Chu, D. Recent progress of surface coating on cathode materials for high-performance lithium-ion batteries. *J. Energy Chem.* **43**, 220–235 (2020).
  52. Guyomard, D. & Tarascon, J.-M. Rocking-chair or lithium-ion rechargeable lithium batteries. *Adv. Mater.* **6**, 408–412 (1994).
  53. Arora, P. & Zhang, Z. Battery separators. *Chem. Rev.* **104**, 4419–1162 (2004).
  54. Tarascon, J.-M. & Armand, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* **414**, 359–367 (2001).
  55. Zhang, D., Xu, X., Huang, X., Shi, Z., Wang, Z., Liu, Z., Hu, R., Liu, J. & Zhu, M. A flexible composite solid electrolyte with a highly stable interphase for dendrite-free and durable all-solid-state lithium metal batteries. *J. Mater. Chem. A* **8**, 18043–18054 (2020).
  56. Lee, Y. G., Fujiki, S., Jung, C., Suzuki, N., Yashiro, N., Omoda, R., Ko, D. S., Shiratsuchi, T., Sugimoto, T., Ryu, S., Ku, J. H., Watanabe, T., Park, Y., Aihara, Y., Im, D. & Han, I. T. High-energy long-cycling all-solid-state lithium metal batteries enabled by silver–carbon composite anodes. *Nat. Energy* **5**, 299–308 (2020).
  57. Mauger, A., Armand, M., Julien, C. M. & Zaghbi, K. Challenges and issues facing lithium metal for solid-state rechargeable batteries. *J. Power Sources* **353**, 333–342 (2017).
  58. Wang, D., Zhang, W., Zheng, W., Cui, X., Rojo, T. & Zhang, Q. Towards high-safe lithium metal anodes: suppressing lithium dendrites via tuning surface energy. *Adv. Sci.* **4**, 1600168 (2017).
  59. Brandt, K. Historical development of secondary lithium batteries. *Solid State Ionics* **69**, 173–183 (1994).
  60. Keller, M., Varzi, A. & Passerini, S. Hybrid electrolytes for lithium metal batteries. *J. Power Sources* **392**, 206–225 (2018).
  61. Xu, J., Dou, S., Liu, H. & Dai, L. Cathode materials for next generation lithium ion batteries. *Nano Energy* **2**, 439–442 (2013).
  62. Yang, G., Song, Y., Wang, Q., Zhang, L. & Deng, L. Review of ionic liquids containing, polymer/inorganic hybrid electrolytes for lithium metal batteries. *Mater. Des.* **190**, 108563 (2020).
  63. Nykvist, B. & Nilsson, M. Rapidly falling costs of battery packs for electric vehicles. *Nat. Clim. Chang.* **5**, 329–332 (2015).
  64. Sanders, M. *The Rechargeable Battery Market and Main Trends 2016-2025*. (2017).
  65. Fu, X., Beatty, D. N., Gaustad, G. G., Ceder, G., Roth, R., Kirchain, R. E., Bustamante, M., Babbitt, C. & Olivetti, E. A. Perspectives on cobalt supply through 2030 in the face of changing demand. *Environ. Sci. Technol.* **54**, 2985–2993 (2020).
  66. Peters, J. F. & Weil, M. A critical assessment of the resource depletion potential of current and future lithium-ion batteries. *Resources* **5**, 46 (2016).

67. Oliveira, L., Messagie, M., Rangaraju, S., Sanfelix, J., Hernandez Rivas, M. & Van Mierlo, J. Key issues of lithium-ion batteries - From resource depletion to environmental performance indicators. *J. Clean. Prod.* **108**, 354–362 (2015).
68. Ryan Fogelman. *4th Annual reported waste & recycling facility fires US/CAN.* (2021).
69. Nigl, T., Baldauf, M., Hohenberger, M. & Pomberger, R. Lithium-ion batteries as ignition sources in waste treatment processes—a semi-quantitate risk analysis and assessment of battery-caused waste fires. *Processes* **9**, 49 (2021).
70. Brown, M., Hilton, M., Crossette, S., Hickman, M., Mason, R. & Brown, A. *Cutting lithium-ion battery fires in the waste industry.* (2021).
71. Zhang, S., Ueno, K., Dokko, K. & Watanabe, M. Recent Advances in Electrolytes for Lithium-Sulfur Batteries. *Adv. Energy Mater.* **5**, 1500117 (2015).
72. Pistoia, G. *Lithium-ion batteries: advances and applications.* (Elsevier, 2013).
73. Thielmann, A., Sauer, A. & Wietschel, M. *Gesamt-Roadmap energiespeicher für die electromobilität 2030.* (2015).
74. Philippe Dumaz. Comportement électrochimique de matériaux à haut potentiel : LiCoPO<sub>4</sub> et LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>3/2</sub>O<sub>4</sub>, en électrodes couches minces ou composites. (2018).
75. Li, W., Song, B. & Manthiram, A. High-voltage positive electrode materials for lithium-ion batteries. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 3006–3059 (2017).
76. Zhang, H., Zhao, H., Khan, M. A., Zou, W., Xu, J., Zhang, L. & Zhang, J. Recent progress in advanced electrode materials, separators and electrolytes for lithium batteries. *J. Mater. Chem. A* **6**, 20564–20602 (2018).
77. Haregewoin, A. M., Wotango, A. S. & Hwang, B. J. Electrolyte additives for lithium ion battery electrodes: progress and perspectives. *Energy Environ. Sci.* **9**, 1955–1988 (2016).
78. Choi, N. S., Han, J. G., Ha, S. Y., Park, I. & Back, C. K. Recent advances in the electrolytes for interfacial stability of high-voltage cathodes in lithium-ion batteries. *RSC Adv.* **5**, 2732–2748 (2015).
79. Sawada, Y., Dougherty, A. & Gollub, J. P. Dendritic and fractal patterns in electrolytic metal deposits. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1260–1263 (1986).
80. Bai, P., Li, J., Brushett, F. R. & Bazant, M. Z. Transition of lithium growth mechanisms in liquid electrolytes. *Energy Environ. Sci.* **9**, 3221–3229 (2016).
81. Aurbach, D., Zinigrad, E., Cohen, Y. & Teller, H. A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions. *Solid State Ionics* **148**, 405–416 (2002).
82. Palacin, M. R. & de Guibert, A. Why do batteries fail? *Science* **351**, 1253292 (2016).
83. Famprakis, T., Canepa, P., Dawson, J. A., Islam, M. S. & Masquelier, C. Fundamentals of inorganic solid-state electrolytes for batteries. *Nat. Mater.* **18**, 1278–1291 (2019).
84. Gambe, Y., Sun, Y. & Honma, I. Development of bipolar all-solid-state lithium battery based on

- quasi-solid-state electrolyte containing tetraglyme-LiTFSA equimolar complex. *Sci. Rep.* **5**, 8869 (2015).
85. Liu, T., Yuan, Y., Tao, X., Lin, Z. & Lu, J. Bipolar electrodes for next-generation rechargeable batteries. *Adv. Sci.* **7**, 2001207 (2020).
  86. Li, J., Ma, C., Chi, M., Liang, C. & Dudney, N. J. Solid electrolyte: the key for high-voltage lithium batteries. *Adv. Energy Mater.* **5**, 1401408 (2015).
  87. Huang, X. Separator technologies for lithium-ion batteries. *J. Solid State Electrochem.* **15**, 649–662 (2011).
  88. Fan, L., Wei, S., Li, S., Li, Q. & Lu, Y. Recent progress of the solid-state electrolytes for high-energy metal-based batteries. *Adv. Energy Mater.* **8**, 1–31 (2018).
  89. Monroe, C. & Newman, J. The impact of elastic deformation on deposition kinetics at lithium/polymer interfaces. *J. Electrochem. Soc.* **152**, A396–A404 (2005).
  90. Tikekar, M. D., Choudhury, S., Tu, Z. & Archer, L. A. Design principles for electrolytes and interfaces for stable lithium-metal batteries. *Nat. Publ. Gr.* **1**, 1–7 (2016).
  91. Li, J., Li, F., Zhang, L., Zhang, H., Lassi, U. & Ji, X. Recent applications of ionic liquids in quasi-solid-state lithium metal batteries. *Green Chem. Eng.* **2**, 253–265 (2021).
  92. Dirican, M., Yan, C., Zhu, P. & Zhang, X. Composite solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries. *Mater. Sci. Eng. R.* **136**, 27–46 (2019).
  93. Cheng, Z., Liu, T., Zhao, B., Shen, F., Jin, H. & Han, X. Recent advances in organic-inorganic composite solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries. *Energy Storage Mater.* **34**, 388–416 (2021).
  94. Zheng, Y., Yao, Y., Ou, J., Li, M., Luo, D., Dou, H., Li, Z., Amine, K., Yu, A. & Chen, Z. A review of composite solid-state electrolytes for lithium batteries: fundamentals, key materials and advanced structures. *Chem. Soc. Rev.* **49**, 8790–8839 (2020).
  95. Lin, D., Liu, Y. & Cui, Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries. *Nat. Nanotechnol.* **12**, 194–206 (2017).
  96. Boulineau, S., Courty, M., Tarascon, J. M. & Viallet, V. Mechanochemical synthesis of Li-argyrodite  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) as sulfur-based solid electrolytes for all solid state batteries application. *Solid State Ionics* **221**, 1–5 (2012).
  97. Umeshbabu, E., Zheng, B. & Yang, Y. Recent progress in all-solid-state lithium–sulfur batteries using high li-ion conductive solid electrolytes. *Electrochem. Energy Rev.* **2**, 199–230 (2019).
  98. Manthiram, A., Yu, X. & Wang, S. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes. *Nat. Rev. Mater.* **2**, 1–16 (2017).
  99. Bachman, J. C., Muy, S., Grimaud, A., Chang, H. H., Pour, N., Lux, S. F., Paschos, O., Maglia, F., Lupart, S., Lamp, P., Giordano, L. & Shao-Horn, Y. Inorganic solid-state electrolytes for lithium batteries: mechanisms and properties governing ion conduction. *Chem. Rev.* **116**, 140–162 (2016).

100. Goodenough, J. B., Hong, H. Y.-P. & Kafalas, J. A. Fast Na<sup>+</sup>-ion transport in skeleton structures. *Mater. Res. Bull.* **11**, 203–220 (1976).
101. Arbi, K., Rojo, J. M. & Sanz, J. Lithium mobility in titanium based Nasicon Li<sub>1+x</sub>Ti<sub>2-x</sub>Al<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and LiTi<sub>2-x</sub>Zr<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> materials followed by NMR and impedance spectroscopy. *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 4215–4218 (2007).
102. Takada, K. Solid electrolytes and solid-state batteries. *AIP Conf. Proc.* **1765**, (2016).
103. Xu, X., Wen, Z., Wu, X., Yang, X. & Gu, Z. Lithium ion-conducting glass-ceramics of Li<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Ge<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3-x</sub>Li<sub>2</sub>O (x=0.0-0.20) with good electrical and electrochemical properties. *J. Am. Ceram. Soc.* **90**, 2802–2806 (2007).
104. Dudney, N. J. Solid-state thin-film rechargeable batteries. *Mater. Sci. Eng. B* **116**, 245–249 (2005).
105. Li, Y., Han, J. T., Wang, C. A., Xie, H. & Goodenough, J. B. Optimizing Li<sup>+</sup> conductivity in a garnet framework. *J. Mater. Chem.* **22**, 15357–15361 (2012).
106. Murugan, R., Thangadurai, V. & Weppner, W. Fast lithium ion conduction in garnet-type Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **46**, 7778–7781 (2007).
107. Kanno, R. & Murayama, M. Lithium Ionic conductor thio-LISICON: The Li<sub>2</sub>S-GeS<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> System. *J. Electrochem. Soc.* **148**, A742 (2001).
108. Mo, Y., Ong, S. P. & Ceder, G. First principles study of the Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub> lithium super ionic conductor material. *Chem. Mater.* **24**, 15–17 (2012).
109. Li, Y., Xu, B., Xu, H., Duan, H., Lü, X., Xin, S., Zhou, W., Xue, L., Fu, G., Manthiram, A. & Goodenough, J. B. Hybrid polymer/garnet electrolyte with a small interfacial resistance for lithium-ion batteries. *Angew. Chemie* **129**, 753–756 (2017).
110. Long, L., Wang, S., Xiao, M. & Meng, Y. Polymer electrolytes for lithium polymer batteries. *J. Mater. Chem. A* **4**, 10038–10069 (2016).
111. Gorecki, W., Andreani, R., Berthier, C., Armand, M., Mali, M., Roos, J. & Brinkmann, D. NMR, DSC, and conductivity study of a poly(ethylene oxide) complex electrolyte: PEO(LiClO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>. *Solid State Ionics* **18–19**, 295–299 (1986).
112. Kumar, B., Schaffer, J. D., Nookala, M. & Scanlon, L. G. An electrochemical study of PEO:LiBF<sub>4</sub>-glass composite electrolytes. *J. Power Sources* **47**, 63–78 (1994).
113. Magistris, A., Mustarelli, P., Quartarone, E. & Tomasi, C. Transport and thermal properties of (PEO)<sub>n</sub>-LiPF<sub>6</sub> electrolytes for super ambient applications. *Solid State Ionics* **136–137**, 1241–1247 (2000).
114. Gorecki, W., Jeannin, M., Belorizky, E., Roux, C. & Armand, M. Physical properties of solid polymer electrolyte PEO(LiTFSI) complexes. *J. Phys. Condens. Matter* **7**, 6823–6832 (1995).
115. Fenton, D. E., Parker, M. & Wright, P. V. Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide). *Polymer* **14**, 589 (1973).
116. Mauer, A., Julien, C. M., Goodenough, J. B. & Zaghbi, K. Tribute to Michel Armand: from rocking chair – Li-ion to solid-state lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.* **167**, 070507 (2020).

117. Armand, M. The history of polymer electrolytes. *Solid State Ionics* **69**, 309–319 (1994).
118. Armand, M. B., Bruce, P. G., Forsyth, M., Scrosati, B. & Wiczorek, W. Polymer electrolytes. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **16**, 245–261 (1986).
119. Zhang, H., Liu, C., Zheng, L., Xu, F., Feng, W., Li, H., Huang, X., Armand, M., Nie, J. & Zhou, Z. Lithium bis(fluorosulfonyl)imide/poly(ethylene oxide) polymer electrolyte. *Electrochim. Acta* **133**, 529–538 (2014).
120. Xue, Z., He, D. & Xie, X. Poly(ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* **3**, 19218–19253 (2015).
121. Manuel Stephan, A. Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries. *Eur. Polym. J.* **42**, 21–42 (2006).
122. Zhu, P., Yan, C., Dirican, M., Zhu, J., Zang, J., Selvan, R. K., Chung, C. C., Jia, H., Li, Y., Kiyak, Y., Wu, N. & Zhang, X.  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$  ceramic nanofiber-enhanced polyethylene oxide-based composite polymer electrolytes for all-solid-state lithium batteries. *J. Mater. Chem. A* **6**, 4279–4285 (2018).
123. Croce, F., Appetecchi, G. B., Persi, L. & Scrosati, B. Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries. *Nature* **394**, 456–458 (1998).
124. Judez, X., Piszcz, M., Coya, E., Li, C., Aldalur, I., Oteo, U., Zhang, Y., Zhang, W., Rodriguez-Martinez, L. M., Zhang, H. & Armand, M. Stable cycling of lithium metal electrode in nanocomposite solid polymer electrolytes with lithium bis(fluorosulfonyl)imide. *Solid State Ionics* **318**, 95–101 (2018).
125. Judez, X., Zhang, H., Li, C., Eshetu, G. G., González-Marcos, J. A., Armand, M. & Rodriguez-Martinez, L. M. Review—solid electrolytes for safe and high energy density lithium-sulfur batteries: promises and challenges. *J. Electrochem. Soc.* **165**, A6008–A6016 (2018).
126. Zhang, Q., Liu, K., Ding, F. & Liu, X. Recent advances in solid polymer electrolytes for lithium batteries. *Nano Res.* **10**, 4139–4174 (2017).
127. Zeng, X. X., Yin, Y. X., Li, N. W., Du, W. C., Guo, Y. G. & Wan, L. J. Reshaping lithium plating/stripping behavior via bifunctional polymer electrolyte for room-temperature solid lithium metal batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 15825–15828 (2016).
128. Tikekar, M. D., Archer, L. A. & Koch, D. L. Stability analysis of electrodeposition across a structured electrolyte with immobilized anions. *J. Electrochem. Soc.* **161**, A847–A855 (2014).
129. Vervaeke, M. & Calabrese, G. Prospective design in the automotive sector and the trajectory of the Bluecar project: an electric car sharing system. *Int. J. Veh. Des.* **68**, 245–264 (2015).
130. Liu, X., Li, X., Li, H. & Wu, H. Bin. Recent progress of hybrid solid-state electrolytes for lithium batteries. *Chem. - A Eur. J.* **24**, 18293–18306 (2018).
131. Zhou, H., Wang, Y., Li, H. & He, P. The Development of a new type of rechargeable batteries based on hybrid electrolytes. **8568**, 1009–1019 (2010).

132. Hood, Z. D., Wang, H., Li, Y., Pandian, A. S., Paranthaman, P. M. & Liang, C. The 'filler effect': a study of solid oxide fillers with  $\beta$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> for lithium conducting electrolytes. *Solid State Ionics* **283**, 75–80 (2015).
133. Rangasamy, E., Sahu, G., Keum, J. K., Rondinone, A. J., Dudney, N. J. & Liang, C. A high conductivity oxide-sulfide composite lithium superionic conductor. *J. Mater. Chem. A* **2**, 4111–4116 (2014).
134. Friedel, J. Défauts ponctuels dans les métaux. *J. Phys.* **24**, 417–425 (1963).
135. Srivastava, S., Schaefer, J. L., Yang, Z., Tu, Z. & Archer, L. A. 25th Anniversary article: Polymer-particle composites: Phase stability and applications in electrochemical energy storage. *Adv. Mater.* **26**, 201–234 (2014).
136. Croce, F., Curini, R., Martinelli, A., Persi, L., Ronci, F., Scrosati, B. & Caminiti, R. Physical and Chemical Properties of Nanocomposite Polymer Electrolytes. *J. Phys. Chem. B* **103**, 10632–10638 (1999).
137. Croce, F., Sacchetti, S. & Scrosati, B. Advanced, high-performance composite polymer electrolytes for lithium batteries. *J. Power Sources* **161**, 560–564 (2006).
138. Verduzco, J. C., Vergados, J. N., Strachan, A. & Marinero, E. E. Hybrid polymer-garnet materials for all-solid-state energy storage devices. *ACS Omega* **6**, 15551–15558 (2021).
139. Keller, M., Appetecchi, G. B., Kim, G. T., Sharova, V., Schneider, M., Schuhmacher, J., Roters, A. & Passerini, S. Electrochemical performance of a solvent-free hybrid ceramic-polymer electrolyte based on Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> in P(EO)<sub>15</sub>LiTFSI. *J. Power Sources* **353**, 287–297 (2017).
140. Wiczorek, W., Florjanczyk, Z. & Stevens, J. R. Composite polyether based solid electrolytes. *Electrochem. Acta* **40**, 2251–2258 (1995).
141. Wiczorek, W., Stevens, J. & Florjanczyk, Z. Composite polyether based solid electrolytes. The lewis acid-base approach. *Solid State Ionics* **85**, 67–72 (1996).
142. Przulski, J., Siekierski, M. & Wiczorek, W. Effective medium theory in studies of conductivity of composite polymeric electrolytes. *Electrochem. Acta* **40**, 2101–2108 (1995).
143. Rajendran, S. & Uma, T. Effect of ceramic oxide on PVC-PMMA hybrid polymer electrolytes. *Ionics* **6**, 288–293 (2000).
144. D'epifanio, A., Serraino Fiory, F., Licoccia, S., Traversa, E., Scrosati, B. & Croce, F. Metallic-lithium, LiFePO<sub>4</sub>-based polymer battery using PEO-ZrO<sub>2</sub> nanocomposite polymer electrolyte. *J. Appl. Electrochem.* **34**, 403–408 (2004).
145. Lin, D., Liu, W., Liu, Y., Lee, H. R., Hsu, P. C., Liu, K. & Cui, Y. High ionic conductivity of composite solid polymer electrolyte via in situ synthesis of monodispersed SiO<sub>2</sub> nanospheres in poly(ethylene oxide). *Nano Lett.* **16**, 459–465 (2016).
146. Wang, W., Yi, E., Fici, A. J., Laine, R. M. & Kieffer, J. Lithium ion conducting poly(ethylene oxide)-based solid electrolytes containing active or passive ceramic nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **121**, 2563–2573 (2017).

147. Zheng, J. & Hu, Y. Y. New insights into the compositional dependence of li-ion transport in polymer-ceramic composite electrolytes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 4113–4120 (2018).
148. Li, S., Zhang, S. Q., Shen, L., Liu, Q., Ma, J. Bin, Lv, W., He, Y. B. & Yang, Q. H. Progress and perspective of ceramic/polymer composite solid electrolytes for lithium batteries. *Adv. Sci.* **7**, 1903088 (2020).
149. Liu, W., Liu, N., Sun, J., Hsu, P. C., Li, Y., Lee, H. W. & Cui, Y. Ionic Conductivity enhancement of polymer electrolytes with ceramic nanowire fillers. *Nano Lett.* **15**, 2740–2745 (2015).
150. Yang, T., Zheng, J., Cheng, Q., Hu, Y. Y. & Chan, C. K. Composite polymer electrolytes with  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  garnet-type nanowires as ceramic fillers: mechanism of conductivity enhancement and role of doping and morphology. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 21773–21780 (2017).
151. Dai, J., Yang, C., Wang, C., Pastel, G. & Hu, L. Interface engineering for garnet-based solid-state lithium-metal batteries: materials, structures, and characterization. *Adv. Mater.* **30**, 1802068 (2018).
152. Zhou, W., Wang, S., Li, Y., Xin, S., Manthiram, A. & Goodenough, J. B. Plating a dendrite-free lithium anode with a polymer/ceramic/polymer sandwich electrolyte. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 9385–9388 (2016).
153. Bunde, A., Dieterich, W. & Roman, E. Dispersed ionic conductors and percolation theory. *Phys. Rev. Lett.* **55**, (1985).
154. Bunde, A. & Dieterich, W. Percolation in composites. *J. Electroceramics* **5**, 81–92 (2000).
155. Roman, H. E. A continuum percolation model for dispersed ionic conductors. *J. Phys. Condens. Matter* **2**, 3909–3917 (1990).
156. Arya, A. & Sharma, A. L. Polymer electrolytes for lithium ion batteries: a critical study. *Ionics* **23**, 497–540 (2017).
157. Li, Q., Chen, J., Fan, L., Kong, X. & Lu, Y. Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond. *Green Energy Environ.* **1**, 18–42 (2016).
158. Ito, Y., Kanehori, K., Miyauchi, K. & Kudo, T. Ionic conductivity of electrolytes formed from PEO- $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  complex with low molecular weight poly(ethylene glycol). *J. Mater. Sci.* **22**, 1845–1849 (1987).
159. Yang, L., Lin, J., Wang, Z., Wang, C., Zhou, R. & Liu, Q. Effects of plasticizers on properties of poly(ethylene oxide) complex electrolytes. *Solid State Ionics* **40–41**, 616–619 (1990).
160. Kesavan, K., Mathew, C. M. & Rajendran, S. Lithium ion conduction and ion-polymer interaction in poly(vinyl pyrrolidone) based electrolytes blended with different plasticizers. *Chinese Chem. Lett.* **25**, 1428–1434 (2014).
161. Choi, S. W., Kim, J. R., Jo, S. M., Lee, W. S. & Kim, Y.-R. Electrochemical and spectroscopic properties of electrospun PAN-based fibrous polymer electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **152**, A989–A995 (2005).

162. Yang, C. L., Liu, H. Y., Xia, Q. L., Li, Z. H., Xiao, Q. Z. & Lei, G. T. Effects of SiO<sub>2</sub> nanoparticles and diethyl carbonate on the electrochemical properties of a fibrous nanocomposite polymer electrolyte for rechargeable lithium batteries. *Arab. J. Sci. Eng.* **39**, 6711–6720 (2014).
163. Horike, S., Umeyama, D. & Kitagawa, S. Ion conductivity and transport by porous coordination polymers and metal-organic frameworks. *Acc. Chem. Res.* **46**, 2376–2384 (2013).
164. Wiers, B. M., Foo, M.-L. L., Balsara, N. P. & Long, J. R. A solid lithium electrolyte via addition of lithium isopropoxide to a metal–organic framework with open metal sites. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 14522–14525 (2011).
165. Vazquez-Molina, D. A., Mohammad-Pour, G. S., Lee, C., Logan, M. W., Duan, X., Harper, J. K. & Uribe-Romo, F. J. Mechanically shaped two-dimensional covalent organic frameworks reveal crystallographic alignment and fast li-ion conductivity. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 9769–9770 (2016).
166. Ye, H., Huang, J., Xu, J. J., Khalfan, A. & Greenbaum, S. G. Li ion conducting polymer gel electrolytes based on ionic liquid/PVDF-HFP blends. *J. Electrochem. Soc.* **154**, A1048–A1057 (2007).
167. Pan, X., Liu, T., Kautz, D. J., Mu, L., Tian, C., Long, T. E., Yang, P. & Lin, F. High-performance *N*-methyl-*N*-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide/poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) gel polymer electrolytes for lithium metal batteries. *J. Power Sources* **403**, 127–136 (2018).
168. Wang, Z., Tan, R., Wang, H., Yang, L., Hu, J., Chen, H. & Pan, F. A metal–organic-framework-based electrolyte with nanowetted interfaces for high-energy-density solid-state lithium battery. *Adv. Mater.* **30**, 1704436 (2018).
169. Hayes, R., Warr, G. G. & Atkin, R. Structure and nanostructure in ionic liquids. *Chem. Rev.* **115**, 6357–6426 (2015).
170. Watanabe, M., Yamada, S.-I. & Ogata, N. Ionic conductivity of polymer electrolytes containing room temperature molten salts based on pyridinium halide and aluminium chloride. *Electrochim. Acta* **40**, 2285–2288 (1995).
171. Watanabe, M. & Mizumura, T. Conductivity study on ionic liquid/polymer complexes. *Solid State Ionics* **86–88**, 353–356 (1996).
172. Fuller, J., Breda, A. C. & Carlin, R. Ionic liquid-polymer gel electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **144**, L67–L70 (1997).
173. Liu, C., Ma, X., Xu, F., Zheng, L., Zhang, H., Feng, W., Huang, X., Armand, M., Nie, J., Chen, H. & Zhou, Z. Ionic liquid electrolyte of lithium bis(fluorosulfonyl)imide/*N*-methyl-*N*-propylpiperidinium bis(fluorosulfonyl)imide for Li/natural graphite cells: effect of concentration of lithium salt on the physicochemical and electrochemical properties. *Electrochim. Acta* **149**, 370–385 (2014).
174. Wilkes, J. S. A short history of ionic liquids - from molten salts to neoteric solvents. *Green Chem.* **4**, 73–80 (2002).

175. Welton, T. Room-temperature ionic liquids. solvents for synthesis and catalysis. *Chem. Rev.* **99**, 2071–2083 (1999).
176. Endres, F. & Zein El Abedin, S. Air and water stable ionic liquids in physical chemistry. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 2101–2116 (2006).
177. Armand, M., Endres, F., MacFarlane, D. R., Ohno, H. & Scrosati, B. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nat. Mater.* **8**, 621–629 (2009).
178. Galinski, M., Lewandowski, A. & Stepniak, I. Ionic liquids as electrolytes. *Electrochem. Acta* **51**, 5567–5580 (2006).
179. Lewandowski, A. & Swiderska-mocek, A. Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries — An overview of electrochemical studies. **194**, 601–609 (2009).
180. Hayamizu, K., Aihara, Y., Nakagawa, H., Nukuda, T. & Price, W. S. Ionic conduction and ion diffusion in binary room-temperature ionic liquids composed of [emim][BF<sub>4</sub>] and LiBF<sub>4</sub>. *J. Phys. Chem. B* **108**, 19527–19532 (2004).
181. Xu, W., Cooper, E. I. & Angell, C. A. Ionic liquids: Ion mobilities, glass temperatures, and fragilities. *J. Phys. Chem. B* **107**, 6170–6178 (2003).
182. McEwen, A. B., Ngo, H. L., LeCompte, K. & Goldman, J. L. Electrochemical properties of imidazolium salt electrolytes for electrochemical capacitor applications. *J. Electrochem. Soc.* **146**, 1687–1695 (1999).
183. Kärnä, M., Lahtinen, M. & Valkonen, J. Preparation and characterization of new low melting ammonium-based ionic liquids with ether functionality. *J. Mol. Struct.* **922**, 64–76 (2009).
184. Jin, Y., Fang, S., Yang, L., Hirano, S. I. & Tachibana, K. Functionalized ionic liquids based on guanidinium cations with two ether groups as new electrolytes for lithium battery. *J. Power Sources* **196**, 10658–10666 (2011).
185. Fang, S., Zhang, Z., Jin, Y., Yang, L., Hirano, S. I., Tachibana, K. & Katayama, S. New functionalized ionic liquids based on pyrrolidinium and piperidinium cations with two ether groups as electrolytes for lithium battery. *J. Power Sources* **196**, 5637–5644 (2011).
186. Yang, Y., Wu, Q., Wang, D., Ma, C., Chen, Z., Zhu, C., Gao, Y. & Li, C. Decoupling the mechanical strength and ionic conductivity of an ionogel polymer electrolyte for realizing thermally stable lithium-ion batteries. *J. Memb. Sci.* **595**, 117549 (2020).
187. González, F., Garcia-Calvo, O., Tiemblo, P., García, N., Fedeli, E., Thieu, T., Urdampilleta, I. & Kvasha, A. Synergy of inorganic fillers in composite thermoplastic polymer/ionic liquid/litfsi electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **167**, 070519 (2020).
188. Appetecchi, G. B., Montanino, M., Zane, D., Carewska, M., Alessandrini, F. & Passerini, S. Effect of the alkyl group on the synthesis and the electrochemical properties of *N*-alkyl-*N*-methyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquids. *Electrochim. Acta* **54**, 1325–1332 (2009).
189. Li, H., Pang, J., Yin, Y., Zhuang, W., Wang, H., Zhai, C. & Lu, S. Application of a nonflammable electrolyte containing Pp13TFSI ionic liquid for lithium-ion batteries using the high capacity cathode material Li[Li<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>]O<sub>2</sub>. *RSC Adv.* **3**, 13907–13914 (2013).

190. Yang, Q., Zhang, Z., Sun, X.-G., Hu, Y.-S., Xing, H. & Dai, S. Ionic liquids and derived materials for lithium and sodium batteries. *Chem. Soc. Rev.* **47**, 2020–2064 (2018).
191. Matsuo, T., Gambe, Y., Sun, Y. & Honma, I. Bipolar stacked quasi-all-solid-state lithium secondary batteries with output cell potentials of over 6V. *Sci. Rep.* **4**, 1–5 (2014).
192. Kim, J.-K., Scheers, J., Park, T. J. & Kim, Y. Superior ion-conducting hybrid solid electrolyte for all-solid-state batteries. *ChemSusChem* **8**, 636–641 (2015).
193. Lee, U.-H., Kudo, T. & Honma, I. High-ion conducting solidified hybrid electrolytes by the self-assembly of ionic liquids and TiO<sub>2</sub>. *Chem. Commun.* **21**, 3068–3070 (2009).
194. Ueno, K., Hata, K., Katakabe, T., Kondoh, M. & Watanabe, M. Nanocomposite ion gels based on silica nanoparticles and an ionic liquid: ionic transport, viscoelastic properties, and microstructure. *J. Phys. Chem. B* **112**, 9013–9019 (2008).
195. Dou, Q., Liu, L., Yang, B., Lang, J. & Yan, X. Silica-grafted ionic liquids for revealing the respective charging behaviors of cations and anions in supercapacitors. *Nat. Commun.* **8**, 2188 (2017).
196. Lu, Y., Moganty, S. S., Schaefer, J. L. & Archer, L. A. Ionic liquid–nanoparticle hybrid electrolytes. *J. Mater. Chem.* **22**, 4066 (2012).
197. Judeinstein, P. & Sanchez, C. Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary. *J. Mater. Chem.* **6**, 511–525 (1996).
198. Sharp, K. G. A two-component, non-aqueous route to silica gel. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2**, 35–41 (1994).
199. Le Bideau, J., Viau, L. & Vioux, A. Ionogels, ionic liquid based hybrid materials. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 907–925 (2011).
200. Wu, F., Tan, G., Chen, R., Li, L., Xiang, J. & Zheng, Y. Novel solid-state Li/LiFePO<sub>4</sub> battery configuration with a ternary nanocomposite electrolyte for practical applications. *Adv. Mater.* **23**, 5081–5085 (2011).
201. Koç, F. & Gizli, N. Synergistic effect of ionic liquid and organo-functional silane on the preparation of silica based hybrid ionogels as solid-state electrolyte for Li-ion batteries. *Ceram. Int.* **47**, 25398–25407 (2021).
202. Cheng, Y., Lu, S., Zheng, R., Zhang, D. & Zhang, H. Silica-based ionogel electrolyte with porous flower-like structure enables safer lithium ion battery. *Appl. Surf. Sci.* **485**, 119–127 (2019).
203. Viau, L., Néouze, M. A., Biolley, C., Volland, S., Brevet, D., Gaveau, P., Dieudonné, P., Galarneau, A. & Vioux, A. Ionic liquid mediated sol-gel synthesis in the presence of water or formic acid: which synthesis for which material? *Chem. Mater.* **24**, 3128–3134 (2012).
204. Unemoto, A., Ogawa, H., Ito, S. & Honma, I. Electrical conductivity, self-diffusivity and electrolyte performance of a quasi-solid-state pseudo-ternary system, bis(trifluoromethanesulfonyl)amide-based room temperature ionic liquid–lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide–fumed silica nanoparticle. *J. Electrochem. Soc.* **160**, A138–A147 (2013).

205. Echelmeyer, T., Meyer, H. W. & Van Wiillen, L. Novel ternary composite electrolytes: Li ion conducting ionic liquids in silica glass. *Chem. Mater.* **21**, 2280–2285 (2009).
206. Niu, H., Wang, L., Guan, P., Zhang, N., Yan, C., Ding, M., Guo, X., Huang, T. & Hu, X. Recent advances in application of ionic liquids in electrolyte of lithium ion batteries. *J. Energy Storage* **40**, 102659 (2021).
207. Osada, I., de Vries, H., Scrosati, B. & Passerini, S. Ionic-liquid-based polymer electrolytes for battery applications. *Angew. Chemie Int. Ed.* **55**, 500–513 (2016).
208. Singh, V. K., Shalu, Balo, L., Gupta, H., Singh, S. K. & Singh, R. K. Solid polymer electrolytes based on Li<sup>+</sup>/ionic liquid for lithium secondary batteries. *J. Solid State Electrochem.* **21**, 1713–1723 (2017).
209. Joost, M., Kunze, M., Jeong, S., Schönhoff, M., Winter, M. & Passerini, S. Ionic mobility in ternary polymer electrolytes for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta* **86**, 330–338 (2012).
210. Ganesan, V. Ion transport in polymeric ionic liquids: Recent developments and open questions. *Mol. Syst. Des. Eng.* **4**, 280–293 (2019).
211. Mecerreyes, D. Polymeric ionic liquids: broadening the properties and applications of polyelectrolytes. *Prog. Polym. Sci.* **36**, 1629–1648 (2011).
212. Eshetu, G. G., Mecerreyes, D., Forsyth, M., Zhang, H. & Armand, M. Polymeric ionic liquids for lithium-based rechargeable batteries. *Mol. Syst. Des. Eng.* **4**, 294–309 (2019).
213. Liang, L., Yuan, W., Chen, X. & Liao, H. Flexible, nonflammable, highly conductive and high-safety double cross-linked poly(ionic liquid) as quasi-solid electrolyte for high performance lithium-ion batteries. *Chem. Eng. J.* **421**, 130000 (2021).
214. Guyomard-lack, A., Abusleme, J., Soudan, P., Lestriez, B., Guyomard, D. & Bideau, J. Le. Hybrid silica–polymer ionogel solid electrolyte with tunable properties. *Adv. Energy Mater.* **4**, 1301570 (2014).
215. Wang, Z., Zhou, H., Meng, C., Xiong, W., Cai, Y., Hu, P., Pang, H. & Yuan, A. Enhancing ion transport: function of ionic liquid decorated MOFs in polymer electrolytes for all-solid-state lithium batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* **3**, 4265–4274 (2020).
216. Thapaliya, B. P., Do-Thanh, C., Jafta, C. J., Tao, R., Lyu, H., Borisevich, A. Y., Yang, S., Sun, X. & Dai, S. Simultaneously boosting the ionic conductivity and mechanical strength of polymer gel electrolyte membranes by confining ionic liquids into hollow silica Nanocavities. *Batter. Supercaps* **2**, 985–991 (2019).
217. Martínez-Cisneros, C. S., Pandit, B., Antonelli, C., Sanchez, J. Y., Levenfeld, B. & Varez, A. Development of sodium hybrid quasi-solid electrolytes based on porous NASICON and ionic liquids. *J. Eur. Ceram. Soc.* **41**, 7723–7733 (2021).
218. Li, Y., Wong, K. & Ng, K. Ionic liquid decorated mesoporous silica nanoparticles: a new high-performance hybrid electrolyte for lithium batteries. *Chem. Commun.* **52**, 4369–4372 (2016).
219. Asefa, T. & Tao, Z. Mesoporous silica and organosilica materials-Review of their synthesis and organic functionalization. *Can. J. Chem.* **90**, 1015–1031 (2012).

220. Tripathi, A. K. & Singh, R. K. Development of ionic liquid and lithium salt immobilized MCM-41 quasi solid-liquid electrolytes for lithium batteries. *J. Energy Storage* **15**, 283–291 (2018).
221. Han, L., Wang, Z., Kong, D., Yang, L., Yang, K., Wang, Z. & Pan, F. An ordered mesoporous silica framework based electrolyte with nanowetted interfaces for solid-state lithium batteries. *J. Mater. Chem. A* **6**, 21280–21286 (2018).
222. Zhang, J., Bai, Y., Sun, X. G., Li, Y., Guo, B., Chen, J., Veith, G. M., Hensley, D. K., Paranthaman, M. P., Goodenough, J. B. & Dai, S. Superior conductive solid-like electrolytes: nanoconfining liquids within the hollow structures. *Nano Lett.* **15**, 3398–3402 (2015).
223. Yoshida, Y. & Kitagawa, H. Ionic conduction in metal-organic frameworks with incorporated ionic liquids. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7**, 70–81 (2019).
224. Chen, N., Li, Y., Dai, Y., Qu, W., Xing, Y., Ye, Y., Wen, Z., Guo, C., Wu, F. & Chen, R. A Li<sup>+</sup> conductive metal organic framework electrolyte boosts the high-temperature performance of dendrite-free lithium batteries. *J. Mater. Chem. A* **7**, 9530–9536 (2019).
225. Yu, X., Grundish, N. S., Goodenough, J. B. & Manthiram, A. Ionic liquid (IL) laden metal-organic framework (IL-MOF) electrolyte for quasi-solid-state sodium batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 24662–24669 (2021).
226. Tripathi, A. K. Ionic liquid-based solid electrolytes (ionogels) for application in rechargeable lithium battery. *Mater. Today Energy* **20**, 100643 (2021).
227. Vioux, A. & Coasne, B. From ionogels to biredox ionic liquids: some emerging opportunities for electrochemical energy storage and conversion devices. *Adv. Energy Mater.* **7**, 1–13 (2017).
228. Vioux, A., Viau, L., Volland, S. & Le Bideau, J. Use of ionic liquids in sol-gel; ionogels and applications. *Comptes Rendus Chim.* **13**, 242–255 (2010).
229. Tan, G., Wu, F., Zhan, C., Wang, J., Mu, D., Lu, J. & Amine, K. Solid-state li-ion batteries using fast, stable, glassy nanocomposite electrolytes for good safety and long cycle-life. *Nano Lett.* **16**, 1960–1968 (2016).
230. Néouze, M.-A., Bideau, J. Le, Gaveau, P., Bellayer, S. & Vioux, A. Ionogels, New materials arising from the confinement of ionic liquids within silica-derived networks. *Chem. Mater.* **18**, 3931–3936 (2006).
231. Li, X., Li, S., Zhang, Z., Huang, J., Yang, L. & Hirano, S. I. High-performance polymeric ionic liquid-silica hybrid ionogel electrolytes for lithium metal batteries. *J. Mater. Chem. A* **4**, 13822–13829 (2016).
232. Chen, R., Qu, W., Qian, J., Chen, N., Dai, Y., Guo, C., Huang, Y., Li, L. & Wu, F. Zirconia-supported solid-state electrolytes for high-safety lithium secondary batteries in a wide temperature range. *J. Mater. Chem. A* **5**, 24677–24685 (2017).
233. Chazalviel, J. N. Electrochemical aspects of the generation of ramified metallic electrodeposits. *Phys. Rev. A* **42**, 7355–7367 (1990).
234. Rosso, M., Gobron, T., Brissot, C., Chazalviel, J. N. & Lascaud, S. Onset of dendritic growth in lithium/polymer cells. *J. Power Sources* **97–98**, 804–806 (2001).

235. Lu, Y., Das, S. K., Moganty, S. S. & Archer, L. A. Ionic liquid-nanoparticle hybrid electrolytes and their application in secondary lithium-metal batteries. *Adv. Mater.* **24**, 4430–4435 (2012).
236. Moganty, S. S., Jayaprakash, N., Nugent, J. L., Shen, J. & Archer, L. A. Ionic-liquid-tethered nanoparticles: Hybrid electrolytes. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **49**, 9158–9161 (2010).
237. Bose, P. & Bhattacharya, S. Electrochemical cycling behavior of pyrrolidinium ionic liquid tethered TiO<sub>2</sub> nanoparticle-hybrid electrolytes: influence of grafting density. *J. Electrochem. Soc.* **164**, H788–H797 (2017).
238. Bose, P., Deb, D. & Bhattacharya, S. Ionic liquid based nanofluid electrolytes with higher lithium salt concentration for high-efficiency, safer, lithium metal batteries. *J. Power Sources* **406**, 176–184 (2018).
239. Smarsly, B. & Kaper, H. Liquid Inorganic – Organic nanocomposites : novel electrolytes and ferrofluids. *Angew. Chemie Int. Ed.* **44**, 3809–3811 (2005).
240. Korf, K. S., Lu, Y., Kambe, Y. & Archer, L. a. Piperidinium tethered nanoparticle-hybrid electrolyte for lithium metal batteries. *J. Mater. Chem. A* **2**, 11866–11873 (2014).
241. Lu, Y., Korf, K., Kambe, Y., Tu, Z. & Archer, L. A. Ionic-liquid-nanoparticle hybrid electrolytes: applications in lithium metal batteries. *Angew. Chemie Int. Ed.* **53**, 488–492 (2014).
242. Maurel, A., Armand, M., Grugeon, S., Fleutot, B., Davoisne, C., Tortajada, H., Courty, M., Panier, S. & Dupont, L. Poly(ethylene oxide)–LiTFSI solid polymer electrolyte filaments for fused deposition modeling three-dimensional printing. *J. Electrochem. Soc.* **167**, 070536 (2020).
243. Bruce, P. G., Evans, J. & Vincent, C. A. Conductivity and transference number measurements on polymer electrolytes. *Solid State Ionics* **28–30**, 918–922 (1988).
244. Evans, J., Vincent, C. A. & Bruce, P. G. Electrochemical measurement of transference numbers in polymer electrolytes. *Polymer* **28**, 2324–2328 (1987).
245. Appetecchi, G. B., Dautzenberg, G. & Scrosati, B. A new class of advanced polymer electrolytes and their relevance in plastic-like, rechargeable lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.* **143**, 6 (1996).
246. Watanabe, M., Sanui, K., Ogata, N., Kobayashi, T. & Ohtaki, Z. Ionic conductivity and mobility in network polymers from poly(propylene oxide) containing lithium perchlorate. *J. Appl. Phys.* **57**, 123–128 (1985).
247. Zugmann, S., Fleischmann, M., Amereller, M., Gschwind, R. M., Wiemhöfer, H. D. & Gores, H. J. Measurement of transference numbers for lithium ion electrolytes via four different methods, a comparative study. *Electrochim. Acta* **56**, 3926–3933 (2011).
248. Delacroix, S., Sauvage, F., Reynaud, M., Deschamps, M., Bruyère, S., Becuwe, M., Postel, D., Tarascon, J. M. & Van Nhien, A. N. SiO<sub>2</sub>/ionic liquid hybrid nanoparticles for solid-state lithium ion conduction. *Chem. Mater.* **27**, 7926–7933 (2015).
249. Shkrob, I. A., Marin, T. W., Zhu, Y. & Abraham, D. P. Why bis(fluorosulfonyl)imide is a ‘magic anion’ for electrochemistry. *J. Phys. Chem. C* **118**, 19661–19671 (2014).

250. Kerner, M., Plylahan, N., Scheers, J. & Johansson, P. Thermal stability and decomposition of lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) salts. *RSC Adv.* **6**, 23327–23334 (2016).
251. Kerner, M., Plylahan, N., Scheers, J. & Johansson, P. Ionic liquid based lithium battery electrolytes: fundamental benefits of utilising both TFSI and FSI anions? *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 19569–19581 (2015).
252. Han, H. B., Zhou, S. S., Zhang, D. J., Feng, S. W., Li, L. F., Liu, K., Feng, W. F., Nie, J., Li, H., Huang, X. J., Armand, M. & Zhou, Z. Bin. Lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) as conducting salt for nonaqueous liquid electrolytes for lithium-ion batteries: Physicochemical and electrochemical properties. *J. Power Sources* **196**, 3623–3632 (2011).
253. Mauger, A., Julien, C. M., Paoletta, A., Armand, M. & Zaghbi, K. A comprehensive review of lithium salts and beyond for rechargeable batteries: progress and perspectives. *Mater. Sci. Eng. R* **134**, 1–21 (2018).
254. Zheng, J., Lochala, J. A., Kwok, A., Deng, Z. D. & Xiao, J. Research progress towards understanding the unique interfaces between concentrated electrolytes and electrodes for energy storage applications. *Adv. Sci.* **4**, 1–19 (2017).
255. Bose, P. & Bhattacharya, S. Influence of anion structure on thermal, mechanical, dielectric and electrochemical properties of ZrO<sub>2</sub> nanoparticle-pyrrolidinium ionic liquid hybrid electrolytes for the application in energy storage devices. *Int. J. Hydrogen Energy* **43**, 4090–4100 (2018).
256. Xu, S., Lu, Y., Wang, H., Abruña, H. D. & Archer, L. A. A rechargeable Na–CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> battery enabled by stable nanoparticle hybrid electrolytes. *J. Mater. Chem. A* **2**, 17723–17729 (2014).
257. Seki, S., Mita, Y., Tokuda, H. & Ohno, Y. Effects of alkyl chain in imidazolium-type room-temperature ionic liquids as lithium secondary battery electrolytes effects of alkyl chain in imidazolium-type room-temperature. *Electrochem. Solid-State Lett.* **10**, A237–A240 (2007).
258. Omri, M., Becuwe, M., Davoisne, C., Pourceau, G. & Wadouachi, A. Nitroxide supported on nanometric metal oxides as new hybrid catalysts for selective sugar oxidation. *J. Colloid Interface Sci.* **536**, 526–535 (2019).
259. Tanabe, K. Surface and catalytic properties of ZrO<sub>2</sub>. *Mater. Chem. Phys.* **13**, 347–364 (1985).
260. Tiankhon, L., Hassan, N. H., Rahman, M. Y. A., Vedarajan, R., Matsumi, N. & Ahmad, A. One-pot synthesis nano-hybrid ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> fillers in 49% poly(methyl methacrylate) grafted natural rubber (MG49) based nano-composite polymer electrolyte for lithium ion battery application. *Solid State Ionics* **276**, 72–79 (2015).



## **CHAPITRE 2**

---

**Préparation d'électrolytes hybrides composés de liquides ioniques immobilisés sur des nanoparticules d'oxydes**

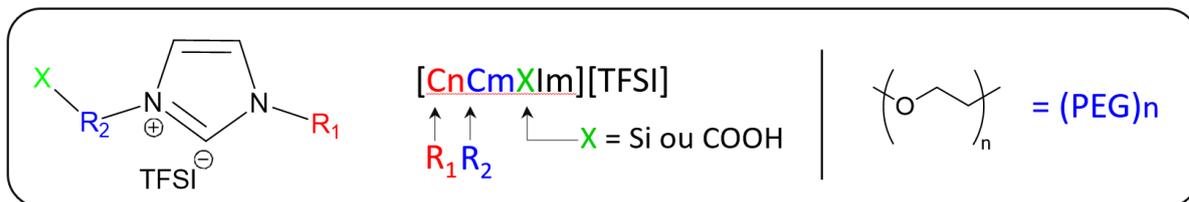


## *Table des matières*

<b>I. Synthèses et caractérisation de liquides ioniques</b> .....	123
<b>I.1. Synthèse des liquides ioniques à fonction d'ancrage triéthoxysilane</b> .....	124
I.1.a. Synthèse des liquides ioniques [C <sub>4</sub> C <sub>n</sub> SiIm][TFSI] .....	124
I.1.b. Liquides ioniques organosilanes aux motifs polyéthylène glycol .....	127
<b>I.2. Synthèse des liquides ioniques à fonction d'ancrage carboxyle</b> .....	130
I.2.a. Synthèse des liquides ioniques [C <sub>n</sub> C <sub>10</sub> COOIm][TFSI] .....	130
I.2.b. Synthèse des liquides ioniques [C <sub>n</sub> C <sub>m</sub> C <sub>2</sub> COOHIm][TFSI].....	132
<b>II. Synthèses de nanoparticules d'oxydes et leur caractérisation</b> .....	134
<b>II.1. Nanoparticules de silice</b> .....	134
II.1.a. Synthèse de nanoparticules de SiO <sub>2</sub> par le procédé Stöber .....	134
II.1.b. Résultats des synthèses de nanoparticules de SiO <sub>2</sub> et caractérisations .....	137
<b>II.2. Nanoparticules de dioxyde de zirconium</b> .....	142
II.2.a. Nanoparticules de ZrO <sub>2</sub> synthétisées .....	143
II.2.b. Nanoparticules de ZrO <sub>2</sub> commerciales .....	150
<b>III. Préparation d'hybrides composés de liquides ioniques greffés sur des nanoparticules d'oxydes</b> .....	154
<b>III.1. Greffage de liquides ioniques sur des nanoparticules de silice</b> .....	154
<b>III.2. Greffage de liquides ioniques sur des nanoparticules de dioxyde de zirconium</b> .....	159
III.2.a. Modification de la surface des NPs de ZrO <sub>2</sub> par greffage covalent.....	159
III.2.b. Modification de la surface des NPs de ZrO <sub>2</sub> par coordination .....	166
<b>Conclusion</b> .....	176
<b>IV. Bibliographie</b> .....	177



Tableau récapitulatif : Liquides ioniques étudiés et leur dénomination



ILs – Fonction triéthoxysilane	ILs – Fonction carboxyle
[C4C3SiIm][TFSI]      [C4C11SiIm][TFSI]	[C1C10COOHIm][TFSI]
[C4(PEG) <sub>3</sub> C3SiIm][TFSI]	[C4C10COOHIm][TFSI]
[C4(PEG) <sub>4</sub> C3SiIm][TFSI]	[C1C1C2COOHIm][TFSI]
[C4(PEG) <sub>6</sub> C3SiIm][TFSI]	[C6C6C2COOHIm][TFSI]



## I. Synthèses et caractérisation de liquides ioniques

L'objectif principal de ces travaux de thèse consiste à comprendre l'influence de certains paramètres propres aux types de matériaux hybrides ILs@MO<sub>x</sub>, présentés sur la figure ci-dessous (Figure 2-1), sur la conductivité ionique. L'enjeu est de préparer un électrolyte hybride performant en optimisant ces paramètres dans le but de faire son intégration en batterie modèle.

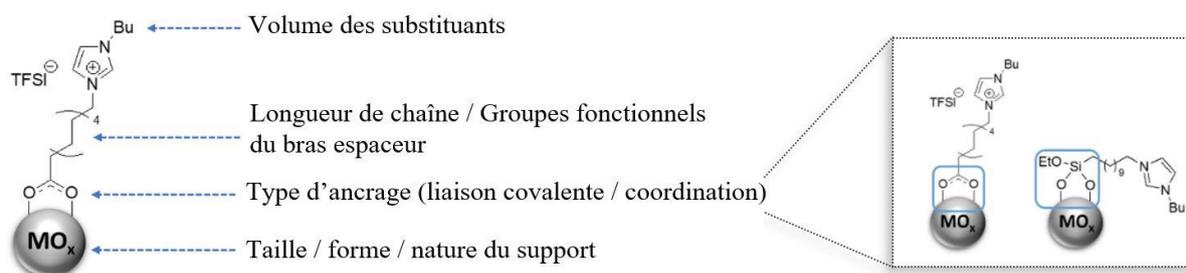
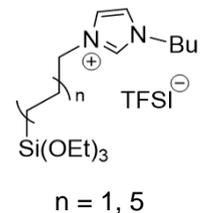
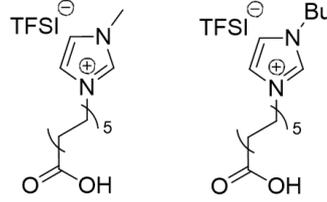
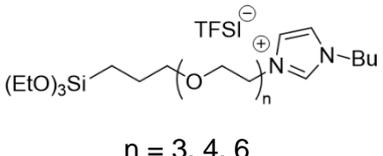
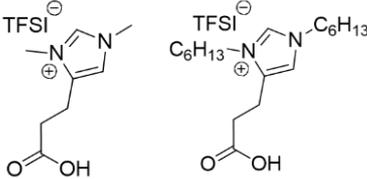


Figure 2-1 : Paramètres pour lesquels l'influence sur la conductivité ionique est étudiée.

Différents liquides ioniques (*ionic liquids*, ILs) conservant le motif imidazolium comme cœur de structure ont été synthétisés de sorte à étudier l'influence sur la conductivité ionique : *i*) de la fonction d'ancrage du liquide ionique sur le support ; *ii*) du volume des substituants du noyau imidazolium ; *iii*) de la longueur de chaîne du bras espaceur qui sépare le support du noyau imidazolium. Pour ce faire, deux catégories de liquides ioniques se distinguent parmi les ILs synthétisés : les ILs à groupement fonctionnel terminal de type **triéthoxysilane**, pouvant être greffés par liaison covalente sur un support oxyde et les ILs à groupement fonctionnel terminal **carboxyle**, pouvant réaliser une liaison coordinative avec le support oxyde (Tableau 2-1). Au sein de ces deux catégories, des longueurs de chaînes contenant 3 et 11 carbones ont été sélectionnées pour former les bras espaceurs (Tableau 2-1, a et c). Le choix de ces deux longueurs a été motivé par une étude antérieure qui arrive à la conclusion selon laquelle la conductivité mesurée augmente avec l'élongation de la chaîne.<sup>248</sup> D'autre part, un substituant méthyle ou butyle est présent sur le noyau imidazolium des ILs de type acide carboxylique (Tableau 2-1, c). Enfin, deux liquides ioniques pouvant être obtenus à partir de l'acide aminé L-histidine et dont le noyau imidazolium est disubstitué par les groupes méthyles ou hexyles sont synthétisés pour étudier l'influence de la répartition de ces groupes sur le noyau imidazolium (Tableau 2-1, d). En outre, des ILs de type organosilane comportant 3, 4 ou

6 motifs polyéthylène glycol (PEG) en lieu et place du bras espaceur ont été préparés pour analyser le pouvoir chélatant des oxygènes sur un sel de lithium ajouté ([Tableau 2-1, b](#)).

Triéthoxysilane	Acide carboxylique
<p><b>a</b></p>  <p><math>n = 1, 5</math></p>	<p><b>c</b></p> 
<p><b>b</b></p>  <p><math>n = 3, 4, 6</math></p>	<p><b>d</b></p> 

**Tableau 2-1** : Structures des liquides ioniques synthétisés pour l'étude de la relation structure-propriétés de conduction ionique.

### I.1. Synthèse des liquides ioniques à fonction d'ancrage triéthoxysilane

Les ILs possédant un noyau imidazolium ainsi qu'un groupement fonctionnel terminal triéthoxysilane sont abondamment documentés et sont les plus utilisés dans la préparation d'hybrides par greffage covalent sur  $\text{SiO}_2$ <sup>195,218</sup> et  $\text{ZrO}_2$ .<sup>236,255</sup> De ce fait, ils ont été les premiers ILs à avoir été synthétisés pour cette étude. Les ILs sélectionnés comportent deux chaînes alkyles de trois et cinq carbones de manière à étudier la différence de structure et son impact sur les propriétés de conduction de l'hybride correspondant. Dans un second temps, des liquides ioniques comportant des bras espaceurs aux motifs PEG se répétant trois, quatre ou six fois ont été synthétisés dans le but d'apporter aux hybrides une capacité à complexer les ions lithium, par les doublets non-liants des atomes d'oxygène.<sup>261</sup>

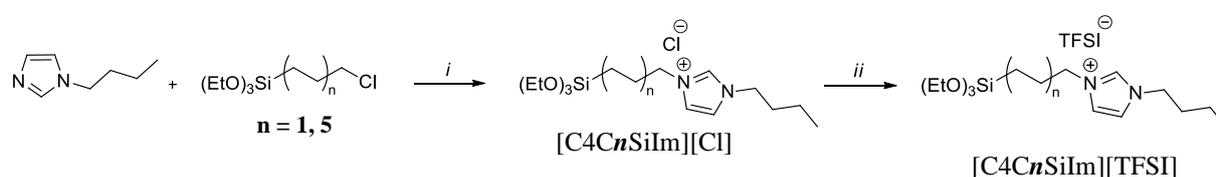
Cette partie rapporte la synthèse et la caractérisation de ces différents liquides ioniques composés d'un groupement fonctionnel terminal triéthoxysilane.

#### I.1.a. Synthèse des liquides ioniques $[\text{C}_4\text{C}_n\text{SiIm}][\text{TFSI}]$

Une famille d'alkyl-[(triéthoxysilyl)alkyl]imidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide a été synthétisée en variant la longueur de la chaîne du bras

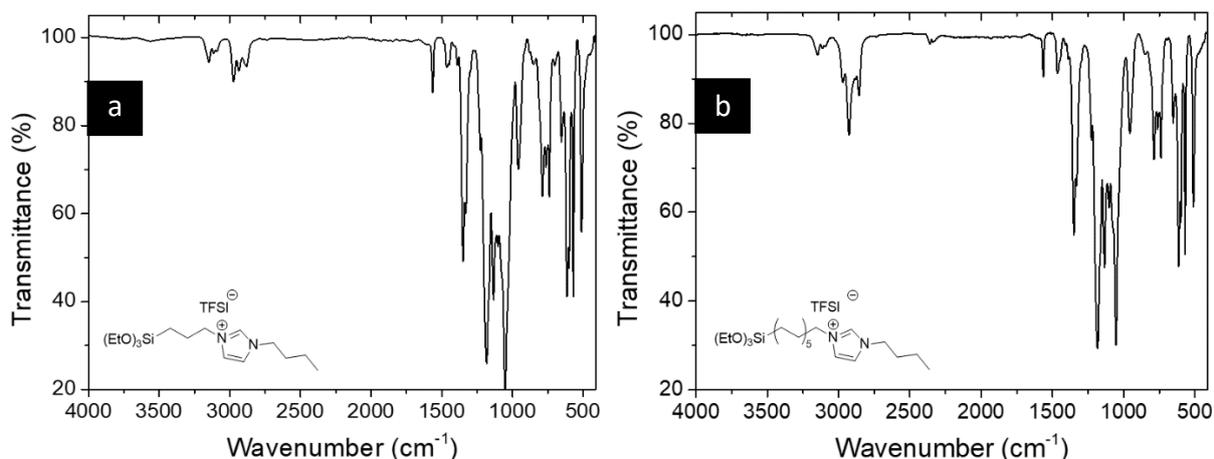
espaceur (propyle et undécyle) séparant le cation imidazolium du groupement d'ancrage silane ([Schéma 2-1](#)) selon la procédure générale suivante.

Le (3-chloropropyl)- ou (11-chloroundécyl)triéthoxysilane est ajouté au *N*-butylimidazole sous atmosphère inerte. La solution obtenue est ensuite agitée à 120 °C pendant 36 h pour conduire au composé [C4C3SiIm][Cl] ou [C4C11SiIm][Cl]. Ensuite, une métathèse anionique est effectuée par addition de LiTFSI pour obtenir le composé imidazolium substitué bis(trifluorométhylsulfonyle)imide [C4C3SiIm][TFSI] ou [C4C11SiIm][TFSI]. Ces composés sont obtenus avec un rendement global respectif de 82 % et 77 %. Parmi ces deux étapes, la métathèse anionique par LiTFSI s'effectue avec un bon rendement, compris entre 92 et 95 %.



[Schéma 2-1](#) : Synthèse des liquides ioniques [C4CnSiIm][Cl] et [C4CnSiIm][TFSI], avec n = 1, 5.

La caractérisation des liquides ioniques [C4C3SiIm][TFSI] et [C4C11SiIm][TFSI] est réalisée par résonance magnétique nucléaire (RMN) <sup>13</sup>C et <sup>1</sup>H ([Partie Exp.-II.1.a.i](#)) et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR, de l'anglais *Fourier Transformed InfraRed*), utilisant la technique de réflectance totale atténuée (ATR, de l'anglais *Attenuated Total Reflectance*). Elle a mis en évidence ([Figure 2-2](#)) :



[Figure 2-2](#) : Caractérisation par spectroscopie FTIR-ATR des liquides ioniques de type silane : (a) [C4C3SiIm][TFSI] et (b) [C4C11SiIm][TFSI].

- **L'empreinte du cycle azoté**,<sup>262</sup> caractérisée entre 3100-3080  $\text{cm}^{-1}$  par la présence des bandes d'absorption des vibrations de type élongation =C-H ( $\nu$ =C-H) ; des harmoniques de déformation C-H entre 2000-1700  $\text{cm}^{-1}$  ; des bandes d'absorption à 1563, 1485 correspondant aux vibrations d'élongation  $\nu$ C=C ; des bandes entre 770-990  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à l'absorption des vibrations  $\nu$ NCHN et des vibrations de déformation hors du plan =C-H ( $\delta_{\text{hp}}$ , =C-H) ;
- **Les chaînes alkyles des liquides ioniques**,<sup>262</sup> identifiées par la présence des bandes d'absorption à 2925 et 2855  $\text{cm}^{-1}$  ainsi qu'à 2970 et 2880  $\text{cm}^{-1}$  correspondant respectivement aux vibrations de type élongation asymétrique ( $\nu_a$ ) et symétrique ( $\nu_s$ ) des C-H méthyléniques et des vibrations d'élongation asymétrique et symétrique des C-H méthyliques ; des bandes d'absorption à 1465, 1445, 1390 correspondant respectivement aux vibrations de déformation asymétrique dans le plan méthylique ( $\delta_{\text{dp,a}}$  CH<sub>3</sub>), de déformation dans le plan (cisaillement) méthylénique ( $\delta_{\text{dp,s}}$  CH<sub>2</sub>) et de déformation dans le plan  $\delta_{\text{dp}}$  C-H ;
- **L'anion TFSI**, dont les bandes d'absorption caractéristiques ( $\nu$ S-N-S,  $\nu$ SO<sub>2</sub>,  $\nu$ CF<sub>3</sub>,  $\delta$ CF<sub>3</sub>) apparaissent entre 1350 et 750  $\text{cm}^{-1}$ . L'attribution de ces bandes est détaillée sur le spectre du liquide ionique [C4C3SiIm][TFSI] entre 1400 et 700  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 2-3).<sup>263,264</sup>

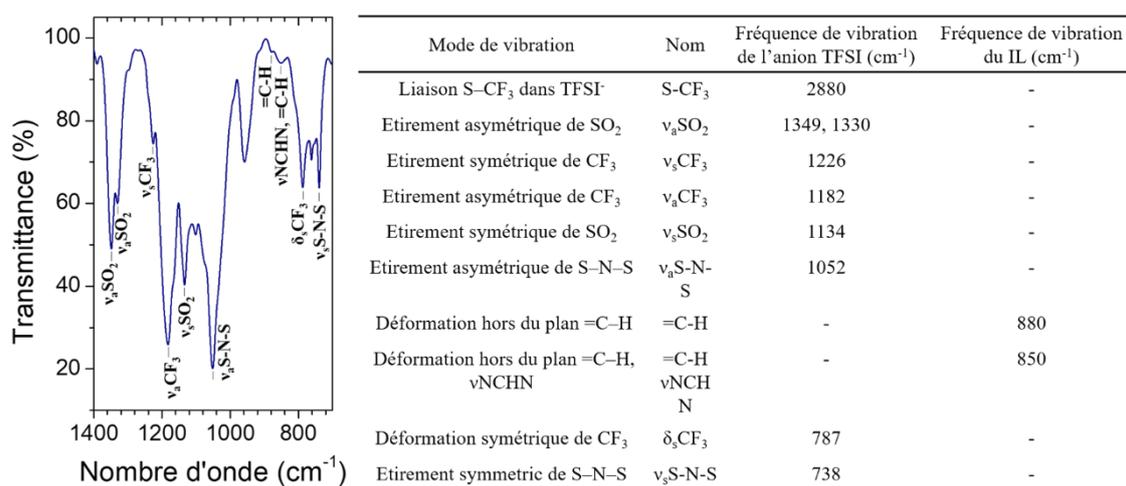


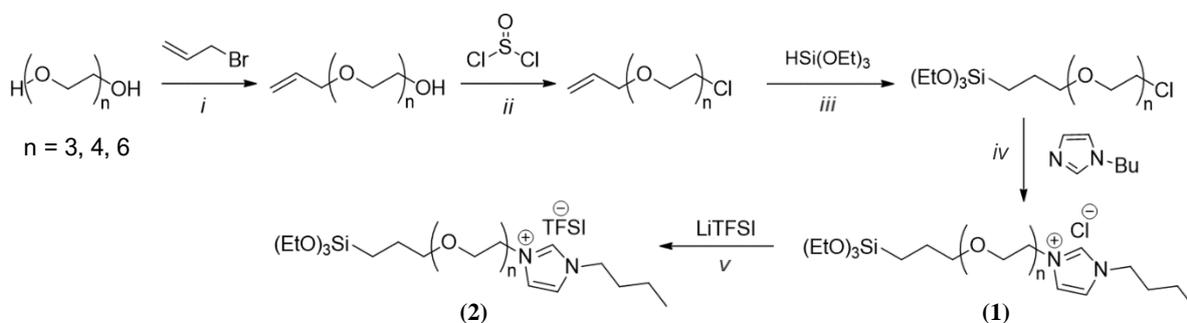
Figure 2-3 : Vibrations des liaisons au sein de l'anion TFSI et leurs attributions sur le spectre du liquide ionique [C4C3SiIm][TFSI].

En lui-même, le groupe CF<sub>3</sub> donne lieu à quatre vibrations fondamentales.<sup>265</sup> Parmi celles-ci, les vibrations d'étirement symétrique  $\nu_s$ CF<sub>3</sub>, les vibrations de déformation symétrique

$\delta_s\text{CF}_3$ , ainsi que deux vibrations dégénérées que sont les vibrations d'étirement asymétrique  $\nu_a\text{CF}_3$  et les vibrations de déformation asymétrique  $\delta_a\text{CF}_3$ . La présence d'un atome X directement lié au groupe  $\text{CF}_3$  peut laisser place à des vibrations  $\nu_s\text{CF}_3\text{-X}$  et de rotation du groupe  $\text{CF}_3$  par rapport à l'atome X. Cependant, des études ont montré que l'interaction entre les vibrations du groupe  $\text{CF}_3$  et celles de la combinaison  $\text{CF}_3\text{-X}$  est négligeable.<sup>266</sup> Par conséquent, les vibrations fondamentales du groupe  $\text{CF}_3$  lui-même sont similaires d'une molécule à l'autre. Ainsi, les bandes d'absorption attribuées aux vibrations du groupe  $\text{CF}_3$  pour le liquide ionique  $[\text{C4C3SiIm}][\text{TFSI}]$  peuvent être identifiées de manière équivalente sur les spectres de l'ensemble des liquides ioniques de cette étude, compte tenu du fait que l'environnement proche du groupe  $\text{CF}_3$  (les groupes liés) restent inchangé dans l'anion TFSI.

### I.1.b. Liquides ioniques organosilanes aux motifs polyéthylène glycol

La synthèse des liquides ioniques de type organosilane comportant un bras espaceur à motifs PEG est réalisée en 5 étapes, et est présentée dans le [Schéma 2-2](#). Le protocole suivant est utilisé pour préparer les ILs  $[\text{C4}(\text{PEG})_n\text{C3SiIm}][\text{TFSI}]$  dont  $n$  correspond à 3, 4, et 6 motifs de répétitions, avec respectivement pour précurseurs le triéthylène glycol, tétraéthylène glycol et l'hexaéthylène glycol ([Partie Exp.-II.1.a.ii](#)).



(i) tBuOK, THF anhydre, TA pendant 30 min ; (ii) pyridine,  $\text{CHCl}_3$ , reflux pendant 4 h ; (iii) Catalyseur de Karstedt, Ar, 80 °C pendant 20 h ; (iv) Irradiation micro-ondes (150 °C, 200 W, récipient ouvert) pendant 2 h ; (v) Acétonitrile, 50 °C pendant 3 h.

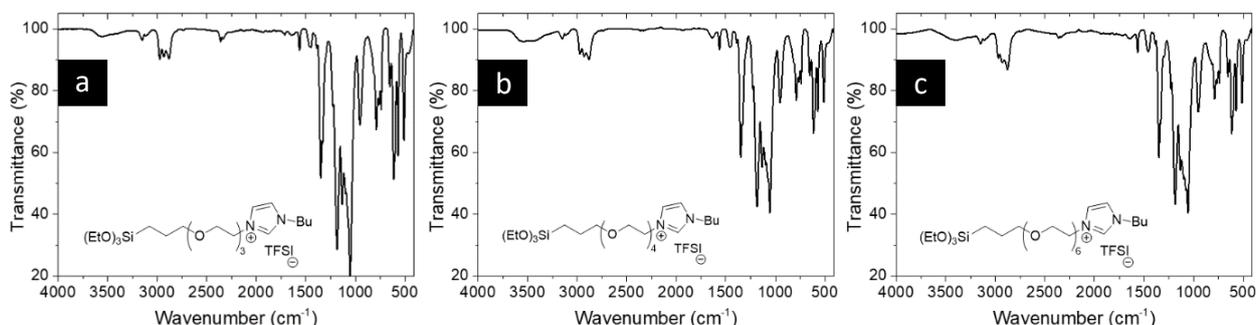
**Schéma 2-2** : Synthèse des liquides ioniques  $[\text{C4}(\text{PEG})_n\text{C3SiIm}][\text{Cl}]$  et  $[\text{C4}(\text{PEG})_n\text{C3SiIm}][\text{TFSI}]$  correspondants.

La première étape (i) permet la formation d'un éther grâce à l'action de l'alcoolate sur le bromure d'allyle. L'étape suivante (ii) consiste en la chloration de l'alcool primaire à l'aide du chlorure de thionyle. Le composé organosilicié est obtenu au cours de la troisième étape (iii) via l'hydrosilylation par voie catalytique de l'alcène terminal, avec l'aide du catalyseur de

Karstedt.<sup>267</sup> La quaternisation du *N*-butylimidazole (*iv*) est ensuite réalisée dans un réacteur micro-ondes, permettant ainsi d'accélérer la réaction. Pour finir, la famille de liquide ionique [C4(PEG)*n*C3SiIm][Cl] est obtenue par une métathèse anionique après ajout de LiTFSI (*v*) au composé [C4(PEG)*n*C3SiIm][TFSI].

La première étape (*i*) ainsi que l'étape de quaternisation du *N*-butylimidazole dans un réacteur micro-ondes (*iv*) sont celles qui ont été les plus déterminantes dans le rendement global de la synthèse multi-étapes. En effet, après purification sur colonne de silice à la première étape, le rendement atteint au maximum 50 % pour toutes les longueurs de chaînes PEG différentes après avoir éliminé les co-produits (tel que le produit de réaction du bromure d'allyle sur les deux extrémités de la molécule). La quaternisation du *N*-butylimidazole en réacteur micro-ondes perd en rendement au profit de la durée de réaction. Pour les trois composés différents, un rendement maximal de 40 % (calculé sur deux étapes) est atteint après purification des composés sur colonne de silice. Le rendement global de la synthèse multi-étapes pour les composés [C4(PEG)*n*C3SiIm][TFSI] atteint un maximum de 20 %.

La pureté des liquides ioniques synthétisés est vérifiée par RMN <sup>13</sup>C/<sup>1</sup>H, par spectrométrie de masse à haute résolution (*High-resolution mass spectrometry*, HRMS) ([Partie Exp.-II.1.a.ii](#)) et par spectroscopie FTIR-ATR ([Figure 2-4](#)).



**Figure 2-4** : Caractérisation par spectroscopie FTIR-ATR des liquides ioniques organosilanes [C4(PEG)*n*C3SiIm][TFSI] composés de : (a) 3, (b) 4, ou (c) 6 motifs PEG.

Tout comme pour les ILs [C4*n*SiIm][TFSI], les spectres FTIR-ATR des liquides ioniques [C4(PEG)*n*C3SiIm][TFSI] confirment la présence<sup>262</sup> *i*) du cycle azoté à 3100-3080 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$ =C-H), 1635/1563 cm<sup>-1</sup> et 1485 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$ C=N,  $\nu$ C=C), 1170 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$ C-N) confondu avec les vibrations de TFSI<sup>-</sup> et à 880 ( $\delta_{\text{hp}}$ , =C-H), 850 ( $\nu$ C-N), 760 cm<sup>-1</sup> ( $\delta_{\text{p}}$ , C-H) ; *ii*) des chaînes alkyles à 2970 et 2880 cm<sup>-1</sup> (respectivement,  $\nu_{\text{a}}$ C-H et  $\nu_{\text{s}}$ C-H méthyliques), 2925 et 2855 cm<sup>-1</sup> (respectivement,  $\nu_{\text{a}}$ C-H et  $\nu_{\text{s}}$ C-H méthyléniques), 1465 cm<sup>-1</sup> ( $\delta_{\text{dp,a}}$  CH<sub>3</sub>,  $\delta_{\text{dp,a}}$  CH<sub>2</sub>), 1445 cm<sup>-1</sup>

( $\delta_{dp, \text{cisaillement CH}_2}$ ), et  $1390 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{dp} \text{ C-H}$ ) ; **iii**) de l'anion TFSI identifiable entre  $1350$  et  $750 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{S-N-S}}$ ,  $\nu_{\text{SO}_2}$ ,  $\nu_{\text{CF}_3}$ ,  $\delta_{\text{CF}_3}$ ), détaillé dans la [Figure 2-3](#).

Par ailleurs, les vibrations au sein de la chaîne d'ancrage au motif de répétition  $-(\text{O-CH}_2\text{-CH}_2)_n-$  sont attendus sur le spectre d'absorption, pour la majorité, entre  $1300$ - $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Néanmoins, La présence de l'empreinte TFSI<sup>-</sup> dans cette zone du spectre engendre un chevauchement des bandes d'absorption. Malgré cela, l'augmentation de la longueur de la chaîne PEG met en évidence l'apparition progressive de certains signaux que sont **i**) l'élargissement de la bande à  $1465$ - $1445 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{dp,a} \text{ CH}_3$ ,  $\delta_{dp,s} \text{ CH}_2$ ), en faveur de l'augmentation de la longueur du squelette carbonné (les pics  $\delta_{dp,a} \text{ CH}_3$  et  $\delta_{dp, \text{cisaillement CH}_2}$  n'étant plus distincts) ; **ii**) l'apparition d'une bande forte à  $1100 \text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations d'élongation asymétrique de la liaison C-O-C ( $\nu_{\text{aC-O-C}}$ ) ainsi qu'une seconde bande à  $1075 \text{ cm}^{-1}$  attribuée aux liaisons de CH-O-C ( $\nu_{\text{C-O}}$ ) et **iii**) l'émergence d'un épaulement entre  $850$ - $837 \text{ cm}^{-1}$  identifié comme étant la bande d'absorption des vibrations d'élongation symétrique de C-O-C ( $\nu_{\text{sC-O-C}}$ ). Par ailleurs, les vibrations des molécules d'eau H-O-H sont plus importantes que pour les liquides ioniques sans chaîne PEG. On observe en effet l'augmentation des vibrations d'élongation asymétrique  $\nu_{\text{asO-H}}$  et symétrique  $\nu_{\text{sO-H}}$  aux alentours de  $3490$  et  $3280 \text{ cm}^{-1}$ , respectivement (la présence de liaisons hydrogène inter et intramoléculaires pouvant décaler les fréquences vers le rouge).<sup>268</sup> Un second mode de vibration de l'eau peut être envisager à  $1645 \text{ cm}^{-1}$  (combiné à la bande  $\nu_{\text{C=N}}$ ), correspondant aux vibrations de déformation  $\delta_{\text{O-H}}$  dans l'eau d'avantage visibles sur les spectres des ILs à chaîne PEG. L'augmentation de l'hydratation des molécules peut s'expliquer par la propriété plus hydrophile du bras d'ancrage en raison de l'ajout d'atomes d'oxygène. Le [Tableau 2-2](#) présenté ci-dessous regroupe les attributions effectuées pour [C4(PEG)<sub>3</sub>C3SiIm][TFSI] mais peut être utilisé pour l'attribution des bandes d'absorption des deux autres ILs à chaîne PEG.

Ces liquides ioniques organosilanes ont l'avantage d'être bien documentés dans la littérature, cependant plusieurs étapes de synthèses doivent être réalisées dans des conditions inertes afin d'obtenir un meilleur contrôle de celles-ci. Une autre famille de liquides ioniques a été explorée, de sorte à assurer une meilleur reproductibilité, dont la synthèse est moins contraignantes et plus facilement réalisable à large échelle. Ainsi, afin d'étudier une seconde méthode de greffage sur les nanoparticules d'oxydes, des liquides ioniques à groupement fonctionnel terminal carboxyle ont été synthétisés en suivant le protocole détaillé ci-après.

Mode de vibration	[C4(PEG) <i>n</i> C3SiIm][TFSI] Vibration - Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	Mode de vibration de H <sub>2</sub> O	Nom	Vibration de H <sub>2</sub> O Fréquence (cm <sup>-1</sup> )
<b>Imidazolium</b>				
$\nu_a$ =C-H, $\nu_s$ =C-H	3150, 3110	Etirement asymétrique O-H	$\nu_a$ O-H	3490
$\nu$ C=N, $\nu$ C=C	1635, 1563, 1485	Etirement symétrique O-H	$\nu_s$ O-H	3280
$\nu$ C-N	1170 (non visible)	Déformation O-H	$\delta$ O-H	1640-1645
$\nu$ C-N, $\delta_{\text{plan}}$ C-H,	850, 760	Rotation O-H	$\rho$ O-H	300-900
<b>Chaînes carbonées</b>				
$\nu_s$ C-H (CH <sub>3</sub> )	2970			
$\nu_s$ C-H (CH <sub>2</sub> )	2880			
$\nu_a$ C-H (CH <sub>2</sub> )	2925			
$\nu_s$ C-H (CH <sub>2</sub> )	2855			
$\delta$ p,a (CH <sub>2</sub> ), $\delta$ p,a (CH <sub>3</sub> )	1465			
$\delta$ p,cisaillement (CH <sub>2</sub> )	1445			
$\delta$ p (C-H)	1390			
<b>Motifs -(O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-</b>				
$\nu_a$ C-O-C	1100			
$\nu$ C-O	1075			
$\nu_s$ C-O-C	837			

Tableau 2-2 : Attribution des bandes d'absorption des vibrations au sein des ILs [C4(PEG)*n*C3SiIm][TFSI] et H<sub>2</sub>O.

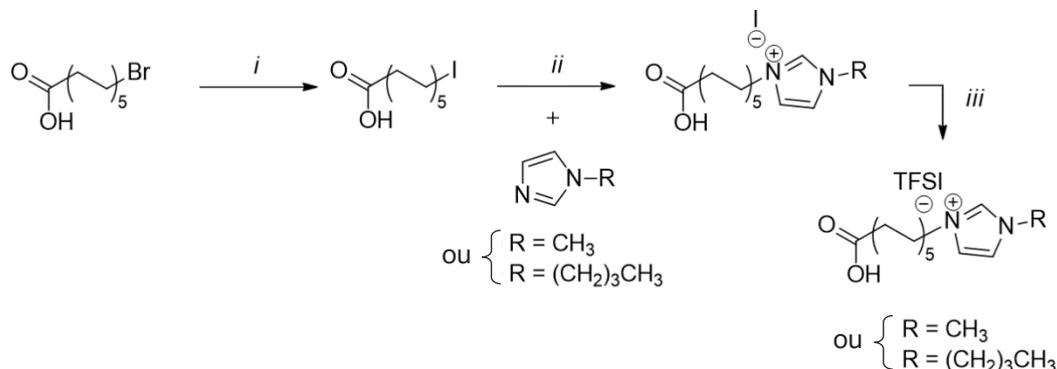
## I.2. Synthèse des liquides ioniques à fonction d'ancrage carboxyle

L'objectif des synthèses suivantes est de permettre le développement de matériaux hybrides comportant un ancrage coordinatif,<sup>258</sup> relativement peu explorés dans la littérature pour concevoir des électrolytes notamment dans le cas des batteries. Des liquides ioniques dont le volume des substituants ainsi que l'emplacement de ces derniers sur le noyau varient ont ainsi été synthétisés comme suit.

### I.2.a. Synthèse des liquides ioniques [C*n*C10COOIm][TFSI]

Les liquides ioniques comportant un groupement terminal COOH sont obtenus après trois étapes de synthèse (Schéma 2-3). Tout d'abord, une réaction de Finkelstein est réalisée en agitant l'acide 11-bromoundécanoïque et l'iodure de sodium (2,4 éq) dans l'acétone pendant 3 h (i). Ensuite, un mélange équimolaire composé du produit ainsi que du *N*-méthylimidazole ou du *N*-butylimidazole est préparé dans l'acétonitrile puis placé au reflux pendant 90 h, permettant la quaternisation de l'imidazole (ii). Pour finir, une métathèse anionique est effectuée en agitant une solution aqueuse contenant le produit obtenu et 1,1 équivalent de LiTFSI, pendant au moins 1 h à 50 °C (iii). Les liquides ioniques [C1C10COOIm][TFSI] et [C4C10COOIm][TFSI] sont ainsi obtenus après une synthèse réalisée en seulement trois étapes, ne nécessitant pas de conditions inertes strictes. Le rendement global de la réaction pour le composé [C1C10COOIm][TFSI] et [C4C10COOIm][TFSI] est similaire, respectivement de 74 % et 73 %. La réaction de quaternisation de l'imidazolium n'a pas été accélérée à l'aide d'un

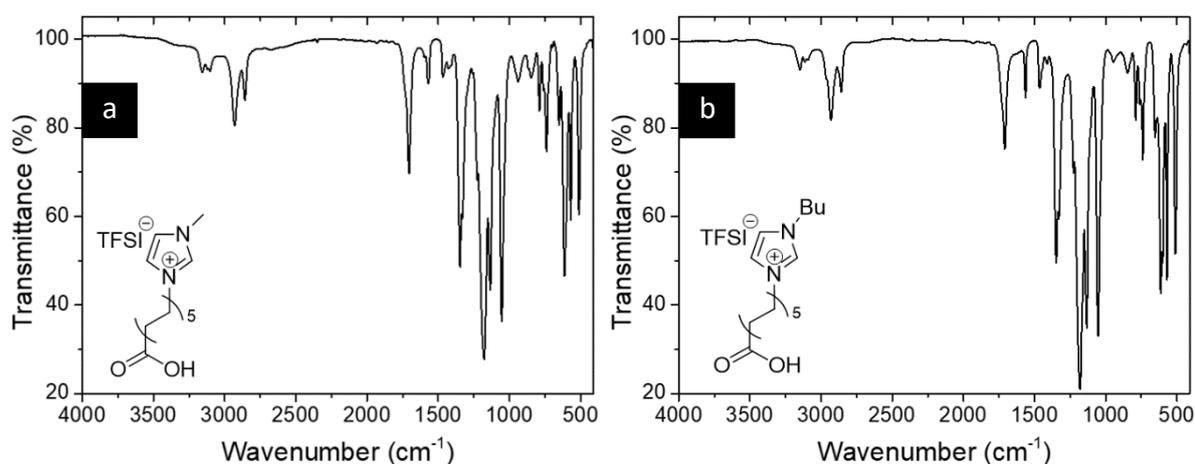
réacteur micro-ondes et a permis d'obtenir les composés [C1C10COOIm][I] et [C4C10COOIm][I] avec un rendement de minimum 85 % à l'étape (ii).



(i) NaI, acétone, température ambiante, 3 h ; (ii) CH<sub>3</sub>CN, reflux, 90 h ; (iii) LiTFSI, H<sub>2</sub>O, 50 °C, 3 h.

**Schéma 2-3 :** Synthèse des liquides ioniques [C1C10COOIm][TFSI] et [C4C10COOIm][TFSI].

La caractérisation par spectroscopie FTIR-ATR des liquides ioniques [C1C10COOHIm][TFSI] et [C4C10COOHIm][TFSI] a mis en évidence la majorité des bandes d'absorption identifiées plus haut comme étant : *i*) l'empreinte du cycle azoté entre 3150-3100 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>a</sub>C-H, ν<sub>s</sub>C-H), 1565 (νC=C) et enfin 850, 760 (νC-N, δ<sub>dp</sub> C-H) ; *ii*) l'empreinte de l'anion TFSI entre 1350 et 730 cm<sup>-1</sup> (détaillé dans la [Figure 2-3](#)) ; *iii*) des chaînes alkyles à 2957 et 2930 cm<sup>-1</sup> correspondant aux vibrations ν<sub>a</sub>C-H (CH<sub>2</sub>) et ν<sub>s</sub>C-H (CH<sub>2</sub>) respectivement, 1467 (δ<sub>dp, a</sub> CH<sub>3</sub>) et 1450 (δ<sub>p, cisaillement</sub> CH<sub>2</sub>) ([Tableau 2-2](#)).



**Figure 2-5 :** Caractérisation par spectroscopie FTIR-ATR des liquides ioniques [C1C10COOHIm][TFSI] (a) et [C4C10COOHIm][TFSI] (b).

Outre les modes de vibration précédemment décrits pour les liquides ioniques de type organosilane, l'empreinte de la fonction chimique COOH saturée est visible par une bande forte à 1704-1708  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}=\text{O}$ ) (Figure 2-5). Cette signature a permis de montrer le bon déroulement du greffage du liquide ionique grâce à sa disparition pour laisser place après greffage, entre autres, au signal d'une liaison carboxylate ( $\nu_a\text{CO}_2^-$ ,  $\nu_s\text{CO}_2^-$  vers 1650-1550  $\text{cm}^{-1}$  et 1400-1430  $\text{cm}^{-1}$  respectivement). Par ailleurs, la bande forte attendue entre 1300 et 1200  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons C-O, est confondue parmi celles de l'empreinte TFSI. Bien que la bande correspondant aux vibrations  $\nu\text{C}=\text{O}$  d'un acide carboxylique soit présente sur les spectres, une large bande forte devrait être observée entre 3400 et 2500  $\text{cm}^{-1}$  alors qu'elle n'est que de faible intensité sur les spectres obtenus. Cette bande d'absorption correspond aux vibrations d'élongation des groupes O-H associés par liaisons hydrogènes à d'autres groupes acides carboxyliques. De plus, certaines informations apportées par le spectre (Figure 2-5, a) laissent à penser que le liquide ionique [C1C10COOHIm][TFSI] est présent majoritairement sous la forme COOH du groupe carboxyle mais également en faible quantité, sous sa forme ionisée  $\text{COO}^-$ . En effet, les bandes d'absorption visibles uniquement sur ce spectre à 1599  $\text{cm}^{-1}$  et 1430  $\text{cm}^{-1}$  (de faible intensité) peuvent être respectivement attribuées aux vibrations  $\nu_a\text{CO}_2^-$  et  $\nu_s\text{CO}_2^-$ .

### I.2.b. Synthèse des liquides ioniques [CnCmC2COOHIm][TFSI]

La dernière famille de liquides ioniques à fonction d'ancrage de type carboxyle à avoir été synthétisée se caractérise par la présence des deux substituants alkyles sur les atomes d'azote du noyau imidazolium (histidinium). L'objectif est ainsi d'étudier l'influence de la répartition des charges autour du cycle azoté sur la conductivité de l'hybride correspondant. Tout d'abord, les intermédiaires sont préalablement synthétisés suivant la méthode décrite ci-après (Schéma 2-4). L'acide urocanique, premier réactif de cette synthèse, est disponible commercialement et présente à la fois l'avantage de pouvoir aussi être obtenu à partir de l'acide aminé L-histidine.

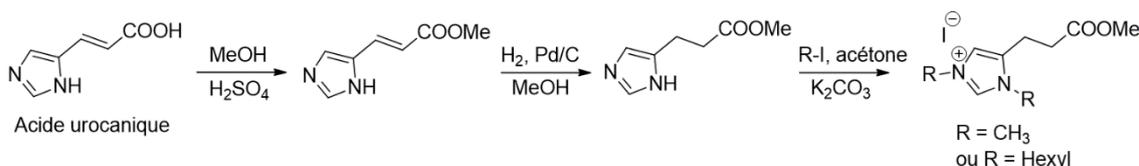
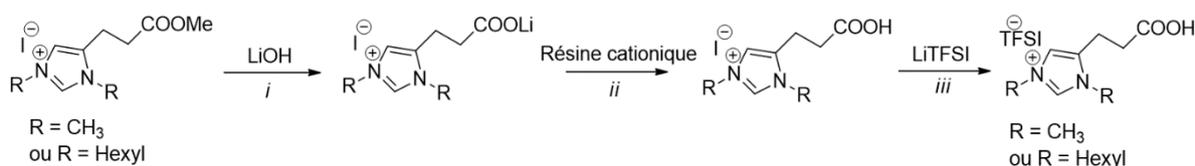


Schéma 2-4 : Synthèse des précurseurs [C1C1C2COOMeIm][I] et [C6C6C2COOMeIm][I].

Cette caractéristique peut permettre l'élaboration d'un hybride partiellement biosourcé. La synthèse de ces molécules a été développée et est bien maîtrisée dans le laboratoire.

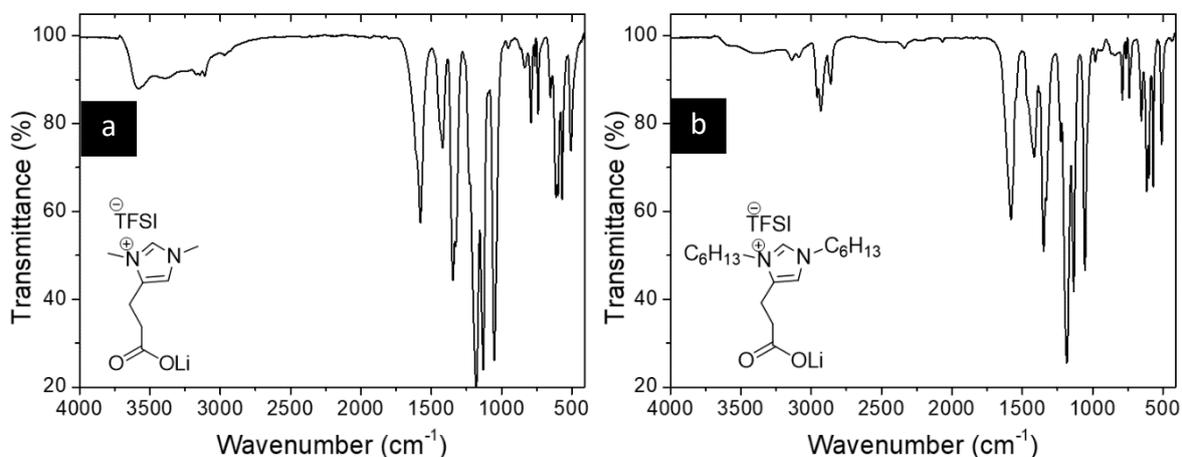
A partir des précurseurs il est possible d'obtenir, selon la méthode décrite ci-dessous ([Schéma 2-5](#)), des ILs possédant deux longueurs de substituants distincts. Pour ce faire, une hydrolyse basique est réalisée en ajoutant du LiOH (20 éq) aux esters précurseurs [C1C1C2COOMeIm][I] et [C6C6C2COOMeIm][I]. Ensuite, ces carboxylates sont reprotés en passant sur résine cationique (H<sup>+</sup>). Pour finir, la métathèse anionique par LiTFSI (1.1 éq) permet d'obtenir les ILs [C1C1C2COOHIm][TFSI] et [C6C6C2COOHIm][TFSI]. Le rendement global de la synthèse de ces deux composés est respectivement de 68 % et 72 %. L'utilisation d'une résine cationique permet d'obtenir des ILs ayant un groupe terminal carboxyle grâce à une étape ayant un rendement quantitatif.



(i) MeOH, température ambiante, 48 h; (ii) lavage MeOH; (iii) H<sub>2</sub>O, température ambiante, 3 h.

**Schéma 2-5** : Synthèse des liquides ioniques [C1C1C2COOHIm][TFSI] et [C6C6C2COOHIm][TFSI].

Outre l'ensemble des bandes d'absorption attribuées au cycle azoté, à la chaîne carbonée et à l'anion TFSI, la forme carboxylate des liquides ioniques synthétisés est mise en évidence par spectroscopie FTIR-ATR ([Figure 2-6](#)). Les bandes situées entre 1590-1575 cm<sup>-1</sup> et 1420-1415 cm<sup>-1</sup> sont identifiées comme étant les vibrations d'étirement  $\nu_a\text{CO}_2^-$  et  $\nu_s\text{CO}_2^-$ ,



**Figure 2-6** : Caractérisation par spectroscopie FTIR-ATR des liquides ioniques [C1C1C2COOHIm][TFSI] (a) et [C6C6C2COOHIm][TFSI] (b).

respectivement. Pour finir, les bandes larges situées entre 3200 et 3600  $\text{cm}^{-1}$  ont gagné en intensité par rapport aux ILs [*C<sub>n</sub>C10COOHIm*][TFSI], c'est notamment le cas pour [*C1C1C2COOHIm*][TFSI] : cela pourrait être le témoin d'un nombre croissant de liaisons hydrogène intermoléculaires.

## II. Synthèses de nanoparticules d'oxydes et leur caractérisation

### II.1. Nanoparticules de silice

#### II.1.a. Synthèse de nanoparticules de SiO<sub>2</sub> par le procédé Stöber

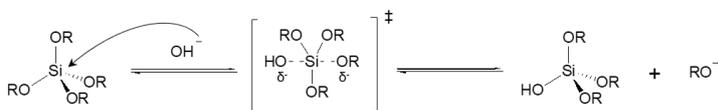
Un procédé de synthèse permettant de générer des nano-objets sphériques a été publié en 1968 par Stöber, Fink et Bohn<sup>269</sup>, s'inspirant des travaux de Kolbe réalisés en 1956.<sup>270</sup> Ce procédé, couramment nommé « procédé Stöber », consiste à contrôler l'hydrolyse-condensation du tétraalkoxysilane en milieu alcoolique et a été opéré en présence d'une espèce catalytique basique, dans ce cas présent, une solution ammoniacale à 28 %.

Le mécanisme d'hydrolyse-condensation des alcoxydes de silicium par catalyse basique, rapporté dans le [Schéma 2-6](#), diffère de l'hydrolyse par catalyse acide dont l'attaque nucléophile est réalisée par l'eau.<sup>271</sup> Lors d'une hydrolyse par catalyse basique, les ions hydroxydes se substituent à l'eau et sont alors responsables de l'attaque nucléophile de par leur plus grande réactivité. Compte tenu de l'intermédiaire réactionnel, l'équilibre de la réaction d'hydrolyse favorise sa formation au fur et à mesure des attaques par les ions hydroxydes. Les groupements -OH, ayant un effet inductif d'avantage attracteur que les groupements -OR, contribuent en effet à stabiliser la charge électronique portée par le silicium. D'autre part, au fur et à mesure des étapes d'hydrolyses successives, le remplacement des groupements -OR par les groupements -OH réduit l'encombrement stérique et favorise ainsi l'attaque nucléophile.

Lors de la condensation des tétraalcoxysilanes, deux réactions peuvent être observées. Une molécule non-hydrolysée peut réagir avec une molécule partiellement ou totalement hydrolysée par une réaction d'alcoxolation, tandis qu'une réaction d'oxolation peut également se produire entre deux molécules partiellement ou totalement hydrolysées.<sup>272-274</sup> Au cours de ces deux réactions en milieu basique, l'influence du pH se manifeste par la déprotonation d'un

groupement hydroxyle formant ainsi l'agent nucléophile  $(OR)_3SiO^-$  en milieu basique, qui effectue une attaque directe sur l'atome de silicium.

### i) Hydrolyse



### ii) Condensation

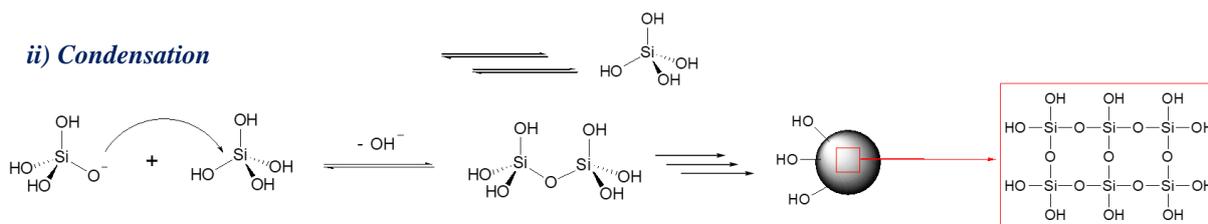


Schéma 2-6 : Mécanisme d'hydrolyse (i) et de condensation (ii) d'alcoxyde de silicium en présence d'un catalyseur basique.

Compte tenu de ces mécanismes et des cinétiques décrites par C.J. Brinker et son équipe en 1988 ([Figure 2-7](#)),<sup>275</sup> la formation de particules colloïdales est favorisée lors d'une synthèse par catalyse basique. Cela s'explique par une augmentation progressive du taux de condensation et de dépolymérisation avec le pH (de pH 3 à pH 8), tandis que le taux d'hydrolyse passe par un minimum à pH neutre. Par ailleurs, cette dépolymérisation est essentielle pour le processus de nucléation-croissance car cela permet de l'alimenter continuellement en monomère.<sup>276</sup>

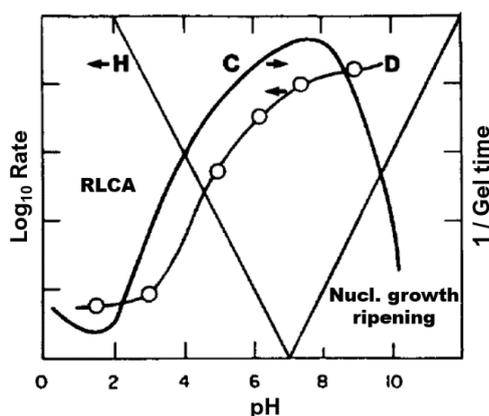
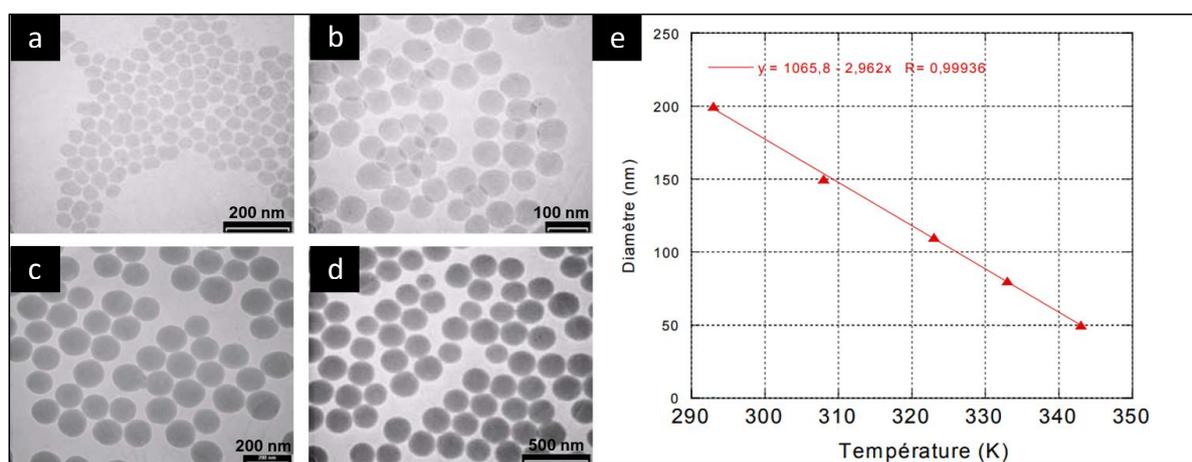


Figure 2-7 : Représentation schématique de la dépendance en pH du taux d'hydrolyse (H), de condensation (C) et de dépolymérisation (D). RLCA : agrégation d'amas ("cluster-cluster") dans des conditions de réactions limitées. Reproduction des travaux de C.J. Brinker.<sup>275</sup>

Ces monomères, ou dimères, basiques se condensent préférentiellement sur les sites acides des silanols déprotonés à la surface du noyau, plutôt que de se condenser entre eux. La nucléation et la croissance suivies de la maturation expliquent plausiblement la formation de

particules sphériques lisses par le processus Stöber.<sup>269</sup> La gélification n'est en effet pas observée car les particules sont électrostatiquement stabilisées et mutuellement repoussées après avoir atteint une certaine taille.

Au cours des décennies qui suivirent, de nombreux travaux ont vu le jour, analysant l'influence des paramètres de synthèse au sein du procédé.<sup>277,278,279</sup> Parmi eux, les travaux de Tan *et al.* ont montré que la température, sans aucune autre modification de paramètre, influence la taille des nanoparticules obtenues.<sup>280</sup> Ainsi, l'augmentation de la température entraîne la diminution du diamètre des particules. De cette manière, S. Reculosa a synthétisé des nanoparticules de silice de diamètres variés à partir du procédé Stöber à 20, 25, 50, 60 et 70 °C, dont les clichés MET sont reproduits [Figure 2-8](#).<sup>281</sup>



**Figure 2-8 :** Clichés MET de nanoparticules de silice synthétisées à partir du procédé Stöber aux températures : **(a)** 70 °C, **(b)** 60 °C, **(c)** 35 °C, **(d)** 20 °C. **(e)** Relation linéaire entre le diamètre des nanoparticules de silice formées (triangles rouges) et la température de synthèse. Reproduction du manuscrit de S. Reculosa.

D'autres paramètres peuvent influencer le diamètre des nanoparticules obtenues après croissance des centres de nucléation, tels qu'une concentration croissante d'ammoniaque ou l'utilisation du méthanol à la place de l'éthanol. Selon une étude de Matsoukas *et al.*,<sup>277</sup> ces variables induisent un temps d'incubation plus court et un taux de croissance globalement plus rapide, entraînant la formation de particules aux diamètres plus élevés. De nombreux autres paramètres influençant la taille finale des particules sont à prendre en compte, notamment la nature et la concentration du précurseur, la concentration en eau, la force ionique et le temps de réaction. Par ailleurs, le nombre important de paramètres en jeu n'a pas été favorable à l'émergence d'un consensus autour d'un mécanisme réactionnel. En 1992, Van Blaaderen

*et al.*<sup>282</sup> constatent une divergence au sein des conclusions émises par leurs confrères quant aux phénomènes responsables de la formation et la croissance des particules. Ils opposent ainsi le modèle particule-monomère détaillé par Matsoukas et Gulari,<sup>277,278</sup> au modèle particule-cluster décrit par Bogush et Zukoski.<sup>279,283</sup> Les premiers expliquent la formation de nuclei par la réaction de condensation qui survient entre deux monomères hydrolysés, dont l'un est en partie polycondensé à la surface d'une particule en formation. Le modèle particule-cluster décrit quant à lui un mécanisme d'agrégation d'objets formant des clusters nanométriques à partir desquels vont croître les particules au commencement de la réaction. Par la suite, Lindberg *et al.*<sup>284</sup> en 1997 mettent à leur tour en évidence les résultats contradictoires obtenus par plusieurs groupes de recherche concernant l'étude de l'influence des paramètres de réaction sur la formation des objets.

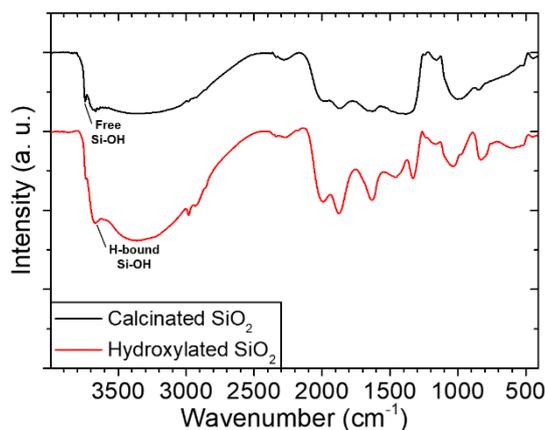
Depuis l'émergence du procédé Stöber en 1968, la divergence des résultats obtenus par la communauté scientifique au cours ces nombreux de travaux a participé à faire de la compréhension de ce mécanisme de formation contrôlée des particules de silice, une préoccupation toujours existante de nos jours.

Les prochains paragraphes sont consacrés à décrire les conditions de synthèse utilisées dans le cadre de cette thèse ainsi qu'à la caractérisation des nano-objets obtenus. L'objectif fixé était d'obtenir des nanoparticules de silice ayant une dispersion en taille étroite ainsi qu'un état de surface contrôlé afin de les utiliser par la suite comme support de greffage pour l'élaboration de matériau hybrides ([Partie III.1](#))

#### II.1.b. Résultats des synthèses de nanoparticules de SiO<sub>2</sub> et caractérisations

Parmi tous les paramètres cités plus haut permettant de modifier la taille des nanoparticules, nous avons décidé de réaliser cette synthèse à des températures supérieures à l'ambiante, comme décrit Tan et son équipe.<sup>280</sup> Ce procédé a permis de garder une quantité d'ammoniaque constante quel que soit la taille désirée et de ne pas remplacer l'éthanol par un solvant à plus forte toxicité : le méthanol. Les synthèses de nanoparticules de SiO<sub>2</sub> monodisperses ont été réalisées à partir de la méthode décrite par Stöber *et al.*<sup>269</sup> L'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) fourni par Sigma-Aldrich est utilisé comme précurseur sans étape préalable de purification. La solution de TEOS est ajoutée à un mélange formé d'éthanol et d'ammoniaque à 70 °C. La suspension colloïdale translucide obtenue après quelques minutes

est agitée pendant 12 h. Enfin, les nanoparticules inorganiques sont lavées et récupérées par centrifugation ([Partie Exp.-II.2.a](#)). Les résidus catalytiques à la surface de la silice sont éliminés par calcination à 500 °C. Ce traitement thermique au-dessus de 350 °C est réalisé au détriment des groupements silanols de surface, qui se désorbent par une réaction de condensation conduisant à la formation de ponts siloxanes Si-O-Si plus stables, selon le mécanisme proposé en 1995 par Vansant *et al.*<sup>285</sup>



**Figure 2-9 :** Caractérisation par spectroscopie FTIR-DRIFT des nanoparticules de silice calcinées (*noir*) et hydroxylées (*rouge*).

Conformément à la littérature,<sup>286</sup> l'analyse par spectroscopie FTIR-DRIFT des nanoparticules de silice calcinées révèle une augmentation de l'intensité de la bande IR des groupes Si-OH isolés à 3741 cm<sup>-1</sup> qui s'explique par la déshydroxylation des silanols possédant des liaisons hydrogènes (avec de l'eau ou des groupes silanols vicinaux) créant ainsi des groupements Si-OH isolés supplémentaires ([Figure 2-9](#)). C'est pourquoi les nanoparticules calcinées sont réhydroxylées avant utilisation, dans une solution concentrée de HCl. Après réhydroxylation, l'intensité de la bande IR des groupes Si-OH libres diminue tandis que le signal du Si-OH possédant des liaisons hydrogènes, à 3670 cm<sup>-1</sup>, augmente.

Les nano-objets de silice représentés plus bas sont obtenus par le procédé Stöber et observés par microscopie électronique en transmission (MET) ([Figure 2-10](#)). Les échantillons sont préparés pour l'observation par le dépôt d'une suspension de nano-objets dans de l'éthanol, sur une grille de carbone poreux.

La distribution de taille pour des diamètres mesurés sur un échantillon de 300 nanoparticules se situe entre 40 et 45 nm (moyenne : 44 nm, écart-type : 4). Les

nanoparticules de silice se sont révélées être sphériques et leur taille est répartie de manière homogène dans l'échantillon.

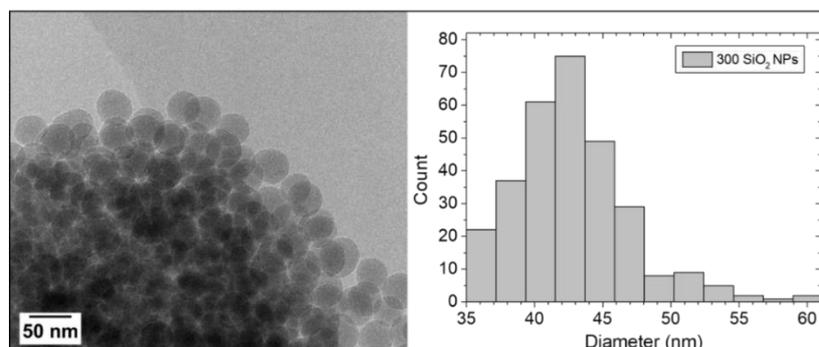


Figure 2-10 : Image MET de nanoparticules de silice en champ clair ; distribution de taille, mesurée sur un échantillon de 300 nanoparticules.

Par la suite, des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote (Figure 2-11) sont réalisées pour évaluer la surface spécifique des nanoparticules à l'aide de l'équation déterminée par Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET).<sup>287</sup>

L'équation suivante est utilisée afin de calculer la surface spécifique BET des nanoparticules.

$$\frac{1}{W[(P_0/P)-1]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{(C-1)}{W_m C} \times \frac{P}{P_0} \quad [1]$$

Où  $W$  est le volume de gaz adsorbé à une valeur fixe  $\frac{P}{P_0}$ ,  $W_m$  est le volume de gaz adsorbé lorsque la surface est recouverte d'une couche unimoléculaire complète,  $P$  la pression d'équilibre, la pression de saturation  $P_0$  de l'adsorbat à la température d'adsorption et  $C$  la constante BET. En traçant  $\frac{1}{W[(P_0/P)-1]}$  en fonction de la pression relative  $\frac{P}{P_0}$  entre 0,04-0,30, l'ordonnée à l'origine obtenue est  $\frac{1}{W_m C}$  et la pente est  $\frac{(C-1)}{W_m C}$  à partir de laquelle  $C$  and  $W_m$  sont déterminés (Figure 2-12). La surface spécifique BET est ensuite calculée à partir de la formule suivante  $\frac{\sigma \cdot W_m \cdot N_a}{V \cdot M}$ , où  $\sigma$  est l'aire de la section transversale,  $N_a$  la constante d'Avogadro,  $V$  le volume molaire du gaz absorbé et  $M$  la masse de l'échantillon.

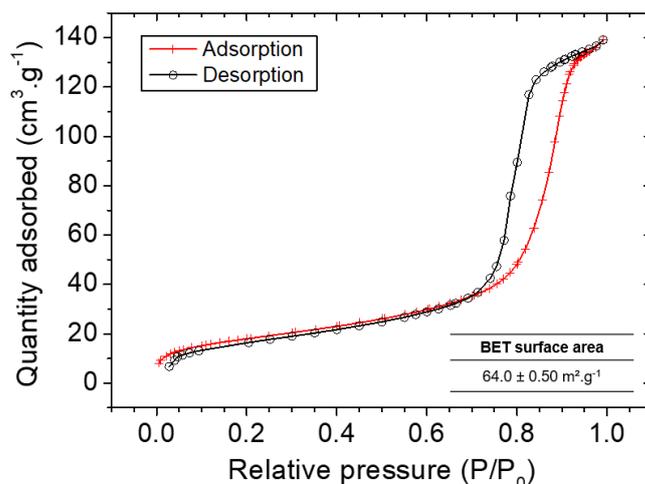


Figure 2-11 : Isothermes d'adsorption  $N_2$  (rouge) et de désorption (noir) des nanoparticules de silice synthétisées, de diamètre 40-45 nm.

La surface spécifique BET mesurée pour les NPs de taille 40–45 nm de diamètre s'élève à  $64 \text{ m}^2/\text{g}$ . D'après la littérature, la forme obtenue correspond au type IV à laquelle s'ajoute une hystérésis (type H1).<sup>288–290</sup> L'allure de ces isothermes, caractéristique de la texture d'un matériau, est obtenue pour des solides mésoporeux. Ce type d'isotherme est caractérisé par la condensation brutale de l'azote dans les pores, au cours d'une transition de phase à pression relative  $P/P_0$  élevée. Appelée « Condensation capillaire », ce phénomène non réversible engendre l'apparition d'une hystérésis (à  $P/P_0 = 0,3$ ) entre les courbes d'adsorption et de désorption (H1). L'hystérésis est associée à la forme ou à la structuration (interconnexions) des pores or une hystérésis de type H1 est observée pour des solides ayant une distribution de pores cylindriques et étroite.

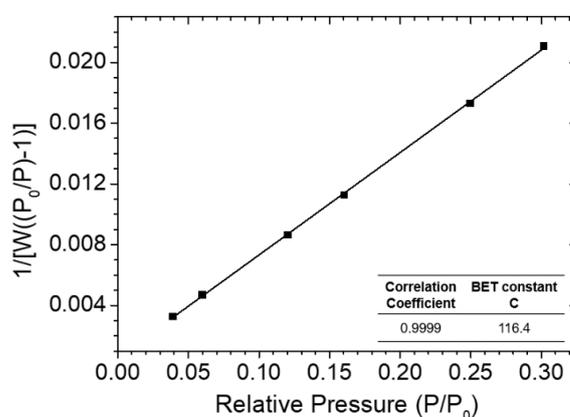


Figure 2-12 : Isotherme d'adsorption des nanoparticules de  $SiO_2$  de diamètre 40-45 nm à pression relative  $P/P_0$  entre 0,04-0,30.

D'autre part, deux gammes de tailles différentes supplémentaires ont été obtenues en modifiant la température de synthèse. Leur observation par MET révèle que plus de 80 % de chaque échantillon est représenté par des nanoparticules mesurant 21 à 28 nm et 55 à 63 nm, pour des températures de synthèse à 80 °C et 35 °C, respectivement. La distribution de taille obtenue grâce à l'observation par microscopie d'un échantillon des 300 nanoparticules de silice de taille 21–28 nm est représentée ci-dessous, accompagnée des isothermes d'adsorption et de désorption de N<sub>2</sub> qui ont permis de calculer la surface spécifique BET des nano-objets (Figure 2-13).

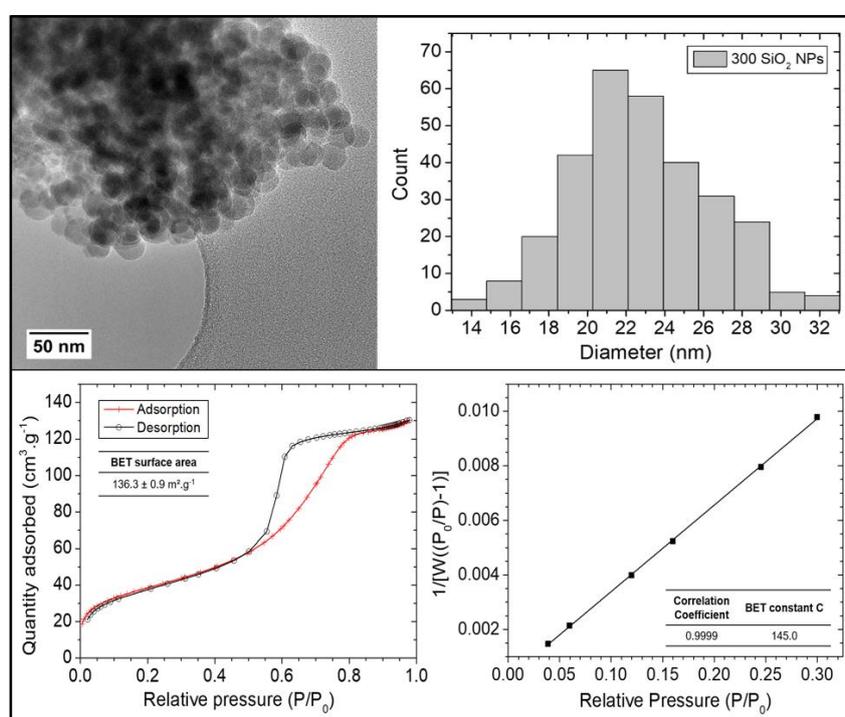


Figure 2-13 : Images MET en champ clair et distribution de taille des NPs de SiO<sub>2</sub> (*haut*).

Isothermes d'adsorption (rouge) / désorption (noir) et isotherme d'adsorption à pression relative  $P/P_0$  entre 0,04 et 0,30 pour l'échantillon de nanoparticules de SiO<sub>2</sub> (21–28 nm) (*bas*).

La surface spécifique BET calculée pour les nanoparticules de 21–28 nm de diamètre est de 136 m<sup>2</sup>/g. Par ailleurs, la forme des isothermes d'adsorption-désorption n'est pas similaire aux analyses précédentes, mais correspond davantage à des isothermes de type V associées à une faible hystérésis. Le type V est également caractérisé par un remplissage des mésopores ainsi qu'une condensation capillaire, cependant les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant sont plus faibles.

Ci-après sont regroupés les résultats obtenus de l'observation par microscopie d'un échantillon de 260 nanoparticules de silice, de tailles comprises entre 55 et 63 nm, accompagnés des isothermes d'adsorption et de désorption de N<sub>2</sub> (Figure 2-14). Leur surface spécifique s'élève à 78 m<sup>2</sup>/g et la forme des isothermes s'apparente au type H1, également observée plus haut pour les NPs de 40–45 nm.

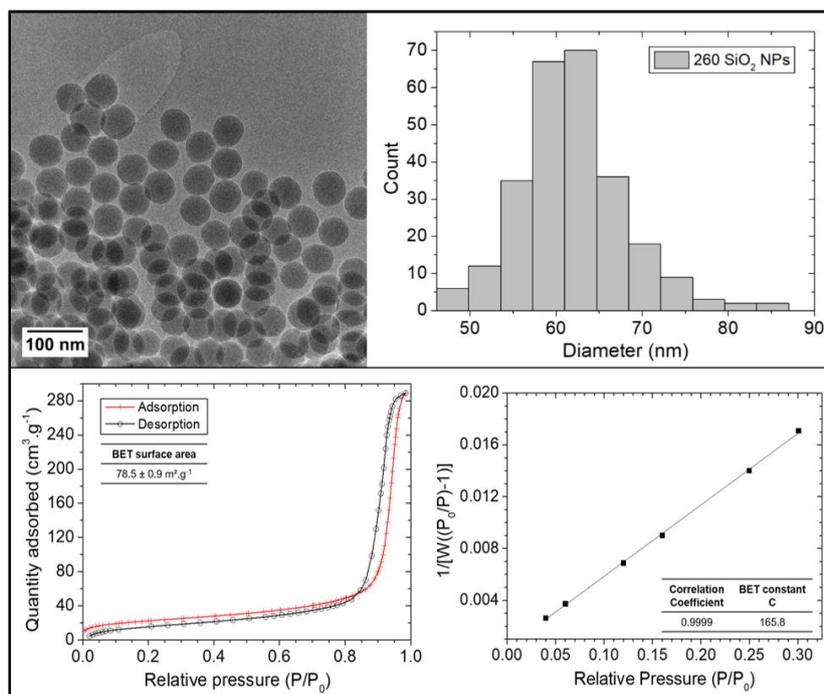


Figure 2-14 : Images MET en champ clair et distribution de taille des nanoparticules de SiO<sub>2</sub> (haut). Isothermes d'adsorption (rouge) / désorption (noir) et isotherme d'adsorption à pression relative P/P<sub>0</sub> entre 0,04 et 0,30 pour l'échantillon de nanoparticules de SiO<sub>2</sub> 55 – 63 nm (bas).

Les nanoparticules de silice ainsi synthétisées sont utilisées ensuite pour étudier l'impact de leur état de surface et l'influence de leur taille sur la conductivité ionique, après l'ajout d'un sel de lithium (Chapitre 3–I.2). Par la suite, les nanoparticules ont servi également de support pour le greffage de liquides ioniques formant ainsi des matériaux hybrides. A partir de ces hybrides, l'influence des structures chimiques des ILs sur la conductivité des électrolytes hybrides finaux est rapportée en Chapitre 3–II.

## II.2. Nanoparticules de dioxyde de zirconium

Afin d'étudier l'influence de différents supports sur la conductivité ionique au sein d'un matériau hybride, des nanoparticules synthétisés et commerciales ont été utilisés dans cette étude. Les paragraphes suivants regroupent la synthèse et la caractérisation des ces nano-objets.

### II.2.a. Nanoparticules de ZrO<sub>2</sub> synthétisées

Des nanoparticules de dioxyde de zirconium sont formées par hydrolyse de l'oxychlorure de zirconium en conditions hydrothermales, au cours de laquelle l'action de l'eau entraîne ainsi la décomposition de l'oxychlorure de zirconium. Pour ce faire, l'oxychlorure de zirconium octahydraté (ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O) fourni par Sigma-Aldrich, est introduit dans un autoclave (bombe scellée). De l'eau distillée est ensuite ajoutée dans l'enceinte avant d'être fermée précautionneusement et introduite dans un four à 95 °C.

La partie qui va suivre, rend compte de l'impact de la concentration en ZrOCl<sub>2</sub> ainsi que la durée de réaction sur la morphologie des NPs obtenues. Pour ce faire, différents échantillons sont préparés en faisant varier ces deux paramètres selon le [Tableau 2-3](#).

<b>Durée</b>	<b>Concentration ZrOCl<sub>2</sub></b>
3 jours	0,1 M
5 jours	0,1 M
7 jours	0,1 M
<b>Durée</b>	<b>Concentration ZrOCl<sub>2</sub></b>
5 jours	0,05 M
5 jours	0,1 M
5 jours	0,2 M

[Tableau 2-3](#) : Variation de la durée de réaction et de la concentration du précurseur pour étudier leur influence sur la morphologie des NPs de ZrO<sub>2</sub>.

Les nanoparticules sont obtenues après centrifugation et lavages successifs à l'eau distillée afin d'éliminer l'acide chlorhydrique formé au cours de la thermolyse (mis en évidence par du nitrate d'argent). Après séchage, les échantillons sont observés au microscope électronique à transmission afin d'établir la distribution en diamètre des nano-objets.

Les objets issus de la thermolyse se présentent individuellement sous forme rectangulaire et cela quel que soit la durée de la réaction et la concentration du précurseur ([Figure 2-15](#)). On observe également que les nanoparticules, à la surface irrégulière, sont formées d'une multitude « d'excroissances » que l'on peut assimiler à des nanocristaux en forme de bâtonnets agglomérés, l'ensemble ressemblant à des oursins. La largeur moyenne de ces excroissances varie, selon les conditions de réactions, entre 2 et 4 nm. Le logiciel « ImageJ » développé par le « National Institute of Mental Health, USA » est utilisé afin d'évaluer la largeur des blocs ainsi que celle des excroissances.<sup>291,292</sup> Les dimensions de 200 à 300 NPs de ZrO<sub>2</sub> sont mesurées sur les clichés MET grâce aux outils du logiciel puis la distribution des largeurs est définie à la fois pour les blocs et les excroissances.<sup>293</sup> Un grand nombre de NPs

doivent être mesurées afin de minimiser l'impact de la cognition visuelle propre à l'expérimentateur.<sup>294</sup>

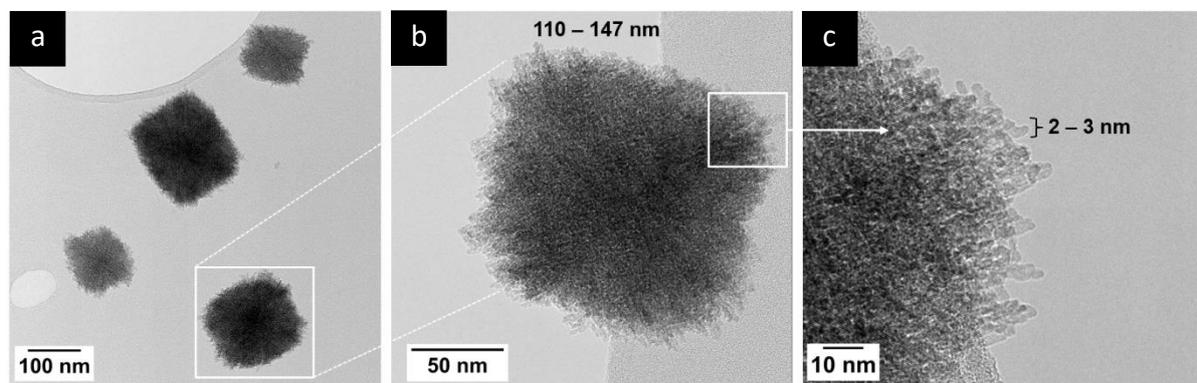


Figure 2-15 : Clichés MET des nanoparticules de  $ZrO_2$  synthétisées par thermolyse et observées avec un grossissement de (a) x 43k, (b) x 195k, (c) x 450k.

Les échantillons sont comparés entre eux en considérant la largeur de 80 % des individus les plus recensés en fonction de leur dimension (Figure 2-16). Les 20 % restants ont des largeurs très peu représentées. De cette manière, tous les individus sont comparés sur la base d'un échantillonnage identique. L'écart-type n'est pas utilisé ici à des fins de comparaison du fait qu'il mesure la dispersion autour de la moyenne d'un ensemble de données et par conséquent, est sensible aux valeurs aberrantes. Les dimensions mesurées pour les NPs de  $ZrO_2$  obtenues, après variation de la concentration en précurseur et de la durée de réaction, sont regroupées dans le tableau ci-après (Tableau 2-4).

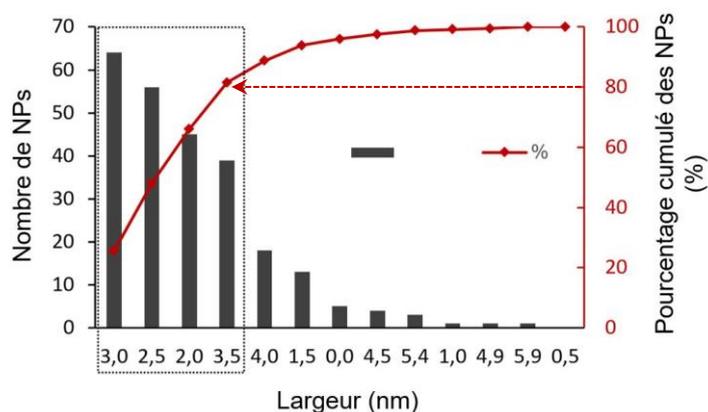


Figure 2-16 : Détermination des largeurs d'excroissances les plus recensées (représentant 80 % de l'échantillon de NPs) obtenues après 5 jours de thermolyse et à partir de 0,1 M de  $ZrOCl_2$ .

Après avoir recensé les nanoparticules en fonction de leur dimension et classé ce décompte dans l'ordre décroissant, le pourcentage cumulé des nanoparticules de l'échantillon est calculé à partir du décompte cumulé des NPs. A titre d'exemple, la [Figure 2-16](#) est tracée à partir des dimensions recensées sur un échantillon de NPs obtenues après 5 jours de réaction ( $ZrOCl_2$  0,1 M). Sur ce graphique, une barre représente le nombre total de nanoparticules dénombrées dans une catégorie de taille. Les largeurs des excroissances sont classées des plus récurrentes (les plus dénombrées) au moins récurrentes. Par ce classement, il est possible de tracer le pourcentage cumulatif du nombre de nanoparticules dans l'échantillon, représentés par la courbe rouge. Ainsi, on détermine que 80 % de l'échantillon est composé de NPs possédant des bâtonnets de largeurs comprises entre 2,0 et 3,5 nm (l'ensemble des catégories de tailles comprises dans l'encadré). Des clichés MET ont permis ainsi de représenter la distribution des tailles (largeurs des NPs et des bâtonnets), regroupés dans le [Tableau 2-5](#).

L'observation des distributions en tailles indique que :

- *pour une concentration fixe*, la formation de NPs de tailles plus homogènes au sein de l'échantillon est favorisée par le temps de réaction le plus court (3 jours). Les tailles mesurées sont d'avantage centrées autour d'une valeur, ici autour de 90 – 100 nm. A l'inverse, le temps de réaction le plus long (7 jours) semble avantager la formation d'excroissances ayant les largeurs les moins dispersées autour de 3 – 3,5 nm. Cette estimation est à nuancer du fait d'un  $\Delta$  (la différence entre les extrémités de la dispersion, représentative de 80 % de l'échantillon) semblable entre les échantillons obtenus après 3, 5 et 7 jours de réaction. Pour ces trois tests, les largeurs des excroissances les plus recensées sont globalement situées entre 2,0 et 4,0 nm ;

- *pour un temps de réaction fixe*, la formation de NPs de tailles moins hétérogènes au sein de l'échantillon est favorisée par la concentration en précurseur la plus faible (0,05 M). Les tailles des NPs sont centrées autour de 60 – 80 nm. En outre, les excroissances formées lors d'une réaction mettant en jeu 0,05 M et 0,1 M de  $ZrOCl_2$  ont des largeurs homogènes au sein des échantillons, centrées autour de 3 nm. On remarque cependant que l'utilisation de 0,2 M de  $ZrOCl_2$  entraîne la formation de NPs ne possédant pas d'excroissances en forme d'aiguilles. La surface des NPs est encore hétérogène mais les excroissances ne sont pas discernables ([Tableau 2-4](#)) ; l'apparition d'amas de NPs est observable au MET.

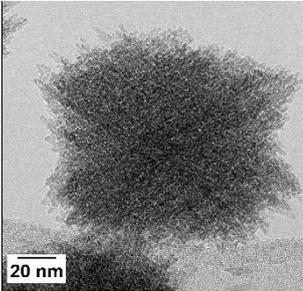
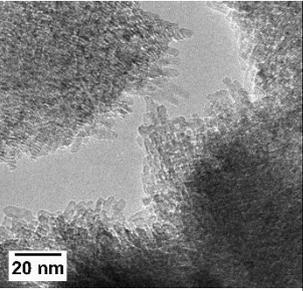
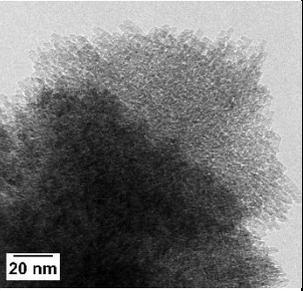
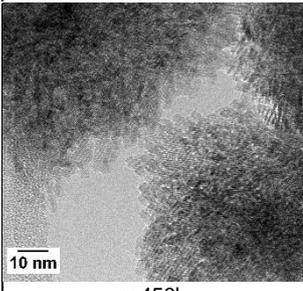
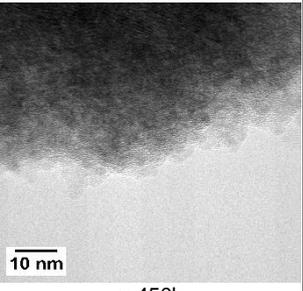
<b>ZrOCl<sub>2</sub> : 0,1 M</b>			
<b>Durée de la réaction</b>	<b>3 jours</b>	<b>5 jours</b>	<b>7 jours</b>
<b>Largeur NPs (nm)</b>	72 – 116	83 – 156	51 – 120
<b>Largeur excroissances (nm)</b>	2,1 – 3,3	2,0 – 3,5	3,0 – 3,9
<b>Clichés MET</b>			
	x 285k	x 285k	x 285k
	<b>Durée de la réaction : 5 jours</b>		
<b>Concentration ZrOCl<sub>2</sub></b>	<b>0,05 M</b>	<b>0,2 M</b>	
<b>Largeur NPs (nm)</b>	57 – 95	138 – 181	
<b>Largeur excroissances (nm)</b>	2,2 – 3,5	Inexistantes	
<b>Clichés MET</b>			
	x 450k	x 450k	

Tableau 2-4 : Influence des paramètres de la réaction de thermolyse sur la forme des NPs de ZrO<sub>2</sub>. Clichés MET des NPs obtenus aux grossissements x 285k et x 450k.

Le choix des conditions de réactions pour la synthèse des NPs, destinées aux greffages des ILs, s'est porté sur une thermolyse en 7 jours ayant pour précurseur 0,1 M de ZrOCl<sub>2</sub>. D'après la précédente analyse, ces conditions permettent de synthétiser des NPs de ZrO<sub>2</sub> dont la surface est formée d'excroissances d'un diamètre homogène, entre 3,0 et 3,9 nm. En outre, une concentration en précurseur de 0,1 M pour un temps de réaction de 7 jours devait permettre d'obtenir des NPs dispersées en taille, dans une moindre mesure. Finalement, ces conditions ont été choisies pour préparer un échantillon de NPs de ZrO<sub>2</sub> peu dispersé en taille afin de greffer des ILs à leur surface de façon homogène. Pour aller plus loin, nous aurions pu appliquer le test non-paramétrique de Kolmogorov-Smirnov, rendant possible la comparaison des distributions d'échantillons. De plus, il serait intéressant de continuer le plan d'expérience en combinant toutes les concentrations (0,05 M ; 0,1 M ; 0,2 M) et durées de réaction (3, 5, 7 jours)

mais la synthèse de NPs de  $ZrO_2$  n'étant pas le cœur du sujet de cette thèse, le déroulement du plan d'expérience n'a pas été poursuivi.

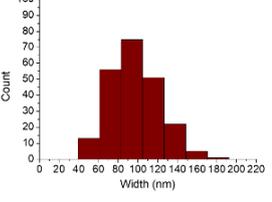
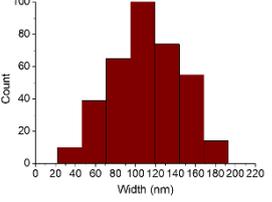
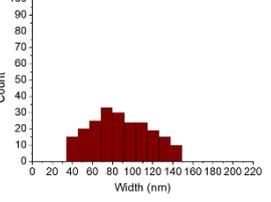
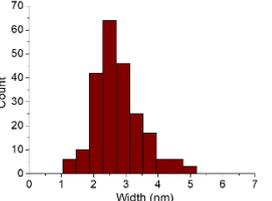
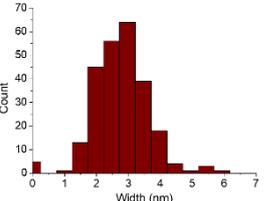
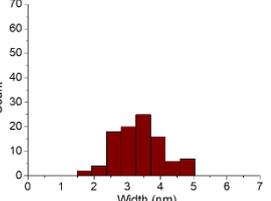
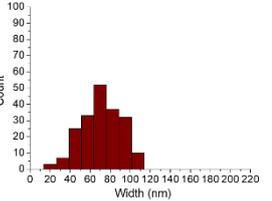
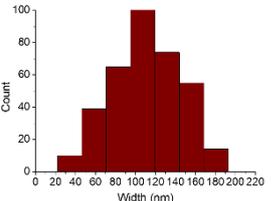
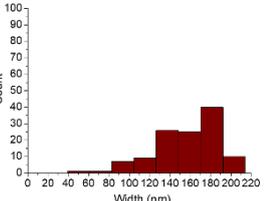
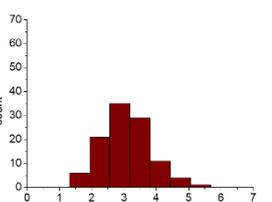
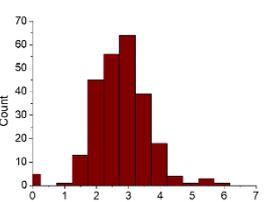
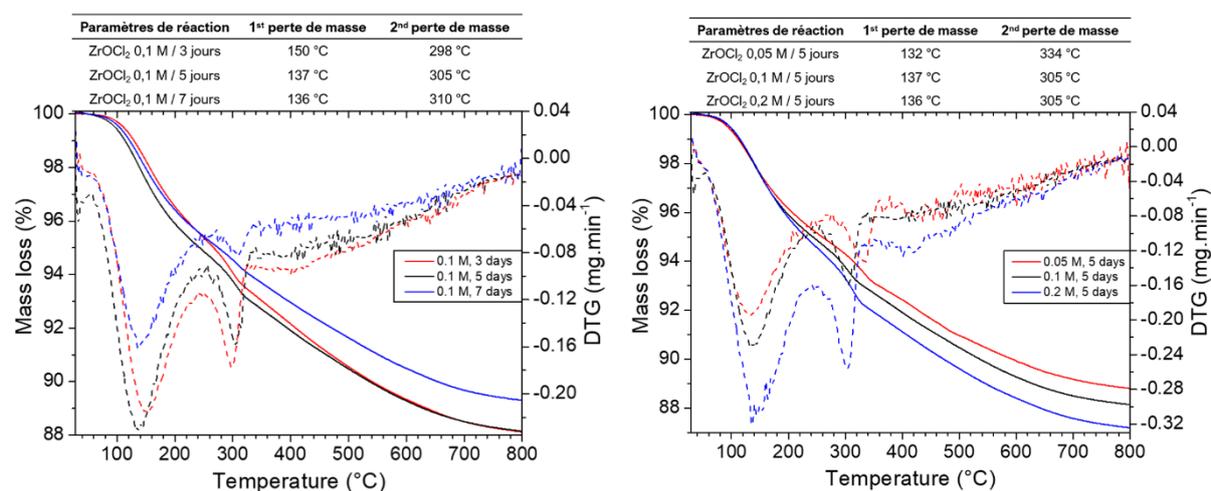
<b>ZrOCl<sub>2</sub> : 0,1 M</b>			
<b>Durée de la réaction</b>	<b>3 jours</b>	<b>5 jours</b>	<b>7 jours</b>
<b>Largeur NPs (nm)</b>	72 – 116 ; $\Delta = 44$ nm 	83 – 156 ; $\Delta = 73$ nm 	51 – 120 ; $\Delta = 69$ nm 
<b>Largeur excroissances (nm)</b>	2,1 – 3,3 ; $\Delta = 1,2$ nm 	2,0 – 3,5 ; $\Delta = 1,5$ nm 	3,0 – 3,9 ; $\Delta = 0,9$ nm 
<b>Surface spécifique BET (m<sup>2</sup>/g)</b>	80	75	79
<b>Durée de la réaction : 5 jours</b>			
<b>Concentration ZrOCl<sub>2</sub></b>	<b>0,05 M</b>	<b>0,1 M</b>	<b>0,2 M</b>
<b>Largeur NPs (nm)</b>	57 – 95 ; $\Delta = 38$ nm 	83 – 156 ; $\Delta = 73$ nm 	138 – 181 ; $\Delta = 43$ nm 
<b>Largeur excroissances (nm)</b>	2,2 – 3,5 ; $\Delta = 1,3$ nm 	2,0 – 3,5 ; $\Delta = 1,5$ nm 	Inexistantes
<b>Surface spécifique BET (m<sup>2</sup>/g)</b>	84	75	56

Tableau 2-5 : Distribution des tailles en fonction des paramètres de réaction. Calcul de l'écart ( $\Delta$ ) entre les extrémités de la dispersion (représentative de 80 % de l'échantillon). Surface spécifique BET calculée.

La synthèse des NPs de  $ZrO_2$  devait permettre de contrôler la dispersion et la taille des nano-objets désirés tout en garantissant une surface spécifique suffisante au greffage de liquides ioniques. Afin de calculer la valeur de cette surface spécifique, les isothermes d'adsorption de

N<sub>2</sub> sont mesurées à la température de l'azote liquide avec un porosimètre micrométrique ASAP 2020. Avant l'analyse, la surface de l'échantillon a été dégazée à 120 °C pendant 3 h sous vide (environ 1 mmHg). La surface spécifique BET est calculée à partir de la partie adsorption de l'isotherme entre  $0,04 < \frac{P}{P_0} < 0,3$  en utilisant la méthode multi-points.

Les surfaces spécifiques BET calculées pour chaque paramètre (à l'aide de l'équation déterminée par Brunauer, Emmett et Teller) sont regroupées dans le tableau ci-dessous ([Tableau 2-5](#)). La surface spécifique BET la plus élevée, 84 m<sup>2</sup>/g, est calculée pour les paramètres de réaction (5 jours, ZrOCl<sub>2</sub> 0,05 M) permettant la synthèse de nanoparticules dont les tailles sont les plus petites (distribution centrée sur 60-80 nm). A l'inverse, la surface spécifique BET la moins élevée, 56 m<sup>2</sup>/g, est calculée pour les paramètres correspondant à l'échantillon de NPs dont les tailles sont les plus grandes (dispersion centrée sur 160-180 nm). A titre de comparaison, la surface spécifique BET calculée pour des nanoparticules d'oxyde de zirconium(IV) commerciales fournies par Alpha Aesar est de 28 m<sup>2</sup>/g. Ces nanoparticules, dont la taille est comprise entre 15 et 25 nm, ont une forme angulaire et une surface homogène. Malgré les tailles supérieures des NPs synthétisées par rapport aux NPs commerciales, ces premières possèdent des surfaces spécifique BET plus élevées pouvant être expliquées par la présence de fines rugosités à leur surface. En vue d'un greffage de molécules à leur surface, l'intérêt de leur utilisation réside dans cette caractéristique.



**Figure 2-17** : Analyses thermogravimétriques sous air des NPs de ZrO<sub>2</sub> synthétisées, avec une concentration fixe de précurseur (*gauche*) et une durée de réaction donnée (*droite*). Dérivées DTG pour chaque échantillon (courbe pointillée correspondante).

La stabilité thermique de l'ensemble des NPs synthétisées est étudiée par analyses thermogravimétriques (ATG) sous air ([Figure 2-17](#)). Pour l'ensemble des échantillons analysés,

une première perte de masse d'une valeur comprise entre 4,43 wt% et 6,07 wt%, observée à environ 138 °C, est associée à l'élimination des molécules d'eau adsorbées à la surface des NPs.<sup>295</sup> Une seconde perte de masse d'une valeur comprise entre 5,75 wt% et 8,33 wt% survient à 305 °C et peut être expliquée par la perte d'espèces hydroxyles structurales.<sup>295</sup> L'interprétation de l'ensemble des analyses est décrite ci-après.

- *Première perte de masse* : Pour une concentration constante (0,1 M), il semble que l'élimination des molécules d'eau adsorbées en surface survient à plus faible température avec l'augmentation du temps de réaction. Pour une durée de réaction de 5 jours, la température de désorption varie peu mais tend légèrement à augmenter avec la concentration en précurseur. La température de désorption la plus élevée (150 °C) est observée pour des paramètres (3 jours, 0,1 M) permettant d'obtenir les plus petits nanocristaux en forme de bâtonnets (distribution des largeurs centrée sur 2,5 nm). La rugosité de surface de ces NPs, due aux nanocristaux fins présents, peut expliquer une désorption plus difficile des molécules d'eau. Du reste, l'ensemble des autres températures de cette première perte de masse avoisines les 135 °C pour des échantillons possédant tous des nanocristaux dont les largeurs sont centrées au minimum sur 3 nm. L'aspect de ces surfaces semble permettre une élimination de l'eau à plus faible température.
- *Seconde perte de masse* : Pour une concentration constante (0,1 M), la température d'élimination des espèces hydroxyles structurales augmente avec la durée de réaction. Cette variation est relativement faible, tout autant que l'est celle de la surface spécifique de ces échantillons (75-80 m<sup>2</sup>/g). Par ailleurs, pour une durée de réaction de 5 jours, la température d'élimination des hydroxyles structuraux diminue lorsque la concentration en précurseur augmente. Etant donné que l'augmentation de cette concentration est associée à une forte diminution de la surface spécifique des NPs (80 à 56 m<sup>2</sup>/g), il semble que l'élimination des hydroxyles est d'autant plus difficile que la surface spécifique est élevée ; le nombre d'hydroxyle y étant également plus important.

Pour finir, les NPs de ZrO<sub>2</sub> sont caractérisées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en utilisant la technique de réflectance diffuse (DRIFT), pertinente dans le cas des poudres, afin d'étudier la chimie de surface. La caractérisation par spectroscopie infrarouge présente comme intérêt de pouvoir vérifier le bon déroulement du greffage d'un liquide ionique à la surface des NPs, grâce à une méthode rapide et non destructive. Un signal à 3695 cm<sup>-1</sup>, mis en évidence sur les spectres IR ([Figure 2-18](#)), peut être attribué aux fonctions

hydroxyles isolées à la surface du support (qui ne sont pas engagées dans des liaisons hydrogène).<sup>296</sup> Le signal large et intense à 3425-3495  $\text{cm}^{-1}$  ainsi que le pic à 1630  $\text{cm}^{-1}$  sont affectés aux vibrations d'élongation et de déformation des -OH ( $\nu_{\text{OH}}$ ) dans l'eau d'hydratation.<sup>297</sup> Enfin, un signal de faible intensité à 1390  $\text{cm}^{-1}$  est attribué à la déformation des OH.

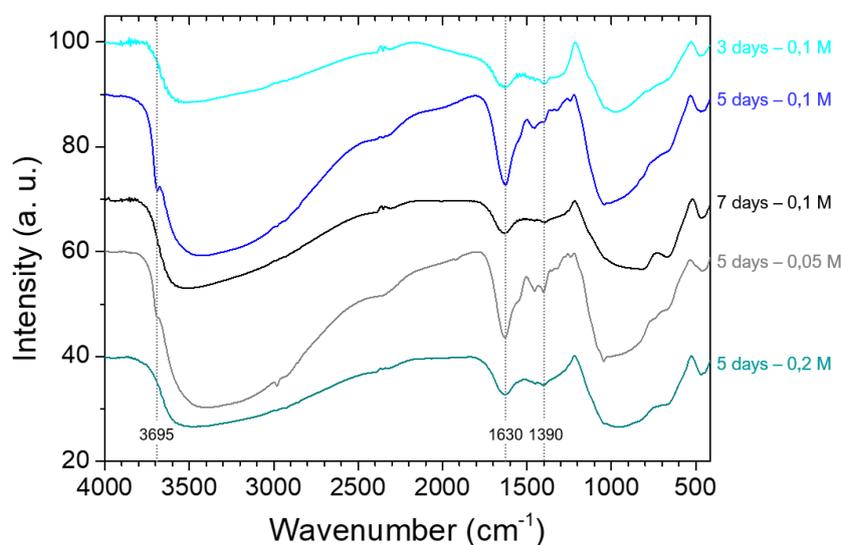


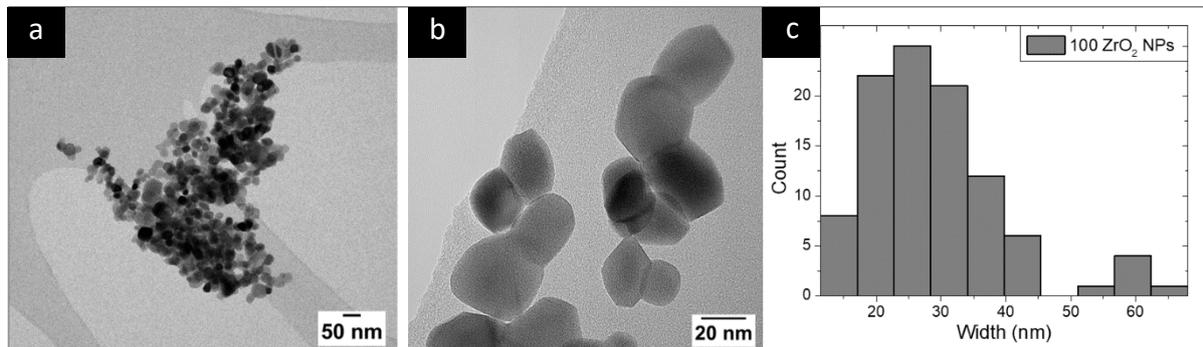
Figure 2-18 : Analyses DRIFTS des nanoparticules de  $\text{ZrO}_2$  obtenues par thermolyse avec variation des paramètres de durée de réaction (3 ; 5 ; 7 jours) et de concentration en précurseur (0,05 ; 0,1 ; 0,2 M).

Les nanoparticules précédemment synthétisées ont une valeur de surface spécifique intéressante pour le greffage de molécules. En outre, leur forme et leur rugosité de surface nous a conduit à vouloir étudier l'influence du support sur la conductivité ionique finale du composite ( $\text{ZrO}_2@IL/\text{LiTFSI}$ ). Néanmoins, l'aspect de ces nanoparticules pourrait entraîner un problème de percolation des ions lithium et ainsi réduire la conductivité. C'est pourquoi, en parallèle est étudié le greffage de liquides ioniques sur des nanoparticules de  $\text{ZrO}_2$  provenant de Alpha Aesar, caractérisées et décrites ci-après.

### II.2.b. Nanoparticules de $\text{ZrO}_2$ commerciales

Les nanoparticules d'oxyde de zirconium(IV) fournies par Alpha Aesar ont les spécifications annoncées suivantes : une taille de particule de 15 à 25 nm mesurée par un APS (*Aerodynamic Particle Sizer*) et une surface spécifique de 20 à 30  $\text{m}^2/\text{g}$ . Les nanoparticules sont observées au microscope électronique à transmission après avoir été mises en suspension dans

l'éthanol afin d'apprécier la morphologie représentative du matériau de départ ([Figure 2-19, a et b](#)).



**Figure 2-19** : (a) et (b) Clichés MET en champ clair et faible grossissement explorant l'homogénéité d'un échantillon de NPs d'oxyde de zirconium(IV) commerciales, (c) distribution en taille de 100 nanoparticules, mesurées à partir des clichés.

Sur l'ensemble d'une grille MET, la distribution en taille des nanoparticules de ZrO<sub>2</sub> est hétérogène. Sur un échantillon de 100 NPs, les tailles mesurées sont majoritairement comprises entre 14 et 43 nm ([Figure 2-19, c](#)). Compte tenu de la forme des NPs observées, i.e. des polygones irréguliers, ainsi que l'erreur significative induite par la mesure manuelle, la mesure effectuée par le fournisseur avec un APS a été privilégiée pour cette étude.

La diffraction électronique de poudre réalisée au MET atteste d'un échantillon polycristallin dont les cristallites sont légèrement ordonnées ([Figure 2-20, a](#)). Un certain nombre de cristallites sont aléatoirement orientés de telle sorte qu'ils satisfont la relation de Bragg pour des plans espacés de  $d$ , la distance entre deux plans cristallographiques. Autrement dit, on observe une interférence constructive (d'intensité diffractée non nulle), quand la différence de marche entre les faisceaux incidents et les faisceaux diffractés par les atomes de deux plans réticulaires consécutifs est égale à un multiple entier de la longueur d'onde. Les directions  $2\theta$  de l'espace pour lesquels on obtiendra des pics d'intensité vérifient la relation la loi de Bragg suivante :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda$$

Où  $d$  est la distance inter réticulaire,  $\theta_{hkl}$  le demi-angle de déviation (soit la moitié de l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté, dit l'angle de Bragg),  $n$  un nombre entier dit ordre de diffraction et enfin  $\lambda$  la longueur d'onde de la radiation. Cette radiation peut être issue d'un rayonnement ondulatoire, tel que le rayonnement électromagnétique (rayon X) ou corpusculaire dans le cadre d'une diffraction des électrons réalisée par MET.

Compte tenu du fait qu'un objet quantique puisse être décrit à la fois comme une onde et une particule selon le principe de la dualité onde-particule, il est ainsi possible de calculer la longueur d'onde d'un électron par l'équation de De Broglie :  $\lambda = h/p$  avec  $h$  la constante de Planck et  $p$  la quantité de mouvement de l'électron. Par conséquent il est permis de réaliser de la diffraction électronique en MET par le biais d'un faisceau d'électrons traversant une couche mince et dont la figure de diffraction résultante est enregistrée par une caméra CCD (de l'anglais *charge coupled device*).

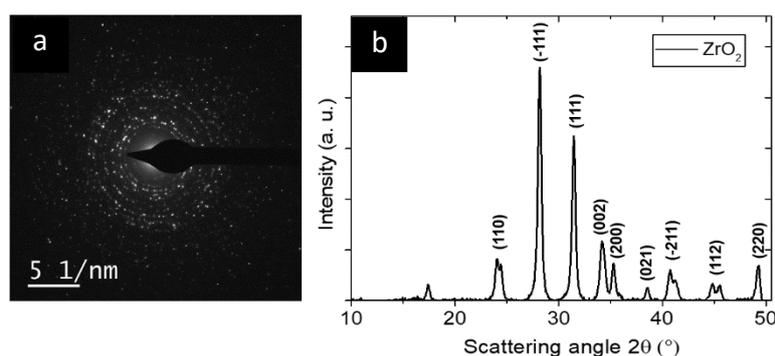


Figure 2-20 : (a) Cliché de diffraction électronique réalisé en MET et (b) diffractogramme obtenu par diffraction des rayons X sur un échantillon de NPs de  $ZrO_2$ .

Dans le cas de nos échantillons de type poudre, les cristallites répondant à la condition de Bragg diffractent en dessinant un cône de diffraction autour d'un axe dicté par le faisceau incident. Ces cônes sont enregistrés par la caméra sous la forme d'anneaux de Debye-Scherrer, c'est pourquoi il est possible d'observer de nombreux cercles concentriques (correspondant aux différentes familles de plan  $hkl$ ) sur les clichés de diffraction de nos échantillons.

Par ailleurs, le diagramme de diffraction des rayons X (Figure 2-20, b) indique la présence de pics bien définis aux valeurs  $2\theta$  de  $24,1^\circ$ ,  $28,2^\circ$ ,  $31,5^\circ$ ,  $34,2^\circ$ ,  $35,3^\circ$ ,  $38,5^\circ$ ,  $40,8^\circ$ ,  $44,8^\circ$ ,  $49,3^\circ$  représentant les réflexions de Bragg (110), (-111), (111), (002), (200), (021), (-211), (112), (220). Ces valeurs observées sont conformes à la norme JCPDS N° 37-1484.<sup>298</sup> La taille moyenne des domaines ( $d$ ) ordonnés (cristallins) est estimée à l'aide de l'équation de Scherrer,

$$d = 0.94\lambda\beta \cos \theta$$

Dont  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X,  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur (communément appelée *full width at half maximum*, FWHM) en radians et  $\theta$  l'angle de Bragg correspondant au pic d'intensité le plus élevé (-111). Le diamètre des NPs de  $ZrO_2$  est ainsi estimé à 20,2 nm, en adéquation étroite avec les tailles des nanoparticules de  $ZrO_2$  indiquées par le fournisseur.

Ces investigations par microscopie électronique en transmission et diffraction des rayons X ont par la suite été utilisées afin d'évaluer l'impact du greffage de liquide ioniques sur la morphologie et la structure cristallographique du support de départ. La mesure de la surface spécifique des NPs est indispensable pour estimer ensuite la surface totale par unité de masse accessible et donc la quantité de liquides ioniques greffés par  $\text{nm}^2$ . A ces fins, nous utilisons la méthode d'adsorption de gaz pour mesurer les isothermes d'adsorption/désorption de  $\text{N}_2$  à la surface des NPs de  $\text{ZrO}_2$  (Figure 2-21, a). Les informations obtenues sont ensuite utilisées pour calculer la surface spécifique BET, s'élevant à  $28,44 \text{ m}^2/\text{g}$ .

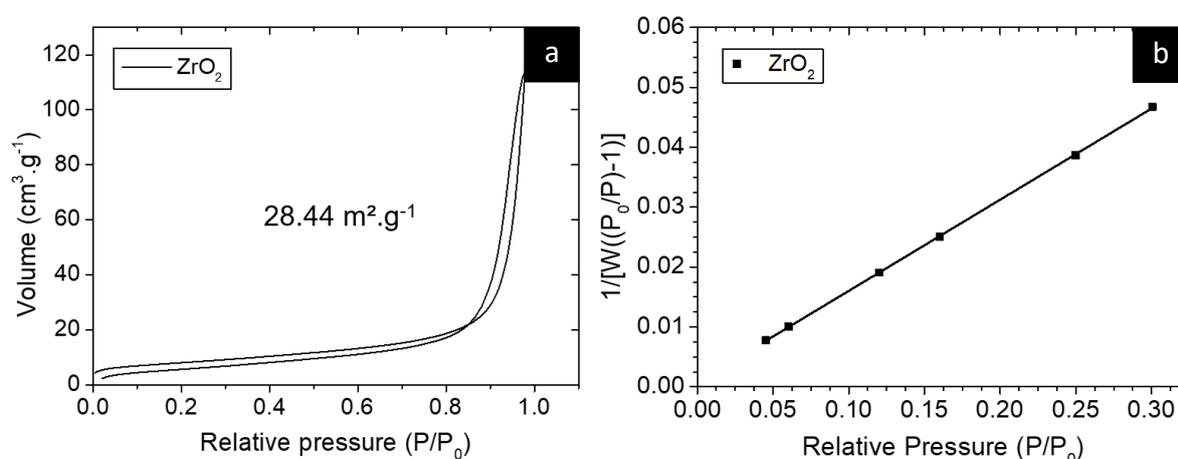


Figure 2-21 : (a) Isothermes d'adsorption/désorption de  $\text{N}_2$  associées à (b) l'isotherme d'adsorption pour une pression relative  $P/P_0$  entre 0,04 et 0,30.

Pour terminer la caractérisation des NPs d'oxyde de zirconium(IV) commerciales, le matériau de départ est étudié par spectroscopie FTIR-DRIFT entre  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 2-22, a). Le spectre infrarouge rend compte de la présence d'hydroxyles libres de surface identifiables par une bande d'absorption étroite à  $3695 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>296</sup> De plus, le spectre indique des signaux à  $730$  et  $465 \text{ cm}^{-1}$  pouvant être attribuées aux vibrations de déformation des groupes hydroxyles liés au  $\text{ZrO}_2$ .<sup>299,300</sup> Par ailleurs, la bande large entre  $3280$  et  $3490 \text{ cm}^{-1}$  se réfère aux vibrations d'étirement (asymétrique/symétrique) du groupe O-H, caractéristique d'un composé hydraté.<sup>268</sup> En outre, le signal à  $1640 \text{ cm}^{-1}$  est attribué aux vibrations de déformation du groupe O-H des molécules d'eau.<sup>268</sup> Enfin la large bande aux alentours de  $900 \text{ cm}^{-1}$  est également l'empreinte de molécules d'eau, correspondant à la rotation des liaisons O-H.<sup>268</sup> La spectroscopie FTIR a ainsi permis de vérifier que la surface des NPs de  $\text{ZrO}_2$  était dépourvue de molécules indésirables avant tout greffage.

De même, l'analyse thermogravimétrie révèle une perte de poids observée entre 40 °C et 200 °C due à la désorption de l'eau physisorbée (perte de 0,46 %) ([Figure 2-22, b](#)). Le couplage de l'analyse thermogravimétrique avec un dispositif TG-MS a permis de vérifier que seules des molécules d'eau ont été désorbées, sans trace de molécules organiques.

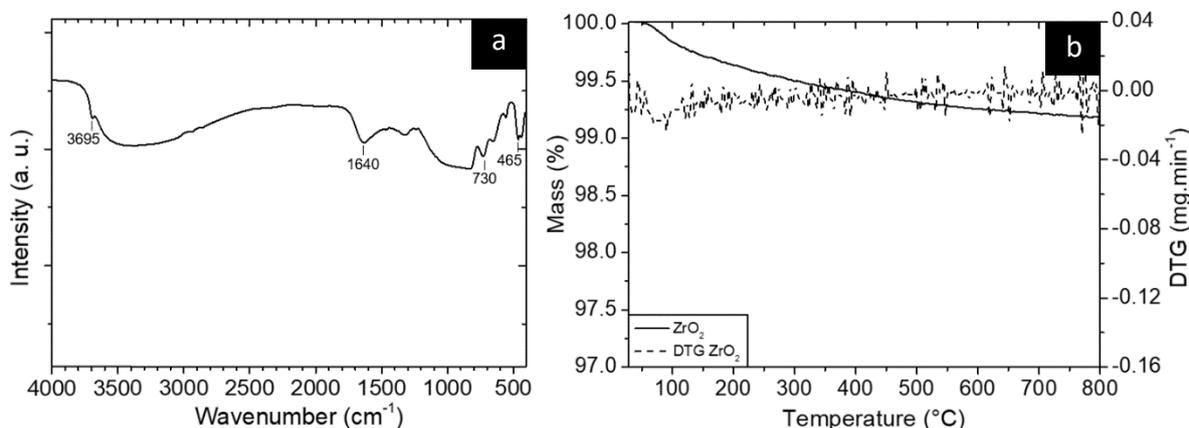


Figure 2-22 : Investigation de la surface des NPs de  $ZrO_2$  avec (a) la technique de réflectance diffuse (FTIR-DRIFT) et (b) l'analyse thermogravimétrique.

Pour conclure, la caractérisation de différents supports  $ZrO_2$  a été détaillée dans cette partie. Deux types de nanoparticules ont été choisies, commerciales et synthétisées, de sorte à pouvoir confronter les résultats afin d'étudier l'impact de la morphologie, de la taille des particules et du taux de greffages sur la conductivité finale de l'électrolyte solide.

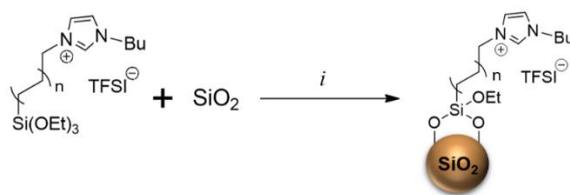
### III. Préparation d'hybrides composés de liquides ioniques greffés sur des nanoparticules d'oxydes

#### III.1. Greffage de liquides ioniques sur des nanoparticules de silice

La préparation d'hybrides  $SiO_2@IL$  se situe dans la continuité d'une étude précédente,<sup>248</sup> et dont les objectifs ici consiste à comparer l'impact du support de greffage ( $SiO_2$  versus  $ZrO_2$ ) et de la fonction de greffage (silanol versus carboxyle) sur les propriétés de transport ionique. Les hybrides  $SiO_2@IL$  sont préparés par la mise en suspension dans du toluène anhydre de : nanoparticules de  $SiO_2$  synthétisées (présentées en [Partie II.1.b](#)), de triéthylamine (TEA) et des liquides ioniques  $[C4C3SiIm][TFSI]$  ou  $[C4C11SiIm][TFSI]$ . Le rôle de la TEA dans cette réaction de greffage en milieu inerte est d'augmenter la nucléophilie

des silanols et ainsi assurer le greffage selon un mécanisme non hydrolytique. Les nanoparticules de silice sélectionnées sont celles possédant un diamètre de 21-28 nm ([Figure 2-13](#)). Elles ont été choisies pour leur surface spécifique importante (136 m<sup>2</sup>/g) afin de maximiser le taux de greffage des liquides ioniques. De plus, il s'agit des nanoparticules de silice synthétisées ayant la gamme de tailles la plus proche de celle des NPs de ZrO<sub>2</sub> fournies par Alpha Aesar (tailles estimées à 15-25 nm par le fabricant).

Le [Tableau 2-6](#) rassemble les greffages effectués à la surface des NPs de silice.



*i* : Triéthylamine (TEA), Toluène anhydre, 90 °C, 72 h sous agitation.

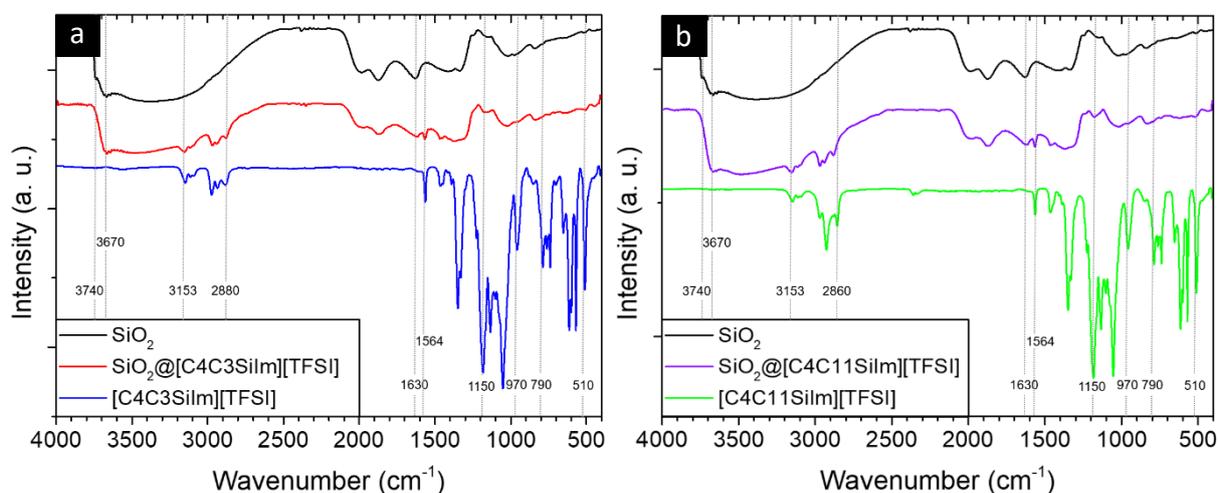
Hybride SiO<sub>2</sub>@IL, *n* = 1 : SiO<sub>2</sub>@[C4C3SiIm][TFSI] ; *n* = 5 : SiO<sub>2</sub>@[C4C11SiIm][TFSI]

[Tableau 2-6](#) : Modifications des nanoparticules de SiO<sub>2</sub> par greffage covalent de liquides ioniques.

Les hybrides SiO<sub>2</sub>@IL ainsi préparés sont analysés par spectroscopie FTIR-DRIFT de sorte à vérifier le greffage et le type de liaisons ([Figure 2-23](#)). La difficulté majeure dans l'étude des liaisons Si-O par FTIR réside dans la complexité de cette région du spectre, où la bande d'absorption Si-O est observée. Il s'agit d'une bande d'absorption large entre 1260 et 1000 cm<sup>-1</sup>, une zone où se chevauchent les bandes d'absorption provenant des vibrations : de la silice, de l'interface silane/silice et de l'anion TFSI portés par les liquides ioniques.<sup>301</sup>

Les analyses effectuées sur les hybrides SiO<sub>2</sub>@[C4C3SiIm][TFSI] et SiO<sub>2</sub>@[C4C11SiIm][TFSI] révèlent de nombreuses bandes d'absorption également présente sur le spectre de la silice non modifiée, notamment : **1**) une bande autour de 3670 cm<sup>-1</sup>, qui peut être attribuée aux groupes silanols impliqués dans des liaisons hydrogène (avec de l'eau ou des groupes silanol vicinaux, ou bien, à des liaisons hydrogènes entre les ILs greffés et les silanols vicinaux de la surface SiO<sub>2</sub> ;<sup>302</sup> **2**) l'adsorption d'eau est mise en évidence par les bandes à 3400 cm<sup>-1</sup> (νO-H, large) et 1630 cm<sup>-1</sup> (δO-H) ; **3**) Une large bande de combinaison Si-O-Si à 1860 cm<sup>-1</sup> et la bande large de vibrations asymétrique ν<sub>a</sub>Si-O-Si entre 1150-1100 cm<sup>-1</sup> ;<sup>303</sup> **4**) une bande à 970 cm<sup>-1</sup> identifiée comme étant la vibration de déformation δSi-OH ; **5**) une bande de faible intensité à 790 cm<sup>-1</sup> représentant la structure cyclique des tétraèdres SiO<sub>4</sub> (anneaux

siloxanes) ; **6**) à  $510\text{ cm}^{-1}$ , une bande attribuée aux vibrations de déformation  $\delta\text{O-Si-O}$ .<sup>302,304,301,305</sup>



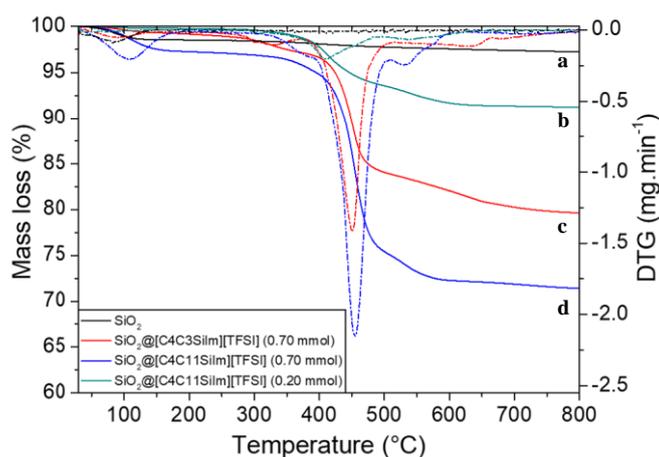
**Figure 2-23** : Spectres FTIR des hybrides **(a)**  $\text{SiO}_2@[\text{C4C3SiIm}][\text{TFSI}]$  (*rouge*) et du liquide ionique  $[\text{C4C3SiIm}][\text{TFSI}]$  (*bleu*) correspondant et **(b)**  $\text{SiO}_2@[\text{C4C11SiIm}][\text{TFSI}]$  (*violet*) et l'IL  $[\text{C4C11SiIm}][\text{TFSI}]$  (*vert*) correspondant. Le spectre des nanoparticules de  $\text{SiO}_2$  non modifiées est représenté en noir.

Par ailleurs, la bande d'absorption fine située à  $3740\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'étirement des liaisons SiO-H de groupe silanol isolés (et non impliqués dans des liaisons hydrogène). Concernant les matériaux hybrides  $\text{SiO}_2@IL$ , la disparition de cette bande sur les deux spectres met en lumière des interactions entre les liquides ioniques et la surface  $\text{SiO}_2$ . Cette information témoigne en faveur de l'existence d'une liaison covalente liant les ILs aux groupes OH de surface par une liaison Si-O-Si. D'autre part, les bandes d'absorption caractéristiques des liquides ioniques sont également observables sur les spectres  $\text{SiO}_2@IL$ . Sont visibles, les bandes à : *i*)  $3153\text{-}3115\text{ cm}^{-1}$ , attribuées aux vibrations de l'imidazolium  $\nu_a$  et  $\nu_s=\text{C-H}$  ; *ii*)  $2970\text{-}2880\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations  $\nu_a$  et  $\nu_s$  méthylique et méthylénique du squelette carboné ; *iii*)  $1564$ ,  $1465$ ,  $1445$ , et  $1390\text{ cm}^{-1}$ , identifiés comme représentant les vibrations  $\nu\text{C}=\text{C}$ ,  $\delta_{dp, a}\text{CH}_2/\text{CH}_3$ ,  $\delta_{\text{cisaillement (sc)}}\text{CH}_2$ , et  $\delta_{dp}\text{C-H}$ , respectivement. Les bandes d'absorption  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$  sont attribuées aux chaînes alkyles des molécules greffées sur la surface  $\text{SiO}_2$ . Cependant, il n'est pas invraisemblable que ces  $\text{CH}_2$  puissent provenir d'agrégats condensés, formés au cours d'une polycondensation pendant l'étape d'hydrolyse. La spectroscopie FTIR n'a pas permis d'exclure cette possibilité.

Des échantillons sont préparés en ajoutant  $0,20\text{ mmol}$  ou  $0,70\text{ mmol}$  de liquides ioniques à une suspension contenant  $1\text{ g}$  de nanoparticules de  $\text{SiO}_2$ . Ces quantités de liquides ioniques

ont été choisies de telle sorte à préparer un matériau ayant un taux de greffage élevé pour atteindre de bonnes performances électrochimiques mais également pour préparer un matériau au sein duquel les liquides ioniques greffés s'apparenteraient à une monocouche. C'est la raison pour laquelle l'échantillon  $\text{SiO}_2@[\text{C4C11SiIm}][\text{TFSI}]$  a été préparé avec une quantité de 0,20 mmol de liquide ionique. La conductivité de l'électrolyte obtenu après ajout de sel de lithium pourra être comparée à celle de l'hybride  $\text{ZrO}_2@[\text{C4C11SiIm}][\text{TFSI}]$  préparé dans des conditions identiques ([Partie III.2.a](#)), afin de déterminer si le support a une influence sur les résultats

Le taux de greffage en liquides ioniques à la surface des nano-objets est estimé par analyse thermogravimétrique des échantillons sous air, entre 25 °C et 800 °C ([Figure 2-24](#)). Pour l'ensemble des échantillons  $\text{SiO}_2@IL$ , la dérivée de la perte de masse (DTG) atteint un premier maximum entre 80 °C et 108 °C ([Tableau 2-7](#)). Cette désorption est attribuée à une perte d'eau résiduelle et est associée à une masse molaire de 18 g/mol en spectroscopie de masse. Un second maximum de la DTG survient entre 410 °C et 455 °C et correspond à la décomposition principale des ILs en surface de la silice. La spectroscopie de masse indique que cette décomposition est réalisée en deux parties ; une deuxième décomposition importante de chaînes carbonées survient entre 530 et 550 °C. La pente plus douce observée sur le spectre à cette température peut être attribuée à cette désorption. Pour finir, une décomposition anticipée du squelette carboné s'opère autour de 300-350 °C, observable par l'inflexion des courbes DTG à ces températures.



[Figure 2-24](#) : Résultats ATG pour (a) les nanoparticules de  $\text{SiO}_2$  non modifiées, (b)  $\text{SiO}_2@[\text{C4C11SiIm}][\text{TFSI}]$  (0,20 mmol), (c)  $\text{SiO}_2@[\text{C4C3SiIm}][\text{TFSI}]$  (0,70 mmol) et (d)  $\text{SiO}_2@[\text{C4C11SiIm}][\text{TFSI}]$  (0,70 mmol). Dérivée DTG pour chaque échantillon (courbe pointillée correspondante).

D'autre part, la DTG atteint un maximum à 100 °C sur le spectre des nanoparticules de silice non modifiées. Cette perte de masse est attribuée à la désorption de l'eau résiduelle. Une seconde désorption s'opère à partir de 410 °C, associée à une perte de masse totale de 1,32 %. Par conséquent, cette valeur a été prise en compte dans la perte de masse totale de chaque échantillon.

Les résultats rassemblés dans le [Tableau 2-7](#) révèlent un taux de greffage supérieur pour l'échantillon SiO<sub>2</sub>@[C4C11SiIm][TFSI] (0,369 mmol/g) par rapport à SiO<sub>2</sub>@[C4C3SiIm][TFSI] (0,315 mmol/g), pour une quantité de 0,70 mmol en liquides ioniques impliqués dans la réaction de greffage. Compte tenu de cette quantité importante en ILs, le résultat peut s'expliquer par une augmentation du nombre de polycondensations survenant au cours de la phase de greffage par voie non hydrolytique (à l'aide de la TEA), entraînant un taux de greffage relativement incontrôlé. Les densités de greffage de 1,6 IL/nm<sup>2</sup> et 1,4 IL/nm<sup>2</sup> apportent des éléments en faveur de la formation de multicouches. Cependant, la formation d'une multicouche et/ou d'agrégats condensés ne peut pas être identifiable sur les spectres FTIR-DRIFT. Par ailleurs, les résultats pour 0,20 mmol et 0,70 mmol de SiO<sub>2</sub>@[C4C11SiIm][TFSI] introduits montrent un lien entre la quantité ajoutée et le taux de greffage obtenu (respectivement de 0,110 et 0,369 mmol/g), avec un coefficient similaire.

SiO <sub>2</sub> @IL	SiO <sub>2</sub> @[C4C3SiIm] [TFSI]	SiO <sub>2</sub> @[C4C11SiIm] [TFSI]	SiO <sub>2</sub> @[C4C11SiIm] [TFSI]	SiO <sub>2</sub> Non modifiée
IL (mmol)	0,70	0,70	0,20	-
1 <sup>er</sup> maximum DTG (°C)	93	108	80	100
2 <sup>d</sup> maximum DTG (°C)	451	455	409	410
Perte de masse (%)	17,4	24,5	7,28	1,32
Taux de greffage (mmol/g)	0,315	0,369	0,110	-
Densité de greffage (IL/nm <sup>2</sup> )	1,4	1,6	0,49	-

[Tableau 2-7](#) : Synthèse des résultats ATG, des taux et des densités de greffage calculés

Pour conclure, le greffage des liquides ioniques [C4C3SiIm][TFSI] et [C4C11SiIm][TFSI] sur SiO<sub>2</sub> et la caractérisation de ces hybrides SiO<sub>2</sub>@IL ont été présentés dans cette partie afin de *i*) reproduire des résultats rapportés dans la littérature<sup>248</sup> et *ii*) comparer ces greffages vis-à-vis du support ZrO<sub>2</sub>. Les performances des électrolytes hybrides préparés seront comparées à des hybrides de structures différentes avec pour objectif d'étudier le rôle du support (composition chimique et taille), de la structure chimique des ILs ainsi que du bras d'ancrage, dans la conductivité finale. L'une des raisons pour laquelle les nanoparticules de

silice sont couramment utilisées dans la préparation de matériaux hybrides SiO<sub>2</sub>@IL tient du fait que le greffage de liquides ioniques par formation de liaisons covalentes permet d'obtenir des taux de greffage importants et modulables même si rien n'indique un lien de proportionnalité entre la quantité de liquide ionique et la conductivité. D'autre part, la densité des NPs relativement faible ( $d = 2,2$ ) a un intérêt pour la préparation de matériaux à destination d'un usage en batterie. Néanmoins, la chimie des organosilanes employée pour le greffage covalent entraîne un risque de polycondensation des silanes pendant la phase d'hydrolyse du greffage. La formation d'agrégats condensés et/ou de multicouches que peut engendrer cette polycondensation pose des problèmes de reproductibilité et complexifie l'étude et la caractérisation du matériau préparé. De plus, la caractérisation par FTIR seule ne permet pas entièrement de distinguer les molécules greffées des agrégats et requiert donc des études RMN à l'état solide très poussées.

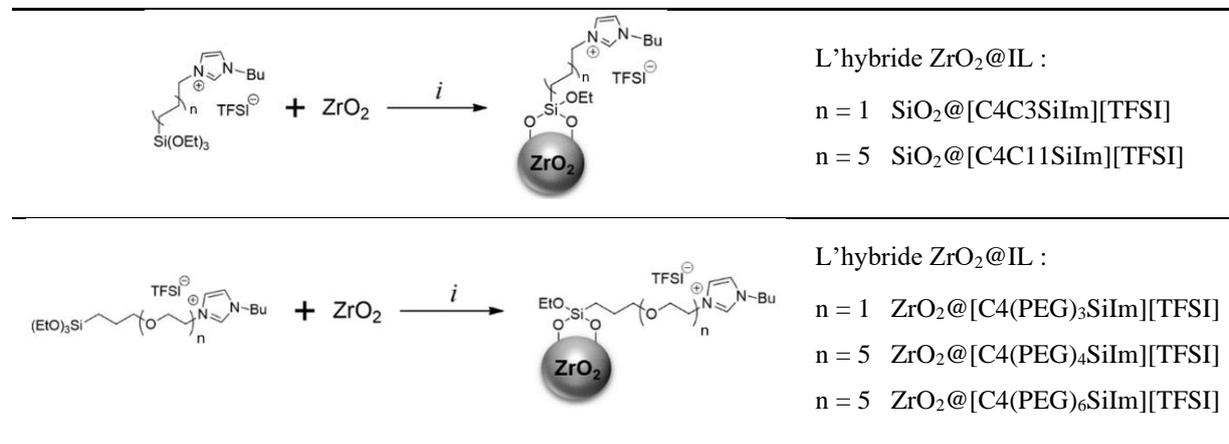
Dans le prolongement de nos recherches sur les électrolytes hybrides solides SiO<sub>2</sub>@IL/LiTFSI, nous avons choisi les nanoparticules de ZrO<sub>2</sub> comme support complémentaire, n'ayant pas été largement étudiées pour la préparation de ces types d'électrolytes.<sup>45</sup> L'intérêt du dioxyde de zirconium est de pouvoir former des liaisons coordinatives selon le groupe fonctionnel d'ancrage porté par les ILs. Le ZrO<sub>2</sub> offre donc la possibilité d'élargir le greffage à d'autres fonctions d'ancrages et de comparer différents ILs sur le même support.

### **III.2. Greffage de liquides ioniques sur des nanoparticules de dioxyde de zirconium**

#### III.2.a. Modification de la surface des NPs de ZrO<sub>2</sub> par greffage covalent

Suite aux greffages des différents ILs sur les NPs de SiO<sub>2</sub>, l'étude a été élargie en introduisant le dioxyde de zirconium comme support de greffage. Afin d'évaluer son rôle dans la conductivité des électrolytes hybrides, les ILs sont greffés sur des NPs de ZrO<sub>2</sub> commerciales de la même manière que pour le support SiO<sub>2</sub> ([Partie Exp.–II.4.b.i](#)). Les ILs [C4C<sub>n</sub>SiIm][TFSI] et [C4(PEG)<sub>n</sub>SiIm][TFSI] présentés ci-dessous dans le [Tableau 2-8](#) sont ajoutés en excès par rapport au nombre de OH présents à la surface de ZrO<sub>2</sub>, estimé généralement à 2 OH/nm<sup>2</sup>. Compte tenu de la surface spécifique annoncée par le fournisseur des NPs (30 m<sup>2</sup>/g maximum), la quantité présumée de OH de surface est de 0,10 mmol/g de ZrO<sub>2</sub>. Une suspension est préparée

en ajoutant les liquides ioniques, les nanoparticules de  $ZrO_2$  et la triéthylamine dans du toluène anhydre. La suspension est ensuite chauffée à  $90\text{ }^\circ\text{C}$  sous argon et agitée pendant 72 h. Les nanoparticules modifiées sont enfin récupérées par centrifugation après plusieurs lavages successifs au toluène.



(i) : Triéthylamine (TEA), Toluène anhydre,  $90\text{ }^\circ\text{C}$ , 72 h sous agitation.

**Tableau 2-8** : Modifications de nanoparticules de  $ZrO_2$  commerciales par greffage covalent de liquides ioniques.

Afin de confirmer le greffage des organosilanes sur la surface des NPs de  $ZrO_2$ , une analyse spectroscopique FTIR-DRIFT est réalisée à la fois sur le support d'oxyde de zirconium(IV) commercial et sur les NPs de  $ZrO_2@IL$  (Figure 2-25).

Les bandes d'absorption présentes sur le spectre de  $ZrO_2$  sont également identifiables sur les spectres des hybrides  $ZrO_2@[C4C_nSiIm][TFSI]$  à  $465\text{ cm}^{-1}$ ,  $1640\text{ cm}^{-1}$  ainsi qu'une bande large entre  $3490\text{--}3280\text{ cm}^{-1}$  correspondant respectivement à  $\nu(ZrO_3^{2-})$ ,  $\delta(O-H)$  de  $H_2O$  et les vibrations d'étirement O-H des molécules d'eau emprisonnées à la surface du support. En revanche, les vibrations  $\nu(Zr-O)$  des groupes OH liés à  $ZrO_2$  ne sont pas discernables à  $730\text{ cm}^{-1}$  et sont probablement chevauchées par les bandes d'absorption  $\delta_s(CF_3)$  et  $\delta_s(S-N-S)$  de l'anion TFSI porté par les liquides ioniques, formant une bande large autour de  $750\text{ cm}^{-1}$ . D'autre part, la disparition de la bande fine de vibration d'étirement des hydroxyles de surface de  $ZrO_2$  à  $3695\text{ cm}^{-1}$  apporte une première preuve du greffage.<sup>268</sup> Outre les bandes d'absorption du  $ZrO_2$  présentes dans les spectres de  $ZrO_2@IL$ , le cycle imidazolium est identifié par les bandes à  $3150\text{--}3090\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_a, \nu_s=C-H$ ) et  $1564\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu C=C$ ) ; l'empreinte de l'anion TFSI est également présente sur le spectre  $ZrO_2@IL$  entre  $1349$  et  $1052\text{ cm}^{-1}$  bien que certaines bandes soient chevauchées par la bande large de rotation O-H ( $H_2O$ ) autour de  $900\text{ cm}^{-1}$ ; le squelette carboné est observé aux bandes situées entre  $2970\text{--}2880\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_a, \nu_s CH_3$  et  $CH_2$ ),  $1465$  et  $1450\text{ cm}^{-1}$

( $\delta_{dp}CH_2$  et  $CH_3$ ,  $\nu_{sc}CH_2$ ) ainsi qu'à  $1390\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta_{dp}C-H$ ). Les bandes d'absorption de  $CH_2$  et  $CH_3$  sont attribuées aux chaînes alkyles des organosilanes présents en surface du  $ZrO_2$  et proviennent très probablement de silanes greffés. Cependant, une polycondensation peut se produire pendant l'hydrolyse c'est pourquoi la possibilité que les  $CH_2/CH_3$  proviennent également d'agrégats condensés ne peut pas être exclue.

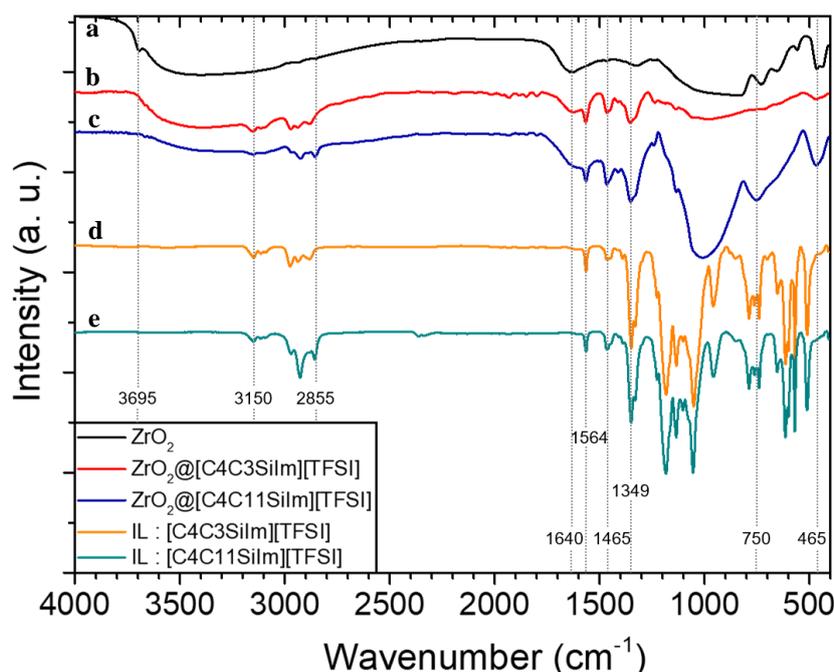


Figure 2-25 : Analyses FTIR de : (a)  $ZrO_2$ , (b)  $ZrO_2@[C4C3SiIm][TFSI]$ , (c)  $ZrO_2@[C4C11SiIm][TFSI]$ , (d)  $[C4C3SiIm][TFSI]$  et (e)  $[C4C11SiIm][TFSI]$ .

Pour conclure, l'analyse spectroscopique FTIR a apporté des éléments en faveur d'un bon déroulement du greffage, tels que la disparition des OH libres de surface et la présence de la majorité des bandes d'absorption des liquides ioniques dans les spectres  $ZrO_2@IL$ .

Le taux de greffage de chaque IL est ensuite mesuré par ATG sous air jusqu'à  $800\text{ °C}$  (Figure 2-26). Une première perte de masse est observée entre  $40\text{ °C}$  et  $200\text{ °C}$ , à la fois pour le support  $ZrO_2$  et les NPs de  $ZrO_2$  modifiées, en raison de la désorption des molécules d'eau physiquement adsorbées.<sup>306</sup> Une seconde perte de masse, plus importante, est observée pour les échantillons  $ZrO_2@IL$  de  $200\text{ °C}$  à  $700\text{ °C}$ , attribuée à la décomposition de la chaîne alkyle greffée sur la surface de  $ZrO_2$ . L'analyse spectroscopique de masse associée à l'ATG montre une décomposition de molécules organiques jusqu'à  $700\text{ °C}$ . Les liquides ioniques greffés sont donc considérés comme étant complètement décomposés avant  $700\text{ °C}$ . La perte de masse

mesurée après désorption de l'eau sur l'échantillon  $ZrO_2$ , soustraite à celle mesurée après 200 °C sur les échantillons hybrides, permet de calculer le taux de greffage de liquide ioniques sur  $ZrO_2$ .

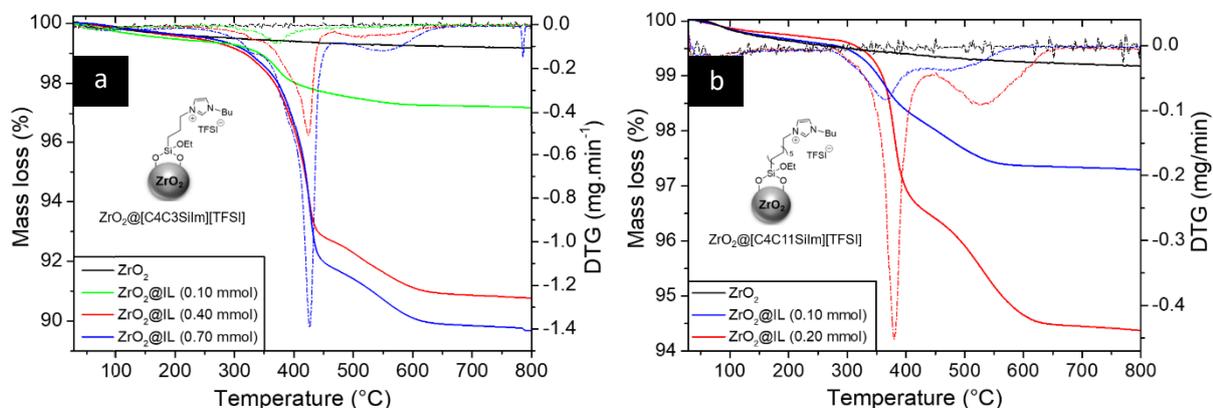


Figure 2-26 : ATG de (a)  $ZrO_2@[C4C3SiIm][TFSI]$  avec IL = 0,10 mmol, 0,40 mmol et 0,70 mmol, (b)  $ZrO_2@[C4C11SiIm][TFSI]$  avec IL = 0,10 mmol et 0,20 mmol. Dérivées DTG pour chaque échantillon (courbe pointillée correspondante).

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur les échantillons : a)  $ZrO_2@[C4C3SiIm][TFSI]$  avec 0,10 mmol, 0,40 mmol et 0,70 mmol de liquides ioniques et b)  $ZrO_2@[C4C11SiIm][TFSI]$  avec 0,10 mmol et 0,20 mmol de liquides ioniques ajoutés pour le greffage, à 1 g de nanoparticules de  $ZrO_2$  (Figure 2-26). L'ajout d'une quantité importante de liquide ionique devrait permettre d'obtenir un matériau ayant un haut taux de greffage, dont l'impact sur la conductivité pourra être évalué par la suite (Chapitre 3). L'objectif final de ces différents greffages est d'étudier le rôle de la structure de l'hybride dans le transport ionique, par comparaison de la conductivité des matériaux devant strictement comporter : *i*) des taux de greffage en liquide ioniques similaires ; *ii*) un taux de LiTFSI identique au sein des électrolytes comparés entre eux.

Ci-après, le [Tableau 2-9](#) résume les taux de greffage calculés pour chaque hybride. D'après celui-ci, la structure du liquide ionique ne semble pas impacter outre mesure le taux de greffage, compte tenu du fait que l'ajout d'une même quantité de liquides ioniques (0,10 mmol) permet de préparer deux hybrides de structure chimique différente, aux taux de greffage presque identiques (environ 0,030 mmol/g). En outre, les résultats du tableau montrent l'existence d'un coefficient similaire entre la quantité de liquides ioniques ajoutés dans le milieu réactionnel et le taux de greffage calculé par ATG (coefficient compris entre 0,30 et 0,37).

Par ailleurs, l'hybride  $\text{ZrO}_2@[\text{C4C11SiIm}][\text{TFSI}]/0,20$  mmol peut être comparé à l'hybride sur support  $\text{SiO}_2$  équivalent ( $\text{SiO}_2@[\text{C4C11SiIm}][\text{TFSI}]/0,20$  mmol) présenté dans la [Partie III.1](#), afin d'étudier l'influence du support à la fois sur le taux de greffage et les performances de transport de l'électrolyte final. Le matériau  $\text{ZrO}_2@IL/0,20$  mmol possède un taux de greffage en ILs de 0,075 mmol/g (soit 1,6 IL/nm<sup>2</sup>) tandis qu'il s'élève à 0,11 mmol/g (soit 0,49 IL/nm<sup>2</sup>) au sein de  $\text{SiO}_2@IL$ . L'important écart entre les valeurs de surface spécifiques BET des supports  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{SiO}_2$  (respectivement 28,4 m<sup>2</sup>/g et 136 m<sup>2</sup>/g) explique la différence des taux de greffage. Pour une quantité identique en liquides ioniques et dans des conditions identiques, un plus grand nombre de liaisons covalentes sont créés à la surface de la silice. Selon ces résultats, il ne semble pas possible d'atteindre un taux de greffage de 0,110 mmol/g (identique à  $\text{SiO}_2@IL$ ) au sein de  $\text{ZrO}_2@IL$  sans obtenir des multicouches de liquides ioniques. Au sein de  $\text{ZrO}_2@[\text{C4C3SiIm}]$ , les taux de greffage élevés de 0,143 mmol/g et 0,170 mmol/g sont obtenus avec une densité de greffage respective de 3,0 et 3,6 IL/nm<sup>2</sup>.

$\text{ZrO}_2@IL$	$\text{ZrO}_2@[\text{C4C3SiIm}]$ [TFSI]	$\text{ZrO}_2@[\text{C4C3SiIm}]$ [TFSI]	$\text{ZrO}_2@[\text{C4C3SiIm}]$ [TFSI]	$\text{ZrO}_2@[\text{C4C11SiIm}]$ [TFSI]	$\text{ZrO}_2@[\text{C4C11SiIm}]$ [TFSI]
IL (mmol)	0,10	0,40	0,70	0,10	0,20
Perte de masse (%)	1,76	7,92	9,40	1,96	4,97
Taux de greffage (mmol/g)	0,032	0,143	0,170	0,030	0,075
Densité de greffage (IL/nm <sup>2</sup> )	0,68	3,0	3,6	0,64	1,6

**Tableau 2-9 :** Résultats ATG et taux de greffages calculés pour différentes quantités de liquides ioniques mis en jeu dans la réaction.

Pour essayer d'accéder à d'autres modes de conduction des ions lithium dans l'électrolyte hybride final, la chaîne d'ancrage carbonée des ILs a été remplacée par des chaînes composées du motif de répétition  $-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$ , motif connu pour chélater les ions  $\text{Li}^+$ . Les hybrides correspondants, préparés dans des conditions similaires aux  $\text{ZrO}_2@[\text{C4C}_n\text{SiIm}][\text{TFSI}]$ , sont étudiés par spectroscopie FTIR afin d'évaluer le greffage ([Figure 2-27](#)).

La disparition de la bande d'absorption des hydroxyles libre de surface (3695 cm<sup>-1</sup>) ainsi que la présence, sur les spectres des hybrides, de la majorité des bandes d'absorption attribuées à l'imidazolium et au squelette carboné (détaillées dans le [Tableau 2-2](#)), sont des informations permettant de confirmer la bonne réalisation des greffages. Néanmoins, les bandes d'absorption propre à la fonction éther de la chaîne ne sont pas visible sur les spectres  $\text{ZrO}_2@IL$  ( $\nu_{\text{C-O-C}}$  à

1100  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-O}}$  à 1075  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-O-C}}$  à 837  $\text{cm}^{-1}$ ). Une grande partie du spectre est en effet chevauchée par la bande d'absorption correspondant aux vibrations de rotation O-H de l'eau (bande large autour de 900  $\text{cm}^{-1}$ ).

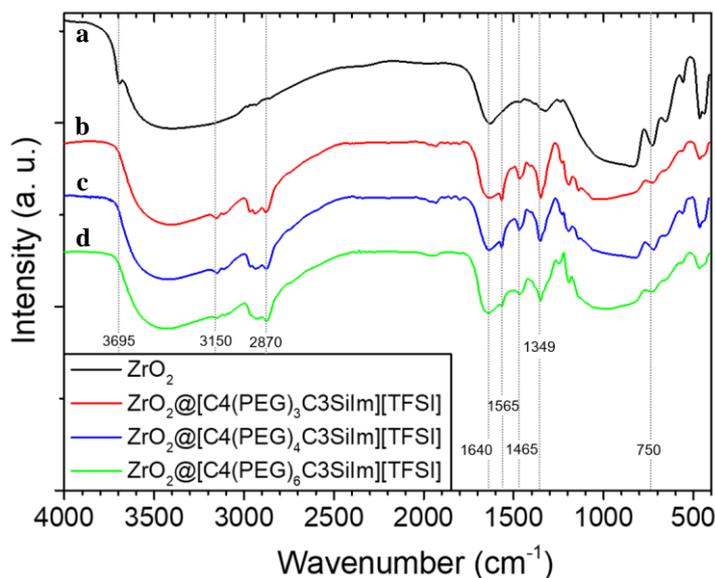


Figure 2-27 : Analyses FTIR de : (a)  $\text{ZrO}_2$ , (b)  $\text{ZrO}_2@[C4(\text{PEG})_3\text{C3SiIm}][\text{TFSI}]$ , (c)  $\text{ZrO}_2@[C4(\text{PEG})_4\text{C3SiIm}][\text{TFSI}]$  et (d)  $\text{ZrO}_2@[C4(\text{PEG})_6\text{C3SiIm}][\text{TFSI}]$ .

Pour la préparation de chacun des hybrides à chaîne PEG, une quantité de 0,20 mmol de liquide ionique est ajoutée à un milieu réactionnel contenant 1 g de nanoparticules de  $\text{ZrO}_2$  fournies par Alpha Aesar. La quantité de liquides ioniques greffés à la surface des NPs est ensuite estimée par ATG (Figure 2-28).

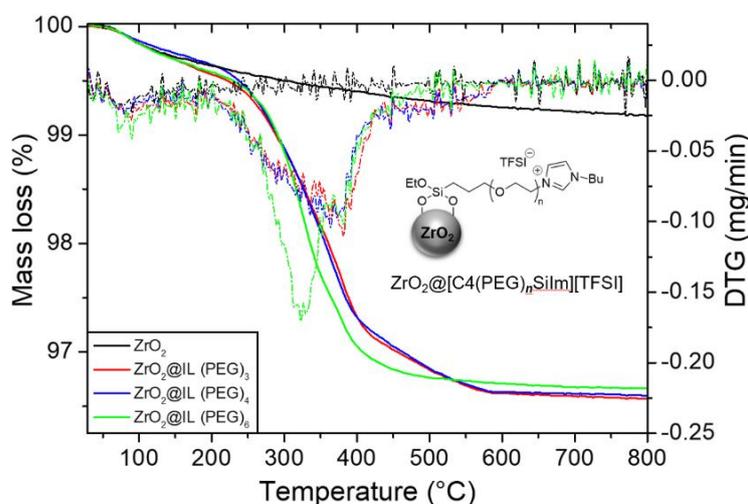


Figure 2-28 : ATG de  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2@[C4(\text{PEG})_3\text{C3SiIm}][\text{TFSI}]$ ,  $\text{ZrO}_2@[C4(\text{PEG})_4\text{C3SiIm}][\text{TFSI}]$  et  $\text{ZrO}_2@[C4(\text{PEG})_6\text{C3SiIm}][\text{TFSI}]$ . Dérivées DTG pour chaque échantillon (courbe pointillée correspondante).

Les pertes de masses mesurées par ATG ainsi que les taux de greffage sont regroupés dans le [Tableau 2-10](#). Les résultats indiquent des taux de greffage proches entre chaque échantillon, compris entre 0,030-0,037 mmol/g et comparables au taux de greffage obtenu pour une quantité de liquide ionique [C4C $n$ SiIm][TFSI] deux fois inférieure. A titre de comparaison, [C4C11SiIm][TFSI] introduit à 0,20 mmol, atteint un taux de greffage de 0,075 mmol/g pour l'hybride ZrO<sub>2</sub>@[C4C11SiIm][TFSI]. L'encombrement stérique des ILs à chaîne PEG, ainsi que la quantité importante de liaisons hydrogène formées (en atteste la bande large du spectre FTIR à 3500-3200 cm<sup>-1</sup>) sont des hypothèses pouvant expliquer la difficulté des ILs PEG à atteindre les sites réactionnels en surface des NPs de ZrO<sub>2</sub>. Par ailleurs, le taux de greffage de [C4(PEG)<sub>6</sub>C3SiIm][TFSI] est légèrement inférieur à celui obtenu pour les ILs portant des chaînes PEG à 3 et 4 motifs de répétitions. Ici encore, l'hypothèse d'un encombrement stérique n'est pas écartée tout comme la possibilité d'un repliement des chaînes PEG le long de la surface des NPs. En raison d'un taux de greffage similaire, les matériaux hybrides ZrO<sub>2</sub>@[C4(PEG) $n$ C3SiIm][TFSI] pourront faire l'objet d'une investigation par spectroscopie d'impédance électrochimique, après ajout d'une quantité identique de sel de lithium. Enfin, la quantité de liquides ioniques greffés assure une densité de greffage inférieure à 0,8 IL/nm<sup>2</sup>.

ZrO <sub>2</sub> @IL	ZrO <sub>2</sub> @[C4(PEG) <sub>3</sub> C3SiIm] [TFSI]	ZrO <sub>2</sub> @[C4(PEG) <sub>4</sub> C3SiIm] [TFSI]	ZrO <sub>2</sub> @[C4(PEG) <sub>6</sub> C3SiIm] [TFSI]
IL (mmol)	0,20	0,20	0,20
Perte de masse (%)	2,51	2,69	2,47
Taux de greffage (mmol/g)	0,037	0,037	0,030
Densité de greffage (IL/nm <sup>2</sup> )	0,78	0,78	0,64

[Tableau 2-10](#) : Résultats ATG et taux de greffages calculés pour trois hybrides ZrO<sub>2</sub>@[C4(PEG) $n$ C3SiIm][TFSI] avec  $n = 3, 4, 6$ .

Dans cette partie, l'ensemble des greffages covalents effectués sur NPs de ZrO<sub>2</sub> pour la préparation de matériaux hybrides a été présentée, ainsi que la caractérisation de ces hybrides par spectroscopie FTIR-DRIFT et ATG. Les résultats ont montré la possibilité de moduler le taux de greffage des ILs lors de la réaction, jusqu'à atteindre des taux plus élevés. L'objectif étant d'étudier l'impact du support SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> sur la conductivité finale des électrolytes hybrides et de vérifier la possibilité de remplacer la silice par du ZrO<sub>2</sub>, en raison des inconvénients du support SiO<sub>2</sub> (présentés en [Partie III.1](#)). Le dioxyde de zirconium est par ailleurs moins utilisé dans la littérature pour la préparation d'électrolytes solides, ce qui peut

être expliqué par sa densité plus élevée ( $d = 5,7$ ) que celle de la silice ( $d = 2,2$ ). Cependant, le  $ZrO_2$  comme support peut jouer un rôle important dans la compréhension de l'impact des structures chimiques des ILs sur la conductivité ionique. En effet, la chimie des organosilanes peut laisser place à des réactions de polymérisation au cours de l'hydrolyse et par conséquent, à la formation d'agrégats et de multicouches à la surface des nanoparticules. Afin de réduire les risques de polymérisation, des conditions de greffage contraignantes doivent être mises en place (température élevée, condition inerte et solvant anhydre). D'autre part, du fait de leur propension à la polycondensation, les ILs organosilanes ont tendance à se modifier au cours du temps (dégradation/condensation) malgré un stockage à basse température, en atteste l'augmentation de la largeur des bandes sur des spectres RMN effectuées après 8 mois. A l'inverse,  $ZrO_2$  en tant que support, s'il est employé pour réaliser des liaisons coordinatives à sa surface, permet de préparer des matériaux exempts de multicouche et d'agrégat, donc moins complexes à caractériser et plus reproductibles. La partie suivante est donc consacrée à la préparation et la caractérisation de matériaux hybrides obtenus par coordination.

### III.2.b. Modification de la surface des NPs de $ZrO_2$ par coordination

Le premier avantage à l'utilisation du dioxyde de zirconium, en remplacement du dioxyde de silicium, réside dans le fait qu'il appartient à la catégorie de matériaux appelée « diélectrique high-k ». Il s'agit d'un matériau à constante diélectrique  $k$  plus élevée que celle de  $SiO_2$ . Il présente ainsi une permittivité plus forte entraînant une diminution des courants de fuite par effet tunnel.<sup>307,308</sup> Le second avantage de  $ZrO_2$  est la possibilité de pouvoir modifier sa surface par coordination avec des ILs possédant une groupe fonctionnel terminal COOH.

Dans cette étude, le matériau hybride est préparé par coordination de surface de l'oxyde métallique (une étape) en utilisant la fonction carboxyle du liquide ionique à noyau imidazolium. La réaction de coordination est réalisée par la mise en présence des liquides ioniques ainsi que du support à température ambiante. Le solvant utilisé est l'acétone pour des raisons de solubilisation des liquides ioniques. Ci-après, le [Tableau 2-11](#) résume l'ensemble des coordinations réalisées, associé à leur dénomination choisie (les réactions sont détaillées en [Partie Exp.-II.4.b.ii](#)). Par soucis de clarté, les hybrides seront parfois regroupés sous l'appellation générique «  $ZrO_2@IL$  ».

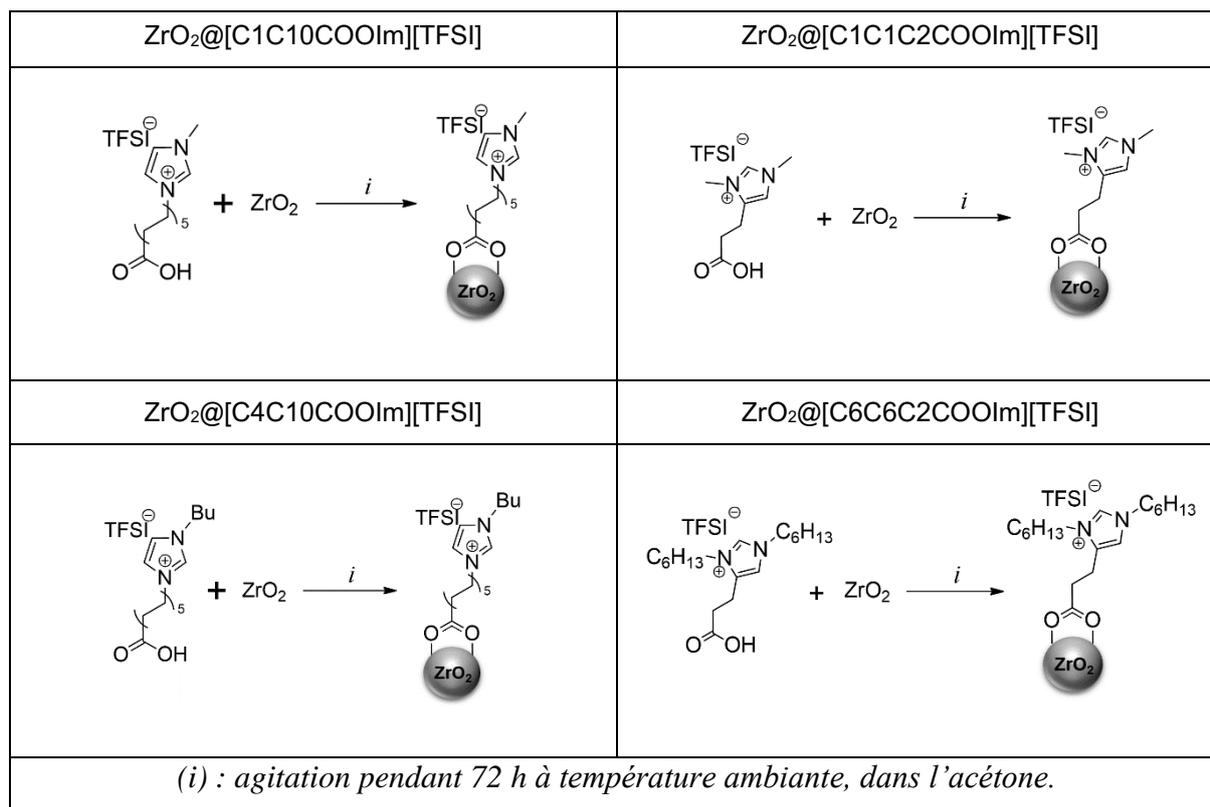


Tableau 2-11 : Modifications de la surface des nanoparticules de  $ZrO_2$  réalisées par coordination.

Préalablement à la réalisation des greffages par coordination et sur la base d'études précédentes,<sup>258</sup> le plus petit acide carboxylique est utilisé comme sonde afin d'estimer le nombre de groupes OH accessibles à la surface des nanoparticules de  $ZrO_2$ . Une suspension d'acétone contenant 200 mg de  $ZrO_2$  est préparée, à laquelle 50  $\mu$ L d'acide formique est ajouté avant d'être mélangée pendant une nuit. Le solvant est éliminé par centrifugation et les nanoparticules sont lavées plusieurs fois avec de l'acétone. La poudre obtenue est séchée sous vide avant la mesure ATG.

HCOOH étant la seule molécule organique à la surface des nanoparticules et la dégradation totale de la matière organique se produisant sous air, le taux de greffage de HCOOH (0,189 mmol/g) est calculé à partir de la perte de masse totale (1,33 %) obtenue par mesure ATG, à laquelle est soustrait la perte de masse du support  $ZrO_2$  (0,46 %, [Figure 2-22, b](#)). Connaissant la surface spécifique des NPs de  $ZrO_2$  non modifiées (28,44  $m^2/g$ , [Figure 2-21, Partie II.2.b.i](#)), le nombre de HCOOH est estimé à 4 par  $nm^2$ . Si l'on considère le mode de coordination « pontage bidenté » comme étant exclusivement réalisé à la surface des NPs de  $ZrO_2$  lors du greffage de HCOOH ([Schéma 2-7](#)), le nombre de OH à la surface des nanoparticules s'élève à 8 OH/ $nm^2$ . Cette valeur peut avoir été légèrement surestimée si

certaines molécules HCOOH ont été greffées selon un mode de coordination monodenté. Dès lors, pour s'assurer d'un recouvrement total des nanoparticules par les liquides ioniques, il faut ajouter un minimum de 0,190 mmol de liquide ionique pour 1 g de  $ZrO_2$ .

Expérimentalement, quatre échantillons sont préparés à partir de différentes quantités en liquide ionique [C4C10COOHIm]: 0,20 mmol ; 0,40 mmol ; 1,0 mmol et 3,0 mmol pour 1 g de  $ZrO_2$ . Le taux de greffage des ILs à la surface des nanoparticules de  $ZrO_2$  est ensuite calculé à partir des mesures ATG-MS (Figure 2-29) et en prenant en compte la perte de masse du support lui-même (Figure 2-22).

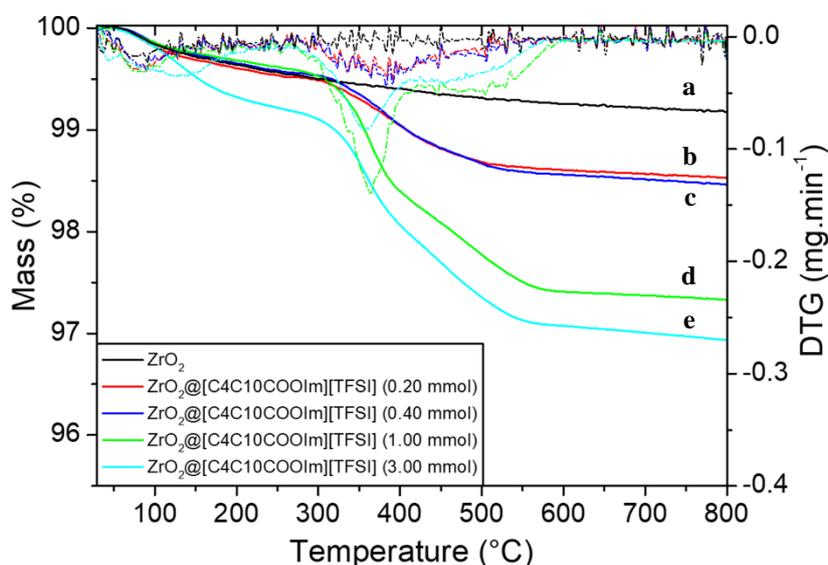


Figure 2-29 : ATG de  $ZrO_2$  commercial ainsi que des échantillons  $ZrO_2@[C4C10COOHIm][TFSI]$  préparés à partir de (a) 0,20 mmol, (b) 0,40 mmol, (c) 1,0 mmol, (d) 3,0 mmol en liquide ionique. Dérivées DTG pour chaque échantillon (courbe en pointillée).

Les résultats des ATG rendent compte d'une augmentation conjointe du taux de greffage et de la quantité de liquides ioniques ajoutés dans le milieu réactionnel, pour 0,20 mmol, 0,40 mmol et 1,0 mmol (Tableau 2-12). Au-delà de 1,0 mmol, le taux de greffage n'a plus augmenté. Le nombre maximal de groupes OH disponibles à la surface des NPs semble avoir été atteint. Cette surface ne devrait plus pouvoir former de liaisons de coordination avec les molécules en présence. Néanmoins, une légère diminution du taux de greffage est observée pour une quantité de 3,0 mmol de liquides ioniques introduits. Deux hypothèses ont été formulées pour expliquer ce phénomène : *i*) Cette diminution peut ne pas être significative au regard de la précision des mesures ATG ; *ii*) La quantité de liquides ioniques ajoutée étant très supérieure au nombre de OH disponibles, la gêne stérique entre les ILs du milieu réactionnel

pourrait diminuer l'accessibilité des OH. D'après ces résultats, il ne semble pas nécessaire d'ajouter plus de 1,0 mmol de liquide ionique pour 1 g de nanoparticules de  $ZrO_2$ .

$ZrO_2@[C4C10COOIm][TFSI]$				
<b>IL (mmol)</b>	0,20	0,40	1,0	3,0
<b>Perte de masse (%)</b>	0,58	0,80	1,96	1,84
<b>Taux de greffage (mmol/g)</b>	0,010	0,014	0,033	0,031

Tableau 2-12 : Résultats ATG pour les échantillons  $ZrO_2@[C4C10COOIm][TFSI]$  préparés à partir de différentes quantités en liquide ionique.

A partir de ces résultats, des échantillons de ce même hybride  $ZrO_2@[C4C10COOIm][TFSI]$  ont été préparés en ajoutant 0,50 mmol de liquides ioniques et 500 mg de  $ZrO_2$  au milieu réactionnel (30 mL d'acétone). Les greffages sont réalisés en faisant varier la durée de réaction dans le but de définir les paramètres optimaux. La [Figure 2-30](#) regroupe les résultats des analyses ATG pour des durées de réaction de 24 h, 48 h et 72 h.

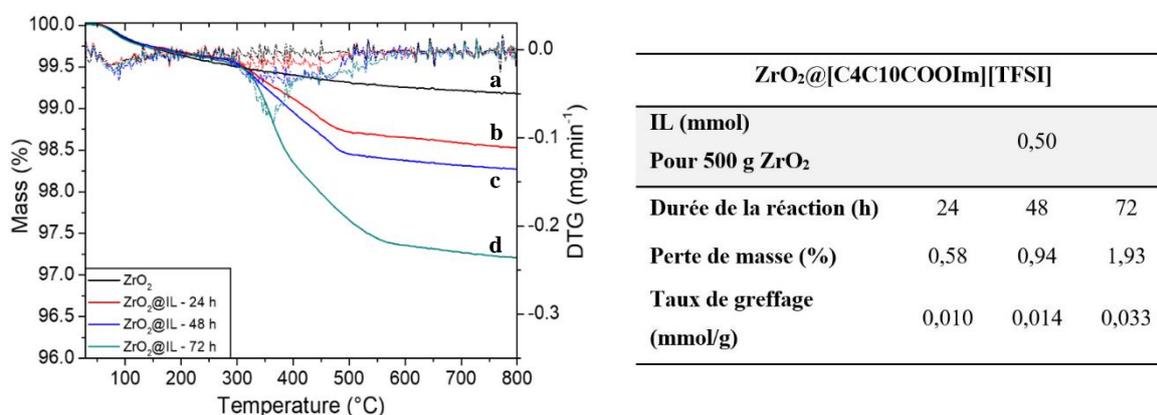


Figure 2-30 : Résultats ATG pour les échantillons (a)  $ZrO_2$  et les hybrides  $ZrO_2@[C4C10COOIm][TFSI]$  obtenus après : (b) 24 h ; (c) 48 h ; (d) 72 h de réaction. Dérivées DTG représentées pour chaque échantillon (courbe pointillée correspondante).

Les taux de greffage calculés à partir des pertes de masse pour 24 h, 48 h et 72 h sont regroupés dans le tableau (*droite*).

Les taux de greffage calculés à partir des ATG augmentent avec la durée de réaction et atteignent un maximum de 0,033 mmol pour 72 h ([Figure 2-30](#)). Par conséquent, ces paramètres ont été utilisés pour réaliser les réactions de coordination étudiées ci-après

Quatre matériaux hybrides sont préparés à partir du greffage de 1,0 mmol des liquides ioniques  $[C1C10COOIm][TFSI]$ ,  $[C4C10COOIm][TFSI]$ ,  $[C1C1C2COOIm][TFSI]$  et

[C6C6C2COOHIm][TFSI], à 1 g de  $ZrO_2$  dans 60 mL d'acétone. Les matériaux hybrides obtenus ont d'abord été caractérisés par spectroscopie infrarouge en mode réflectance diffuse (FTIR-DRIFT) afin d'évaluer l'ancrage (Figure 2-31). En effet, il est possible d'observer une évolution du spectre IR après la modification du groupe carboxyle du liquide ionique en sa forme ionisée  $-COO^-$  grâce à l'apparition du signal de la liaison carboxylate ( $\nu_{C=O}$ , 1650-1550  $cm^{-1}$ ). La quantité de liquides ioniques greffés sur chaque hybride est calculée par la suite grâce aux ATG.

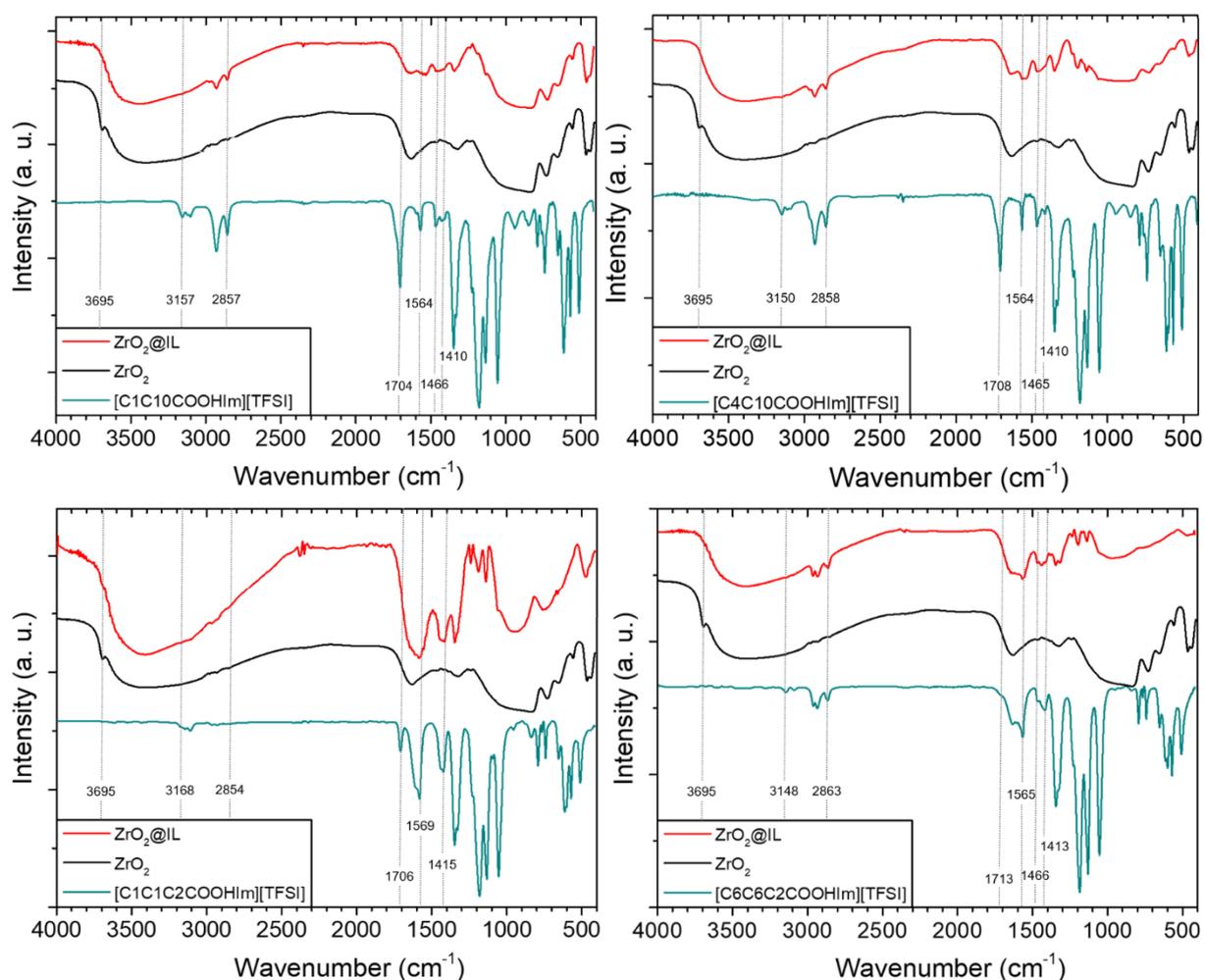


Figure 2-31 : Comparaison entre les matériaux hybrides  $ZrO_2@IL$  (courbes rouges),  $ZrO_2$  (courbes noires) et le liquide ionique correspondant (courbes vertes) par spectroscopie FTIR-DRIFT.

Les spectres infrarouge des matériaux hybrides sont relativement similaires, c'est pourquoi une interprétation des résultats commune aux quatre hybrides est présentée ci-dessous. En revanche, des détails pour chacun des hybrides sont apportés plus bas. Les bandes caractéristiques attribuées aux liquides ioniques, détaillés en Partie I.1.b (Tableau 2-2), sont observées sur les spectres des hybrides  $ZrO_2@IL$ . Ainsi, l'empreinte de l'imidazolium est

identifiable entre  $3150-3110\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_a=C-H$ ,  $\nu_s=C-H$ ) par des bandes de très faible intensité et autour de  $1635-1630\text{ cm}^{-1}$  ainsi que  $1570-1565\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu C=N$ ,  $\nu C=C$ ). La chaîne carbonée est observable sur le spectre des hybrides aux bandes présentes entre  $2970$  et  $2855\text{ cm}^{-1}$  se référant aux vibrations  $\nu_a$  et  $\nu_s$  C-H ( $\text{CH}_3$ ) ainsi que  $\nu_a$  et  $\nu_s$  C-H ( $\text{CH}_2$ ). Enfin, l'empreinte de l'anion TFSI est également visible sur les spectres  $\text{ZrO}_2@IL$  entre  $1349$  et  $1050\text{ cm}^{-1}$  (Figure 2-3).

En plus des bandes d'absorption précédentes, les spectres infrarouge des acides carboxyliques sont caractérisés par de fortes absorptions entre  $1750-1700$  et  $1300-1200\text{ cm}^{-1}$  attribuées respectivement aux liaisons C=O et C-O du groupe carboxyle. Les ions carboxylates peuvent être identifiés par leurs absorptions d'étirement antisymétrique ( $\nu_{as}$ ) et symétrique ( $\nu_s$ ) de  $\text{CO}_2^-$ , respectivement autour de  $1650-1550\text{ cm}^{-1}$  et  $1400\text{ cm}^{-1}$ .<sup>309,310</sup> En outre, des études ont montré que la coordination de l'acide carboxylique se fait généralement par le groupe carboxylate selon trois modes de coordination : monodenté; chélatant bidenté; pontage bidenté (Schéma 2-7).<sup>309,311</sup> De plus, l'écartement ( $\Delta\nu$ ) entre les bandes d'absorption  $\nu_{as}$  et  $\nu_s$  de l'ion carboxylate permet de discriminer un mode monodenté ( $\Delta\nu : 350-500\text{ cm}^{-1}$ ) d'un mode pontage ( $\Delta\nu : 150-180\text{ cm}^{-1}$ ) et d'un mode chélatant ( $\Delta\nu : 60-100\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>309,310</sup>

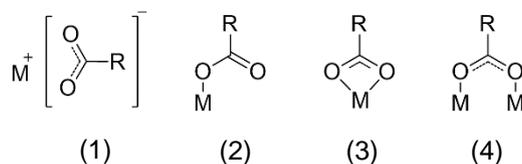


Schéma 2-7 : Mode de coordination des métaux par un ligand carboxylate : (1) ionique ou non coordonné ; (2) monodenté ; (3) chélation bidentée ; (4) pontage bidenté.

Concernant les matériaux hybrides  $\text{ZrO}_2@IL$  préparés (Figure 2-31) : l'absence de la bande se rapportant aux vibrations d'étirement asymétrique du groupe carboxyle à environ  $1708\text{ cm}^{-1}$  et l'apparition du signal carboxylate  $\nu_{as}\text{CO}_2^-$  autour de  $1613-1603\text{ cm}^{-1}$ , indiquent que les liquides ioniques sont greffés et non adsorbés physiquement sur la surface de matériaux. De plus, la bande d'absorption  $\nu_s\text{CO}_2^-$ , observée sur les hybrides à environ  $1440-1432\text{ cm}^{-1}$ , suggère que la réaction de coordination s'effectue majoritairement sur un mode de type « pontage bidenté » puisque les valeurs  $\Delta\nu$  calculées sont comprises entre  $165$  et  $178\text{ cm}^{-1}$ . Pour finir, l'ancrage des ILs est également mis en évidence sur les spectres  $\text{ZrO}_2@IL$  par l'absence de fonctions hydroxyles libres de surface, observées à  $3695\text{ cm}^{-1}$  sur le support  $\text{ZrO}_2$  de départ.<sup>296</sup>

D'autre part, l'eau résiduelle est identifiable sur les spectres par la présence d'une bande large entre  $3400-3200\text{ cm}^{-1}$  (élongation du groupe O-H et liaisons hydrogène intermoléculaires), par une bande à environ  $1640\text{ cm}^{-1}$  (déformation du groupe O-H de l'eau) ainsi que par une bande large et forte autour de  $900\text{ cm}^{-1}$  (rotation des liaisons O-H).<sup>268</sup>

De manière plus détaillée :

- Des bandes attribuables aux liaisons C-H des alcanes sont visibles sur le spectre des nanoparticules de  $\text{ZrO}_2$  commerciales. Ces bandes de vibrations ne sont toutefois pas présentes aux mêmes déplacements que les alcanes des ILs. Les bandes se situent en effet à  $2953$  et  $2981\text{ cm}^{-1}$ , contre  $2958$  et  $2965\text{ cm}^{-1}$  dans le cas de  $[\text{C1C10COOHIm}][\text{TFSI}]$ , pour ne citer qu'un exemple. L'hypothèse formulée est la possible trace de résidus de synthèse des nanoparticules (solvants) ;
- Sur le spectre de  $[\text{C1C1C2COOHIm}][\text{TFSI}]$ , les bandes correspondantes aux vibrations d'étirement des liaisons C-H autour de  $2854\text{ cm}^{-1}$ , sont difficilement observables. Cela peut s'expliquer par la chaîne carbonée courte de ce liquide ionique. En outre, la méthode de synthèse des ILs  $[\text{C1C1C2COOHIm}][\text{TFSI}]$  et  $[\text{C6C6C2COOHIm}][\text{TFSI}]$  n'a pas permis d'obtenir les molécules majoritairement sous leur forme acide carboxylique. C'est pourquoi, une bande de faible intensité est visible sur le spectre de  $[\text{C1C1C2COOHIm}][\text{TFSI}]$  à  $1706\text{ cm}^{-1}$  et est presque non discernable à  $1713\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre de  $[\text{C6C6C2COOHIm}][\text{TFSI}]$ . La bande  $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2^-)$  entre  $1610-1603\text{ cm}^{-1}$ , quant à elle, est de plus forte intensité. Pour toutes ces raisons, il est plus difficile de conclure sur le bon déroulement de l'ancrage de ces ILs sur le support oxyde. Ainsi, cette conclusion repose sur la disparition du signal à  $1706\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{ZrO}_2@[\text{C1C1C2COOHIm}][\text{TFSI}]$  et l'apparition de bandes faibles à  $2965-2860\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre  $\text{ZrO}_2@[\text{C6C6C2COOHIm}][\text{TFSI}]$  attribuées aux vibrations d'étirement  $\nu_{\text{as}}$  et  $\nu_{\text{s}}$  C-H ( $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ ). Pour les deux matériaux hybrides, la disparition du signal correspondant aux OH libres de  $\text{ZrO}_2$  atteste du bon déroulement du greffage. Cependant, ce résultat doit être considéré avec précaution compte tenu de la résolution plus faible de ces deux analyses spectroscopiques, laissant apparaître du bruit dans cette partie du spectre IR.

Suite aux analyses FTIR, le taux de greffage en liquides ioniques est évalué par analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse (ATG/MS) sous air jusqu'à  $800\text{ }^\circ\text{C}$ .

Les échantillons analysés par ATG ont été obtenus en ajoutant 1,0 mmol (pour chacun des quatre ILs) à 1 g de  $ZrO_2$  dans 60 mL d'acétone. Une première perte de masse est observée entre 80 et 100 °C pour les échantillons de  $ZrO_2$  et  $ZrO_2$  modifiés, associée à une masse molaire de 18 g/mol en MS et attribuée à la désorption de l'eau physisorbée. Une perte de poids plus importante s'est produite entre 200 et 800 °C pour les échantillons  $ZrO_2@IL$ , due à la décomposition des molécules organiques greffées à la surface de  $ZrO_2$ . En effet, la dérivée DTG atteint un maximum entre 365-405 °C et la spectroscopie de masse indique que le squelette carboné se désorbe progressivement avec une deuxième décomposition principale entre 430 et 505 °C, indiquée sur les spectres ATG par une seconde pente autour de 500 °C. En considérant que la dégradation totale du fragment organique sous air se produit à partir de 200 °C, le taux de greffage des ILs dans chaque hybride est calculé en tenant compte de la perte de masse mesurée par ATG (Figure 2-32) ainsi que la perte de masse du support  $ZrO_2$  seul (0,46 %, Figure 2-22).

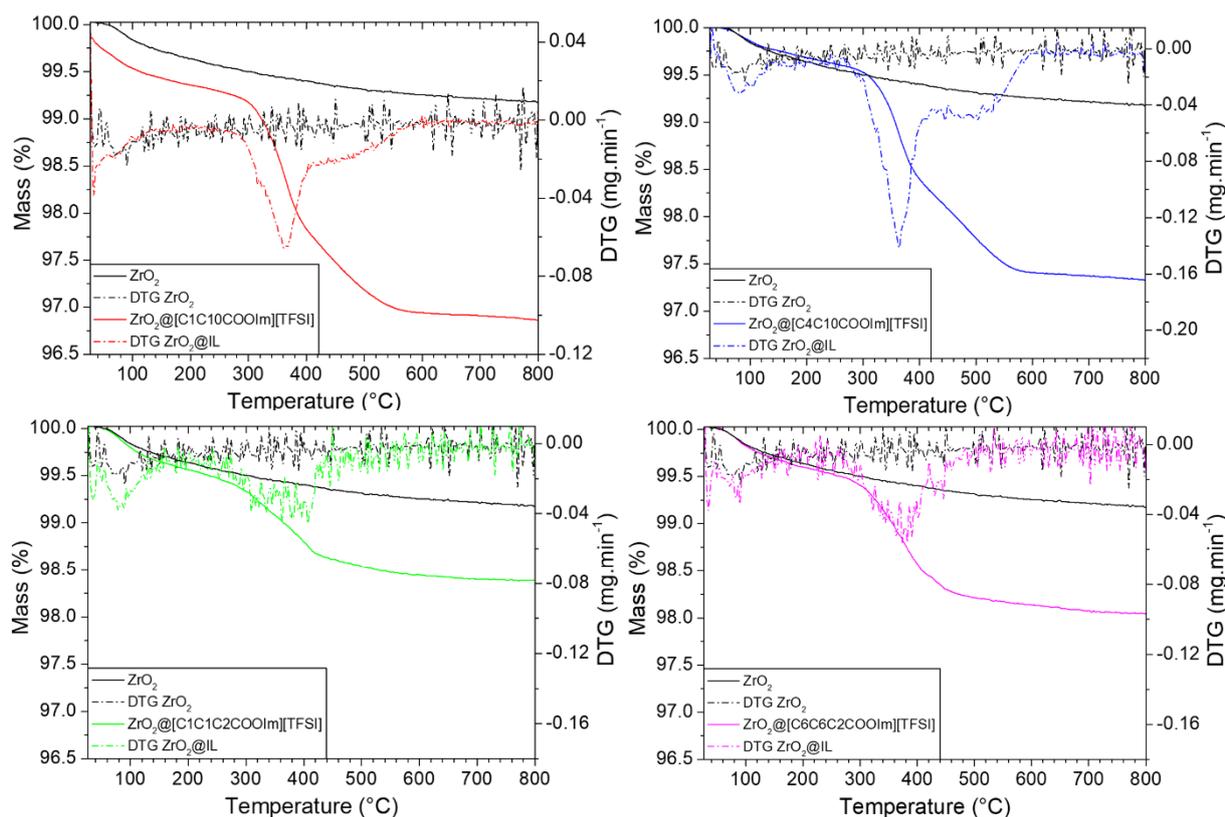


Figure 2-32 : Analyse thermogravimétrique du  $ZrO_2$  non modifié et de chaque composé  $ZrO_2@IL$  sous air. La perte en masse est représentée par une ligne continue et sa dérivée (DTG) par une ligne discontinue.

Le [Tableau 2-13](#) regroupe le taux de greffage des quatre hybrides, associés aux pertes de masse en ATG, ainsi que la densité de greffage calculée à partir de ces résultats.

ZrO <sub>2</sub> @IL	[C1C10COOIm]	[C4C10COOIm]	[C1C1C2COOIm]	[C6C6C2COOIm]
	[TFSI]	[TFSI]	[TFSI]	[TFSI]
2 <sup>d</sup> maximum DTG (°C)	368	365	405	375
Perte de masse (%)	2,06	1,96	0,73	0,018
Taux de greffage (mmol/g)	0,038	0,033	0,016	0,018
Densité de greffage (IL/nm <sup>2</sup> )	0,80	0,70	0,33	0,38

[Tableau 2-13](#) : Taux de greffage des liquides ioniques et densité de greffage calculés à partir des pertes de masse mesurées par ATG.

Le taux de greffage dans ZrO<sub>2</sub>@[C1C10COOIm][TFSI] (0,038 mmol/g) est comparable à celui de l'hybride dont la structure est la plus proche : ZrO<sub>2</sub>@[C4C10COOIm][TFSI] (0,033 mmol/g). Leur structure similaire semble leur donner la même capacité à former des liaisons de coordination avec le support oxyde. De la même manière, le taux de greffage dans ZrO<sub>2</sub>@[C1C1C2COOIm][TFSI] est comparable à celui du matériau ZrO<sub>2</sub>@[C6C6C2COOIm][TFSI]. Néanmoins, le taux de greffage à leur surface est inférieur à celui du binôme précédent. L'analyse FTIR ayant révélée la présence d'ions carboxylates dans les ILs composant ces deux hybrides, il semblerait que la forme carboxylate des liquides ioniques ne favorise pas un greffage efficace par coordination avec la surface de ZrO<sub>2</sub>. Par ailleurs, les densités de greffage témoignent en faveur d'une monocouche de liquides ioniques (densités inférieures à 0,80 IL/nm<sup>2</sup>).

Par la suite, le greffage de [C4C10COOIm][TFSI] sur ZrO<sub>2</sub> (un liquide ionique principalement utilisé ultérieurement) a été réalisée sept fois dans les mêmes conditions afin de regarder la variabilité des taux de greffage. Le [Tableau 2-14](#) regroupe les valeurs des différents taux de greffage calculés à partir des analyses ATG. Malgré un faible échantillon ne permettant pas d'étudier la reproductibilité, ces mesures permettent d'avoir une idée sur les taux de greffage pouvant être attendus pour ce liquide ionique. L'écart autour de la moyenne dans ces conditions est d'environ 0,003 mmol/g. Cela s'explique par le fait qu'il n'est pas possible d'augmenter le taux de greffage par coordination quand la surface est saturée en molécules. Autrement dit, le taux de greffage est limité par le nombre de groupes OH à la surface des NPs. En effet, l'engagement du groupe carboxyle dans le greffage limite la création de multicouches. A l'inverse, les organosilanes utilisés pour le greffage covalent sont connus pour pouvoir

polymériser entre eux et ainsi engendrer la formation de multicouches à la surface du support. Ce maximum en taux de greffage est un inconvénient pour modifier les propriétés de transport du matériau par la quantité de liquides ioniques présents, mais peut être un atout pour étudier le transport ionique à partir d'un support simplifié et dont l'état de surface est reproductible. En amont de l'étude concernant la conductivité ionique (qui fait suite à ce chapitre) des résultats alimentant l'hypothèse d'une monocouche sont apportés et présentés en Chapitre 3–II.

Taux de greffage (mmol/g)						Moyenne (mmol/g)	Ecart-type (mmol/g)
0,034	0,033	0,033	0,041	0,037	0,035	0,033	0,003

Tableau 2-14 : Taux de greffage calculés à partir des résultats ATG obtenus pour sept échantillons de  $ZrO_2@[C4C10COOIm][TFSI]$  réalisés dans des conditions identiques.

En outre, l'analyse ATG des différents  $ZrO_2@IL$  témoigne d'une stabilité thermique des matériaux relativement élevée, par une décomposition amorcée seulement après 250 °C. Ce résultat est en accord avec les températures de désorption observées pour d'autres hybrides  $ZrO_2@IL$  de la littérature alors même qu'une liaison covalente de coordination remplace, dans le cas présent, les liaisons covalentes essentiellement rencontrées dans la littérature.<sup>255</sup>

A l'issue de l'ensemble des caractérisations présentées ci-dessus, il ressort de ces résultats que l'ancrage par coordination impliquant le  $ZrO_2$  permet une fonctionnalisation polyvalente et plus accessible à mettre en œuvre par rapport au greffage covalent sur silice qui nécessite des conditions spécifiques (anhydre, chauffage) pour assurer la reproductibilité du greffage.<sup>312</sup> D'autres part, les liquides ioniques possédant un bras d'ancrage avec un groupe fonctionnel acide carboxylique sont stables dans le temps et ne subissent pas de polycondensation au cours du stockage. Outre la minimisation de la consommation d'énergie et de produits chimiques, un autre avantage de cette approche est la caractérisation simplifiée de l'ancrage par spectroscopie infrarouge, abordée dans cette partie. À notre connaissance, l'ancrage par coordination n'a pas été privilégié pour le développement d'électrolytes hybrides malgré ces avantages.

## ***Conclusion***

Tout d'abord, la synthèse de plusieurs liquides ioniques ayant une fonction d'ancrage de type triéthoxysilane et carboxyle a été décrite dans ce second chapitre. Les liquides ioniques obtenus ont été caractérisés par RMN et par spectroscopie FTIR-ATR. Par la suite, la synthèse des nanoparticules de silice de différentes tailles à l'aide du procédé Stöber a été présentée. En outre, la synthèse des nanoparticules de dioxyde de zirconium ayant différentes morphologies a été détaillée. Les nanoparticules de silice et de ZrO<sub>2</sub> obtenues ainsi que les nanoparticules de ZrO<sub>2</sub> commerciales ont été caractérisées par spectroscopie FTIR en réflexion diffuse et par microscopie électronique en transmission. Leur surface BET a été calculée à partir d'isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote. Pour finir, la synthèse et la caractérisation de matériaux hybrides obtenus par le greffage de différents liquides ioniques à la fois sur le support SiO<sub>2</sub> et ZrO<sub>2</sub>, ont été décrites dans la dernière partie de ce chapitre.

Il a été montré que les nanoparticules d'oxyde de zirconium(IV) permet d'utiliser un procédé de greffage par coordination en une étape, sans aucune condition inerte habituellement nécessaire pour la fixation des liquides ioniques sur des oxydes (telle que la silice) impliquant le greffage covalent d'organosilanes. L'accessibilité à un taux de greffage plus reproductible a guidé notre choix vers le greffage par coordination, dans l'objectif d'étudier les relations structure-transport au sein des électrolytes hybrides. En effet, la faible reproductibilité du greffage covalent utilisant la chimie des organosilanes est un frein dans une étude comparative. En outre, les matériaux hybrides obtenus sont entièrement solides, utilise peu de matières organiques, ne contiennent pas de solvant inflammable et possèdent une stabilité thermique intéressante pour une application en tant qu'électrolyte solide (jusqu'à 250–300 °C).

Le dernier chapitre présente la synthèse des électrolytes hybrides ainsi que l'étude des conductivités ioniques par spectroscopie d'impédance électrochimique. Le chapitre se conclut sur l'assemblage d'une demi-cellule à partir d'un électrolyte hybride sélectionné et les tests électrochimiques associés.

## IV. Bibliographie

261. Diddens, D. & Heuer, A. Simulation study of the lithium ion transport mechanism in ternary polymer electrolytes: The critical role of the segmental mobility. *J. Phys. Chem. B* **118**, 1113–1125 (2014).
262. Feng, W. quan, Lu, Y. heng, Chen, Y., Lu, Y. wei & Yang, T. Thermal stability of imidazolium-based ionic liquids investigated by TG and FTIR techniques. *J. Therm. Anal. Calorim.* **125**, 143–154 (2016).
263. Rey, I., Lassègues, J. C., Grondin, J. & Servant, L. Infrared and Raman study of the PEO-LiTFSI polymer electrolyte. *Electrochim. Acta* **43**, 1505–1510 (1998).
264. Kam, W., Liew, C.-W., Lim, J. Y. & Ramesh, S. Electrical, structural, and thermal studies of antimony trioxide-doped poly(acrylic acid)-based composite polymer electrolytes. *Ionics* **20**, 665–674 (2014).
265. Beg, M. A. A. & Clark, H. C. Chemistry of the trifluoromethyl group: Part V. Infrared spectra of some phosphorus compounds containing  $\text{CF}_3$ . *Can. J. Chem.* **40**, 393–398 (1962).
266. Edgell, W. F. & May, C. E. Raman and infrared spectra of  $\text{CF}_3\text{Br}$  and  $\text{CF}_3\text{I}$ . *J. Chem. Phys.* **22**, 1808–1813 (1954).
267. Pan, Z., Liu, M., Zheng, C., Gao, D. & Huang, W. Study of Karstedt's catalyst for hydrosilylation of a wide variety of functionalized alkenes with triethoxysilane and trimethoxysilane. *Chinese J. Chem.* **35**, 1227–1230 (2017).
268. Richard, T., Mercury, L., Poulet, F. & d'Hendecourt, L. Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy as a tool to characterise water in adsorption/confinement situations. *J. Colloid Interface Sci.* **304**, 125–136 (2006).
269. Stöber, W., Fink, A. & Bohn, E. Controlled growth of monodispersed silica spheres in the micron size range. *J. Colloid Interface Sci.* **26**, 62–69 (1968).
270. Kolbe, G. Das komplexchemische verhalten der kieselsäure. (1956).
271. Danks, A. E., Hall, S. R. & Schnepf, Z. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. *Mater. Horizons* **3**, 91–112 (2016).
272. Brinker, C. J. & Scherer, G. W. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. (Academic Press, 2013).
273. Kumar, P. & Mittal, K. L. *Handbook of Microemulsion Science and Technology*. (CRC Press, 1999).
274. Sallard, S. Etudes électrochimiques de cinétiques de polycondensation sol-gel et de la fractalité des xérogels. (2007).
275. Brinker, C. J. Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure. *J. Non. Cryst. Solids* **100**, 31–50 (1988).

276. Arriagada, F. J. & Osseo-Asare, K. Controlled hydrolysis of tetraethoxysilane in a nonionic water-in-oil microemulsion: a statistical model of silica nucleation. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **154**, 311–326 (1999).
277. Matsoukas, T. & Gulari, E. Dynamics of growth of silica particles from ammonia-catalyzed hydrolysis of tetra-ethyl-orthosilicate. *J. Colloid Interface Sci.* **124**, 252–261 (1988).
278. Matsoukas, T. & Gulari, E. Monomer-addition growth with a slow initiation step: A growth model for silica particles from alkoxides. *J. Colloid Interface Sci.* **132**, 13–21 (1989).
279. Bogush, G. H. & Zukoski IV, C. F. Studies of the kinetics of the precipitation of uniform silica particles through the hydrolysis and condensation of silicon alkoxides. *J. Colloid Interface Sci.* **142**, 1–18 (1991).
280. Tan, C. G. G., Bowen, B. D. D. & Epstein, N. Production of monodisperse colloidal silica spheres: Effect of temperature. *J. Colloid Interface Sci.* **118**, 290–293 (1987).
281. Reculosa, S. Synthèse de matériaux d'architecture contrôlée à base de silice colloïdale. (2004).
282. Van Blaaderen, A., Van Geest, J. & Vrij, A. Monodisperse colloidal silica spheres from tetraalkoxysilanes: particle formation and growth mechanism. *J. Colloid Interface Sci.* **154**, 481–501 (1992).
283. Bogush, G. H. & Zukoski, C. F. Uniform silica particle precipitation: an aggregative growth model. *J. Colloid Interface Sci.* **142**, 19–34 (1991).
284. Lindberg, R., Sundholm, G., Pettersen, B., Sjöblom, J. & Friberg, S. E. Multivariate analysis of the size dependence of monodisperse silica particles prepared according to the sol-gel technique. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **123–124**, 549–560 (1997).
285. Vrancken, K. C., Possemiers, K., Van Der Voort, P. & Vansant, E. F. Surface modification of silica gels with aminoorganosilanes. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **98**, 235–241 (1995).
286. Dugas, V. & Chevalier, Y. Surface hydroxylation and silane grafting on fumed and thermal silica. *J. Colloid Interface Sci.* **264**, 354–361 (2003).
287. Brunauer Stephen, Emmett P.H., T. E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319 (1938).
288. Sing, K. S. W. Adsorption methods for the characterization of porous materials. *Adv. Colloid Interface Sci.* **76–77**, 3–11 (1998).
289. Khalfaoui, M., Knani, S., Hachicha, M. A. & Lamine, A. Ben. New theoretical expressions for the five adsorption type isotherms classified by BET based on statistical physics treatment. *J. Colloid Interface Sci.* **263**, 350–356 (2003).
290. Weiland, E. Caractérisation des propriétés texturales et de transport de supports de catalyseurs : apport de la RMN du  $^{129}\text{Xe}$ . (2015).
291. Papadopoulos, F., Spinelli, M., Valente, S., Foroni, L., Orrico, C., Alviano, F. & Pasquinelli, G. Common tasks in microscopic and ultrastructural image analysis using ImageJ. *Ultrastruct. Pathol.* **31**, 401–407 (2007).

292. Mazzoli, A. & Favoni, O. Particle size, size distribution and morphological evaluation of airborne dust particles of diverse woods by scanning electron microscopy and image processing program. *Powder Technol.* **225**, 65–71 (2012).
293. Mozaffari, S., Li, W., Thompson, C., Ivanov, S., Seifert, S., Lee, B., Kovarik, L. & Karim, A. M. Colloidal nanoparticle size control: experimental and kinetic modeling investigation of the ligand-metal binding role in controlling the nucleation and growth kinetics. *Nanoscale* **9**, 13772–13785 (2017).
294. Debut, A., Vizuete, K., Pazmiño, K., Calderón, J., Gallegos, C. & Gaona, V. Effect of visual cognition on the measurement of particle size using ImageJ software. *Curr. Mater. Sci.* **14**, 141–154 (2021).
295. Gonell, F., Portehault, D., Julián-López, B., Vallé, K., Sanchez, C. & Corma, A. One step microwave-assisted synthesis of nanocrystalline W<sub>O</sub><sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> acid catalysts. *Catal. Sci. Technol.* **6**, 8257–8267 (2016).
296. Benfer, S. & Knözinger, E. Structure, morphology and surface properties of nanostructured ZrO<sub>2</sub> particles. *J. Mater. Chem.* **9**, 1203–1209 (1999).
297. Catauro, M. & Pacifico, S. Synthesis of bioactive chlorogenic acid-silica hybrid materials via the sol-gel route and evaluation of their biocompatibility. *Materials (Basel)*. **10**, 1–13 (2017).
298. McMurdie, H. F., Morris, M. C., Evans, E. H., Paretzkin, B., Wong-Ng, W. & Hubbard, C. R. Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns from The JCPDS Research Associateship. *Powder Diffr.* **1**, 265–275 (1986).
299. Yakout, S. M. & Hassan, H. S. Adsorption characteristics of sol gel-derived zirconia for cesium ions from aqueous solutions. *Molecules* **19**, 9160–9172 (2014).
300. Singh, A. K. & Nakate, U. T. Microwave synthesis, characterization, and photoluminescence properties of nanocrystalline zirconia. *Sci. World J.* **2014**, 349457 (2014).
301. Tian, R., Seitz, O., Li, M., Hu, W., Chabal, Y. J. & Gao, J. Infrared characterization of interfacial Si-O bond formation on silanized flat SiO<sub>2</sub>/Si Surfaces. *Langmuir* **26**, 4563–4566 (2010).
302. Alloul, H., Roques-Carnes, T., Toufaily, J., Kassir, M., Pelletier, M., Razafitianamaharavo, A., Hamieh, T. & Villiéras, F. Towards a better description of organosilane grafting onto silica particles using volumetric techniques based on molecular probing. *Adsorption* **22**, 923–937 (2016).
303. Gun'Ko, V. M., Vedamuthu, M. S., Henderson, G. L. & Blitz, J. P. Mechanism and kinetics of hexamethyldisilazane reaction with a fumed silica surface. *J. Colloid Interface Sci.* **228**, 157–170 (2000).
304. Catauro, M., Tranquillo, E., Risoluti, R. & Cipriotti, S. V. Sol-Gel synthesis, spectroscopic and thermal behavior study of SiO<sub>2</sub>/PEG composites containing different amount of chlorogenic acid. *Polymers* **10**, (2018).
305. Ji, T., Ma, C., Brisbin, L., Mu, L., Robertson, C. G., Dong, Y. & Zhu, J. Organosilane grafted silica: quantitative correlation of microscopic surface characters and macroscopic surface properties. *Appl. Surf. Sci.* **399**, 565–572 (2017).

306. Ji, T., Li, L., Wang, M., Yang, Z. & Lu, X. Carbon-protected Au nanoparticles supported on mesoporous TiO<sub>2</sub> for catalytic reduction of p-nitrophenol. *RSC Adv.* **4**, 29591–29594 (2014).
307. Robertson, J. High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors. *Reports Prog. Phys.* **69**, 327 (2005).
308. Wilk, G. D., Wallace, R. M. & Anthony, J. M. High- $\kappa$  gate dielectrics: Current status and materials properties considerations. *J. Appl. Phys.* **89**, 5243–5275 (2001).
309. Dobson, K. D. & McQuillan, A. J. In situ infrared spectroscopic analysis of the adsorption of aliphatic carboxylic acids to TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> from aqueous solutions. *Spectrochim. Acta Part A* **55**, 1395–1405 (1999).
310. Perrin, F. X., Nguyen, V. & Vernet, J. L. FT-IR spectroscopy of acid-modified titanium alkoxides: Investigations on the nature of carboxylate coordination and degree of complexation. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **28**, 205–215 (2003).
311. Alcock, N. W., Tracy, V. M. & Waddington, T. C. Acetates and acetato-complexes. Part 2. Spectroscopic studies. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **21**, 2243–2246 (1976).
312. Lin, J., Siddiqui, J. A. & Ottenbrite, R. M. Surface modification of inorganic oxide particles with Silane coupling agent and organic dyes. *Polym. Adv. Technol.* **12**, 285–292 (2001).

## **CHAPITRE 3**

---

**Electrolytes hybrides solides :  
Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique et  
mesures électrochimiques**



## Table des matières

<b>I. Impact de la nature et des propriétés texturales de l'oxyde métallique sur la conduction ionique des électrolytes hybrides solides.....</b>	<b>185</b>
<b>I.1. Analyse d'un échantillon par spectroscopie d'impédance électrochimique.....</b>	<b>185</b>
I.1.a. Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique .....	185
I.1.b. Interprétation des spectres et détermination de la conductivité ionique par EIS ..	187
I.1.c. Préparation des échantillons et protocoles de mesures EIS .....	191
I.1.c.i Ajout d'un sel de lithium au matériau hybride .....	191
I.1.c.ii Préparation des pastilles pour les analyses EIS .....	193
I.1.c.iii Matériel et méthodes de mesure .....	194
<b>I.2. Etat de surface et tailles des nanoparticules SiO<sub>2</sub> : impact sur les propriétés de conduction .....</b>	<b>195</b>
I.2.a. Impact de l'état de surface des nanoparticules SiO <sub>2</sub> sur la conductivité ionique .	195
I.2.a.i Modifications de surface des nanoparticules SiO <sub>2</sub> .....	196
I.2.a.ii Conductivité ionique des nanoparticules SiO <sub>2</sub> modifiées.....	198
I.2.b. Influence de la taille des nanoparticules sur les propriétés de conduction .....	201
<b>I.3. Choix du support oxyde : impact de la texture du matériau et de la densité de greffage .....</b>	<b>202</b>
<b>II. Analyse des électrolytes hybrides par spectroscopie d'impédance électrochimique .....</b>	<b>205</b>
<b>II.1. Facteurs clés pour la préparation d'un électrolyte hybride solide .....</b>	<b>207</b>
II.1.a. Impact du type de support sur la conductivité de l'électrolyte – (1) .....	207
II.1.b. Influence de la longueur du bras espaceur – (2-2') .....	209
II.1.c. Chaînes carbonées linéaires avec ou sans segments éthers – (3).....	210
II.1.d. Impact de la longueur des chaînes PEG – (4).....	211
II.1.e. Impact de la fonction d'ancrage – (5).....	214

II.1.f. Impact de la densité électronique du noyau imidazolium – (6).....	215
II.1.g. Impact de la longueur des substituants du cycle azoté – (7).....	215
<b>II.2. Développement et optimisation d'un électrolyte hybride solide.....</b>	<b>217</b>
II.2.a. Etude morphologique et structurale du matériau hybride ZrO <sub>2</sub> @IL .....	217
II.2.b. Etude de l'électrolyte ZrO <sub>2</sub> @IL/LiTFSI par RMN en phase solide .....	220
II.2.c. Optimisation du taux de LiTFSI dans l'électrolyte hybride .....	221
II.2.d. Confrontation avec l'électrolyte hybride SiO <sub>2</sub> @IL/LiTFSI .....	223
<b>III. Tests de stabilité électrochimique et intégration de l'électrolyte hybride en batterie tout-solide .....</b>	<b>225</b>
<b>III.1. Stabilité de l'électrolyte hybride solide ZrO<sub>2</sub>@IL/LiTFSI .....</b>	<b>225</b>
III.1.a. Stabilité chimique .....	225
III.1.b. Stabilité électrochimique .....	226
III.1.b.i Stabilité de ZrO <sub>2</sub> @IL/LiTFSI vs lithium métal .....	226
III.1.b.ii Stabilité de ZrO <sub>2</sub> @IL/LiTFSI vs l'alliage In-Li .....	228
<b>III.2. Intégration de l'électrolyte hybride en batterie tout-solide .....</b>	<b>231</b>
III.2.a. Mise en forme des demi-cellules .....	231
III.2.a.i Les différents dispositifs étudiés pour un assemblage tout-solide .....	231
III.2.a.ii Assemblage d'une demi-cellule en matrice de compression.....	232
III.2.a.iii Demi-cellule en matrice pour batteries tout-solide .....	234
III.2.b. Intégration en demi-cellules et analyses électrochimiques.....	234
III.2.b.i Analyses EIS et tests électrochimiques des demi-cellules .....	234
III.2.b.ii Impact des interfaces sur les performances du système ASSB.....	241
III.2.b.iii Perspectives et analyses complémentaires .....	242
<b>Conclusion .....</b>	<b>243</b>
<b>IV. Bibliographie .....</b>	<b>245</b>

## I. Impact de la nature et des propriétés texturales de l'oxyde métallique sur la conduction ionique des électrolytes hybrides solides

### I.1. Analyse d'un échantillon par spectroscopie d'impédance électrochimique

#### I.1.a. Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique

Dans le cadre de cette thèse, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est l'outil utilisé pour étudier la conductivité ionique au sein des électrolytes solides. De manière plus globale, la conductivité électrique d'un matériau permet de caractériser le passage d'un courant électrique induit par le déplacement de porteurs de charges, tels que des ions ou des électrons : on parle alors de conduction ionique ou de conduction électronique, respectivement. La coexistence de ces deux modes dans un matériau étant envisageable. La conductivité totale,  $\sigma_{tot}$ , d'un matériau s'écrit :

$$\sigma_{tot} = \sum_i n_i Z_i e \mu_i \quad (1)$$

Où  $n_i$ ,  $Z_i e$  et  $\mu_i$  sont, respectivement, le nombre par unité de volume, la charge et la mobilité des porteurs mobiles  $i$ .<sup>83,313</sup>

Par ailleurs, la contribution d'une espèce mobile  $i$  à la conductivité totale  $\sigma_{tot}$  se caractérise par le nombre de transport  $t_i = \sigma_i / \sigma_{tot}$  où  $\sigma_i$  est la conductivité partielle provenant du porteur  $i$ .

Dans le cas des électrolytes solides, isolants électroniques, une seule espèce ionique est mobile. La relation  $\sigma_{tot}$  (1) peut alors être simplifiée par l'expression suivante :

$$\sigma = n Z e \mu \quad (2)$$

Dans cette expression, la conductivité ionique  $\sigma$  est la traduction de la mobilité non-aléatoire des porteurs de charges lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique extérieur. Dans le cas des conducteurs ioniques, la concentration de ces porteurs est activée thermiquement selon l'expression :

$$n = n_0 \exp\left(\frac{-E_c}{kT}\right) \quad (3)$$

Comprenant la constante  $n_0$ , l'énergie de création des porteurs mobiles  $E_c$ , la constante de Boltzmann  $k$  et la température  $T$ .

D'autre part, l'expression de la mobilité s'écrit à partir du modèle de la diffusion :

$$\mu = \frac{(Zed)^2 v_0^\alpha}{kT} \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \quad (4)$$

$d$  et  $v_0$  étant respectivement la distance moyenne parcourue par le porteur mobile et la fréquence du saut,  $\alpha$  étant un paramètre relatif aux dimensions du matériau et  $E_m$  correspondant à l'énergie de migration de ces porteurs mobiles.

Or, la relation de Nernst-Einstein permet de relier la mobilité  $\mu$  au coefficient de diffusion  $D$  par la relation suivante :  $\mu = \frac{ze}{kT} D$ . C'est pourquoi d'après l'équation précédente (4),  $D = D_0 \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right)$  où  $D_0$  est le facteur de fréquence  $D_0 = \alpha d^2 v_0$ .

A partir de l'ensemble de ces expressions, il est ainsi possible de décrire la conductivité ionique en fonction de la température absolue  $T$  par la relation :

$$\sigma = \frac{n_0 (ze)^2 D_0}{kT} \exp\left(-\frac{E_c + E_m}{kT}\right) \quad (5)$$

Empiriquement, la conductivité  $\sigma$  est liée en majorité à la température absolue par une relation modifiée d'Arrhénius que l'on peut écrire :

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (6)$$

Où  $A$  est une constante et  $E_a$  est l'énergie d'activation du mécanisme de conduction. Cette dernière est la somme de l'énergie de création et de migration des porteurs de charges mobiles, autrement dit :  $E_a = E_c + E_m$ .

Si l'on considère des analyses réalisées dans la majorité des cas entre 25 °C et 80 °C, des variations significatives du terme pré-exponentiel  $\frac{A}{T}$  ne seront pas observées sur ce domaine étroit de température. Il est alors possible de simplifier l'expression (6) de la conductivité ionique :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (7)$$

Dont le terme pré-exponentiel  $\sigma_0$  est globalement constant.<sup>83,313</sup>

Les matériaux étudiés au cours de cette thèse respectent expérimentalement cette approximation et vérifie par conséquent cette dernière relation.

### I.1.b. Interprétation des spectres et détermination de la conductivité ionique par EIS

La spectroscopie d'impédance électrochimique a été privilégiée pour cette étude car il s'agit d'une technique d'analyse non destructive pouvant fournir plus d'informations que les techniques DC (*direct current*, en français : courant continu) ou les mesures de fréquence unique. Entre autres, l'EIS permet : de distinguer plusieurs réactions électrochimiques ayant lieu ; identifier les réactions limitées par la diffusion ; fournir des informations sur le comportement capacitif d'un système ; tester un assemblage complet en utilisant les propres électrodes de cet assemblage. Les mesures EIS sont réalisées selon les étapes suivantes : *i*) une perturbation sinusoïdale (courant ou tension) d'une fréquence fixe est appliquée sur le système ; *ii*) la réponse est mesurée et l'impédance complexe est calculée pour chaque fréquence, selon  $Z_\omega = E_\omega / I_\omega$  (où  $E_\omega$  et  $I_\omega$  dépendent de la fréquence) ; *iii*) les mesures sont répétées sur une large plage de fréquences pour permettre la détermination complète du comportement électrique du système. Ainsi, à chaque fréquence est calculée la partie réelle  $Z_r(\omega)$  et imaginaire  $Z_i(\omega)$  de l'impédance. Deux modes de représentation des mesures sont principalement utilisés : le premier consiste à tracer point par point la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle  $Z_i = f(Z_r)$ , également rencontré sous la forme  $-\text{Im}(Z) = f(\text{Re}(Z))$ . Ce mode, appelé « plan complexe » ou « diagramme de Nyquist »,<sup>314</sup> associe à chaque point la valeur de l'impédance à une fréquence donnée. Le second mode consiste à tracer le module de l'impédance  $|Z|$  ( $Y_1$ ) et la phase de l'impédance ( $Y_2$ ) en fonction de la fréquence (représentation Bode).<sup>315</sup> Ci-dessous sont regroupés les intérêts et les limites à l'utilisation de chacun des modes de représentations.

<b>Nyquist plot</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Facilité de lecture des courbes, forme du signal caractéristique des mécanismes</li> <li>- La relation entre l'impédance et la fréquence est perdue</li> <li>- Les faibles impédances peuvent être chevauchées par les plus importantes</li> </ul>
<b>Bode Plot</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- La valeur des fréquences est explicite</li> <li>- Représentation adaptée dans le cas d'un module variant beaucoup avec la fréquence</li> <li>- Faibles résistances facilement discriminables par rapport aux plus importantes</li> </ul>

En outre, trois critères essentiels définissent un système valide pour effectuer des mesures EIS : *i*) **linéarité** – le système doit obéir à la loi d'Ohm ( $E = IZ$ ) où  $Z$  est indépendant de l'amplitude de la perturbation. Cela est vérifié en appliquant une perturbation de faible

amplitude (1 à 10 mV dans le cas d'un signal en tension) pour une réponse pseudo-linéaire du système ; **ii) Stabilité** – Le système ne doit pas évoluer dans le temps (corrosion etc.) et doit revenir à son état d'origine une fois la perturbation supprimée ; **iii) Causalité** – La réponse du système est due uniquement à la perturbation appliquée.

Concernant les matériaux solides, la conductivité ionique est mesurée par spectroscopie d'impédance à l'échelle macroscopique, la plupart du temps sur des pastilles. De ce fait, les spectres d'impédance rendent compte de la conductivité ionique macroscopique totale, comprenant ainsi les caractéristiques structurales aux échelles micro et mésoscopiques.<sup>83</sup>

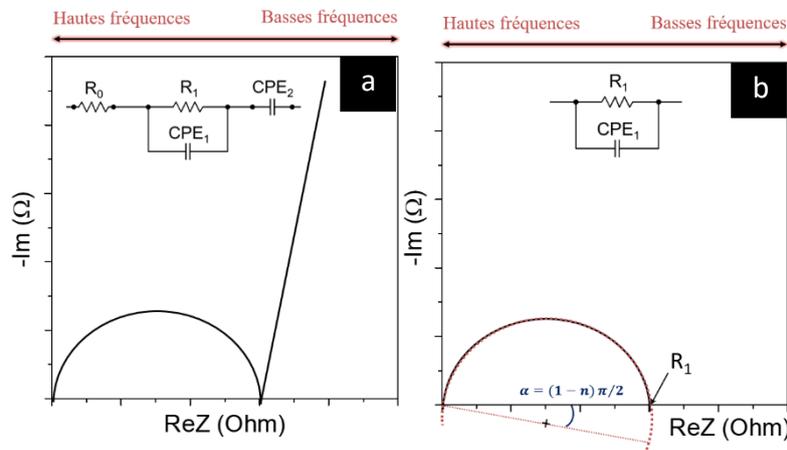
Afin d'effectuer une mesure de conductivité sur un électrolyte solide, une pastille d'électrolyte d'aire et d'épaisseur connue est prise en sandwich entre deux électrodes bloquantes ou non-bloquantes pour l'ion conducteur. La configuration électrode bloquante/électrolyte solide/électrode bloquante a été utilisée dans cette étude. La [Figure 3-1](#) reproduit un diagramme de Nyquist typique d'un électrolyte solide. La courbe peut être divisée en deux parties dans lesquelles : la partie haute fréquence du tracé représente un demi-cercle interceptant l'axe des réels et la partie basse fréquence représente une ligne droite (la fréquence diminue de gauche à droite du tracé). Le circuit équivalent dessiné sur la figure est utilisé afin de modéliser la courbe expérimentale à l'aide d'un modèle mathématique. Ce circuit est constitué : **i)** d'une résistance  $R_0$  attribuée à la somme des résistances induites par les électrodes (non-bloquantes, dans cette étude) et du circuit extérieur (câblage, résistance de contact, etc) ; **ii)** d'une résistance  $R_1$  et d'un élément à phase constante  $CPE_1$  (de l'anglais *Constant Phase Element*) correspondant respectivement à la résistance et la capacité de l'électrolyte ; **iii)** d'un élément  $CPE_2$  correspondant à l'impédance des interfaces électrode/électrolyte.<sup>242</sup> Ce dernier a pour rôle de représenter l'éventuelle rugosité à la surface des électrodes ainsi que la porosité à la surface des électrolytes, responsables de l'inflexion de la droite par rapport à la verticale, aux basses fréquences.<sup>316</sup> L'ajustement des valeurs modélisées aux valeurs expérimentales permet d'obtenir les paramètres des composants du circuit équivalent. Cet ajustement a été réalisé à l'aide du logiciel Zview (il existe entre autres Nova et EC-lab).

La question de l'emploi d'un CPE dans le circuit équivalent nécessite de s'y attarder. Mathématiquement, un condensateur C et une résistance R montée en parallèle sont représentés par un demi-cercle de diamètre R dans la représentation de Nyquist  $Z_i = f(Z_r)$ , on parle de circuit R//C. Dans ce cas idéal, le centre de l'arc de cercle devrait se situer sur l'axe des

abscisses. Expérimentalement, ce centre se situe souvent en dessous de l'axe des abscisses du fait de la rugosité de surface des électrodes et des échantillons. L'élément CPE, créé empiriquement, est utilisé pour remplacer le condensateur idéal afin de traduire l'écart du système à la loi de Debye. L'élément à phase constante tient son nom de l'angle constant qu'il décrit avec l'axe des abscisses, d'une valeur  $n\pi/2$ , et varie en fonction de la fréquence selon :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A(2\pi j\nu)^n} \quad (8)$$

Où  $A$  est une constante positive,  $n$  est identifiée comme une constante indépendante de la température ( $0 > n > 1$ ),  $j$  est un nombre imaginaire ( $j = \sqrt{-1}$ ),  $\nu$  est la fréquence du champ électrique appliqué.<sup>316,317</sup>



**Figure 3-1 :** (a) Diagramme de Nyquist d'un système d'électrode bloquante/électrolyte solide/électrode bloquante et son circuit équivalent correspondant ; (b) Diagramme de Nyquist d'un circuit R//CPE.

Dès lors que la rugosité à la surface de l'électrode augmente, la valeur de  $n$  diminue. Par ailleurs, lorsque  $n$  est égale à 1, l'expression d'un condensateur idéal est retrouvée. Pour conclure, un circuit R//CPE est représenté sur le diagramme de Nyquist par un arc de cercle dont le centre est déplacé d'un angle  $\alpha = (1 - n) \pi/2$ , comme illustré sur la [Figure 3-1, b](#).

Concernant les mesures de conductivité ionique d'un électrolyte, le dispositif de mesure possédant des électrodes symétriques (de type métal/électrolyte/métal) dites « bloquantes » pour les ions conducteurs, permet d'observer uniquement le comportement de l'électrolyte sur le spectre d'impédance. Pour effectuer des mesures sur les électrolytes solides, la géométrie plan/plan (*through-plan*) est couramment utilisée et a été sélectionnée pour cette étude. Il existe également des électrodes latérales et interdigitées.<sup>242,318</sup> Utilisée pour mesurer la conductivité

d'électrolytes solides, liquides ou gélifiés, la géométrie plan/plan consiste en deux électrodes métalliques de tailles égales, disposées parallèlement et de manière symétrique selon un plan central. Au sein d'un tel dispositif, les lignes de courants en présence sont estimées être uniformes et orthogonales aux électrodes. Quant aux effets de bords, ils sont négligeables étant donné que la surface des électrodes est très supérieure à la distance inter-électrodes. L'expression  $\sigma = k/R$  permet de relier la conductivité ( $\sigma$ ) à la résistance des électrolytes ( $R$ ), par la valeur de la constante de cellule ( $k$ , en  $\text{cm}^{-1}$ ). La résistance  $R$  est obtenue à partir des composants du circuit équivalent, défini précédemment. Pour un tel dispositif plan/plan,  $k$  est le rapport de la distance entre les électrodes ( $l$ ) et l'aire des électrodes ( $A$ ).

Lorsqu'il s'agit d'un dispositif comportant des électrodes circulaires, la constante de cellule s'écrit :

$$k = \frac{l}{A} = \frac{l}{\pi r^2} \quad (9)$$

Ainsi, pour des mesures effectuées avec une pastille d'électrolyte dont le diamètre et l'épaisseur ( $d$ ) sont connus, la conductivité est donnée par la relation suivante<sup>242</sup> :

$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{d}{A} \quad (10)$$

Avec  $A = \pi r^2$  où  $r$  est le rayon de la pastille.

Par ailleurs, les échantillons sous forme de pastilles étudiés dans le cadre cette thèse possèdent une compacité de 60 % à 70 % (soit 40 % à 30 % de porosité, respectivement). Les pores représentent alors une part non négligeable de l'échantillon et sont pris en compte dans la mesure de conductivité totale du composite. Selon Ingram *et al.*, il est possible de calculer la conductivité de l'électrolyte sans tenir compte des pores, autrement dit, de corriger les valeurs des conductivités mesurées en fonction de la porosité des échantillons.<sup>319</sup> Pour cela, les pores sont considérés comme une phase non conductrice ( $\sigma_{\text{phase à faible conductivité}} = 0$ ). Les nanoparticules d'oxydes modifiées par les liquides ioniques de notre étude, représentent la phase la plus conductrice. Lors de la mise en forme de la pastille, les pores sont considérés comme étant répartis aléatoirement au sein de l'échantillon. Cette configuration pourrait donc correspondre à la définition d'un milieu symétrique de Bruggeman, représenté comme suit : l'ensemble de la phase composite doit être remplie d'ellipsoïdes orientés (sphères), d'une gamme de taille infinie, au sein de laquelle les ellipsoïdes doivent être distribués aléatoirement avec le rapport

de volume correct entre les deux phases ([Schéma 3-1](#)).<sup>320</sup> Lorsque la théorie des milieux symétriques de Bruggeman est applicable, McLachlan *et al.* proposent d'utiliser une expression permettant de calculer la conductivité du composite ( $\sigma_m$ ) en fonction de la conductivité de la phase la plus conductive ( $\sigma_h$ ) :<sup>320</sup>

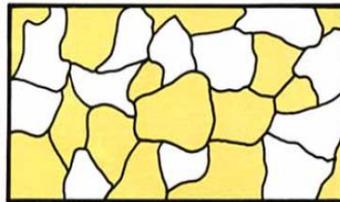
$$\sigma_m = \sigma_h [1 - 3/2 f] \quad (11)$$

Où  $f$  est la fraction volumique de la phase ayant la plus faible conductivité. Ingram *et al.* utilisent cette expression afin de prendre en compte la porosité de leurs échantillons, dans les mesures de conductivités.<sup>319</sup> Ainsi, pour des échantillons d'une densité de 60 % à 70 %, cette équipe de recherche a corrigé la mesure de conductivité en utilisant l'équation du milieu symétrique de Bruggeman, qu'ils écrivent alors :

$$\sigma_{mesurée} = \sigma_{réelle} [1 - 3/2 f] \quad (12)$$

Avec  $f$  la fraction volumique de la porosité. En outre, ils précisent que cette correction n'est applicable que pour  $0 \leq f \leq 0,4$ .

Pour conclure, à partir de l'expression décrite par Ingram *et al.*, cette correction a été appliquée à toutes les mesures de conductivités mesurées au cours de la présente étude.



[Schéma 3-1](#) : Représentation d'un milieu symétrique de Bruggeman (phase conductrice en jaune, phase isolante en blanche). Schéma présenté dans les travaux de McLachlan *et al.*

### I.1.c. Préparation des échantillons et protocoles de mesures EIS

Cette partie présente les étapes de préparation d'un échantillon jusqu'à son analyse par EIS.

#### I.1.c.i Ajout d'un sel de lithium au matériau hybride

En premier lieu, une quantité désirée de sel de lithium LiTFSI est ajoutée au sein des échantillons destinés à l'analyse EIS. L'ajout de ce sel dans le matériau hybride obtenu en amont est nécessaire à la préparation d'un électrolyte hybride, sans quoi aucune conductivité

n'est mesurée au seuil minimal de détection. Les matériaux hybrides ont été nommés « *oxyde@IL* », tandis que les électrolytes hybrides sont écrits « *oxyde@IL/X wt% LiTFSI* ». La quantité nécessaire de LiTFSI est ajoutée à une suspension alcoolique (éthanol) contenant le matériau hybride. Pour citer un exemple, 250 mg de LiTFSI sont ajoutés à 1 g d'*oxyde@IL* afin de préparer l'électrolyte *oxyde@IL/20 wt% LiTFSI*. La suspension ainsi obtenue est agitée sous ultrasons pendant 1 h puis le solvant est évaporé sous agitation constante. L'agitation est nécessaire, en particulier pour les matériaux hybrides  $ZrO_2@IL$ , afin de s'assurer d'une homogénéisation efficace. En effet, la dispersion des NPs de  $ZrO_2$  n'est pas optimale et la suspension décante très rapidement. La quantité de LiTFSI pourrait alors ne pas se répartir de manière identique au sein de l'échantillon.

L'électrolyte hybride *oxyde@IL/X wt% LiTFSI* est récupéré sous forme de poudre, puis séché sous vide à 110 °C pendant une nuit avant d'être transféré en boîte à gants, sous atmosphère d'argon. L'électrolyte solide obtenu n'est pas dégradé sous air cependant la présence de LiTFSI le rend hygroscopique. C'est pourquoi, tout contact avec l'air est évité au cours du transfert, au risque de fausser les résultats de conductivité avec la présence de traces d'eau. D'autre part, l'influence de l'étape de séchage sur la conductivité a été évaluée par une comparaison entre deux électrolytes hybrides  $ZrO_2@IL/20 wt% LiTFSI$ , séchés sous vide pendant 12 h à 90 °C et 110 °C, respectivement. Une conductivité supérieure de deux décades est mesurée pour l'échantillon séché à 90 °C (Figure 3-2). L'eau résiduelle, possiblement emprisonnée dans la porosité des pastilles EIS, permet une conduction plus rapide des ions lithium à travers l'électrolyte hybride. Cette comparaison met en évidence l'importance d'un séchage optimal pour permettre la reproductibilité des mesures EIS et de la préparation d'un électrolyte hybride solide.

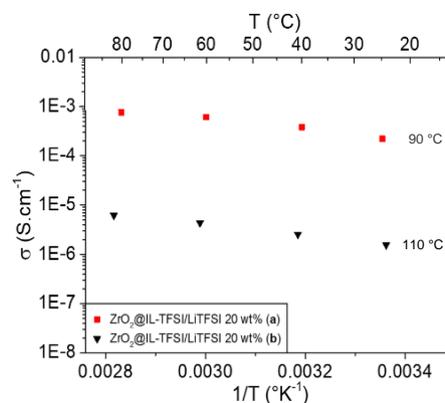


Figure 3-2 : Dépendance en température de la conductivité ionique des échantillons  $ZrO_2@/20 wt% LiTFSI$  séché sous vide pendant 12 h à : (a) 90 °C et (b) 110 °C.

### I.1.c.ii Préparation des pastilles pour les analyses EIS

L'échantillon est analysé par EIS sous forme de pastille. Des collecteurs de courants sont ajoutés entre les électrodes du porte-échantillon et l'échantillon afin de : *i*) protéger les électrodes (plaquées Or) sensibles à la réactivité des échantillons, *ii*) épouser la rugosité de surface des pastilles, afin de réduire les résistances aux interfaces électrodes/échantillon. En outre, l'absence de ces collecteurs réduit la tenue mécanique des pastilles. Deux types de collecteurs ont été envisagés : une feuille d'aluminium (0,003 mm d'épaisseur) et une feuille de graphite souple (PAPYEX®). Ci-dessous, le [Tableau 3-1](#) présente les caractéristiques observées pour chaque collecteur. La feuille de graphite souple a été sélectionnée malgré une faible adhésion à la pastille qui pourrait avoir pour conséquence d'augmenter la résistance aux interfaces. En contrepartie, il est possible de retirer la feuille sans détériorer ni contaminer l'échantillon avec des fragments de collecteurs, contrairement à la feuille d'aluminium. Cependant, les feuilles de graphite peuvent contenir des molécules utilisées par le fournisseur pour leur mise en forme. Après lavage à l'éthanol, elles subissent donc un séchage sous vide afin d'entraîner la désorption des molécules (12 h à 200 °C). Néanmoins, la porosité très importante des feuilles de graphite est un obstacle à la décontamination de celles-ci, comparativement aux feuilles d'aluminium.

Aluminium	Graphite souple
- Souplesse et finesse : épouse la surface	- Très forte compressibilité : épouse les rugosités
- Faible porosité	- Forte porosité
- Parfaite adhésion à la pastille après mise en forme	- Adhésion faible à la pastille après mise en forme
- Mise en forme destructive : collecteur non retirable de la surface.	- Mise en forme non destructive : collecteur retirable de la surface
- Onéreux	- Moins onéreux

[Tableau 3-1](#) : Avantages et inconvénients des collecteurs de courant en aluminium et graphite souple.

Les différents électrolytes ont été pressés à froid sous forme de pastilles de 10 mm de diamètre avec une pression de 625 MPa pendant 5 min ([Figure 3-3](#)). Cette pression est atteinte en effectuant des paliers de 1 min tous les 125 MPa de sorte à relâcher les contraintes pouvant exister au sein de l'échantillon. Les pastilles sont réalisées à partir de 150-155 mg de poudre

introduite dans une matrice de compression en acier inoxydable (SPECAC). Une épaisseur d'environ 0,50-0,60 mm est obtenue pour une compacité comprise entre 60 % et 70 %.

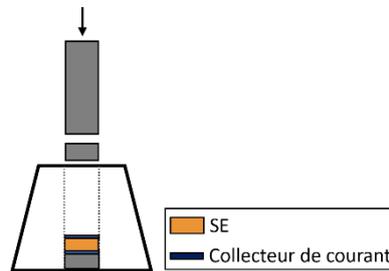


Figure 3-3 : Mise en forme d'une pastille d'électrolyte solide (SE) pour analyse par EIS.

### 1.1.c.iii Matériel et méthodes de mesure

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées avec un analyseur de réponse en fréquence MTZ-35 (BioLogic Company) couplé à un système contrôlant la température de l'échantillon par effet Peltier (*Intermediate temperature system*, ITS). La pastille, prise en sandwich entre deux feuilles de PAPYEX® comme illustré sur la Figure 3-4, est transférée entre deux électrodes de type plan/plan (*through-plan*). La combinaison des collecteurs de courant et des électrodes assure le rôle d'une électrode bloquante d'ions. L'assemblage est ensuite introduit, sous argon, dans un porte-échantillon hermétique asymétrique (CESH, *controlled environment sample holder*, BioLogic Company). La cellule CESH est placée dans l'ITS puis les spectres d'impédance AC sont enregistrés dans la gamme de fréquences de 30 MHz à 0,1 Hz avec un signal d'excitation d'amplitude de 0,05 V.

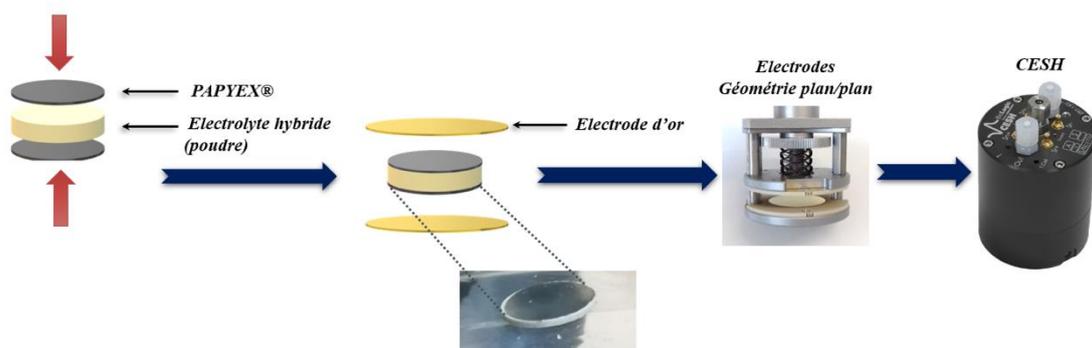


Figure 3-4 : Préparation d'une pastille d'électrolyte hybride en vue d'une analyse par EIS dans une cellule hermétique (CESH).

La majeure partie des spectres ont été obtenus après deux cycles de chauffage/refroidissement. Ce cycle débute à partir de 20 °C jusqu'à 100 °C (1 °C/min), avec une stabilisation en température de 20 min avant chaque mesure d'impédance ayant lieu tous

les 20 °C. Le premier cycle de chauffage jusqu'à 100 °C est nécessaire afin d'obtenir un second cycle identique en chauffage et refroidissement. A contrario, les mesures de la phase de chauffe diffèrent du refroidissement lors du premier cycle. De plus, les conductivités mesurées sont supérieures d'une décade à basses température (20 °C - 40 °C) par rapport au chauffage initial. L'hypothèse émise est le possible réarrangement des ILs au cours du chauffage jusqu'à l'obtention d'une position stable et favorable à une meilleure conductivité des ions ou le une meilleure organisation du LiTFSI au sein de matériau hybride.

Les résultats obtenus sont traités avec le logiciel Zview afin d'effectuer l'ajustement des valeurs modélisées, par le circuit équivalent présenté en [Figure 3-1](#), en fonction des résultats expérimentaux. A partir des valeurs estimées de la résistance  $R_1$ , les conductivités ioniques  $\sigma_{mesurée}$  sont calculées pour chaque température à l'aide de l'expression présentée en [Partie I.1.b.](#)<sup>242</sup> A ces résultats est appliquée la correction de porosité décrite par Ingram *et al.*<sup>7</sup> :

$$\sigma_{mesurée} = \frac{1}{R} \times \frac{d}{A} \quad ; \quad \sigma_{mesurée} = \sigma_{réelle} [1 - 3/2 f] \quad (12)$$

Les conductivités  $\sigma_{réelle}$  (S/cm) sont tracées en fonction de  $1/T$  ( $K^{-1}$ ). Il est également possible de calculer l'énergie d'activation  $E_a$  (l'énergie nécessaire à un ion pour sauter d'un site à un autre) à partir de l'expression présentée en [Partie I.1.a.](#)<sup>83,313</sup>  $\sigma = \sigma_0 \exp(-\frac{E_a}{kT})$ . En effet, tracer  $\sigma T = f(1/T)$  permet de déterminer la pente ( $p$ ) de la droite à partir de laquelle  $E_a$  (en J) est calculée selon l'expression suivante :  $p = \frac{E_a}{k \cdot \ln(10)}$ , où  $k$  est la constante de Boltzmann.

## I.2. Etat de surface et tailles des nanoparticules SiO<sub>2</sub> : impact sur les propriétés de conduction

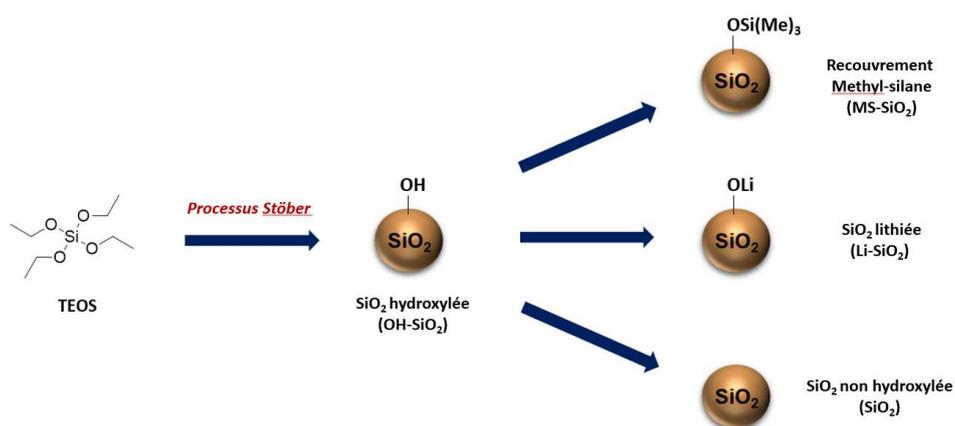
### I.2.a. Impact de l'état de surface des nanoparticules SiO<sub>2</sub> sur la conductivité ionique

Le premier objectif de cette étude est de déterminer les paramètres impliqués dans la conduction ionique des électrolytes hybrides (composés de nanoparticules d'oxydes modifiées). L'objectif final à atteindre est de préparer un électrolyte hybride optimisé. Trois principaux axes ont guidé ces recherches, que sont l'étude de : *i*) l'impact du support ; *ii*) l'influence de la structure chimique et *iii*) l'impact de l'ancrage, sur les propriétés de conduction des électrolytes

préparés. C'est la raison pour laquelle l'influence de l'état de surface de la silice a été étudiée dans un premier temps.

### 1.2.a.i Modifications de surface des nanoparticules $\text{SiO}_2$

Les nano-objets de  $\text{SiO}_2$  ont été obtenus par le procédé Stöber et sont décrits en [Chapitre 2–II.1.b](#). Ces nanoparticules sphériques mesurent 40 – 45 nm de diamètre, possèdent une distribution en taille de pores étroite et une surface BET de 64  $\text{m}^2/\text{g}$ . Plusieurs modifications de surface ont été opérées sur ces nanoparticules telles que de la lithiation (échantillon nommé  $\text{Li-SiO}_2$ ), de la calcination ( $\text{SiO}_2$ ), de l'hydroxylation ( $\text{OH-SiO}_2$ ) et du recouvrement de surface par une molécule hydrophobe (MS- $\text{SiO}_2$ ), le hexaméthylsilazane (HMDS). Ces modifications ont été effectuées de manière à sonder l'impact de l'état de surface sur la conductivité ionique au sein de ces échantillons ([Figure 3-5](#)).



[Figure 3-5](#) : Modifications de la surface des NPs de  $\text{SiO}_2$  hydroxylées ( $\text{OH-SiO}_2$ ) par : recouvrement de surface avec HMDS (MS- $\text{SiO}_2$ ), Lithiation ( $\text{Li-SiO}_2$ ) et calcination ( $\text{SiO}_2$ ) (de haut en bas).

La marche à suivre pour réaliser les modifications de surface est décrite ci-après tandis que le protocole complet est détaillé en [Partie Exp.–II.3](#).

*i)* Le recouvrement de la surface des NPs par HMDS est réalisé à partir de NPs de silice mises en suspension et d'un excès de HMDS. Après agitation et lavage du mélange, la poudre résultante est séchée sous vide pendant une nuit.

*ii)* La lithiation de la surface des NPs est effectuée en ajoutant la quantité adéquate de LiOH à une suspension aqueuse de  $\text{SiO}_2$ . Après agitation et lavage du mélange, les NPs sont récupérées par évaporation du solvant, puis séchées sous vide pendant une nuit.

*iii)* La calcination et la réhydroxylation des NPs sont effectuées en chauffant les NPs de SiO<sub>2</sub> à 500 °C pendant 6 h. Au-dessus de 350 °C, les groupements silanols de surface se désorbent par une réaction de condensation conduisant à la formation de ponts siloxanes (Si-O-Si) plus stables, selon le mécanisme proposé par Vansant *et al.* en 1995.<sup>285</sup> Enfin, l'hydroxylation des SiO<sub>2</sub> consiste à mettre les nanoparticules en suspension dans une solution d'acide concentrée. Après lavage des NPs, la silice est séchée sous vide avant utilisation.

Les nanoparticules ainsi préparées sont analysées par spectroscopie FTIR en mode réflexion diffuse (DRIFT) afin d'observer uniquement l'état de surface des matériaux. (Figure 3-6). Tous les spectres IR des échantillons de NPs modifiées possèdent :

**1)** Une bande d'absorption à 3670 cm<sup>-1</sup> correspondant aux groupes silanols impliqués dans des liaisons hydrogène (avec de l'eau ou des groupes silanols vicinaux) ; **2)** une large bande de combinaison<sup>9</sup> Si-O-Si à 1860 cm<sup>-1</sup> ainsi qu'une bande large de vibrations asymétrique ν<sub>a</sub>Si-O-Si entre 1000-1150 cm<sup>-1</sup> ; **3)** une bande de faible intensité à 790 cm<sup>-1</sup> représentant la structure cyclique des tétraèdres SiO<sub>4</sub> (anneaux siloxanes) ; **4)** une bande à 515 cm<sup>-1</sup> attribuée aux vibrations de déformation δO-Si-O.<sup>301,302,304,305</sup>

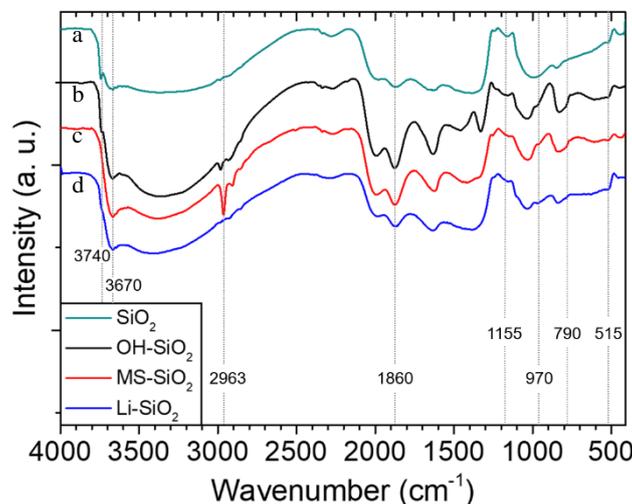


Figure 3-6 : Analyses spectroscopiques FTIR-DRIFT des nanoparticules de silice modifiées par : **a)** calcination, **b)** hydroxylation, **c)** recouvrement par HMDS et **d)** lithiation de surface.

Par ailleurs, la suppression des protons labiles a été obtenue en réalisant le recouvrement de la surface des NPs avec le réactif HMDS dans des conditions inertes. Un pic d'absorption intense et décalé, identifiable à 2963 cm<sup>-1</sup>, est attribué aux groupes alkyles du fragment triméthylsilyl (TMS). La disparition de la bande d'absorption à 3740 cm<sup>-1</sup>, correspondant aux

vibrations d'étirement des groupes Si-OH isolés, témoigne en faveur de l'existence d'une liaison covalente liant le groupe TMS aux groupes OH de surface par une liaison Si-O-Si.

En outre, la lithiation de surface a été réalisée pour étudier l'influence de l'ajout de lithium sur la conductivité ionique ainsi que le rôle des protons labiles. La diminution de la bande d'absorption SiO-H des silanols isolés à  $3740\text{ cm}^{-1}$  atteste d'une lithiation, au moins partielle, des silanols de surface.

Enfin, l'analyse FTIR-DRIFT des NPs de silice calcinées ( $\text{SiO}_2$ ) révèle l'augmentation d'intensité de la bande d'absorption des groupes Si-OH isolés à  $3740\text{ cm}^{-1}$ . Conformément à la littérature, ces groupes ont été formés par la déshydroxylation des silanols impliqués dans des liaisons hydrogène (avec des molécules d'eau ou des groupes silanols vicinaux).<sup>286</sup> A l'inverse, après réhydroxylation ( $\text{OH-SiO}_2$ ) l'absorption des Si-OH isolés perd en intensité au détriment des silanols liés avec des liaisons hydrogènes, dont la bande d'absorption gagne en intensité à  $3670\text{ cm}^{-1}$ .

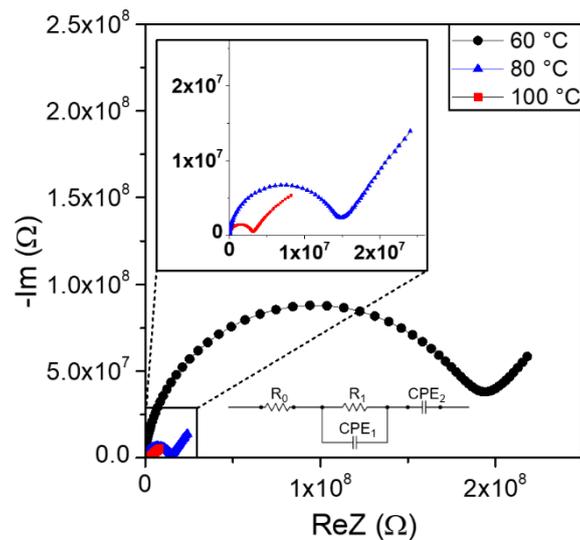
Pour finir, la bande d'absorption située à  $970\text{ cm}^{-1}$ , identifiée comme étant la vibration de déformation  $\delta\text{Si-OH}$  est absente du spectre des NPs calcinées. Cette information atteste de la présence de ponts siloxanes. La littérature informe en effet de la formation de ces ponts à partir de  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , par la réaction de déshydratation thermique au cours de laquelle deux silanols voisins se condensent en un pont siloxane.<sup>286</sup> A  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , on observe donc à la surface des nanoparticules une diminution des groupes Si-OH liés par des liaisons hydrogène, en parallèle d'une augmentation des groupes silanols isolés ainsi qu'une augmentation des ponts siloxanes.

#### *1.2.a.ii Conductivité ionique des nanoparticules $\text{SiO}_2$ modifiées*

Pour préparer les mesures de conductivité ionique par EIS, 13,8 wt% de LiTFSI sont mélangés à une suspension aqueuse contenant OH-SiO<sub>2</sub> ou Li-SiO<sub>2</sub>, de manière à ajouter des ions lithium mobiles dans le matériau. MS-SiO<sub>2</sub>, quant à lui, est suspendu dans de l'acétonitrile compte tenu de sa surface hydrophobe, ainsi que l'échantillon calcinée SiO<sub>2</sub> de sorte à ne pas réhydrater sa surface calcinée. Cette valeur relativement faible de LiTFSI a été choisie de sorte à permettre la mesure des conductivités ioniques des matériaux (au dessus du seuil de détection des appareils de mesure) tout en ne faisant pas interférer la conductivité du LiTFSI avec les valeurs de conductivité des échantillons étudiés.

Tous les mélanges sont ensuite séchés selon le protocole décrit en [Partie I.1.c.i](#), afin d'éviter tout impact de l'eau résiduelle sur les résultats.

La conductivité ionique des mélanges SiO<sub>2</sub>/13,8 wt% LiTFSI de NPs modifiées ou non modifiées est étudiée par EIS à différentes températures. Dans un premier temps, les résultats EIS sont représentés dans un plan complexe de la même manière que l'échantillon OH-SiO<sub>2</sub>/13,8 wt% LiTFSI ci-dessous ([Figure 3-7](#)). Tous les échantillons possèdent la même allure : aux fréquences élevées, un demi-cercle peut être observé sur chaque diagramme de Nyquist. Aux fréquences plus basses, se situe une droite due à un effet capacitif caractéristique des électrodes bloquantes d'ions. La ligne n'est pas totalement verticale en raison de la rugosité de surface et de la porosité des pastilles. Un circuit équivalent approprié, décrit en [Partie I.1.b](#), a permis d'extraire les valeurs correspondant à la résistance des électrolytes R<sub>1</sub>. La conductivité ionique est ensuite calculée pour chaque température à partir des expressions présentées en [Partie I.1.c.iii](#).



[Figure 3-7](#) : Diagrammes de Nyquist à 60 °C, 80 °C, 100 °C de OH-SiO<sub>2</sub>/13,8 wt% dans un système électrode bloquante/électrolyte solide/électrode bloquante et circuit équivalent correspondant.

La dépendance en température de la conductivité ionique pour X-SiO<sub>2</sub>/13,8 wt% LiTFSI est représentée sur la [Figure 3-8](#). Pour une meilleure lisibilité, les échantillons seront notés « X-SiO<sub>2</sub> » au lieu de « X-SiO<sub>2</sub>/13,8 wt% LiTFSI ». La conductivité de chaque échantillon a été calculée de 20 °C à 100 °C. Aucune décomposition ou transition de phase n'a été observée dans

cette plage de température, comme le montre l'augmentation linéaire de la conductivité en fonction de la température pour tous les échantillons.

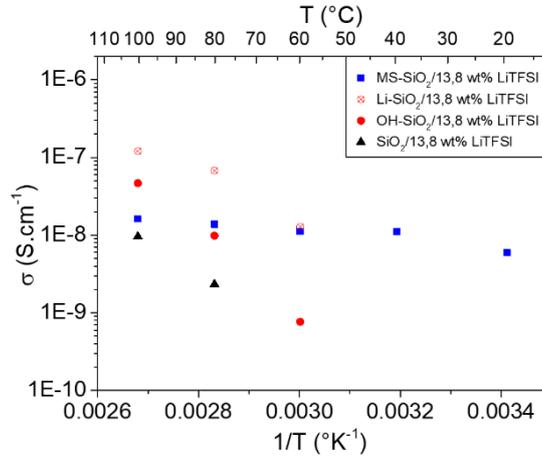


Figure 3-8 : Dépendances en température de la conductivité ionique de MS-SiO<sub>2</sub>, Li-SiO<sub>2</sub>, OH-SiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>/13,8 wt% LiTFSI, mesurées entre 20 °C et 100 °C.

La conductivité ionique de OH-SiO<sub>2</sub> est très faible en dessous de 60 °C, c'est pourquoi il n'a été possible de la mesurer qu'à partir de 60 °C et jusqu'à 100 °C (respectivement de 8,0 x 10<sup>-10</sup> à 4,5 x 10<sup>-8</sup> S/cm). Après calcination à 500 °C, La conductivité ionique de SiO<sub>2</sub> n'a pu être enregistrée que de 80 °C à 100 °C, respectivement 1,5 x 10<sup>-9</sup> à 1,0 x 10<sup>-8</sup> S/cm. La baisse de conductivité peut être expliquée par l'augmentation du nombre de ponts siloxanes au détriment des groupes Si-OH isolés et des silanols engagés dans des liaisons hydrogène. Contrairement aux ponts Si-O-Si, les silanols libres de surface semblent favoriser la conductivité par le biais d'interactions et de complexations du cation lithium avec les atomes d'oxygène. Ainsi, les groupes -OH situés à la surface de la silice interviennent dans la conduction ionique.

Le recouvrement de la surface des nanoparticules par HMDS a été réalisé afin d'évaluer le rôle du proton labile dans la conductivité. Dans le cas de MS-SiO<sub>2</sub>, la conductivité est relativement stable entre 20 °C et 100 °C. Ces mesures suggèrent une interaction probable entre les deux groupements lipophiles TMS et l'anion TFSI du sel de lithium qui aurait permis une conduction plus rapide du cation lithium. Or, les conductivités ioniques de OH-SiO<sub>2</sub> et de MS-SiO<sub>2</sub> sont comparables à 80 °C. Par conséquent, bien que les protons labiles aient été éliminés, la conduction des ions est toujours permise, démontrant que les protons labiles ne sont pas impliqués dans la conductivité. D'autre part, la conductivité ionique au sein de Li-SiO<sub>2</sub> à 60 °C est supérieure d'une décade à celle de OH-SiO<sub>2</sub> ; cette augmentation peut s'expliquer par la

présence des cations lithium supplémentaires plus importante à la surface du matériau Li-SiO<sub>2</sub>. Néanmoins, les conductivités ioniques des échantillons lithiés et hydroxylés peuvent être mesurées seulement à partir de 60 °C. Ceci confirme que l'interaction HMDS et TFSI libère le cation lithium et améliore ainsi la conduction à des températures plus basses. Les modifications de surface des nanoparticules de silice ont montré que les atomes d'oxygène participent à la conduction alors que les protons labiles n'en sont pas responsables.

### I.2.b. Influence de la taille des nanoparticules sur les propriétés de conduction

Compte tenu des informations précédentes et de la relation entre la surface spécifique des nanoparticules et la quantité de Si-OH sur cette surface, l'influence de leur taille sur la conductivité ionique a ensuite été étudiée. Deux autres gammes de nanoparticules SiO<sub>2</sub> ayant des tailles différentes sont obtenues en faisant varier la température de synthèse. La caractérisation des nanoparticules a permis de mesurer leur diamètre, s'élevant à 21-28 nm et 55-63 nm pour des surfaces BET de 136 m<sup>2</sup>/g et 78 m<sup>2</sup>/g, respectivement. Les clichés MET, la distribution en taille des NPs et les isothermes d'adsorption/désorption de N<sub>2</sub> sont présentés en [Chapitre 2-II.1.b](#) (respectivement [Figure 2-13](#) et [Figure 2-14](#)).

Trois teneurs différentes en LiTFSI (9,1 wt% ; 33 wt% ; 44 wt%) sont ensuite ajoutées à trois échantillons de nanoparticules SiO<sub>2</sub> pour chaque taille. Les conductivités ioniques sont mesurées sur des pastilles ayant des compacités comprises entre 70 et 80 % : les moyennes sont représentées sur la [Figure 3-9](#).

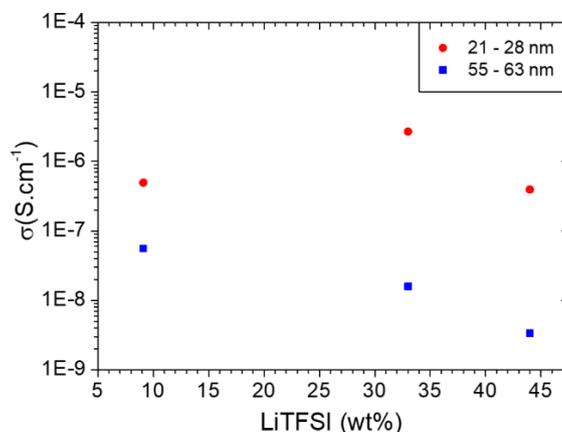


Figure 3-9 : Conductivités ioniques moyennes des échantillons SiO<sub>2</sub>/LiTFSI pour des teneurs en LiTFSI de 9,1 wt%, 33 wt% et 44 wt%.

Les conductivités ioniques moyennes mesurées se situent entre une à deux décades plus élevées pour les nanoparticules de 21-28 nm, avec un maximum de  $2,5 \times 10^{-6}$  S/cm pour une teneur en LiTFSI de 33 wt%. Cette différence en conductivité peut être expliquée par l'augmentation de la surface spécifique des nanoparticules de 21-28 nm par rapport aux nanoparticules de 55-63 nm (respectivement de 136 m<sup>2</sup>/g et 78 m<sup>2</sup>/g). En effet, l'importance des atomes d'oxygène pour la conductivité ionique a été observée dans la partie précédemment, or la quantité de groupes hydroxyles de surface est proportionnelle à la surface spécifique des nanoparticules.

La conductivité ionique moyenne des échantillons de chaque taille diminue lorsqu'ils contiennent une teneur en LiTFSI de 44 wt%. L'augmentation de la viscosité associée à une teneur en LiTFSI croissante peut expliquer ces résultats, en raison d'une diminution de la mobilité des ions au sein des échantillons. Ainsi, il existe une teneur en LiTFSI optimale pour atteindre la conductivité la plus élevée. Ces mesures ont montré que la taille des nanoparticules de SiO<sub>2</sub> influence la conductivité ionique par le biais des groupes hydroxyles de surface.

En conclusion, pour une meilleure compréhension des mécanismes de conduction dans les systèmes SiO<sub>2</sub>@IL/X wt% LiTFSI, la proportion de conductivité induite par la surface de SiO<sub>2</sub> ainsi que son influence sur la conductivité globale, doit être connue. L'état de surface de SiO<sub>2</sub> et son impact sur la conductivité ionique ont été étudiés dans ce contexte. La lithiation et les modifications à la surface des nanoparticules ont mises en évidence le rôle de l'atome d'oxygène dans la conductivité ionique du mélange SiO<sub>2</sub>/LiTFSI. Les étapes de calcination et de réhydroxylation ont montré que les silanols libres favorisent davantage la conductivité que les ponts Si-O-Si obtenus après calcination. En outre, après modification de la surface par HMDS, l'interaction du fragment TMS avec l'anion TFSI a permis une conduction plus rapide du cation lithium dès 20 °C. En plus de l'état de surface, la taille des nanoparticules de silice a montré un impact sur la conductivité ionique (jusqu'à 2 décades).

Outre l'état de surface et la taille des NPs d'oxydes, la forme et la texture du support rentrent en compte dans les mécanismes de conduction au sein des électrolytes hybrides solides. La partie suivante décrit l'impact du support sur la conductivité de l'électrolyte final.

### **I.3. Choix du support oxyde : impact de la texture du matériau et de la densité de greffage**

L'impact de la texture du matériau et de la densité de greffage sur les propriétés de conduction est discuté dans cette partie.

Le dioxyde de zirconium nanométrique est synthétisé à partir de deux méthodes : la thermolyse et la méthode sol-gel, désignés respectivement par  $ZrO_2\text{-therm}$  et  $ZrO_2\text{-PVA}$  (Figure 3-10). Les nanoparticules de  $ZrO_2$  obtenues par le procédé hydrothermal peuvent être décrites comme des nanocristaux en forme de bâtonnets, agglomérés en particules (51-120 nm). D'autre part, des nanoparticules sphéroïdales de  $ZrO_2$  (5-20 nm) sont obtenues à partir d'une synthèse sol-gel assistée par un agent dispersant (l'alcool polyvinylique, PVA).<sup>321</sup> Les nano-objets préparés par thermolyse ont été présentés et analysés en Chapitre 2-II.2.a. A partir de ces résultats, l'échantillon possédant une distribution homogène et étroite des excroissances a été choisie. En raison des nanocristaux en forme de bâtonnets recouvrant la surface de  $ZrO_2\text{-therm}$ , cet échantillon possède la valeur de surface BET la plus élevée (79 m<sup>2</sup>/g contre 60 m<sup>2</sup>/g pour le  $ZrO_2\text{-PVA}$ ).

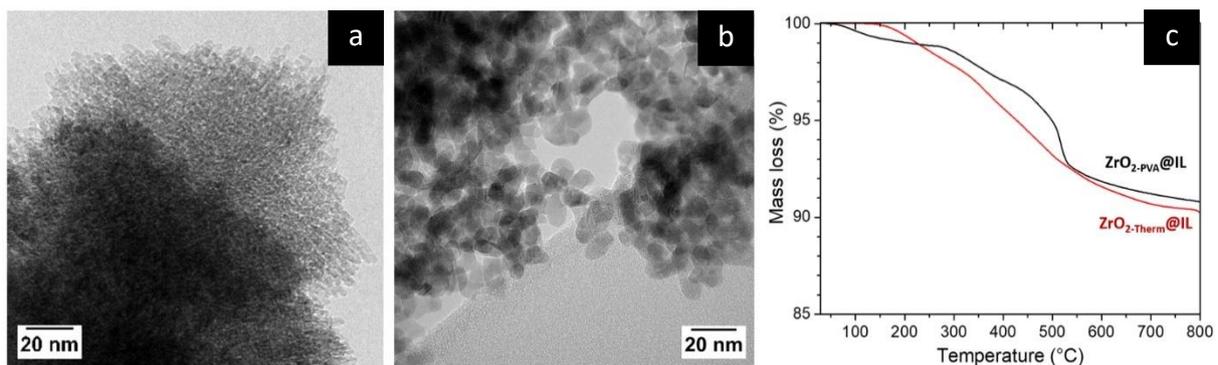


Figure 3-10 : Clichés MET en champ clair de NPs de dioxyde de zirconium obtenues par : (a) un procédé de thermolyse et (b) un procédé sol-gel utilisant un agent dispersant (PVA). (c) Analyse thermogravimétrique des hybrides  $ZrO_2\text{-therm@IL}$  et  $ZrO_2\text{-PVA@IL}$ .

Le greffage du liquide ionique nommé [C4C10COOHIm][TFSI] est ensuite réalisé en suivant la procédure de greffage sur les nanoparticules de  $ZrO_2$  commerciales, détaillée au Chapitre 2-III.2.b. Le Tableau 3-2 rassemble la teneur en ILs et la densité de greffage pour chaque hybride. Un taux de greffage plus élevé (1,5 à 3,5 fois supérieur à celui du  $ZrO_2$  commercial) a été observé pour  $ZrO_2\text{-Therm@IL}$  et  $ZrO_2\text{-PVA@IL}$ , en accord avec l'augmentation de la surface spécifique par rapport à  $ZrO_2\text{-comm}$ . Il est intéressant de noter que malgré une surface spécifique plus faible,  $ZrO_2\text{-PVA@IL}$  présente une teneur en liquide ionique 2,5 fois plus élevée que  $ZrO_2\text{-Therm}$ . Ce résultat peut s'expliquer par une meilleure accessibilité de la surface  $ZrO_2\text{-PVA}$  pour effectuer le greffage. Bien que la quantité de liquide ionique soit 1,5 à 3,5 fois

supérieure à celle du matériau  $ZrO_{2-comm}@IL$ , une conductivité plus faible est observée pour  $ZrO_{2-Therm}@IL$  et  $ZrO_{2-PVA}@IL$ , après ajout de 26 wt% de LiTFSI (Figure 3-11). Or, la densité de greffage au sein de  $ZrO_{2-comm}$  est très inférieure à celle de  $ZrO_{2-PVA}$  (Tableau 3-2). La quantité de liquides ioniques n'est donc pas le seul paramètre impactant la conductivité : l'organisation des molécules en surface est essentielle pour la mobilité des ions, de la même manière que pour les électrolytes polymères.

$ZrO_2@IL$	Perte de masse du support $ZrO_2$ (%)	Taux de greffage de [C4C10COOHIm][TFSI] (mmol/g)	Surface BET ( $m^2/g$ )	Densité de greffage ( $IL/nm^2$ )
$ZrO_{2-comm}@IL$	0,46	0,038 mmol/g (2,22 %)	28	0,82 $IL/nm^2$
$ZrO_{2-therm}@IL$	6,78	0,051 mmol/g (2,99 %)	79	0,39 $IL/nm^2$
$ZrO_{2-PVA}@IL$	0,58	0,128 mmol/g (7,57 %)	60	1,28 $IL/nm^2$

Tableau 3-2 : Teneur en liquides ioniques et densité de greffage de  $ZrO_{2-x}@IL$ .

D'autre part,  $ZrO_{2-Therm}$  possède une densité de greffage plus faible malgré un taux de greffage plus élevé qu'au sein de  $ZrO_{2-comm}$ , ceci pouvant expliquer sa perte en conductivité. En effet, la conduction du cation à la surface de  $ZrO_{2-comm}$  est facilitée par la présence de sites suffisamment proches entre eux pour permettre à l'ion lithium de se déplacer d'un site à l'autre (*hopping*). Malgré un taux de greffage plus élevé sur  $ZrO_{2-Therm}$ , la distance entre chaque liquide ionique semble trop importante pour permettre une conduction rapide des cations. Ainsi, la taille des nanoparticules d'oxydes et la texture du support sont des facteurs à considérer lors du développement d'un électrolyte hybride solide.

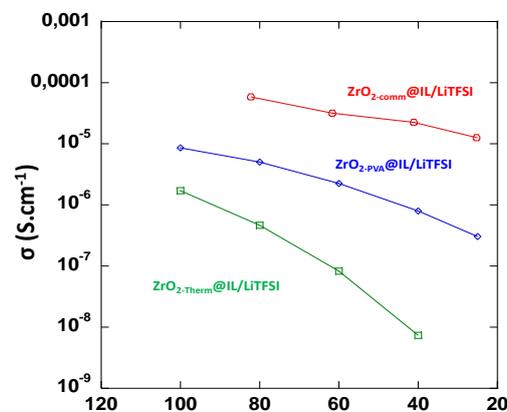


Figure 3-11 : Dépendances en température de la conductivité ionique des électrolytes hybrides  $ZrO_{2-x}@IL/26$  wt% LiTFSI composés de :

$ZrO_{2-commercial}$  (courbe rouge) ;  $ZrO_{2-PVA}$  (courbe bleue) ;  $ZrO_{2-therm}$  (courbe verte).

Compte tenu des informations présentées ci-dessus, Les électrolytes hybrides étudiés dans la partie suivante sont préparés par greffage de liquides ioniques sur *i*) les nanoparticules de SiO<sub>2</sub> synthétisées ayant les plus petites tailles et *ii*) les nanoparticules de ZrO<sub>2</sub> fournies par Alpha Aesar, pour lesquels la conduction est la plus favorable ([Partie I.2.b](#) et [Partie I.3](#), respectivement).

En conclusion, la conduction ionique au sein des électrolytes solides s'effectue par sauts d'ions sous l'effet du champ électrique créé par le potentiel appliqué. L'importance de la position des sites accepteurs d'ions les uns par rapport aux autres a été mise en évidence dans cette précédente partie. L'influence de la structure des liquides ioniques sur la conductivité a ensuite été étudiée et présentée dans la partie suivante.

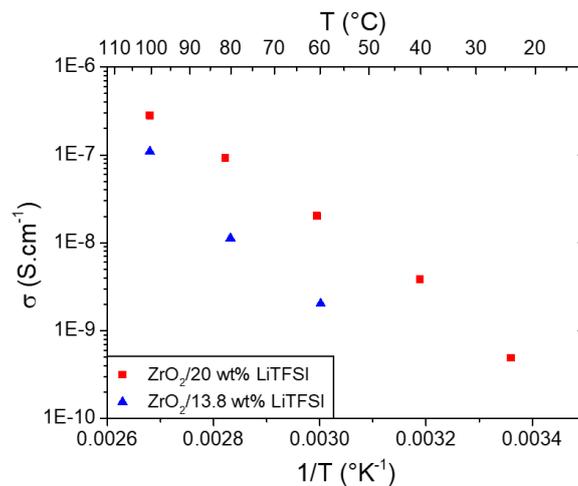
## **II. Analyse des électrolytes hybrides par spectroscopie d'impédance électrochimique**

Tous les électrolytes hybrides présentés au sein de cette partie sont préparés selon la méthode présentée en [Chapitre 2–III](#). Le sel de lithium est ensuite ajouté aux échantillons comme décrit en [Partie I.1.c.i](#). Afin de pouvoir les comparer, les échantillons appariés sont sélectionnés selon les paramètres suivants : *i*) ils doivent posséder des taux de greffage similaires et contenir un taux en LiTFSI identique ; *ii*) les compacités des pastilles confrontées doivent être comparables (ici, une tolérance de 3,0 % a été appliquée et les compacités varient entre 63 % et 80 % selon le type de support). Par ailleurs, une attention particulière doit être apportée à la réduction de l'erreur calculée sur la résistance de l'électrolyte  $R_1$ , lors de l'ajustement des paramètres du circuit équivalent aux valeurs expérimentales obtenues par EIS. Cette erreur calculée par le logiciel Zview doit être à sa plus faible valeur. Compte tenu des conductivités faibles pouvant être parfois relevées, certains ajustements ont été moins précis que d'autres, à cause des limites de l'appareil lors des mesures. Il est alors plus difficile de faire correspondre la valeur  $R_1$  du circuit équivalent avec les valeurs expérimentales, engendrant par conséquent une augmentation de l'erreur sur cette valeur. C'est pourquoi, pour l'ensemble des résultats présentés ci-après, l'erreur moyenne tolérée pour  $R_1$  est d'environ 0,5 %.

Cette partie n'ayant pas pour objectif premier de développer des matériaux performants, seule une faible quantité de LiTFSI est ajoutée aux hybrides. En effet, il est question ici de comparer les structures des liquides ioniques entre elles en fonction de leur impact sur la

conductivité globale. A ce titre, un taux minimum en LiTFSI est nécessaire pour rendre possible la conduction des ions lithium, sans pour autant nuire à l'étude des structures chimiques. Une quantité élevée en LiTFSI pourrait dissimuler des variations à une échelle de conductivités plus faible. Un taux de 13,8 wt% en LiTFSI est ainsi ajouté aux échantillons. Il est suffisamment élevé pour obtenir des conductivités respectant la limite basse de détection de l'analyseur d'impédance, entre 20 °C et 80 °C. Par ailleurs, des électrolytes hybrides SiO<sub>2</sub>@IL/16 wt% LiTFSI ont déjà été rapportés dans la littérature.<sup>248</sup>

Avant d'évaluer la conductivité au sein des matériaux hybrides, elle a été mesurée en fonction de la température (de 25 °C à 100 °C) sur des échantillons composés uniquement du support ZrO<sub>2</sub> et d'une quantité de 13,8 wt% et 20 wt% de LiTFSI. Ces mesures, en absence de liquide ionique, permettent de mettre en évidence l'apport des ILs sur les propriétés de conduction. Des mesures équivalentes ont été effectuées sur un mélange SiO<sub>2</sub>/13,8 wt% LiTFSI présentées en [Figure 3-8](#) sous l'appellation OH-SiO<sub>2</sub>. Un maximum de 10<sup>-8</sup> S/cm est enregistré à 80 °C pour les échantillons *oxydes*/13,8 wt% LiTFSI et 10<sup>-7</sup> S/cm pour un taux de 20 wt% de LiTFSI ([Figure 3-12](#)). Dans le cas de ces mélanges *oxydes*/LiTFSI en absence de liquide ionique, seul un taux de 20 wt% en LiTFSI a permis d'enregistrer une conductivité en dessous de 60 °C. Après greffage de liquides ioniques, la conductivité mesurée à 80 °C pour tous les hybrides présentés dans cette partie est supérieure à ces résultats. Le choix du liquide ionique semble être le facteur clef pour la préparation d'un électrolyte hybride. Par ailleurs, la conductivité du support seul est mesurée afin de vérifier son éventuelle participation à la



[Figure 3-12](#) : Dépendances en température de la conductivité ionique au sein de mélanges composés de nanoparticules de ZrO<sub>2</sub> et de 13,8 wt% et 20 wt% de LiTFSI.

conductivité globale. Comme attendu, la conductivité mesurée sur des pastilles composées uniquement de l'oxyde (sans LiTFSI, ni liquide ionique) est nulle.

Les électrolytes hybrides sont comparés entre eux selon le [Schéma 3-2](#). Les appariements suivants comparent l'impact sur la conductivité totale : **(1)** du support oxyde ; **(2)** et **(2')** du bras espaceur ; **(3)** d'une chaîne à 11 carbones avec ou sans oxygène ; **(4)** de la longueur des chaînes PEG ; **(5)** du type d'ancrage (covalent / coordination) ; **(6)** de la densité électronique du noyau imidazolium ; **(7)** de la longueur de chaîne des substituants du cycle azoté.

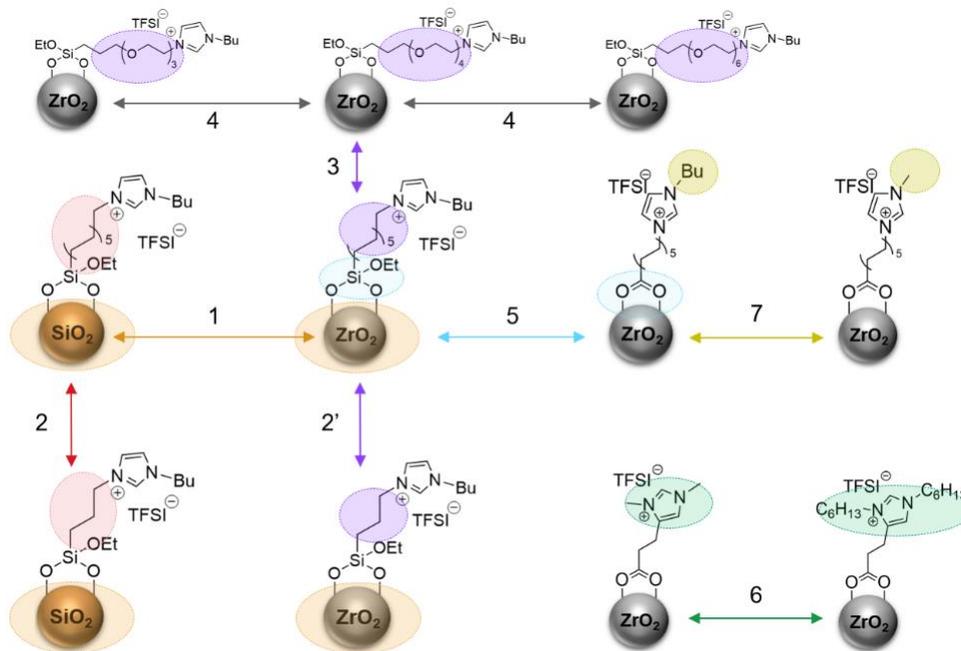


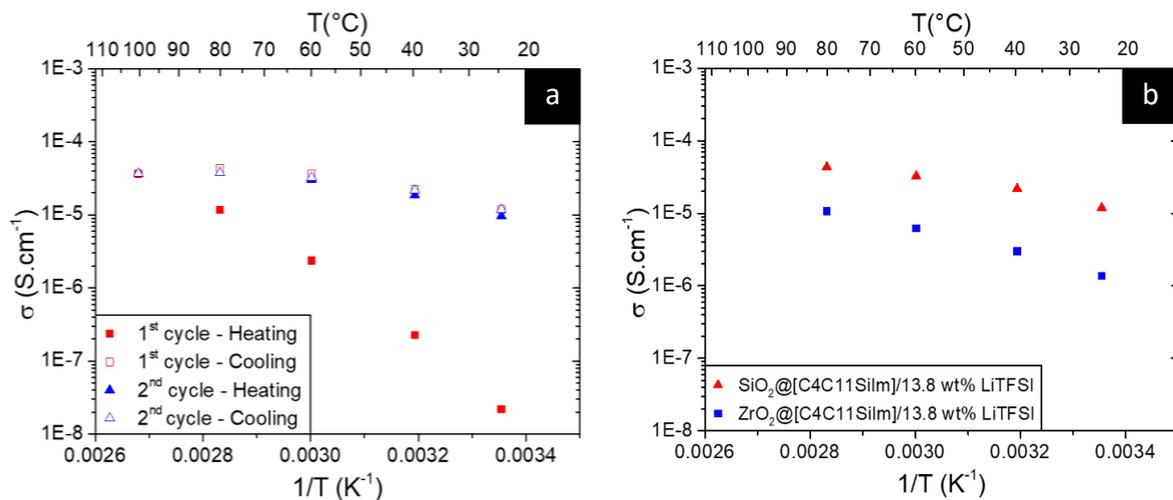
Schéma 3-2 : Appariements des électrolytes hybrides pour les analyses en EIS.

## II.1. Facteurs clefs pour la préparation d'un électrolyte hybride solide

### II.1.a. Impact du type de support sur la conductivité de l'électrolyte – (1)

Le liquide ionique [C4C11SiIm][TFSI] est greffé à la fois sur les nanoparticules de silice et de dioxyde de zirconium selon l'appariement **(1)**. Après ajout de 13,8 wt% de LiTFSI, les pastilles d'une compacité de 65 wt% sont analysées par EIS en suivant la méthode présentée en [Partie I.1.c.iii](#). Un premier cycle de chauffage/refroidissement est réalisé de 25 °C à 100 °C (1 °C/min). Cette montée en température est nécessaire pour obtenir des résultats reproductibles

au cours du chauffage et refroidissement du second cycle. La dépendance en température des conductivités pour l'échantillon  $\text{SiO}_2@[\text{C4C11SiIm}]/13,8 \text{ wt\% LiTFSI}$ , au cours des deux cycles, est représentée en [Figure 3-13, a](#). A l'instar de cet échantillon, l'ensemble des électrolytes suivants sont analysés selon la même méthode et les résultats présentés correspondent à la deuxième montée en température (lorsque la conductivité calculée devient alors plus reproductible). La nécessité d'un premier chauffage peut s'expliquer par la réorganisation supposée des chaînes carbonées appartenant aux ILs, vers une disposition préférentielle et favorable à la conduction des cations. Afin de permettre l'homogénéisation de la température au sein des pastilles, un délai de 20 minutes après chaque température cible atteinte a été programmé avant l'enregistrement de la mesure. Les conductivités sont représentées en fonction de la température réciproque ( $\text{K}^{-1}$ ) ainsi que de la température en degré Celsius ( $^{\circ}\text{C}$ ), pour une lecture et une comparaison avec les résultats des groupes scientifiques internationaux plus rapides.



**Figure 3-13 :** Dépendances en température de la conductivité ionique au sein de :  
**(a)**  $\text{SiO}_2@[\text{C4C11SiIm}]/13,8 \text{ wt\% LiTFSI}$  au cours de deux cycles de chauffage/refroidissement entre  $25^{\circ}\text{C}$  et  $100^{\circ}\text{C}$ . **(b)**  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{SiO}_2@[\text{C4C11SiIm}]/13,8 \text{ wt\% LiTFSI}$  en chauffage jusqu'à  $80^{\circ}\text{C}$ .

Etant donné la différence de surface BET mesurée pour les NPs de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{ZrO}_2$  ( $136 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $28 \text{ m}^2/\text{g}$  respectivement), les taux de greffage ne sont pas identiques. En effet, les taux de greffage les plus proches, présentés en [Chapitre 2-III](#), s'élèvent à  $0,110 \text{ mmol/g}$  et  $0,075 \text{ mmol/g}$  pour les hybrides  $\text{SiO}_2@[\text{C4C11SiIm}]$  et  $\text{ZrO}_2@[\text{C4C11SiIm}]$ , respectivement. Les conductivités au sein des échantillons  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{SiO}_2@[\text{C4C11SiIm}]/13,8 \text{ wt\% LiTFSI}$ , rassemblées dans la [Figure 3-13, b](#), sont sensiblement différentes (d'une décade à  $25^{\circ}\text{C}$ ) bien

que la compacité des pastilles soit similaire (63 % et 65 %, respectivement). Le faible taux de greffage des ILs sur  $ZrO_2$  peut expliquer la perte en conductivité au sein de ces pastilles. Néanmoins, l'allure des conductivités au sein de l'électrolyte  $ZrO_2@[C4C11SiIm]$  ( $E_a = 0,364$  eV) et  $SiO_2@[C4C11SiIm]$  ( $E_a = 0,237$  eV) est comparable. Les valeurs de conductivité précédemment évaluées pour les matériaux OH- $SiO_2/13,8$  wt% LiTFSI (Figure 3-8,  $10^{-8}$  S/cm à 80 °C) et  $ZrO_2/13,8$  wt% LiTFSI (Figure 3-12,  $10^{-7}$  S/cm à 80 °C) ne semblent pas significatives par rapport aux conductivités des électrolytes correspondants, comprises entre 1,0 et  $5,0 \times 10^{-5}$  S/cm à 80 °C.

En conclusion, la conductivité de l'échantillon  $ZrO_2/13,8$  wt% LiTFSI en absence de liquides ioniques est négligeable et l'évolution de celle-ci en fonction de la température est similaire pour les électrolytes  $ZrO_2$  et  $SiO_2@[C4C11SiIm]/13,8$  wt% LiTFSI. Cela rend possible l'utilisation du  $ZrO_2$  comme support, en remplacement de la silice, pour étudier les structures chimiques et leur influence sur la conductivité ionique ainsi que pour permettre la formation de liaisons de coordinations. C'est la raison pour laquelle la seconde partie de l'étude a été réalisée à partir du support  $ZrO_2$ .

### II.1.b. Influence de la longueur du bras espaceur – (2-2')

Le bras espaceur est la chaîne carbonée qui sépare le noyau imidazolium du support oxyde. Les liquides ioniques  $[C4C3SiIm][TFSI]$  et  $[C4C11SiIm][TFSI]$  possédant respectivement un bras espaceur de 3 carbones et de 11 carbones sont greffés sur les NPs de  $ZrO_2$ , selon l'appariement (2'). Ces ILs ont été sélectionnés car ils ont déjà fait l'objet d'une étude préliminaire à la surface de nanoparticules de silice, correspondant à l'appariement (2) du Schéma 3-2.<sup>248</sup> Delacroix *et al.* montrent que la conductivité à 75 °C des échantillons  $SiO_2@[C4C3SiIm]$  et  $SiO_2@[C4C11SiIm]$  s'élève à  $1,0 \times 10^{-5}$  S/cm et  $4,0 \times 10^{-5}$  S/cm, respectivement, pour un taux de 16 wt% en LiTFSI.<sup>248</sup> Par ailleurs, nos résultats montrent que la conductivité mesurée pour  $ZrO_2@[C4C11SiIm]/13,8$  wt% LiTFSI est supérieure d'environ une décade entre 20 °C et 80 °C par rapport à celle de l'électrolyte  $ZrO_2@[C4C3SiIm]$  correspondant, pour une compacité moyenne de 76 % (Figure 3-14).

La tendance des résultats est comparable à celle obtenue par l'équipe de recherche sur le support  $SiO_2$  : la conductivité la plus élevée est mesurée sur l'électrolyte ayant la plus longue chaîne carbonée.<sup>248</sup> De plus, l'énergie d'activation diminue avec l'allongement de la chaîne,

soit de 0,653 eV à 0,392 eV pour  $\text{ZrO}_2@[\text{C4C3SiIm}]/13,8 \text{ wt\% LiTFSI}$  et  $\text{ZrO}_2@[\text{C4C11SiIm}]/13,8 \text{ wt\% LiTFSI}$ , respectivement. Cette similitude s'explique par l'impact non significatif du support sur la conductivité de l'hybride, démontré plus haut ([Partie II.1.a](#)).

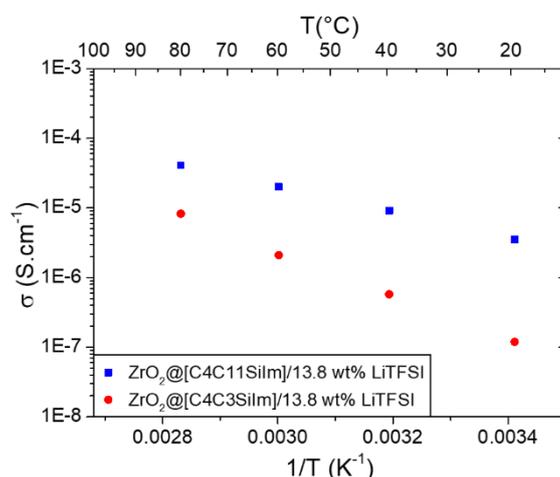


Figure 3-14 : Dépendances en température de la conductivité des échantillons  $\text{ZrO}_2@[\text{C4C3SiIm}]$  et  $\text{ZrO}_2@[\text{C4C11SiIm}]/13,8 \text{ wt\% LiTFSI}$ .

D'après ces résultats, les liquides ioniques possédant un bras espaceur à chaîne carbonée C11 sont à privilégier par rapport à une chaîne C3 pour le développement d'un électrolyte hybride solide. L'hypothèse émise pour expliquer cette inégalité est l'éloignement du noyau imidazolium, impliqué dans la conduction cationique, de la surface des nanoparticules. Cette distance pourrait conférer à ce site une plus grande flexibilité et accessibilité.

### II.1.c. Chaînes carbonées linéaires avec ou sans segments éthers – (3)

Les électrolytes hybrides  $[\text{C4C11SiIm}][\text{TFSI}]$  et  $[\text{C4(PEG)}_4\text{C3SiIm}][\text{TFSI}]$  ayant un taux de 13,8 wt% en LiTFSI sont étudiés par EIS selon l'appariement (3) (taux de greffage : 0,030 et 0,037 mmol/g, respectivement). Les conductivités ioniques mesurées entre 25 °C et 100 °C au sein des pastilles d'une compacité de 66 % sont regroupées en [Figure 3-15](#).

Les deux liquides ioniques qui composent ces électrolytes hybrides possèdent chacun une chaîne de 11 carbones. Cependant, une conductivité légèrement plus faible (une décade à 25 °C) est mesurée au sein de l'électrolyte formé du liquide ionique intégrant des groupes PEG ( $\text{ZrO}_2@[\text{C4(PEG)}_4\text{C3SiIm}]/13,8 \text{ wt\% LiTFSI}$ ). L'hypothèse émise pour expliquer cette baisse en conductivité est la présence des unités  $-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$  pouvant apporter de la cristallinité au système et par extension, de restreindre la conductivité ionique au sein de ce

dernier.<sup>322</sup> D'autre part, la littérature montre qu'une coordination est permise entre les cations lithium et les oxygènes des unités de répétition OEt. Dans la plupart des cas, cette coordination met en jeu 4 à 5 oxygènes pour un mouvement des cations dit « intrachaîne » et 2 à 3 oxygènes de chacune des chaînes pour un mouvement interchaîne.<sup>261</sup> Par conséquent, une compétition entre deux mécanismes peut être envisagée, dans lesquels :  $\text{Li}^+$  serait lié aux oxygènes libres ou  $\text{Li}^+$  serait lié à l'anion TFSI. Par ailleurs, les résultats montrent que l'écart des conductivités tend à se resserrer au fur et à mesure que la température augmente, attestant d'une modification dans le mécanisme de mobilité des cations dépendamment de la température, pour l'échantillon  $\text{ZrO}_2@[\text{C4}(\text{PEG})_4\text{C3SiIm}]/13,8 \text{ wt\% LiTFSI}$ .

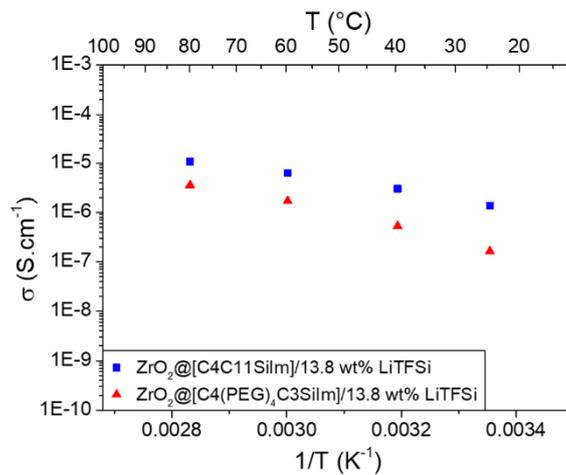


Figure 3-15 : Dépendances en température de la conductivité ionique des échantillons  $\text{ZrO}_2@[\text{C4C3SiIm}]$  et  $\text{ZrO}_2@[\text{C4}(\text{PEG})_4\text{C3SiIm}]/13,8 \text{ wt\% LiTFSI}$ .

#### II.1.d. Impact de la longueur des chaînes PEG – (4)

Afin d'étudier la relation entre les unités PEG et la conductivité ionique, les ILS comportant les chaînes  $(\text{PEG})_3$ ,  $(\text{PEG})_4$  et  $(\text{PEG})_6$  sont synthétisés puis greffés sur  $\text{ZrO}_2$ , selon l'appariement (4). Dans un premier temps, différents taux de LiTFSI sont ajoutés au matériau hybride  $\text{ZrO}_2@[\text{C4}(\text{PEG})_4\text{C3SiIm}]$  : 13,8 wt%, 20 wt% et 26 wt% (compacité moyenne des pastilles : 68 %). L'objectif est d'évaluer le comportement de la conductivité ionique en fonction de l'ajout en sel de lithium. Pour un taux de 13,8 wt% et 20 wt%, les résultats montrent une augmentation de la conductivité conjointement à la quantité en LiTFSI. Un maximum de  $10^{-5} \text{ S/cm}$  est mesuré à  $80^{\circ}\text{C}$  pour un taux de 20 wt% (Figure 3-16, a). Néanmoins, la conductivité chute à  $6,0 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$  pour une teneur de 26 wt% en LiTFSI. L'accroissement de la conductivité jusqu'à 20 wt% en LiTFSI peut s'expliquer par une suppression progressive des

domaines cristallins, présents entre les segments éthers des ILs [C4(PEG)<sub>4</sub>C3SiIm]. En outre, davantage de cations lithium peuvent participer à la conductivité, grâce à l'ajout d'une plus grande quantité de sel de lithium. En présence d'une concentration supérieure en cation (26 wt% en LiTFSI), une partie des ions lithium sont coordonnés avec les segments OEt et la part restante des ions lithium se coordine avec l'anion TFSI.<sup>322</sup> Par ailleurs, l'ajout d'une quantité croissante de sel de lithium entraîne l'augmentation de la viscosité au sein de l'électrolyte et par conséquent, la diminution de la mobilité ionique. Ainsi, le taux de LiTFSI optimal pour l'électrolyte ZrO<sub>2</sub>@[C4(PEG)<sub>4</sub>C3SiIm] semble être de 20 wt%, c'est pourquoi il a été sélectionné comme référence par la suite.

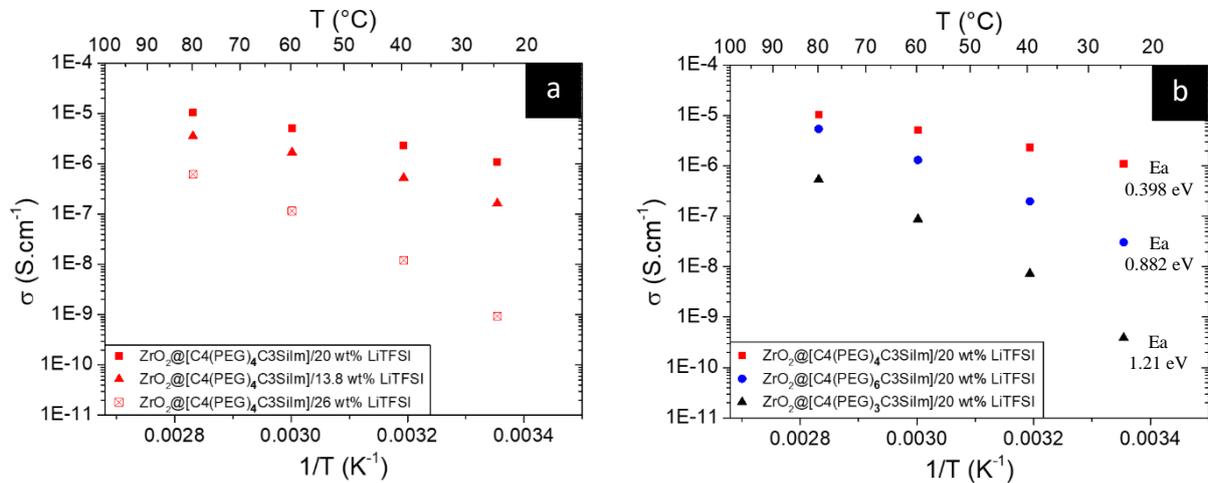


Figure 3-16 : Dépendances en température de la conductivité ionique de : (a) ZrO<sub>2</sub>@[C4(PEG)<sub>4</sub>C3SiIm] contenant différents taux en LiTFSI : 13,8 wt% ; 20 wt% ; 26 wt% et (b) ZrO<sub>2</sub>@[C4(PEG)<sub>3</sub>C3SiIm], ZrO<sub>2</sub>@[C4(PEG)<sub>4</sub>C3SiIm] et ZrO<sub>2</sub>@[C4(PEG)<sub>6</sub>C3SiIm] contenant 20 wt% de LiTFSI.

En second lieu, les électrolytes ZrO<sub>2</sub>@[C4(PEG)<sub>3</sub>C3SiIm] et ZrO<sub>2</sub>@[C4(PEG)<sub>6</sub>C3SiIm] (taux de greffage respectif : 0,037 et 0,030 mmol/g) sont préparés en ajoutant 20 wt% de LiTFSI aux matériaux hybrides, dans le but d'analyser l'impact de la longueur de chaîne PEG sur les propriétés de conduction (Figure 3-16, b). La conductivité ionique la plus faible mesurée au sein des électrolytes (capacité moyenne : 67 %) est de  $6,0 \times 10^{-7}$  S/cm à 80 °C pour ZrO<sub>2</sub>@[C4(PEG)<sub>6</sub>C3SiIm]/20 wt% LiTFSI, tandis que la conductivité la plus élevée à cette température est observée pour ZrO<sub>2</sub>@[C4(PEG)<sub>4</sub>C3SiIm]/20 wt% LiTFSI à hauteur de  $1,25 \times 10^{-5}$  S/cm. L'hypothèse pouvant expliquer l'augmentation de la conductivité ionique entre les électrolytes possédant 3 et 4 motifs PEG réside dans l'apparition d'un second mécanisme de conduction, au moyen de

la coordination des  $\text{Li}^+$  par les oxygènes en nombre suffisant.<sup>261</sup> L'hypothèse d'un changement dans la mobilité ionique est en accord avec la diminution de l'énergie d'activation entre l'électrolyte à 3 motifs PEG et celui à 4 motifs PEG (de 1,21 eV à 0,398 eV, [Figure 3-16, b](#)).

Par ailleurs, la conductivité au sein de l'électrolyte possédant 6 motifs PEG est inférieure à celle de  $\text{ZrO}_2@[\text{C4}(\text{PEG})_4\text{C3SiIm}]$ . L'augmentation du nombre d'unités OEt semble avoir pour conséquence de réduire le degré de liberté et ainsi de restreindre la conduction ionique. D'autre part, l'allongement des chaînes carbonées pourrait augmenter la gêne stérique et entraîner leur repliement à la surface des nanoparticules, participant ainsi à réduire la mobilité des ions. La différence de conductivité entre les électrolytes possédant les motifs  $(\text{PEG})_6$  et  $(\text{PEG})_4$  est importante à faible température (plus d'une décade à 25 °C) mais tend à disparaître à 80 °C, lorsque l'effet de la température peut suffisamment compenser cette perte en mobilité ionique. En effet, l'énergie d'activation associée aux motifs  $(\text{PEG})_6$  ( $E_a = 0,882$  eV) est supérieure à celle associée aux motifs  $(\text{PEG})_4$  ( $E_a = 0,398$  eV), permettant à la conductivité des électrolytes de se rejoindre à haute température.

Pour finir, un électrolyte  $\text{ZrO}_2@[\text{C4}(\text{PEG})_6\text{C3SiIm}]$  (taux de greffage : 0,030 mmol/g) est également préparé en ajoutant au matériau 20 et 26 wt% de LiTFSI ([Figure 3-17](#)). La comparaison entre les conductivités ioniques de ces échantillons avec celles des électrolytes  $\text{ZrO}_2@[\text{C4}(\text{PEG})_4\text{C3SiIm}]$  à 20 et 26 wt% de LiTFSI permet de confirmer les résultats observés précédemment (compacité moyenne : 65 %). L'électrolyte aux motifs  $(\text{PEG})_6$ , contenant 26 wt% de LiTFSI, possède comme attendu une conductivité inférieure à celle de son homologue à 20 wt% LiTFSI (environ deux décades à 25 °C :  $6 \times 10^{-10}$  S/cm et  $3 \times 10^{-8}$  S/cm, respectivement). Par ailleurs, quel que soit le taux de LiTFSI,  $\text{ZrO}_2@[\text{C4}(\text{PEG})_6\text{C3SiIm}]$  affiche des conductivités plus faibles que  $\text{ZrO}_2@[\text{C4}(\text{PEG})_4\text{C3SiIm}]$ . Néanmoins, à 26 wt% en LiTFSI les conductivités sont sensiblement similaires pour les deux longueurs de chaînes, laissant penser à une saturation des porteurs de charges à cette teneur en LiTFSI. Il est prudent, en effet, de prendre en compte l'incertitude sur les mesures difficilement estimable pouvant provenir de nombreux facteurs : le dispositif (câbles, niveau d'oxydation des électrodes plaquées Or, pression non contrôlable au cours de la mesure) et de l'échantillon (compacité, micro-fractures au cœur de la pastille).

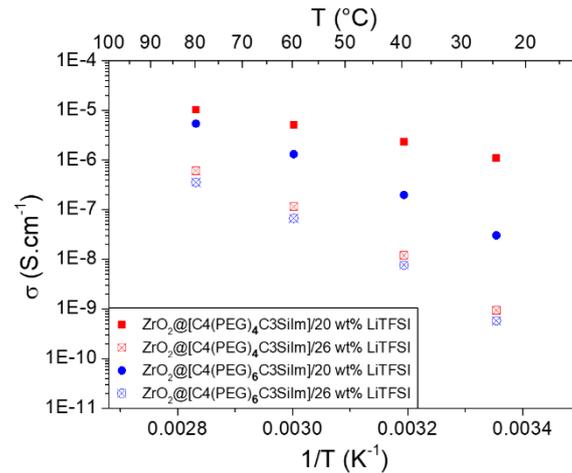


Figure 3-17 : Dépendance en température de la conductivité ionique au sein de  $ZrO_2@[C4(PEG)_4C3SiIm]$  et  $ZrO_2@[C4(PEG)_6C3SiIm]$  après ajout de 20 wt% et 26 wt% de LiTFSI.

### II.1.e. Impact de la fonction d'ancrage – (5)

Deux liquides ioniques possédant soit une fonction d'ancrage carboxylate  $[C4C10COOIm][TFSI]$  (taux de greffage : 0,033 mmol/g) soit une fonction alcoxysilane  $[C4C11SiIm][TFSI]$  (taux de greffage : 0,030 mmol/g) sont greffés à la surface des NPs de  $ZrO_2$  selon l'appariement (5). Les conductivités mesurées après ajout de 13,8 wt% LiTFSI (compacité moyenne : 68 %) sont similaires quel que soit l'ancrage et s'élèvent à hauteur de  $10^{-5}$  S/cm à 80 °C (Figure 3-18, a). Le type de liaison, covalente ou de coordination, ne semble

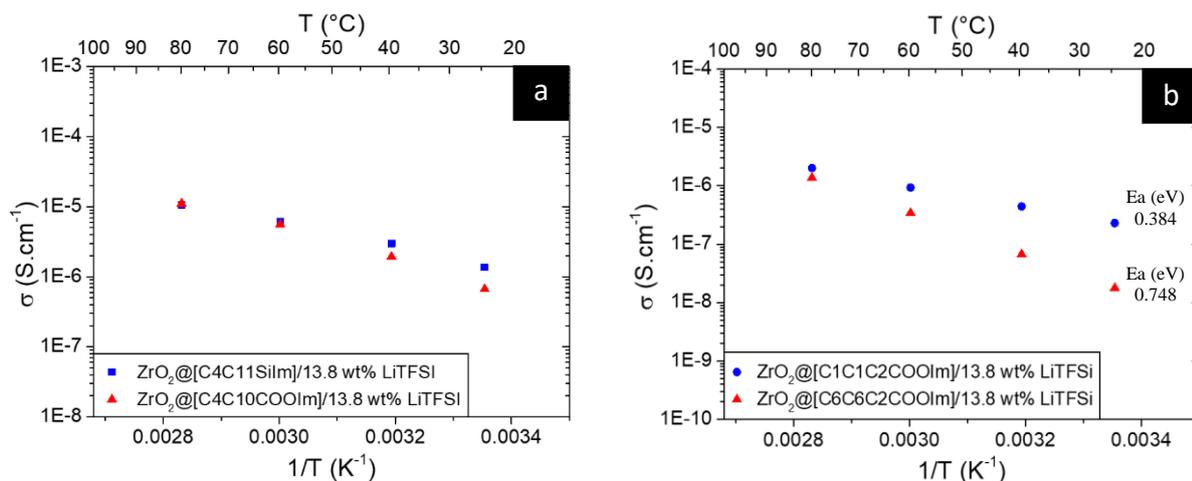


Figure 3-18 : Dépendances en température de la conductivité ionique des électrolytes :  
 (a)  $ZrO_2@[C4C11SiIm]$  et  $ZrO_2@[C4C10COOIm]$  composés à 13,8 wt% de LiTFSI ;  
 (b)  $ZrO_2@[C1C1C2COOIm]$  et  $ZrO_2@[C6C6C2COOIm]$  composés à 13,8 wt% de LiTFSI.

pas avoir d'impact sur la conductivité ionique de l'électrolyte. Cette observation apporte l'information qu'il est possible de comparer les deux types d'hybrides entre eux. L'intérêt est aussi de pouvoir développer des hybrides par coordination de liquides ioniques grâce à une synthèse peu contraignante.

La suite de l'étude est réalisée sur des électrolytes hybrides préparés par coordination des ILs sur les NPs de ZrO<sub>2</sub>.

#### II.1.f. Impact de la densité électronique du noyau imidazolium – (6)

Selon l'appariement (6), les électrolytes étudiés sont préparés par coordination des ILs [C1C1C2COOHIm][TFSI] et [C6C6C2COOHIm][TFSI] sur les NPs de ZrO<sub>2</sub> puis ajout de 13,8 wt% de LiTFSI. L'objectif de ces mesures est d'évaluer l'influence, sur la conductivité ionique, de différents substituants rattachés au noyau imidazolium. A basse température, la conductivité de l'électrolyte ZrO<sub>2</sub>@[C6C6C2COOIm] est inférieure d'une décade par rapport à celle de ZrO<sub>2</sub>@[C1C1C2COOIm], s'élevant à  $2,0 \times 10^{-8}$  et  $2,0 \times 10^{-7}$  S/cm respectivement (Figure 3-18, b). L'hypothèse émise pour expliquer cette variation des propriétés de conduction est la modification de la densité électronique du noyau imidazolium. L'effet inductif donneur des groupes hexyles semble stabiliser la charge positive du cycle imidazolium. Ainsi, l'imidazolium perd en pouvoir d'attraction vis-à-vis de l'anion TFSI et ce dernier peut alors être plus intimement lié aux cations lithium, réduisant la mobilité du lithium au sein de l'électrolyte. L'énergie nécessaire aux ions pour naviguer d'un site à l'autre est plus importante au sein de ZrO<sub>2</sub>@[C6C6C2COOIm]/13,8 wt% LiTFSI, en témoigne la valeur plus élevée de l'énergie d'activation (0,748 eV) calculée pour cet électrolyte (Figure 3-18, b). L'hypothèse précédente peut également s'associer à la gêne stérique induite par les substituants hexyles, discutée plus haut. A haute température, les chaînes hexyles présentent sur les atomes azotes sont susceptibles de se réorganiser : avec l'augmentation possible des rotations, la gêne stérique est réduite. A l'inverse, un recroquevillement des chaînes hexyles peut s'observer à basse température.

#### II.1.g. Impact de la longueur des substituants du cycle azoté – (7)

L'impact du choix des substituants du cycle azoté sur la conductivité est discuté dans cette dernière partie à l'aide de l'appariement (7). Les électrolytes ZrO<sub>2</sub>@[C1C10COOIm]

(taux de greffage : 0,038 mmol/g) et  $\text{ZrO}_2@[\text{C4C10COOIm}]$  (0,033 mmol/g) sont préparés en ajoutant 13,8 wt% de LiTFSI aux matériaux hybrides. La conductivité ionique au sein de ces électrolytes évolue en fonction de la température indépendamment de la longueur des substituants (Figure 3-19). En effet, les valeurs de conductivité sont similaires de 25 °C à 80 °C pour les deux échantillons et atteignent  $7,0 \times 10^{-6}$  et  $1,0 \times 10^{-5}$  S/cm à 80 °C. La distance du noyau azoté à la surface des NPs étant identique, seule la longueur des substituants diffère entre ces échantillons. Cependant, les substituants butyles et méthyles ne semblent pas modifier suffisamment la densité électronique du cycle azoté pour qu'une différence en conductivité soit mesurable à l'échelle macroscopique en EIS.

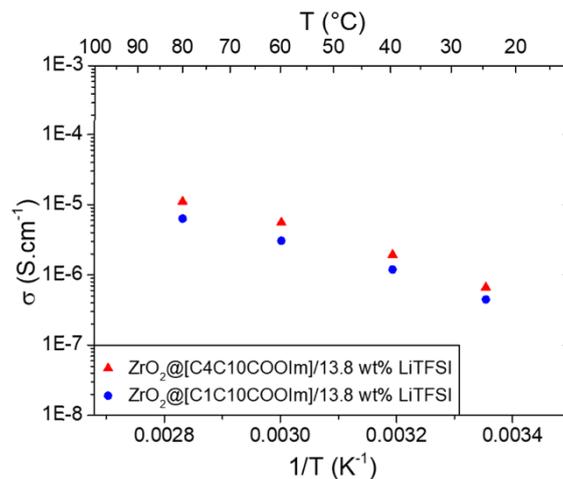


Figure 3-19 : Dépendances en température de la conductivité ioniques des électrolytes  $\text{ZrO}_2@[\text{C1C10COOIm}]$  et  $\text{ZrO}_2@[\text{C4C10COOIm}]$ , composés à 13,8 wt% de LiTFSI.

En conclusion, la nature du support ainsi que le type d'ancrage (par liaison covalente ou par coordination) n'ont pas montré de différence significative sur la conductivité de l'électrolyte final. En revanche, seule la forme du support et, par voie de conséquence, l'organisation des liquides ioniques à sa surface, a été déterminante dans la modulation des propriétés de transport ionique. Par ailleurs, différents potentiels facteurs clefs en vue de la préparation d'un électrolyte hybride ont pu être observés : *i*) la longueur du bras espaceur ; *ii*) l'existence de segments PEG et leur longueur ; *iii*) les substituants et leur capacité à modifier la densité électronique du noyau imidazolium.

Toutefois, il est possible d'identifier certaines limites à ces observations. Pour commencer, les erreurs sur les mesures ont des origines multiples et sont difficiles à estimer et contrôler. La moyenne des analyses de deux échantillons, présentée dans cette partie, n'est pas suffisante pour évaluer l'incertitude de mesure. Pour remédier à cela, il serait nécessaire d'avoir

suffisamment de ressources pour reproduire les mesures un plus grand nombre de fois, afin d'être capable de déterminer un intervalle d'erreur. Enfin, la méthode d'analyse par EIS employée ci-dessus n'est pas suffisante pour sonder l'influence de certains changements dans la structure chimique des ILs. La technique de spectroscopie d'impédance électrochimique est sensible aux caractéristiques structurales pour les échelles de longueur atomique, micro et mésoscopique mais elle mesure la conductivité ionique macroscopique totale.<sup>2</sup> D'autres outils pourraient être impliqués dans cette étude, telle que de la spectroscopie RMN des échantillons. Celle-ci est adaptée à l'étude des changements dans l'environnement des atomes et peut aussi estimer, entre autres, le nombre de transport des ions lithium. En outre, une étude impliquant la simulation du mécanisme de transport des  $\text{Li}^+$  pourrait être un atout afin de mieux comprendre comment les facteurs clefs seraient impliqués dans les propriétés de conduction des électrolytes hybrides.

A partir de la précédente exploration des différents hybrides, l'électrolyte  $\text{ZrO}_2@[\text{C4C10COOIm}]/X$  wt% LiTFSI a été sélectionné du fait de son long bras espaceur et des conductivités prometteuses mesurées. Cet électrolyte est formé par coordination du liquide ionique  $[\text{C4C10COOIm}][\text{TFSI}]$  et de  $\text{ZrO}_2$  sans aucune condition inerte, généralement nécessaire dans la fixation des ILs sur les oxydes impliquant un greffage covalent de silanes. Dans la littérature, les électrolytes hybrides solides mettant en jeu des ILs greffés sur des NPs d'oxydes utilisent majoritairement la chimie des organosilanes. C'est la raison pour laquelle l'optimisation de l'électrolyte  $\text{ZrO}_2@[\text{C4C10COOIm}]/X$  wt% LiTFSI a été réalisée et présentée dans la partie suivante.

## II.2. Développement et optimisation d'un électrolyte hybride solide

Cette partie est consacrée à la préparation de l'hybride  $\text{ZrO}_2@[\text{C4C10COOIm}]$  et la caractérisation par EIS de l'électrolyte correspondant. Dans l'idée de clarifier leur dénomination, ils sont désignés respectivement par l'appellation  $\text{ZrO}_2@IL$  et  $\text{ZrO}_2@IL/\text{LiTFSI}$ .

### II.2.a. Etude morphologique et structurale du matériau hybride $\text{ZrO}_2@IL$

Préalablement aux études électrochimiques, la morphologie et la structure ont été caractérisées pour vérifier l'intégrité du matériau hybride. La [Figure 3-20](#) rassemble les clichés MET en champ clair montrant la morphologie représentative du matériau de départ ([Figure 3-](#)

20, a) et de l'hybride obtenu. Les nanoparticules sont correctement dispersées et ne semblent pas avoir été piégées à l'intérieur d'une épaisse couche de liquide ionique lors du greffage (Figure 3-20, b). Des images à plus faible grossissement (Figure 3-20, c) confirment la dispersion homogène des nanoparticules  $ZrO_2@IL$  (entre 16 et 46 nm) conformément à la distribution de taille représentée en Figure 3-21. Cette gamme de tailles peut être comparée aux largeurs des matériaux de départ commerciaux (15 à 25 nm), témoignant ainsi de l'absence de coalescence tout au long du processus de greffage des ILs. En outre, les plans cristallins sont observés sur une image haute résolution (Figure 3-20, c) où l'espacement des plans (0,32 nm) correspond au plan de réflexion (-111) de  $ZrO_2$  monoclinique, mesuré par DRX.<sup>255</sup> Ces clichés MET attestent de l'intégrité des NPs après greffage et d'un échantillon suffisamment homogène pour procéder aux analyses EIS.

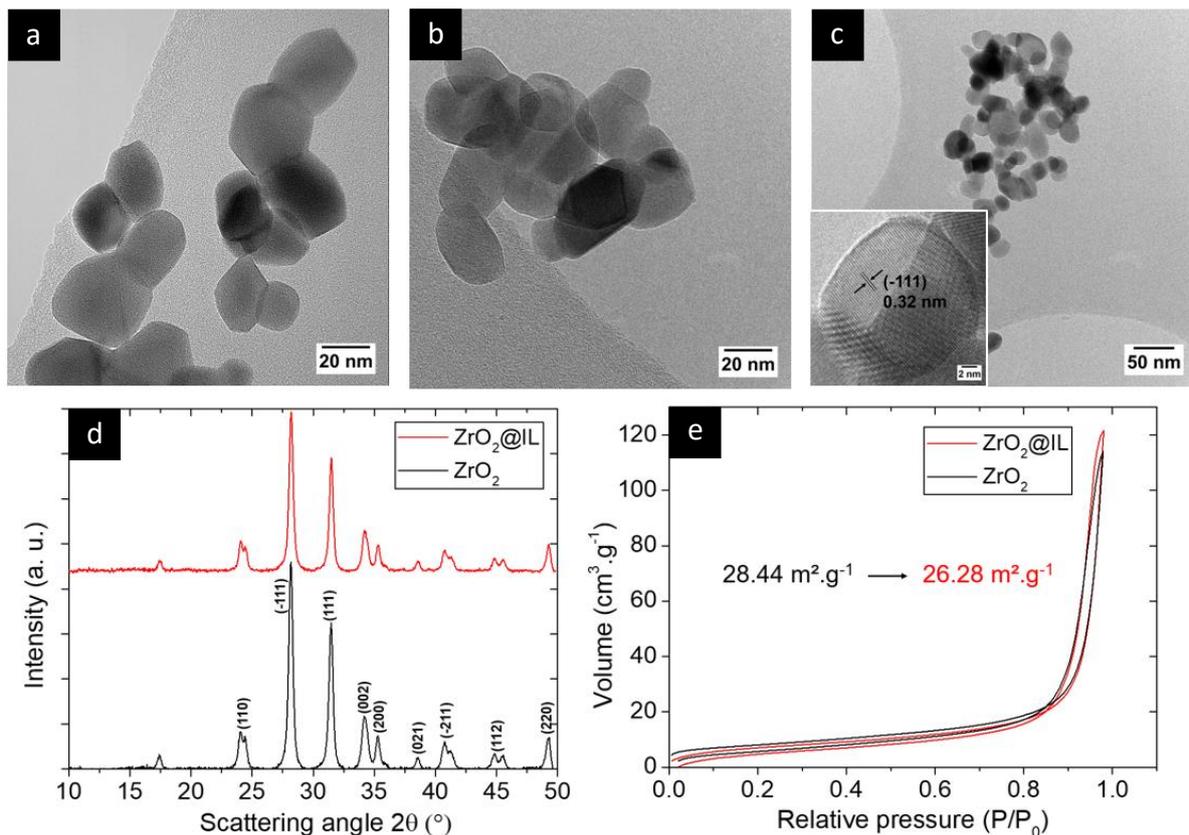


Figure 3-20 : Clichés MET en champ clair de : (a) nanoparticules d'oxyde de zirconium(IV) et (b)  $ZrO_2@IL$ . (c) Cliché à faible grossissement explorant l'homogénéité de l'échantillon  $ZrO_2@IL$  et cliché haute résolution (*en encadré*). (d) Évolution des profils DRX et (e) des isothermes d'adsorption/désorption de  $N_2$  avant (*noir*) et après greffage du liquide ionique (*rouge*) sur les nanoparticules de  $ZrO_2$ .

En outre, le diagramme de diffraction des rayons X confirme la conservation de la structure cristallographique du matériau au cours du greffage (Figure 3-20, d). Un diagramme de diffraction identique est obtenu après greffage, sans aucune transformation de phase et élargissement des pics, ce qui suggère une absence d'augmentation de la taille des particules et rejoint l'observation des clichés MET. Des pics majeurs bien définis sont observés sur les profils DRX du  $ZrO_2$  et du matériau hybride, à des valeurs  $2\theta$  de  $24,1^\circ$ ,  $28,2^\circ$ ,  $31,5^\circ$ ,  $34,2^\circ$ ,  $35,3^\circ$ ,  $38,5^\circ$ ,  $40,8^\circ$ ,  $44,8^\circ$ ,  $49,3^\circ$  représentant les réflexions de Bragg de (110), (-111), (111), (002), (200), (021), (-211), (112), (220).<sup>255</sup> Ces valeurs sont conformes à la norme JCPDS n° 37-1484.<sup>298,323</sup> La taille moyenne des domaines ordonnés ( $d$ ) est estimée, sur le pic d'intensité le plus élevé (-111), à l'aide de l'équation de Scherrer  $d = 0,94\lambda/\beta \cos \theta$  où  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X,  $\beta$  est la raie s'élargissant à la moitié de l'intensité maximale (FWHM) en radians, et  $\theta$  est l'angle de Bragg. Le diamètre des nanoparticules de  $ZrO_2$  est ainsi estimé à 20,2 nm, à la fois pour le matériau de départ et pour  $ZrO_2@IL$ , montrant une concordance étroite avec les tailles des nanoparticules ( $ZrO_2$  et  $ZrO_2@IL$ ) obtenues à partir des clichés MET.

Des isothermes d'adsorption/désorption d'azote sont réalisées pour évaluer l'impact du greffage des liquides ioniques sur les propriétés texturales (Figure 3-20, e). La surface BET est calculée à partir de l'équation décrite au Chapitre 2-II.1.b ainsi que des informations obtenues en traçant  $\frac{1}{W[(P_0/P)-1]}$  en fonction de la pression relative  $\frac{P}{P_0}$  entre 0,04-0,30 (Figure 3-21).

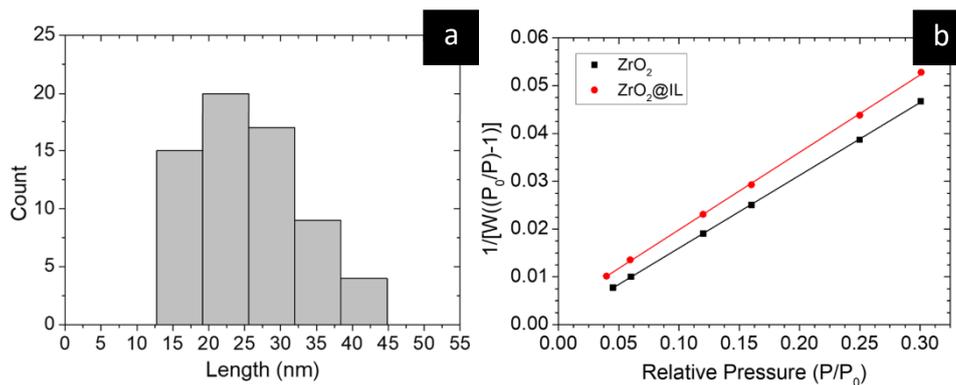


Figure 3-21 : (a) distribution de tailles des nanoparticules  $ZrO_2@IL$  obtenue à partir de mesures directes sur des clichés MET en champ clair. (b) Isotherme d'adsorption à pression relative  $P/P_0$  entre 0,04-0,30, des échantillons  $ZrO_2$  et  $ZrO_2@IL$ .

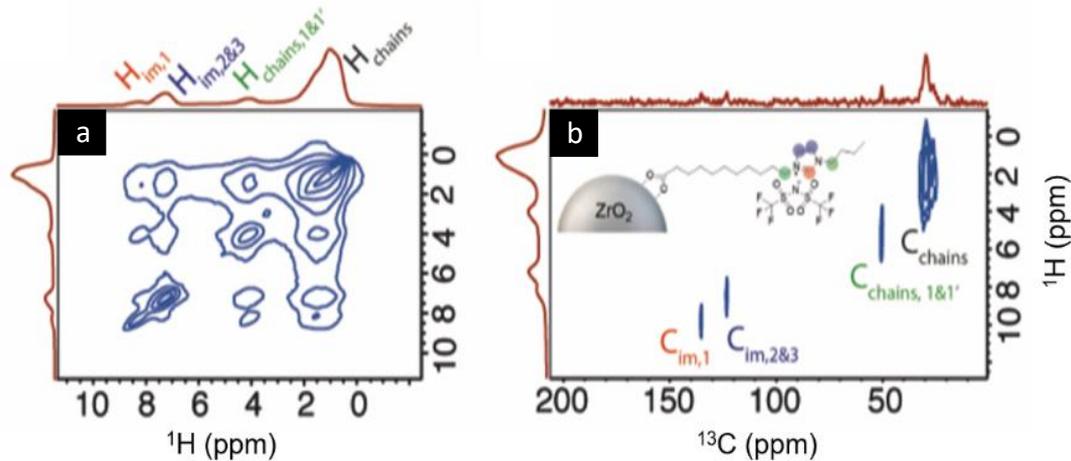
Comme attendu étant donné la faible quantité de liquides ioniques greffés, une petite diminution de la surface spécifique est observée après greffage, passant de  $28,44 \text{ m}^2/\text{g}$  à

26,28 m<sup>2</sup>/g. Compte tenu de la surface spécifique des nanoparticules de ZrO<sub>2</sub>, calculée selon la théorie BET, ainsi que du taux de greffage mesuré par ATG ([Chapitre 2–II.2.b](#)), il est possible de démontrer que le greffage est réalisé sous la forme d'une monocouche, en raison de moins d'une molécule de liquide ionique par nm<sup>2</sup>. En effet, les taux de greffages mesurés pour les ILs similaires [C1C10COOIm][TFSI] et [C4C10COOIm][TFSI] sont respectivement de 0,038 mmol/g et 0,033 mmol/g. Ainsi, les densités de greffage sont comprises entre 0,80 et 0,70 IL/nm<sup>2</sup>. Par conséquent, un matériau parfaitement défini est obtenu en évitant la formation de multicouches.

### II.2.b. Etude de l'électrolyte ZrO<sub>2</sub>@IL/LiTFSI par RMN en phase solide

Suite aux caractérisations morphologique et structurelle, une quantité désirée de LiTFSI est ajoutée au matériau hybride selon le protocole présenté en [Partie I.1.c.i](#). Les matériaux hybrides sont sondés par RMN à l'état solide afin de vérifier l'intégrité du matériau ZrO<sub>2</sub>@IL/40 wt% LiTFSI après l'étape d'imprégnation. A cet effet, les échantillons sont envoyés au laboratoire CEMHTI (UPR3079 CNRS) où ils sont analysés par Michaël DESCHAMPS et Benjamin PORCHERON ([Figure 3-22](#)). Le spectre 2D <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H NOESY<sup>324</sup> et le spectre 2D <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HETCOR<sup>325</sup> ont été obtenus en appliquant les paramètres détaillés en [Partie Exp.–I.3.e](#).

L'affectation est réalisée sur la base des déplacements chimiques obtenus par les spectres RMN (à l'état liquide) du liquide ionique, regroupés dans le tableau à la [Figure 3-22](#). La détection d'un signal CP (polarisation croisée) confirme l'immobilisation des groupements imidazolium en monocouche (aucun groupement acide carboxylique libre n'a été observé). L'existence d'un signal CP après 500 s de transfert indique que le système est assez rigide. Cette information est importante car la rigidité peut avoir un impact sur la mobilité ionique. Le croisement des pics dans les deux spectres confirme l'affectation attendue, bien que le groupe COO greffé ne soit pas détecté dans le spectre CP. Cela peut s'expliquer par l'élargissement du pic du fait d'un désordre localisé autour des sites de greffage, probablement en raison de l'adsorption de LiTFSI. En outre, la RMN a confirmé l'absence de toute eau résiduelle pouvant être adsorbée à la surface et avoir un impact drastique sur les valeurs de conductivité. Cela confirme que la méthode de séchage des poudres, présentée en [Partie I.1.c.i](#), assure l'absence d'eau dans les échantillons avant analyse par EIS.



Site	$^1\text{H}$ chemical shift	$^{13}\text{C}$ chemical shift
Imidazolium C1-H1 ( <i>red</i> )	8.3 ppm	135 ppm
Imidazolium C2-H2 and C3-H3 ( <i>blue</i> )	7.2 ppm	123 ppm
Chains: C1-H1 and C1'-H1' ( <i>green</i> )	4.1 ppm	50 ppm
Chains: other carbons	0.3-2.3 ppm	19-33 ppm

Figure 3-22 : (a) Spectre 2D  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY de  $\text{ZrO}_2\text{@IL}/40$  wt% LiTFSI. (b) Spectre HETCOR 2D  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  correspondant. Déplacements chimiques des ILs greffés sur  $\text{ZrO}_2$ , déterminés par RMN en phase liquide (tableau).

### II.2.c. Optimisation du taux de LiTFSI dans l'électrolyte hybride

Les conductivités ioniques des électrolytes solides  $\text{ZrO}_2\text{@IL}/\text{LiTFSI}$  préparés avec différents taux de LiTFSI (20 wt%, 26 wt%, 31 wt%, 40 wt%) sont étudiées par EIS à différentes températures (Figure 3-23). Pour chaque échantillon, un seul demi-cercle peut être observé à des fréquences élevées sur le diagramme de Nyquist. À basse fréquence, une ligne droite légèrement verticale (effet capacitif) caractéristique des électrodes bloquantes d'ions (feuilles PAPHYEX®) est visible. Cette ligne n'est pas totalement verticale en raison de la

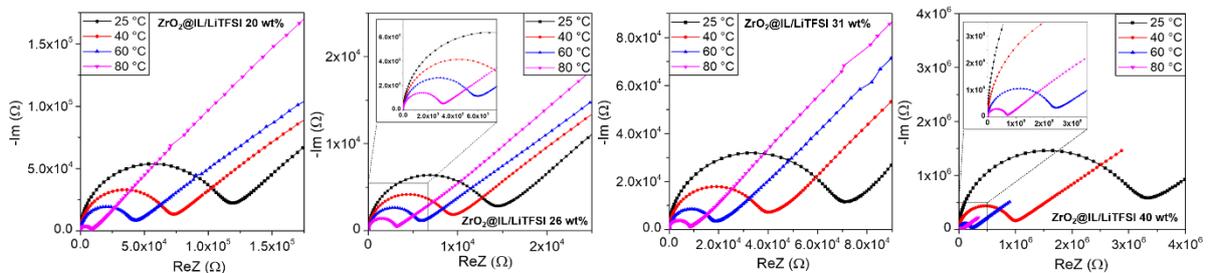
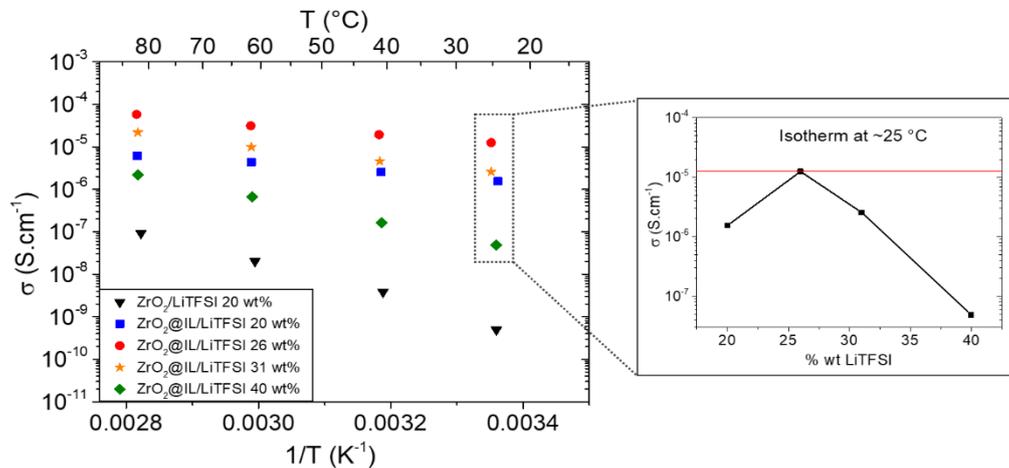


Figure 3-23 : Diagrammes de Nyquist obtenus à partir de l'analyse EIS des électrolytes hybrides  $\text{ZrO}_2\text{@IL}/\text{LiTFSI}$  contenant 20 wt%, 26 wt%, 31 wt%, 40 wt% de LiTFSI.

rugosité de surface et de la porosité des pastilles. La conductivité ionique est extraite des mesures en utilisant le circuit équivalent approprié présenté en [Partie I.1.b](#).

La dépendance en température (de 25 °C à 80 °C) des conductivités ioniques mesurées au sein de  $ZrO_2@IL/LiTFSI$ , est représentée sur la [Figure 3-24](#). Les températures expérimentales sont représentées à la place des températures cibles programmées. Quelle que soit la teneur en LiTFSI au sein de l'électrolyte, la dépendance de la conductivité ionique à la température peut être décrite par une relation de type Arrhenius ([Partie I.1.a](#)). Les valeurs  $\sigma T$  en fonction de la température réciproque ( $K^{-1}$ ) sont rassemblées dans la [Figure 3-25](#), à partir desquelles sont extraites les énergies d'activation de chaque matériau.



[Figure 3-24](#) : Dépendances en température des conductivités ioniques pour les échantillons  $ZrO_2@IL/LiTFSI$  contenant différents taux de LiTFSI (20 wt%, 26 wt%, 31 wt%, 40 wt%). Isothermes des conductivités ioniques à environ 25 °C (en encadré).

L'accroissement linéaire de la conductivité en fonction la température, pour tous les échantillons, révèle l'absence de transition de phase ou de décomposition dans cette plage de température. Par ailleurs, l'isotherme de la conductivité ionique des mélanges  $ZrO_2@IL/LiTFSI$  révèle un maximum en conductivité par rapport à la concentration LiTFSI. A noter que les valeurs de  $E_a$  sont similaires pour 20, 26 et 31 wt% en LiTFSI mais  $E_a$  est légèrement plus élevée avec un taux de 40 wt%, pour lequel la conductivité est la plus faible. Une conductivité optimale de l'électrolyte hybride est mesurée avec un taux de 26 wt% en LiTFSI.

Cette quantité correspond à une teneur en sel de lithium significativement inférieure à celles rapportées dans la littérature pour différents électrolytes hybrides de type oxyde métallique, qui impliquaient plus de 86 wt% de LiTFSI pour des conductivités avoisinant 10<sup>-4</sup> S/cm à 25 °C.<sup>196,218</sup> Une fois la concentration optimale en LiTFSI dépassée, le sel de lithium

tend à augmenter la viscosité du matériau hybride. Cela a pour conséquence de réduire la mobilité du lithium, provoquant ainsi la baisse de conductivité à travers l'électrolyte.

Concernant la présente étude, la conductivité ionique de  $ZrO_2@IL/26$  wt% LiTFSI est de  $0,15 \times 10^{-4}$  S/cm à 25 °C en absence de trace d'eau ou de solvant, pour un matériau ne contenant que 38  $\mu$ mol/g de liquides ioniques greffés (dans l'hybride, soit 1,63 wt% en considérant l'électrolyte composite). Ce résultat est comparable à ceux d'autres hybrides d'oxyde métallique@IL/LiTFSI à 25-30 °C. Ces derniers peuvent être composés jusqu'à 3,5 fois plus de LiTFSI et présentent généralement une morphologie de type gel ou fluide.<sup>196,218,236</sup> L'électrolyte  $ZrO_2@IL/26$  wt% LiTFSI sous forme de poudre devrait assurer une meilleure résistance mécanique.

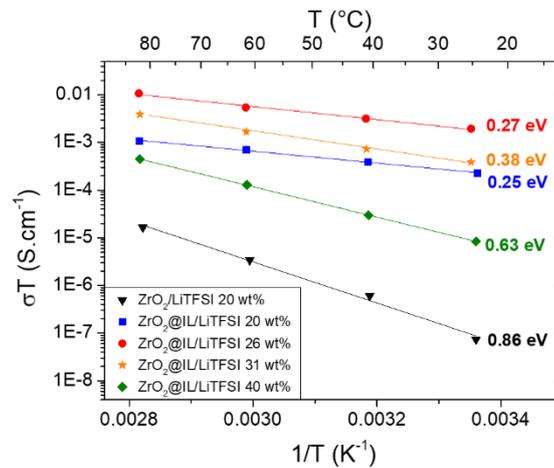


Figure 3-25 :  $\sigma_T$  en fonction du Kelvin réciproque pour  $ZrO_2@IL/LiTFSI$  contenant différentes teneurs en LiTFSI.

#### II.2.d. Confrontation avec l'électrolyte hybride $SiO_2@IL/LiTFSI$

La conductivité de notre matériau hybride est ensuite comparée au seul autre matériau constitué de liquides ioniques greffés en monocouche sur des particules de tailles similaires (Figure 3-26).<sup>248</sup> Cette comparaison est envisageable car une monocouche précise a été obtenue dans les deux cas en plus de l'utilisation d'une méthode de préparation et d'analyse EIS identique. Les conductivités à haute température sont comparables ( $5,8 \times 10^{-5}$  S/cm et  $4 \times 10^{-5}$  S/cm, respectivement pour l'électrolyte composé de  $ZrO_2$  et de  $SiO_2$ ). Les résultats diffèrent d'un matériau à l'autre lorsque la température diminue. En effet, alors que la conductivité des électrolytes hybrides à base de silice est totalement annihilée ( $1,8 \times 10^{-7}$  S/cm) à température ambiante, les performances du nouvel électrolyte à base de  $ZrO_2$  sont relativement stables et atteignent  $1,25 \times 10^{-5}$  S/cm à la même température (deux décades supérieures).

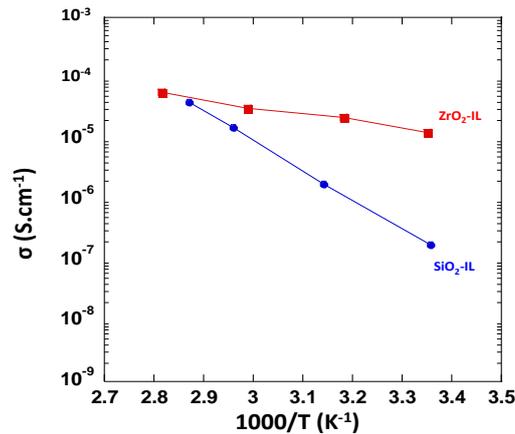


Figure 3-26 : Dépendances des conductivités ioniques à la température au sein de l'électrolyte  $ZrO_2@IL/LiTFSI$  (carrés rouges) et de l'échantillon  $SiO_2@IL/LiTFSI$  rapporté dans la littérature (ronds bleus).

Par ailleurs, le taux de greffage dans  $ZrO_2@IL$  (0,038 mmol/g) a été divisé par deux par rapport au plus performant  $SiO_2@IL$  (0,08 mmol/g), consommant ainsi très peu de matière organique (économie d'atomes). L'ancrage par coordination utilisant un groupe carboxyle donne également d'autres avantages. Premièrement, la procédure de greffage est réalisable dans des conditions douces, c'est-à-dire à température ambiante et dans un milieu non anhydre. De plus, la caractérisation du greffage est simplifiée puisque seule une mesure FTIR est nécessaire pour attester de la réussite de celui-ci et permet également de vérifier l'absence d'espèces non greffées. Enfin, l'utilisation des groupes carboxyles empêche une polymérisation incontrôlée par rapport aux silanols, permettant ainsi une reproductibilité plus élevée et une manipulation moins contraignante. En outre, l'eau résiduelle dans le liquide ionique ou dans le solvant, ne peut pas affecter le greffage par coordination dans le matériau  $ZrO_2@IL$ . Ces résultats sont particulièrement prometteurs car ils entrent en concurrence avec les conductivités des électrolytes polymères ne contenant aucun solvant intégré ou piégé dans le réseau polymère. Suite à ces résultats, le matériau composé de dioxyde de zirconium semble plus intéressant que celui formé de  $SiO_2$ .

En conclusion, la synthèse et la caractérisation d'un nouvel électrolyte hybride organique-inorganique, constitué de liquides ioniques modifiés par un acide carboxylique et greffés par coordination à des nanoparticules de zircone, puis mélangés au LiTFSI, sont décrites pour la première fois. Le matériau présenté ici a été optimisé pour permettre de réduire la quantité de ressources utilisées pour sa préparation ainsi que pour mettre en jeu un procédé de greffage par coordination non contraignant, sans aucune condition inerte habituellement

nécessaire pour la fixation des ILs sur des oxydes impliquant un greffage covalent de silanes. L'accessibilité à un taux de greffage plus reproductible a guidé notre choix vers la méthode par coordination. Ce nouvel électrolyte hybride  $\text{ZrO}_2@[\text{C4C10COOIm}]/\text{LiTFSI}$  a été sélectionné du fait de ses performances prometteuses pour effectuer son intégration en demi-cellule. La mise en forme et les analyses électrochimiques sont discutées dans la partie suivante.

### III. Tests de stabilité électrochimique et intégration de l'électrolyte hybride en batterie tout-solide

#### III.1. Stabilité de l'électrolyte hybride solide $\text{ZrO}_2@IL/\text{LiTFSI}$

##### III.1.a. Stabilité chimique

Les électrolytes obtenus par coordination d'un liquide ionique sur la surface des nanoparticules de  $\text{ZrO}_2$  sont soumis à des analyses électrochimiques avec pour objectif d'effectuer leur intégration en batterie tout-solide.

La première analyse est réalisée dans le but de vérifier la stabilité chimique, à une température donnée, de l'électrolyte solide (SE) compris entre *i*) deux feuilles de lithium métal ( $\text{Li}^0/\text{SE}/\text{Li}^0$ ) et *ii*) deux feuilles d'aluminium ( $\text{Al}/\text{SE}/\text{Al}$ ). L'analyse est exécutée par EIS à 100 °C sur un échantillon  $\text{ZrO}_2@[\text{C4C10COOIm}]/13,8 \text{ wt\% LiTFSI}$ , dans une plage de fréquences de 30 MHz à 0,1 Hz et une amplitude en potentiel de 0,05 V (BioLogic MTZ-35). La [Figure 3-27](#) montre une réponse caractéristique de la présence d'électrodes non bloquantes et bloquantes. En présence d'électrodes bloquantes, une ligne légèrement verticale (effet capacitif) est observée à faibles fréquences. Cependant, cette ligne n'est pas totalement verticale en raison de la rugosité de surface et de la porosité de la pastille d'électrolyte solide (capacitance de contact).

Indépendamment de la présence ou de l'absence du  $\text{Li}^0$  au sein de l'assemblage, la même résistance de l'électrolyte est mesurée par EIS ( $R_1 \approx 4,5 \times 10^5 \Omega$ ) : aucune dégradation d'origine chimique n'est donc observée. Par ailleurs, la valeur constante du module à faibles fréquences sur le diagramme de Bode de  $\text{Li}^0/\text{SE}/\text{Li}^0$  ([Figure 3-27, a](#)), ainsi que les résistances identiques au sein des deux cellules, témoignent de l'unique contribution des  $\text{Li}^+$  dans la conductivité : seuls les ions lithium se déplacent.

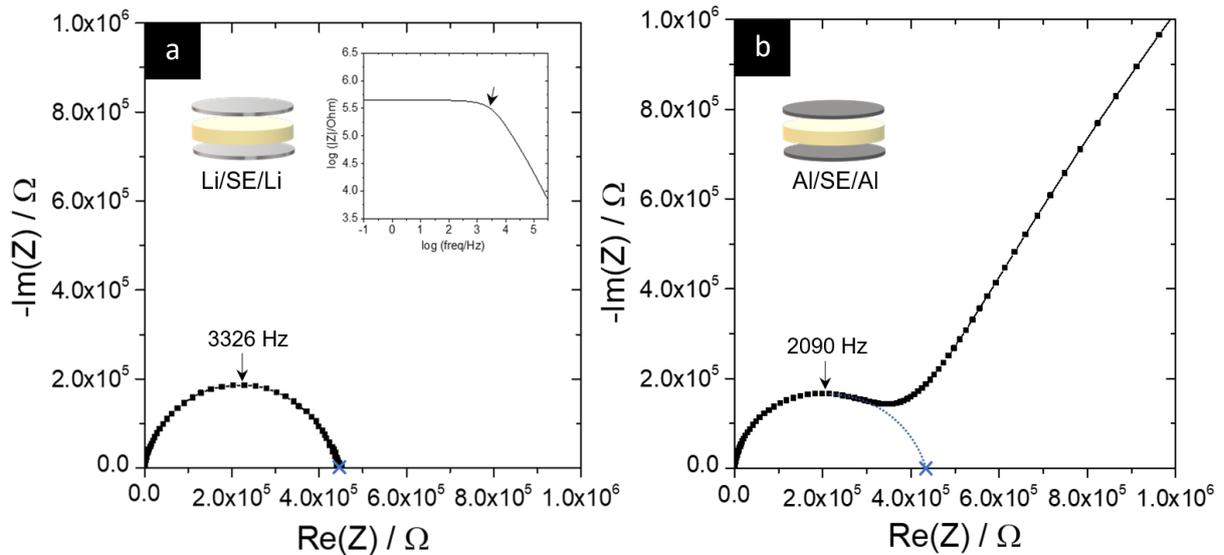


Figure 3-27 : Analyses EIS à 100 °C d'un assemblage composé de l'électrolyte solide  $ZrO_2@[C4C10COOIm]/13,8$  wt% LiTFSI et des électrodes (a) non-bloquantes  $Li^0/SE/Li^0$  et (b) bloquantes  $Al/SE/Al$  ; Représentation Bode des résultats d'analyses EIS de  $Li^0/SE/Li^0$  et fréquence de coupure indiquée par une flèche (en encadré).

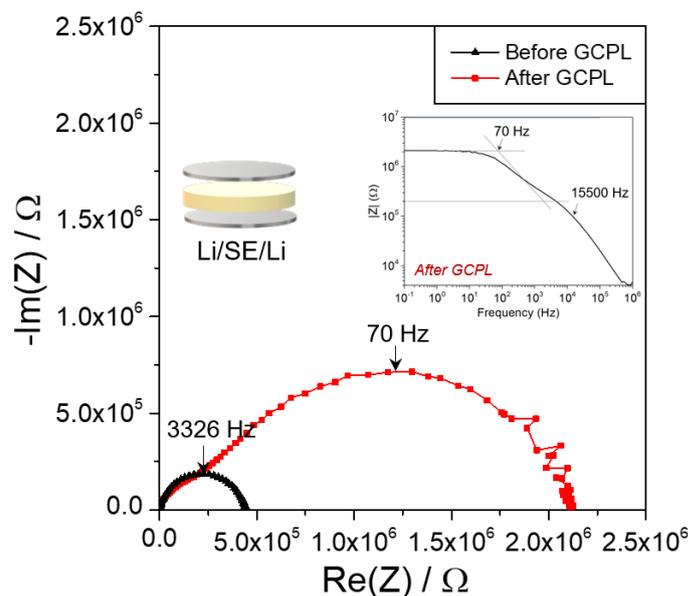
### III.1.b. Stabilité électrochimique

#### III.1.b.i Stabilité de $ZrO_2@IL/LiTFSI$ vs lithium métal

La stabilité électrochimique de  $ZrO_2@[C4C10COOIm]/13,8$  wt% LiTFSI en présence du lithium métal est ensuite explorée. Pour ce faire, une cellule symétrique  $Li^0/SE/Li^0$  est soumise à un courant de  $5 \mu A$  lors d'un cyclage galvanostatique limité en potentiel (GCPL, *Galvanostatic Cycling with Potential Limits*). La résistance de l'électrolyte est mesurée par EIS à 100 °C avant et après l'analyse sur un même échantillon, dans une plage de fréquences de 1 MHz à 50 mHz et une amplitude en potentiel de 0,05 V. Cette température a été sélectionnée à la fois pour évaluer la stabilité de l'échantillon à température élevée ainsi que pour permettre à la conductivité ionique d'être proche d'une valeur de  $10^{-4}$  S/cm, nécessaire pour le cyclage. Elle est estimée à partir des conductivités ioniques mesurées pour différents échantillons et présentées dans la partie précédente (Figure 3-24).

La représentation plan complexe (Figure 3-28) montre une augmentation de la résistance d'un facteur 5 après cyclage (de  $4,0 \times 10^5$  à  $2,0 \times 10^6 \Omega$ ). Par ailleurs, la représentation Bode (en encadré dans la Figure 3-28), permet une lecture du module  $|Z|$  en fonction de la fréquence. Celle-ci révèle la présence de deux fréquences de coupure qui se visualisent sur le diagramme de Nyquist par deux demi-cercles se chevauchant. L'augmentation

de la résistance au sein de l'électrolyte ainsi que l'apparition d'une seconde composante sont des éléments témoignant en faveur d'une dégradation ou de la formation d'une interface entre l'électrolyte et le lithium métal : l'électrolyte hybride au sein de l'assemblage  $\text{Li}^0/\text{SE}/\text{Li}^0$  ne semble pas stable électrochimiquement. Avant lithiation, la formation d'une couche de passivation à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte (SEI) n'est pas attendue. Le signal d'impédance principal est dominé par un transfert de charge à l'interface électrode/électrolyte, interprété à l'aide d'un circuit équivalent  $R_{TC}/CPE_{TC}$ . Après GCPL, le signal en impédance semble décrire une combinaison des impédances de la couche de surface  $R_{CS}/CPE_{CS}$  (formation de la SEI au cours de la lithiation) et du processus de transfert de charge, en accord avec la littérature.<sup>326,327</sup> Il y est précisé que l'impédance de la couche de surface est mesurée à fréquences élevées, c'est pourquoi l'épaulement (15500 Hz) a été associé à la SEI formée, alors que le signal d'impédance prédominant a été attribué au transfert de charge. D'après ces résultats, il a été conclu qu'une quantité importante de lithium conduit à une mauvaise stabilité à l'interface électrode/électrolyte solide et par conséquent à une polarisation importante (surpotentiel), se traduisant par une augmentation de la résistance.



**Figure 3-28** : Analyses EIS à 100 °C avant et après GCPL (5  $\mu\text{A}$ ) d'un assemblage  $\text{Li}^0/\text{SE}/\text{Li}^0$ , composé de  $\text{ZrO}_2@[\text{C4C10COOIm}]/13,8$  wt% LiTFSI ; Diagramme de Bode et fréquences de coupure de l'analyse EIS réalisée après GCPL (*en encadré*).

Afin de garantir une interface électrode/électrolyte solide plus stable, l'utilisation d'un alliage de lithium est privilégiée, au lieu du lithium métal, en raison de la fenêtre de stabilité des électrolytes solides souvent limitée. De plus, la difficulté à réaliser des mesures à trois

électrodes dans des cellules tout-solide justifie l'importance de maintenir un potentiel stable à la contre-électrode. En particulier, l'alliage indium-lithium (In-Li) est rapporté dans la littérature pour l'assemblage de batteries tout-solide (*all solid-state batteries*, ASSB).<sup>328,329</sup> Deux méthodes de préparation d'alliage In-Li sont régulièrement employées pour la réalisation des batteries ASSB : (i) l'insertion d'une couche mince d'indium entre l'électrode de lithium métal et la couche d'électrolyte solide, obtenue par évaporation sous vide<sup>330</sup> ; (ii) La mise en contact physique d'une feuille d'indium et de lithium métal par pression à froid.<sup>326</sup> L'indium, onéreux, exclut toutefois une utilisation à grande échelle. Etant donné sa ductilité élevée, il est néanmoins très intéressant pour l'assemblage de batteries tout-solide en laboratoire. De plus, il forme un alliage pour l'électrode In-Li au potentiel d'oxydo-réduction constant pour de nombreuses stœchiométries (d'environ 0,6 V vs Li<sup>+</sup>/Li, à température ambiante). En permettant une meilleure stabilité à l'interface électrode/électrolyte, l'alliage In-Li rend possible les mesures électrochimiques sur des matériaux n'ayant pas pu être étudiés en présence de lithium métal.

#### III.1.b.ii Stabilité de ZrO<sub>2</sub>@IL/LiTFSI vs l'alliage In-Li

Parallèlement aux tests précédents, la stabilité électrochimique anodique et cathodique de l'électrolyte est explorée en réalisant une expérience dite de voltampérométrie cyclique (CV) à 100 °C. La demi-cellule est composée d'une feuille d'alliage In-Li (1:1), de l'électrolyte solide (SE) et d'une contre-électrode (CE) préparée par le broyage d'un mélange carbone/électrolyte solide en proportion 25/75 (C/SE). L'expérience consiste à effectuer un balayage en potentiel à vitesse constante (entre deux bornes), en mesurant la réponse en courant à l'électrode de travail. L'assemblage In-Li/SE/CE (80 mg/120 mg/20 mg) est étudié par EIS avant et après l'expérience de CV afin de suivre l'évolution de la résistance de l'électrolyte. La plage de fréquences s'étend de 1 MHz à 50 mHz et une amplitude en potentiel de 0,05 V est programmée (Figure 3-29).

Malgré l'utilisation d'un alliage In-Li, une augmentation de la résistance de l'électrolyte au cours de la CV est mesurée par EIS. Elle est multipliée par un facteur 2 au cours de l'expérience (de 2,5 x 10<sup>5</sup> à 5,0 x 10<sup>5</sup> Ω). En outre, le diagramme en plan complexe ne montre pas de signature attribuable à la formation d'une interface : un seul demi-cercle est observé dans chacun des cas. L'augmentation de la résistance peut être imputée à une dégradation ou une perte de contact à l'interface électrode/électrolyte au cours de l'expérience.

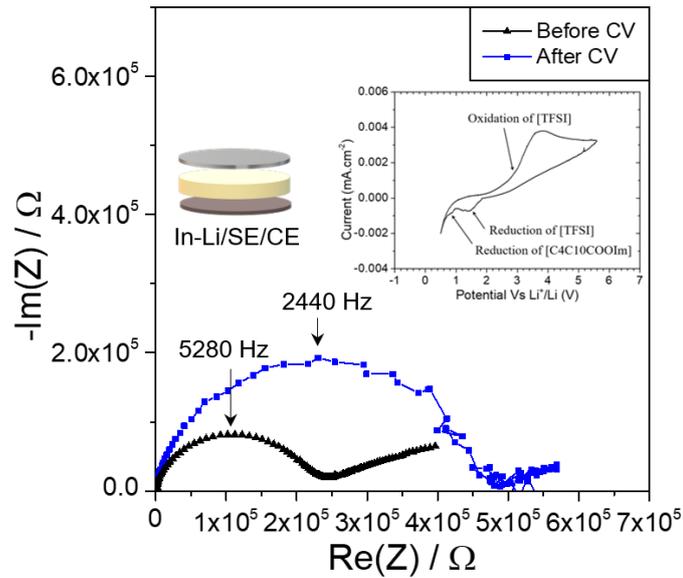


Figure 3-29 : Analyses EIS à 100 °C avant et après CV d'un assemblage In-Li(1:1)/SE/CE, composé de  $ZrO_2@[C4C10COOIm]/13,8$  wt% LiTFSI et de l'électrode composite : SE/Carbone  $C_{45}$  (75/25). Analyse par CV à 0,05 mV/s (en encadré).

Le résultat de l'analyse par voltampérométrie cyclique est inséré dans la [Figure 3-29](#). Cette technique apporte une indication sur la décomposition de l'électrolyte à tension élevée et sa stabilité électrochimique. Elle ne donne pas nécessairement d'indication sur sa décomposition spontanée, c'est-à-dire la stabilité chimique, c'est pourquoi elle a été étudiée dans la partie précédente.<sup>331</sup> Le voltampérogramme est obtenu à une vitesse de balayage de 0,05 mV/s dans la plage -0,1 V à 5 V vs In-Li (soit environ 0,5 V à 5,6 V vs  $Li^+/Li$ ), en commençant par les potentiels cathodiques. Un balayage lent a été sélectionné de sorte à obtenir une meilleure précision en potentiel, au détriment du courant. Le voltampérogramme révèle une fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte très faible (~1 V) malgré l'utilisation d'un alliage In-Li (1:1). Au cours du processus anodique, la signature à environ 3,5 V correspond à l'oxydation du TFSI<sup>-</sup>. Un flux de courant est enregistré pendant le balayage cathodique à 1,5 V et 0,8 V, attribuable respectivement à la réduction de l'anion TFSI et du cation [C4C10COOIm].<sup>332,333</sup> Ce résultat informe sur la dégradation de l'électrolyte entre les limites de potentiels appliqués. Cette dégradation pourrait être imputable à des réactions aux interfaces SE/In-Li.

Cependant, une attention particulière doit être apportée au ratio In/Li de l'électrode. Santhosha *et al.* ont en effet étudié l'influence de la stœchiométrie de l'alliage sur la stabilité entre l'électrolyte solide et l'électrode In-Li. Ils ont démontré l'importance cruciale du choix

de ce ratio In/Li pour l'amélioration de l'interface SE/In-Li.<sup>326</sup> Le diagramme de phase correspondant à l'alliage binaire In-Li comprend des régions monophasées ou biphasées (In+InLi) dont les phases intermétalliques successives : InLi, In<sub>4</sub>Li<sub>5</sub>, In<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>, InLi<sub>2</sub>, InLi<sub>3</sub> and In<sub>3</sub>Li<sub>13</sub> (à partir de 100 % de In jusqu'à 100 % de Li). Le diagramme est mis en parallèle à des mesures de tension en circuit ouvert (*Open circuit voltage*, OCV) étudiées électrochimiquement au cours de la lithiation de In, jusqu'à la phase In<sub>2</sub>Li<sub>3</sub> (à température ambiante). Le profil débute avec le plus long des plateaux à 0,62 V vs Li<sup>+</sup>/Li, correspondant à la région biphasée (In)-InLi. Elle est suivie d'une pente linéaire associée à la phase In-Li, et enfin de deux plateaux à 0,34 V vs Li<sup>+</sup>/Li et 0,12 V vs Li<sup>+</sup>/Li, correspondant respectivement à la formation de In<sub>4</sub>Li<sub>5</sub> et In<sub>2</sub>Li<sub>3</sub>. Selon ces résultats, la composition préférentielle de l'électrode In-Li permettant de fournir un potentiel redox constant sur une large fenêtre stœchiométrique est la région biphasée (In)-InLi (0,62 V vs Li<sup>+</sup>/Li). Par conséquent, il est pertinent de choisir une composition appartenant à la région (In)-InLi, non seulement pour obtenir un potentiel redox stable mais également pour maintenir une bonne cinétique de transfert de charge. A l'inverse, une teneur en lithium trop élevée au sein de l'électrode est associée à des potentiels redox plus faibles (proches du lithium métal), engendrant une instabilité à l'interface SE/In-Li et donc, l'augmentation de la résistance à l'interface.

A partir de ces conclusions, un alliage In-Li de ratio 1:0,5 (In:Li) est utilisé comme électrode négative au sein des assemblages ultérieurs, afin de fournir un potentiel redox stable et de réduire la résistance interne aux interfaces. Cet alliage est idéalement employé pour réduire l'instabilité observée précédemment à l'interface SE/In-Li. En outre, les mesures électrochimiques sont effectuées sur l'électrolyte hybride ZrO<sub>2</sub>@[C4C10COOIm]/26 wt% LiTFSI, pour lequel les conductivités ioniques les plus élevées ont été mesurées. Cet électrolyte est noté SE pour toute la suite de l'étude. Il est important de préciser que les résistances mesurées en amont des analyses GCPL et CV ([Figure 3-28](#)) sont très élevées (de 4,0 x 10<sup>5</sup> Ω et 2,5 x 10<sup>5</sup> Ω) et ne devraient pas permettre d'atteindre une conductivité de 10<sup>-4</sup> S/cm à 100 °C. Ces mesures ont été effectuées dans une cellule CESH (BioLogic) dans laquelle la pression exercée sur l'échantillon par les deux collecteurs de courant plaqués Or est faible. En effet, le ressort intégré au support d'échantillon ne permet pas d'appliquer une force sur l'assemblage au risque de déformer ce ressort, mais permet de maintenir la pastille. De mauvais contacts aux interfaces et l'absence de pression au cours de l'analyse peuvent expliquer la résistance élevée dès le début d'analyse. L'enjeu est donc d'améliorer les contacts au sein de l'assemblage afin

de réduire la résistance aux interfaces. En outre, une faible quantité restante d'indium métal au sein de l'alliage In-Li (1:0,5) pourrait être responsable d'une résistance de transfert de charge plus élevée.<sup>326</sup>

La partie suivante est une synthèse des différentes stratégies mises en œuvre afin d'étudier les propriétés électrochimiques de  $ZrO_2@[C4C10COOIm]/26$  wt% LiTFSI après son intégration en demi-cellule.

### III.2. Intégration de l'électrolyte hybride en batterie tout-solide

#### III.2.a. Mise en forme des demi-cellules

##### III.2.a.i Les différents dispositifs étudiés pour un assemblage tout-solide

Afin de répondre aux exigences citées plus haut, trois dispositifs ont été envisagés pour réaliser des tests en batterie tout-solide. Le premier dispositif utilisé est la cellule CESH (BioLogic) ainsi que le régulateur de température associé ([Figure 3-30, a](#)). Il permet d'effectuer des analyses électrochimiques à 100 °C ainsi que des mesures EIS dans la même cellule. Son point faible et l'impossibilité d'exercer une force maîtrisée sur l'échantillon au cours des analyses. Le second dispositif est une swagelok en verre ([Figure 3-30, b](#)). Son avantage est de pouvoir être chauffée dans un four tubulaire à haute température (au-delà de 100 °C) afin d'améliorer la conductivité de l'électrolyte pendant les mesures. Il est également possible d'appliquer une pression modérée sur l'assemblage par l'intermédiaire d'un ressort et de deux pistons en acier inoxydable. Par ailleurs, ce dispositif rend la manipulation délicate lorsqu'il s'agit de pastilles friables, comme dans le cadre de cette étude. Il nécessite en effet une étape supplémentaire de transfert après la formation de l'assemblage dans une pastilleuse, plus complexe que pour la cellule CESH. Le dernier dispositif comprend une matrice, deux pistons en acier inoxydable, un étau et une enceinte en verre ([Figure 3-30, c](#)). Ce dispositif, que l'on nommera « matrice ASSB » est déjà utilisé pour l'assemblage de batteries tout-solide dans la littérature.<sup>334</sup> Il permet la réalisation de l'empilement directement entre les collecteurs de courant ainsi que l'application d'une pression constante et contrôlée au cours de l'analyse, grâce à un système de serrage par clé dynamométrique. Néanmoins, le joint de l'enceinte ne permet pas d'être chauffé au-delà de 60 °C pendant plusieurs jours. Cela représente un obstacle important compte tenu du fait que la conductivité de l'électrolyte SE avoisine  $10^{-4}$  S/cm à partir

de 80 °C ([Figure 3-24](#)). Dans le cas des dispositifs « matrice ASSB » et « swagelok en verre », les appareils de mesure à disposition permettent de réaliser des analyses EIS avec une plage de fréquences de 10 kHz à 50 mHz et une amplitude en potentiel de 0,05 V.



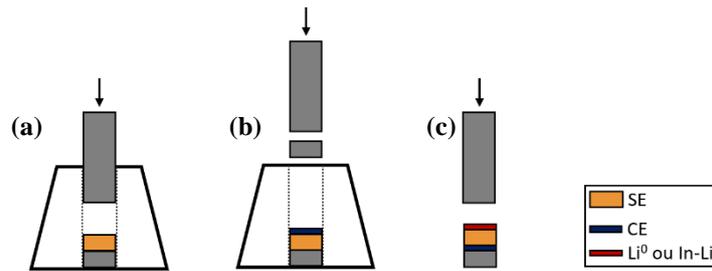
**Figure 3-30** : Dispositifs adaptés aux analyses électrochimiques des assemblages tout-solide : (a) cellule CESH et régulateur de température ITS, (b) swagelok en verre pour four tubulaire, (c) matrice ASSB et enceinte en verre étanche.

La marche à suivre pour la préparation de demi-cellules selon les trois dispositifs sélectionnés est représentée en [Figure 3-31](#) et [Figure 3-32](#).

L'assemblage à destination de la cellule CESH et de la swagelok en verre est réalisé de manière identique dans un moule en acier inoxydable SPECAC (également appelé « matrice de compression » ou « matrice de presse »). Les demi-cellules ont été préparées par pression à froid à l'aide d'une presse hydraulique SPECAC (ou pastilleuse de laboratoire) et ont ensuite été transférées dans les dispositifs respectifs. Il a été nécessaire d'utiliser la matrice de presse pour ces deux dispositifs car il n'a pas été possible d'extraire l'assemblage de la matrice ASSB sans l'endommager, avec pour but de l'insérer ensuite dans ces deux dispositifs. Une autre possibilité pourrait consister à usiner une matrice ASSB de sorte à pouvoir ajouter une feuille de mylar® dans l'enceinte et ainsi faciliter potentiellement l'étape de démoulage. Autrement dit, élargir le diamètre intérieur selon l'épaisseur de la feuille ajoutée.

### III.2.a.ii Assemblage d'une demi-cellule en matrice de compression

Les trois étapes de l'assemblage d'une demi-cellule en matrice de compression à destination des dispositifs CESH et swagelok sont représentées en [Figure 3-31](#) (la méthode complète est détaillée en [Partie Exp.-I.4.b.i](#)). Les quantités d'électrolyte hybride solide et d'électrode composite sont ajoutées en suivant les compositions testées et présentées en [Tableau 3-3](#).



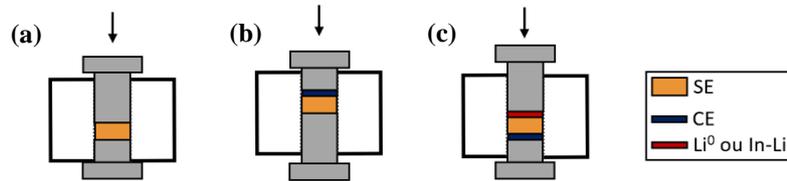
**Figure 3-31** : Mise en forme d'une demi-cellule pour les dispositifs CESH et swagelok en verre à partir d'un électrolyte solide (SE), d'une électrode composite (CE) et d'une feuille de lithium métal  $\text{Li}^0$  ou d'un alliage In-Li.

- (a)** : L'électrolyte hybride solide (SE) en poudre est déposé dans la matrice de presse au-dessus d'un cylindre en acier inoxydable poli (également appelé « tampon de compression »). La tenue mécanique de l'électrolyte est obtenue avec une presse hydraulique.
- (b)** La poudre d'électrode composite (CE) est introduite dans la matrice au-dessus de la couche d'électrolyte hybride. La tenue mécanique de l'ensemble des couches est obtenue par une pression supérieure à celle de l'étape précédente.
- (c)** : Afin de préparer une demi-cellule, un feuillet formé d'une feuille de lithium et de cuivre laminées ensemble ( $\text{Cu-Li}^0$ ) est ajouté du côté de l'électrolyte solide. Le piston est utilisé pour appliquer une pression manuelle jusqu'à ce que l'assemblage forme un bloc unique. En effet, l'inconvénient majeur du moule est d'être composé de parois en acier inoxydable rendant impossible l'assemblage complet au sein du corps, pouvant entraîner un court-circuit. La bonne cohésion à l'interface  $\text{SE/Li}^0$  peut en être négativement impactée. Il est également possible d'utiliser la même méthode en remplaçant le feuillet  $\text{Cu-Li}^0$  par un feuillet In-Li. L'ajout d'une feuille de cuivre est utilisé ici pour améliorer le contact électrode/collecteur de courant ainsi que pour protéger le collecteur de courant plaqué Or de la cellule CESH. L'application de  $\text{Li}^0$  sur le collecteur ne peut plus y être retiré par la suite, rendant ce dernier inutilisable.

L'empilement final obtenu en sortie du moule n'a pas pu être observé en coupe transversale par microscopie électronique à balayage, du fait de sa friabilité au moment de la section. En conséquence, il n'est pas possible d'évaluer la compacité de chacune des couches.

### III.2.a.iii Demi-cellule en matrice pour batteries tout-solide

L'assemblage réalisé directement à l'intérieur de la matrice ASSB est représenté en [Figure 3-32](#) et se décrit comme suit (méthode complète est détaillée en [Partie Exp.-I.4.b.ii](#)):



[Figure 3-32](#) : Mise en forme d'une demi-cellule pour le dispositif tout-solide à partir d'un électrolyte solide (SE), d'une électrode composite (CE) et d'une feuille de lithium métal  $\text{Li}^0$  ou d'un alliage In-Li.

- (a) : L'électrolyte solide est déposé dans la matrice, sur l'un des pistons en acier inoxydable. La tenue mécanique de l'électrolyte est obtenue à l'aide d'une presse hydraulique.
- (b) : L'électrode composite est ensuite introduite dans la matrice. La tenue mécanique de l'ensemble des couches est obtenue par une pression supérieure à celle de l'étape précédente.
- (c) : Pour préparer une demi-cellule, un mélange In-Li (1:0,5)/SE est déposé sur la couche SE et une pression permet le maintien de l'assemblage complet. Ce mélange est obtenu par broyage manuel d'une quantité définie de SE à l'alliage In-Li. L'addition d'électrolyte solide à l'alliage permet de créer une continuité entre les composantes de la demi-cellule, de même que l'électrode composite contient une part de SE. En effet, contrairement aux batteries conventionnelles à électrolytes liquides, la conduction ionique dans les batteries tout-solide est limitée à la zone de contact avec l'électrolyte solide. Cette méthode est donc utilisée pour assurer une conduction ionique efficace à l'intérieur de l'ensemble de la structure.<sup>27</sup> Afin de réduire le risque de formation des dendrites, l'électrode négative est ajoutée en excès par rapport à l'électrode positive (ici, la masse active du NMC ou du LFP).

### III.2.b. Intégration en demi-cellules et analyses électrochimiques

#### III.2.b.i Analyses EIS et tests électrochimiques des demi-cellules

L'intégration de l'électrolyte solide  $\text{ZrO}_2@[\text{C}_4\text{C}_{10}\text{COOIm}]/26 \text{ wt\% LiTFSI}$  doit répondre aux contraintes mises en évidence précédemment. Pour ce faire, la compacité de

l'électrolyte doit être suffisamment élevée afin de permettre une bonne conduction des ions lithium ainsi que pour empêcher le lithium métal de fluer à travers les pores formés. Un bon contact aux interfaces ne doit pas être négligé, notamment en appliquant une pression constante pendant les mesures. Des températures comprises entre 60 °C et 100 °C sont nécessaires pour atteindre des conductivités avoisinant  $10^{-4}$  S/cm. Par ailleurs, la densité importante du  $ZrO_2$  est un obstacle lors de l'assemblage. Il impose en effet d'utiliser une masse élevée d'électrolyte afin de former une pastille rigide, impactant à la hausse la masse active mesurée.

Le [Tableau 3-3](#) regroupe des stratégies successivement employées pour réaliser les analyses de charge-décharge avec la technique GCPL. Les premiers tests ont été réalisés à l'intérieur d'une cellule CESH de sorte à assurer un environnement inerte et à permettre un chauffage homogène à 100 °C grâce au régulateur de température fondé sur l'effet Peltier (Système de Température Intermédiaire, ITS). En outre, ce dispositif permet de réaliser des analyses EIS sur l'analyseur d'impédance MTZ-35 possédant une large plage de fréquences (10  $\mu$ Hz-35 MHz) et des niveaux de précision élevés (0,1 % d'amplitude, 0,05 % de phase), directement dans la cellule CESH après l'analyse GCPL. L'électrode positive est une électrode composite (CE) préparée par le mélange de l'électrolyte solide (SE), du LFP ( $LiFePO_4$ ) et de Carbone  $C_{45}$  (57 %, 38 %, 5 % respectivement). L'électrode négative consiste en une feuille de lithium métal (diamètre : 10 mm) laminée sur une feuille de cuivre, Ainsi, l'assemblage global peut être écrit : inox/CE/SE/Li<sup>0</sup>/Cu. Un régime de cyclage C/10 est appliqué, pour lequel l'intensité imposée est obtenue par le produit de la capacité théorique du matériau actif (mAh/g) et de la masse active (g). Malgré une température élevée qui devrait permettre d'atteindre une conductivité d'environ  $10^{-4}$  S/cm pour cet électrolyte ([Figure 3-24](#)), la résistance au sein de l'assemblage reste trop élevée ( $10^6 \Omega$ ) pour effectuer une analyse GCPL. Concrètement, le potentiel atteint les limites de sécurité imposées au dispositif, suivi par l'interruption de l'analyse. Bien que la conductivité soit suffisante lorsqu'elle est mesurée sur l'électrolyte seul, de nombreux facteurs abordés plus haut peuvent augmenter la résistance du système. Parmi eux, l'augmentation du nombre d'interfaces dans l'assemblage et de la résistance aux interfaces occasionnée par de mauvais contacts entre les différents composés.

Dispositif	Electrode Positive (%)	Electrode négative	SE (mg)	CE (mg)	Masse active (mg)	C/n	Température
Cellule CESH ITS	SE / LFP / C <sub>45</sub> / Cu (57 / 38 / 5)	Li <sup>0</sup>	95	20	7,6	C/10	100 °C
Matrice ASSB Four	SE / LFP / C <sub>45</sub> / Cu (35 / 60 / 5)	Li <sup>0</sup>	95	20	12	C/10	60 °C
Matrice ASSB Four	SE / LFP / C <sub>45</sub> / Cu (35 / 60 / 5)	Li <sup>0</sup>	95	20	12	C/50	60 °C
Swagelok en verre Four tubulaire	SE / LFP / C <sub>45</sub> / Cu (35 / 60 / 5)	Li <sup>0</sup>	95	20	12	C/50	100 °C
Swagelok en verre Four tubulaire	SE / LFP / C <sub>45</sub> / Cu (57 / 38 / 5)	Li <sup>0</sup>	80	15	5,7	C/50	100 °C
Swagelok en verre Four tubulaire	SE / NMC / C <sub>45</sub> / Cu (57 / 38 / 5)	Li <sup>0</sup>	80	15	5,7	C/50	100 °C
Matrice ASSB 1 t/cm <sup>2</sup> Four	SE / NMC / VGCF (38 / 57 / 5)	In-Li (1/0,5)	95	15	8,5	C/50	80 °C 100 °C 120 °C
Matrice ASSB 1 t/cm <sup>2</sup> Four	SE / LFP / VGCF (38 / 57 / 5)	In-Li (1/0,5)	95	15	8,5	C/50	100 °C

Tableau 3-3 : Compositions testées en analyses de charges-décharges par la technique GPCL.

Pour pallier aux contacts défectueux, l'assemblage en matrice ASSB est utilisé pour les deux tests suivants. Il permet d'appliquer une pression plus élevée sur le système au cours de l'analyse. D'autre part, le ratio SE/LFP dans l'électrode positive est modifié dans le but d'essayer de réduire la résistivité de l'empilement (SE/LFP/C : 35 %, 60 %, 5 % respectivement).<sup>25,26</sup> L'électrode négative consiste en une feuille de lithium métal laminée sur une feuille de cuivre. Ainsi, l'assemblage global peut être écrit : inox/CE/SE/Li<sup>0</sup>/Cu. Comme indiqué précédemment, les matrices ASSB sont contenues dans une enceinte en verre modifiée et rendue étanche au laboratoire. Les températures appliquées généralement pour ce dispositif sont limitées à environ 60 °C pour une période supérieure à 24 h, afin de préserver le matériel des détériorations provoquées à haute température. A cette température et malgré un cyclage au régime C/10 et C/50, la résistivité du système demeure trop élevée pour l'analyse GCPL.

L'assemblage des trois tests qui suivirent a été réalisé dans une swagelok en verre. L'utilisation d'un four tubulaire permet alors d'appliquer des températures s'élevant à 100 °C, tout en préservant le dispositif. L'électrode positive (CE) est formulée à partir de deux ratios SE/LFP/C différents : 35/60/5 et 57/38/5, ainsi que du ratio SE/NMC111/C : 57/38/5. Le NMC111, dont le nom commercial se rapporte à la formule Li[Ni<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>z</sub>]O<sub>2</sub> (avec x:y:z = 1:1:1),<sup>335</sup> offre une énergie spécifique importante et un taux d'auto-échauffement

bas. Ces caractéristiques font de lui un composé aux solides performances, pour un coût abordable et une densité d'énergie supérieure au LFP. Quant à l'électrode négative, elle consiste en une feuille de lithium métal laminée sur une feuille de cuivre, ainsi l'assemblage global peut être écrit : inox/CE/SE/Li<sup>0</sup>/Cu. A nouveau, malgré une température élevée et un régime de cyclage très lent (C/50 et C/100), la résistance mesurée du système s'élève à hauteur de 10<sup>6</sup> Ω et ne permet pas d'enregistrer une charge par analyse GCPL.

Les derniers tests ont été effectués à l'aide des matrices ASSB et d'un étai sur lequel est appliqué une pression de 1 t/cm<sup>2</sup> au cours du cyclage, à l'aide d'une clé dynamométrique. L'électrode négative est un alliage In-Li (1:0,5) et l'électrode positive CE est formulée à partir des ratios SE/NMC/VGCF (38/57/5) et SE/LFP/VGCF (38/57/5), ainsi l'assemblage global peut être écrit : inox/CE/SE/In-Li/inox. L'enceinte en verre est placée dans un four à 100 °C pour un délai inférieur à 24 h et un régime de cyclage C/50 est utilisé pour l'analyse GCPL. A partir de ces deux assemblages il a été possible de mesurer des résistances inférieures à 10<sup>6</sup> Ω et ainsi, d'enregistrer une réponse en GCPL. Contrairement aux tests précédents, le potentiel n'a pas dépassé les bornes limites et sa valeur au court du temps a pu être relevée. Néanmoins, aucun cycle charge-décharge n'a pu être observé.

L'échantillon dont l'électrode positive est formulée avec le ratio SE/NMC/VGCF (38/57/5) est chauffé à 80 °C dans un dispositif ASSB. La résistance mesurée au sein de l'assemblage s'élève à 7,0 x 10<sup>4</sup> Ω (Figure 3-33, a). La tension de coupure est établie à 3,6 V (pour I > 0) et 1,9 V (pour I < 0) avec un régime de cyclage C/50. Cependant, au cours de l'analyse GCPL, la tension atteint un maximum de 3,2 V et un cycle charge-décharge ne peut

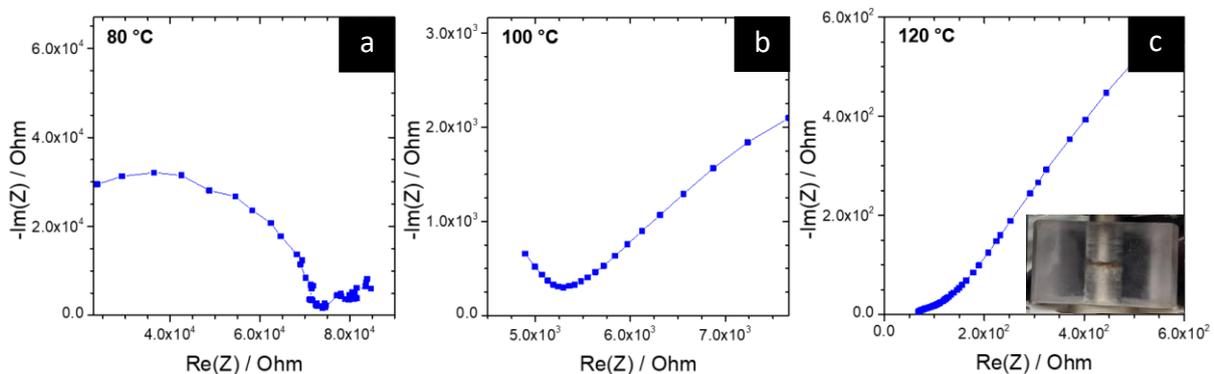


Figure 3-33 : Analyses EIS avant GCPL des échantillons inox/CE/SE/In-Li(1:0,5)/inox dans lesquels CE est composée de SE/NMC/VGCF (38/57/5), après 6 h de chauffage à : (a) 80 °C, (b) 100 °C ; (c) Analyse EIS après GCPL, à 120 °C. Photographie de l'assemblage après GCPL à 120 °C.

être observé. Un second test est réalisé à une température de 100 °C, avec un assemblage et des conditions identiques, dans le but d'augmenter la conductivité de l'électrolyte. La résistance mesurée avant l'analyse GCPL est ainsi réduite à  $5,3 \times 10^3 \Omega$  (Figure 3-33, b). Néanmoins, la résistivité du système ne permet toujours pas d'observer un cycle charge-décharge. Deux facteurs peuvent en être responsable : une mobilité insuffisante des ions et/ou une résistance aux interfaces trop importantes.

Le dernier test utilisant cet assemblage est réalisé à 120 °C avec pour même objectif de réduire la résistance. Cependant, la résistance chute rapidement de  $1,45 \times 10^4 \Omega$  avant GCPL à environ 100  $\Omega$  après analyse : la résistance mesurée après 20 h est divisée par 145 (Figure 3-33, c). Ces résultats peuvent être expliqués par une dégradation du système à cette température (oxydation des composés en présence). Cette hypothèse rejoint les observations post-mortem révélant des modifications importantes aux interfaces (coloration rouge, photographie en Figure 3-33, c). Cette température est donc à proscrire pour une analyse GCPL de l'assemblage possédant une électrode positive SE/NMC/VGCF (38/57/5). Par ailleurs, l'échantillon dont l'électrode positive est formulée avec SE/LFP/VGCF (38/57/5) est chauffée à 100 °C et une résistance de  $4,5 \times 10^3 \Omega$  est mesurée avant analyse (Figure 3-34). La tension de coupure est établie à 3,4 V (pour  $I > 0$ ) et 1,9 V (pour  $I < 0$ ). Un résultat identique aux précédents est obtenu : la tension atteint un maximum de 3,4 V sans être stabilisée et un cycle charge-décharge ne peut être observé.

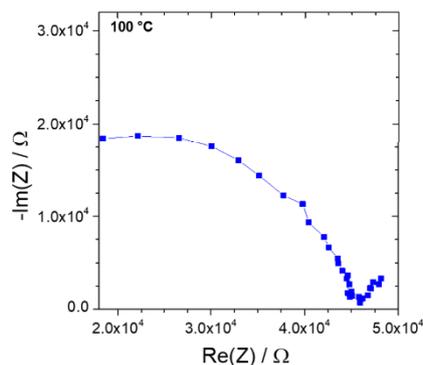


Figure 3-34 : Analyses EIS avant GCPL de l'échantillon inox/CE/SE/In-Li(1:0,5)/inox dans lequel CE est composée de SE/LFP/VGCF (38/57/5), à la suite de 6 h de chauffage à 100 °C.

Pour résumer cette partie consacrée aux méthodes d'intégrations en demi-cellule tout-solide étudiées, trois dispositifs ont été employés au cours de cette étude. La cellule CESH s'est avérée intéressante afin de pouvoir réaliser des analyses EIS avec un analyseur d'impédance à

large plage de fréquences, jusqu'à 100 °C, sans déplacer l'échantillon avant et après l'analyse GCPL. Par ailleurs, les pastilles ont un faible risque d'être endommagées lors de leur transfert à l'intérieur de ce dispositif. Son principal inconvénient réside dans le fait qu'il ne dispose pas d'une vis adéquate pour pouvoir appliquer une pression contrôlée sur l'échantillon pendant l'analyse. Deux alternatives pourraient être utilisées : l'acquisition d'une cellule CESH équipée d'un système permettant de mesurer la pression (BioLogic) ou le remplacement de la vis actuelle par une vis plus résistante et dont la constante de raideur serait connue, afin de pouvoir obtenir une pression maîtrisée. Néanmoins ces alternatives n'ont pas été retenues car elles ne permettraient pas d'appliquer une pression suffisamment élevée.

Dans un second temps, le dispositif de swagelok en verre a été sélectionné car il permet de conjuguer à la fois la possibilité d'effectuer les analyses à plus de 100 °C, ainsi que d'appliquer une pression légèrement supérieure à celle permise par la cellule CESH. En revanche, la pastille a davantage de risque d'être endommagée lors de son transfert à l'intérieur de la swagelok, à cause de la longueur du tube et du caractère friable de l'échantillon. Les tests réalisés en présence de lithium métal au sein de ces deux dispositifs n'ont pas permis d'obtenir des résultats d'analyses GCPL. En effet, après avoir atteint la tension maximale autorisée (10 V), l'analyse s'arrête immédiatement. Le système, trop résistif, ne permet pas la circulation des ions lithium. Différentes hypothèses ont été formulées : un bon contact aux interfaces des composants pourrait ne pas être respecté, engendrant une résistivité trop importante pour permettre la conduction des ions, et/ou l'oxydation des composants à cette température (100 °C) pourrait dégrader le système. Les résistances des assemblages mesurées pour ces dispositifs peuvent effectivement atteindre  $10^6 \Omega$ . Or, ces valeurs sont trop élevées pour aboutir à une conduction pré-requise avoisinant  $10^{-4} \text{ S/cm}$ . En revanche, la pastille de l'électrolyte seule, étudiée par EIS, permet de mesurer des conductivités de  $10^{-4} \text{ S/cm}$  à 80 °C, ce qui laisse penser à une augmentation de la résistance aux interfaces de l'assemblage. En outre, des mesures EIS supplémentaires dans une cellule CESH à 90 °C, en présence de lithium métal, ont montré une lente augmentation de la résistance mesurée toutes les heures, laissant supposer la présence de dégradations au cours du temps [Système CE/SE/Li<sup>0</sup>/Cu avec CE = SE/NMC/VGCF (57/38/5)], [Figure 3-35](#). Ces deux observations apportent des éléments en faveur des deux hypothèses formulées plus haut.

L'enjeu est donc d'améliorer le contact aux interfaces et de réduire le risque de dégradation. Pour tenter de répondre à ces contraintes, le dispositif de matrice ASSB s'est

démarqué par la possibilité qu'il offre d'appliquer une pression relativement importante, à l'aide d'un étau et d'une clef dynamométrique. De plus, la mise en forme est moins contraignante : l'assemblage est réalisé directement au sein du dispositif et la pastille est parfaitement maintenue dans toutes les directions au sein de la matrice, limitant ainsi les risques de l'endommager.

Les assemblages testés sont formés de CE/SE/In-Li [avec CE = SE/NMC/VGCF (38/57/5) et SE/LFP/VGCF (38/57/5)] et l'électrode négative est composée d'un mélange In-Li (1/0,5) à 60 % et de SE à 40 %. Dans ce dispositif, une feuille de cuivre n'est pas ajoutée du côté de l'électrode négative contrairement aux deux méthodes précédentes. Cela permet de réduire le nombre d'interfaces et, de ce fait, le risque de contacts imparfaits. Contrairement aux tests précédents, l'utilisation de ces systèmes en matrice ASSB ont permis de mesurer une variation du potentiel en fonction du temps, pendant l'analyse GCPL. Ces résultats s'expliquent par une résistance plus faible au sein de l'assemblage, avant l'analyse GCPL ( $\sim 10^4 - 10^3 \Omega$  à 80 °C et 100 °C respectivement). Les deux paramètres pouvant avoir réduit la résistance au sein de l'assemblage sont : la force appliquée sur l'échantillon au cours de l'analyse (1 t/cm<sup>2</sup>) et l'utilisation d'un mélange In-Li/SE comme électrode négative, améliorant la continuité entre les composants de la demi-cellule. Ces derniers semblent favoriser un bon contact et réduire la résistance aux interfaces. Néanmoins, malgré une résistivité plus faible, le potentiel augmente au cours de l'analyse GCPL mais aucun cycle charge/décharge n'est observé. Les conditions pour une mobilité adéquate des ions ne sont pas remplies au sein de ces assemblages.

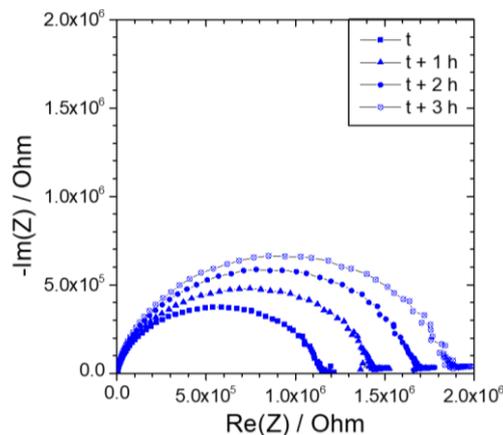


Figure 3-35 : Analyses EIS à 90 °C de CE/SE/Li<sup>0</sup>/Cu, avec CE = SE/NMC/VGCF (57/38/5) enregistrée pendant 3 h.

### III.2.b.ii Impact des interfaces sur les performances du système ASSB

Les résultats de l'ensemble de ces tests mettent en évidence l'importance des interfaces dans un assemblage tout-solide. Malgré les analyses EIS affichant une conductivité de l'électrolyte à hauteur de  $10^{-4}$  S/cm à 80 °C, les résultats escomptés ne sont pas atteints en demi-cellule. Cette limite reflète le consensus scientifique actuel, selon lequel le développement des systèmes ASSB est entravé par une résistance interfaciale. Celle-ci provient du contact solide-solide insuffisant à l'interface électrode/électrolyte.<sup>336-338</sup> Cette résistance est désignée dans la littérature comme étant un problème crucial pour de nombreuses applications en ASSB alors même que les mécanismes associés ne sont pas encore entièrement compris. Cependant, deux facteurs importants à l'origine du phénomène interfacial ont été mis en avant : la compatibilité chimique et électrochimique entre les électrodes et l'électrolyte solide,<sup>339,340</sup> et deuxièmement, la stabilité mécanique du contact à l'interface.<sup>341</sup> Des fractures entraînent en effet une perte de contact électrode/électrolyte et créent une barrière empêchant le transport des ions lithium. Ces fractures peuvent survenir notamment lors de la mise en forme d'un système multicouche ou bien lorsque l'insertion du lithium engendre des modifications structurales. En effet, Koerver *et al.* mettent en évidence l'importance critique de la réactivité interfaciale, de la formation d'interphase cathode/électrolyte ainsi que du processus (électro-)chimio-mécanique des matériaux actifs, dans les systèmes ASSBs.<sup>342</sup> Leurs résultats montrent que la perte en capacité lors du premier cycle est une combinaison entre un changement de composition chimique à l'interface électrode/SE ainsi que la contraction des particules NMC au cours de la délithiation. En outre, Luntz *et al.* soutiennent que le principal facteur clé à minimiser correspond aux impédances interfaciales électrode/SE plutôt que de maximiser la conductivité des électrolytes solides.<sup>338</sup> Les propriétés élastiques de l'électrolyte solide sont aussi des facteurs importants pour la performance des systèmes ASSB. D'après les travaux de Monroe et Newman, un électrolyte possédant un module de cisaillement deux fois plus élevé que celui du lithium métallique devrait supprimer l'initiation des dendrites.<sup>89</sup> Cependant, cette estimation ne prend pas en compte le cas d'électrolytes solides ayant une importante porosité, tel que celui de notre étude. En plus de la rigidité permettant d'empêcher la pénétration des dendrites, un certain degré de ductilité d'un électrolyte solide serait également souhaitable afin de maintenir un bon contact interfacial avec l'électrode. Il a été estimé qu'un électrolyte solide ayant un module de Young  $E \geq 15$  GPa (ou module d'élasticité) est plus susceptible d'acquiescer des microfissures.<sup>343</sup> Cette perte de contact est responsable de l'augmentation de la résistance d'interface.

Les nombreuses données de la littérature témoignent du caractère multifactoriel qui gouverne l'interface électrode/électrolyte dans les batteries tout-solide. Dans le cas de notre étude, une perte de contact à l'interface pourrait être responsable de l'augmentation de la résistance au sein de l'assemblage. Plusieurs points clefs sont suspectés d'être à l'origine de cette résistance tels que : *(i)* La formation de micro-craquelures lors de la mise en forme par pression à froid ; *(ii)* la fragilité du système ; *(iii)* la porosité importante de l'électrolyte ; *(iv)* le caractère faiblement ductile de l'électrolyte.

### *III.2.b.iii Perspectives et analyses complémentaires*

Compte tenu de l'importance du type et du comportement des interfaces au sein des systèmes ASSBs, l'ensemble de ces facteurs constituent des pistes à explorer pour poursuivre l'étude. Des études post-mortem permettraient d'étudier l'apparition de micro-craquelures, les modifications morphologiques ainsi que la porosité de l'électrolyte après la mise en forme. Cependant, dans un système ASSB, les interfaces sont étroitement assemblées ce qui rend difficile leur observation post-expérimentale sans endommager l'état de surface, contrairement à leurs systèmes électrolytes liquides homologues. L'observation par microscopie est régulièrement utilisée pour les systèmes ASSBs et permettrait d'obtenir des images en coupe par microscopie électronique à balayage (MEB). La microanalyse à rayons X dispersive en énergie (EDX) et la spectroscopie de perte d'énergie électronique (EELS) pourraient être utilisées pour élucider la nature de l'interface.<sup>344</sup> Il serait intéressant d'estimer la porosité de l'électrolyte dans l'assemblage et d'étudier l'impact d'une mise en forme par pression à chaud sur cette porosité. Atteindre une compacité plus élevée permettrait en effet d'améliorer la conductivité au sein de la demi-cellule. Ensuite, une étude de la composition chimique devra être réalisée afin de vérifier la stabilité chimique à l'interface électrode/électrolyte et le niveau de dégradation de l'électrolyte. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et la spectroscopie photoélectronique aux rayons X (XPS) sont les techniques les plus largement utilisées pour étudier la SEI.<sup>344</sup> Le module de Young pourra être mesuré afin de déterminer les propriétés élastiques de l'électrolyte solide et d'étudier leurs impacts sur les performances.<sup>345</sup> Pour mesurer le module d'élasticité de poudres, Trude O.Nysaeter *et al.* procèdent à des tests de consolidation cyclique, en effectuant la compression de l'échantillon dans une matrice cylindrique jusqu'à atteindre la contrainte de consolidation, suivi d'une relaxation. La relation  $\sigma = E_p \varepsilon_{el}^2$  est ensuite appliquée à leurs mesures expérimentales afin de calculer le

module d'élasticité  $E_p$ , où  $\varepsilon_{el}$  est la contrainte appliquée et  $\sigma$  la déformation élastique. D'autres méthodes sont utilisées pour mesurer le module de Young des poudres, tels que des essais de nanoindentation.<sup>346</sup> Par ailleurs, un effort est encore nécessaire afin de diminuer la quantité de matière active et de réduire l'épaisseur de la demi-cellule. Pour finir, l'ingénierie des interfaces électrode positive/électrolyte solide et électrode négative/électrolyte solide serait une piste efficace pour réduire l'impédance interfaciale.<sup>336,337</sup> Il est ainsi possible d'améliorer la réactivité des électrodes avec l'électrolyte grâce au dépôt en nanocouche d'un matériau ayant une bonne réactivité avec l'électrode négative.<sup>347</sup> De plus, la pulvérisation ou la fusion des matériaux d'électrodes sur SE ainsi que le revêtement de surface de l'électrode négative sont aussi employés pour réduire l'impédance interfaciale. Une autre méthode prometteuse pour améliorer le contact solide/solide consiste à déposer une couche fine d'un polymère flexible conducteur des ions lithium, à l'interface électrode-SE. Pour notre système il sera préférable d'utiliser le polymère réticulé poly(éthylène glycol) méthyl éther acrylate (CPMEA), présenté par Goodenough *et al.*, du fait de sa stabilité thermique à haute température (270 °C) et de sa conductivité ionique s'élevant à hauteur de  $10^{-4}$  S/cm à 65 °C.<sup>152</sup>

## Conclusion

L'impact de la morphologie du support de greffage ainsi que celle de la structure chimique des liquides ioniques sur la conductivité ionique des électrolytes hybrides solides est étudié dans une première partie. La spectroscopie d'impédance électrochimique est au cœur de cette étude pour permettre de mesurer la conductivité ionique des matériaux. La modification de l'état de surface des nanoparticules de silice a montré le rôle des atomes d'oxygène de surface (des silanols libres) dans la conduction ionique. Par voie de conséquence, la taille des nanoparticules de silice (et leur surface BET) est inversement proportionnelle à la conductivité ionique du matériau hybride. Après avoir étudié l'état de surface des nanoparticules et son implication dans la conductivité ionique, pour une meilleure compréhension des mécanismes de conduction dans l'électrolyte final, l'impact de la texture du support et de la densité de greffage a été abordé. La distance entre les sites permettant le saut des ions lithium apparaît comme étant un facteur clef à prendre en compte lors du développement d'un tel électrolyte hybride solide.

La seconde partie du chapitre est consacrée à étudier l'influence sur la conductivité totale d'un électrolyte hybride : de la nature du support oxyde, du bras espaceur, de la présence d'une chaîne PEG et de sa longueur, du type d'ancrage (covalent/coordination) et de la longueur de chaîne des substituants du cycle azoté. A partir des résultats obtenus, un électrolyte hybride a été sélectionné pour sa conductivité ionique intéressante et a été caractérisé par MET, DRX, analyse BET, et RMN de l'état solide. Enfin, la quantité de sel de lithium a été optimisée pour atteindre la meilleure conductivité.

En dernière partie, l'électrolyte hybride solide ainsi préparé (noté  $ZrO_2@IL/LiTFSI$ ) est analysé par EIS afin d'évaluer sa stabilité chimique et électrochimique face au lithium métal et à l'alliage lithium-indium. Pour finir, trois différents dispositifs permettant l'intégration de cet électrolyte en demi-cellule ont été testés avec pour but de réaliser des cyclages galvanostatiques. L'étude a fait face à des problèmes de résistivité élevée dans l'électrolyte solide lors des cyclages. Une résistance importante à l'interface électrode–électrolyte peut en être à l'origine. Notamment, cette résistance peut provenir de micro-craquelures, d'une perte de contact à l'interface ou bien d'un problème de compatibilité entre l'électrode et l'électrolyte solide. Ce dernier chapitre est clôturé avec une suggestion d'analyses complémentaires qui permettrait d'approfondir ces tests d'intégration en batterie tout-solide.

## IV. Bibliographie

313. Fleutot, B. Amélioration des performances des microbatteries au lithium : corrélation entre la structure locale et la conduction ionique d'électrolytes solides amorphes. (2010).
314. Nyquist, H. Regeneration Theory. *Bell Syst. Tech. J.* **11**, 126–147 (1932).
315. Bode, H. W. Relations Between Attenuation and Phase. *Bell Syst. Tech. J.* **19**, 421–454 (1940).
316. Orsini, F. Etude par spectroscopie d'impédance et par microscopie électronique à balayage in-situ des interfaces électrode/électrolyte dans les batteries rechargeables au lithium. (1999).
317. Orazem, M. E., Frateur, I., Tribollet, B., Vivier, V., Marcelin, S., Pébère, N., Bunge, A. L., White, E. A., Riemer, D. P. & Musiani, M. Dielectric properties of materials showing constant-phase-element (CPE) impedance response. *J. Electrochem. Soc.* **160**, C215–C225 (2013).
318. Piana, G. Electrolyte solide innovant à base de liquides ioniques pour micro-accumulateurs au lithium : réalisation par voie humide et caractérisation des propriétés de transport. (2017).
319. Ingram, B. J., González, G. B., Mason, T. O., Shahriari, D. Y., Barnabè, A., Ko, D. & Poepelmeier, K. R. Transport and defect mechanisms in cuprous delafossites. 1. Comparison of hydrothermal and standard solid-state synthesis in CuAlO<sub>2</sub>. *Chem. Mater.* **16**, 5616–5622 (2004).
320. McLachlan, D. S., Blaszkiewicz, M. & Newnham, R. E. Electrical Resistivity of Composites. *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 2187–2203 (1990).
321. Shadiya, M. A., Nandakumar, N., Joseph, R. & George, K. E. On the facile polyvinyl alcohol assisted sol-gel synthesis of tetragonal zirconia nanopowder with mesoporous structure. *Adv. Powder Technol.* **28**, 3148–3157 (2017).
322. Meabe Iturbe, L. Innovative polycarbonates for lithium conducting polymer electrolytes. (2020).
323. McCullough, J. D. & Trueblood, K. N. The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO<sub>2</sub>). *Acta Crystallogr.* **12**, 507–511 (1959).
324. Brown, S. P. Applications of high-resolution <sup>1</sup>H solid-state NMR. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **41**, 1–27 (2012).
325. Fung, B. M., Khitrin, A. K. & Ermolaev, K. An improved broadband decoupling sequence for liquid crystals and solids. *J. Magn. Reson.* **142**, 97–101 (2000).
326. Santhosha, A. L., Medenbach, L., Buchheim, J. R. & Adelhelm, P. The indium–lithium electrode in solid-state lithium-ion batteries: phase formation, redox potentials, and interface stability. *Batter. Supercaps* **2**, 524–529 (2019).
327. Bruce, P. G. & Saidi, M. Y. The mechanism of electrointercalation. *J. Electroanal. Chem.* **322**, 93–105 (1992).
328. Oh, D. Y., Choi, Y. E., Kim, D. H., Lee, Y. G., Kim, B. S., Park, J., Sohn, H. & Jung, Y. S. All-solid-state lithium-ion batteries with TiS<sub>2</sub> nanosheets and sulphide solid electrolytes. *J. Mater. Chem. A* **4**, 10329–10335 (2016).
329. Tatsumisago, M., Nagao, M. & Hayashi, A. Recent development of sulfide solid electrolytes and

- interfacial modification for all-solid-state rechargeable lithium batteries. *J. Asian Ceram. Soc.* **1**, 17–25 (2013).
330. Nagao, M., Hayashi, A. & Tatsumisago, M. Bulk-type lithium metal secondary battery with indium thin layer at interface between Li electrode and  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  solid electrolyte. *Electrochemistry* **80**, 734–736 (2012).
331. Whiteley, J. M., Woo, J. H., Hu, E., Nam, K.-W. & Lee, S.-H. Empowering the lithium metal battery through a silicon-based superionic conductor. *J. Electrochem. Soc.* **161**, A1812–A1817 (2014).
332. Hayyan, M., Mjalli, F. S., Hashim, M. A., AlNashef, I. M. & Mei, T. X. Investigating the electrochemical windows of ionic liquids. *J. Ind. Eng. Chem.* **19**, 106–112 (2013).
333. Appetecchi, G. B., Scaccia, S., Tizzani, C., Alessandrini, F. & Passerini, S. Synthesis of hydrophobic ionic liquids for electrochemical applications. *J. Electrochem. Soc.* **153**, A1685–A1691 (2006).
334. Boulineau, S., Tarascon, J. M., Leriche, J. B. & Viallet, V. Electrochemical properties of all-solid-state lithium secondary batteries using Li-argyrodite  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  as solid electrolyte. *Solid State Ionics* **242**, 45–48 (2013).
335. Ma, L., Nie, M., Xia, J. & Dahn, J. R. A systematic study on the reactivity of different grades of charged  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z]\text{O}_2$  with electrolyte at elevated temperatures using accelerating rate calorimetry. *J. Power Sources* **327**, 145–150 (2016).
336. Pervez, S. A., Cambaz, M. A., Thangadurai, V. & Fichtner, M. Interface in Solid-State Lithium Battery: Challenges, Progress, and Outlook. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 22029–22050 (2019).
337. Ding, Z., Li, J., Li, J. & An, C. Review—Interfaces: key issue to be solved for all solid-state lithium battery technologies. *J. Electrochem. Soc.* **167**, 070541 (2020).
338. Luntz, A. C., Voss, J. & Reuter, K. Interfacial challenges in solid-state Li ion batteries. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 4599–4604 (2015).
339. Goodenough, J. B. & Kim, Y. Challenges for rechargeable Li batteries. *Chem. Mater.* **22**, 587–603 (2010).
340. Zhu, Y., He, X. & Mo, Y. First principles study on electrochemical and chemical stability of solid electrolyte-electrode interfaces in all-solid-state Li-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* **4**, 3253–3266 (2016).
341. Chung, H. & Kang, B. Mechanical and thermal failure induced by contact between a  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  solid electrolyte and Li metal in an all solid-state Li cell. *Chem. Mater.* **29**, 8611–8619 (2017).
342. Koerver, R., Aygün, I., Leichtweiß, T., Dietrich, C., Zhang, W., Binder, J. O., Hartmann, P., Zeier, W. G. & Janek, J. Capacity fade in solid-state batteries: interphase formation and chemomechanical processes in nickel-rich layered oxide cathodes and lithium thiophosphate solid electrolytes. *Chem. Mater.* **29**, 5574–5582 (2017).

343. Yu, S., Schmidt, R. D., Garcia-Mendez, R., Herbert, E., Dudney, N. J., Wolfenstine, J. B., Sakamoto, J. & Siegel, D. J. Elastic properties of the solid electrolyte  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO). *Chem. Mater.* **28**, 197–206 (2016).
344. Xu, L., Tang, S., Cheng, Y., Wang, K., Liang, J., Liu, C., Cao, Y. C., Wei, F. & Mai, L. Interfaces in solid-state lithium batteries. *Joule* **2**, 1991–2015 (2018).
345. Nysaeter, T. O. & Enstad, G. G. On the elastic modulus of powders. *Part. Part. Syst. Charact.* **29**, 53–63 (2012).
346. Abdel-Ghani, M., Petrie, J. G., Seville, J. P. K., Clift, R. & Adams, M. J. Mechanical properties of cohesive particulate solids. *Powder Technol.* **65**, 113–123 (1991).
347. Wang, C., Gong, Y., Liu, B., Fu, K., Yao, Y., Hitz, E., Li, Y., Dai, J., Xu, S., Luo, W., Wachsman, E. D. & Hu, L. Conformal, Nanoscale ZnO surface modification of garnet-based solid-state electrolyte for lithium metal anodes. *Nano Lett.* **17**, 565–571 (2017).
348. Brown, R. C., Li, Z., Rutter, A. J., Mu, X., Weeks, O. H., Smith, K. & Weeks, I. Development and application of a novel acridinium ester for use as a chemiluminescent emitter in nucleic acid hybridisation assays using chemiluminescence quenching. *Org. Biomol. Chem.* **7**, 386–394 (2009).
349. Lee, M., Choi, U. H., Colby, R. H. & Gibson, H. W. Ion conduction in imidazolium acrylate ionic liquids and their polymers. *Chem. Mater.* **22**, 5814–5822 (2010).



— *CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES* —

Co-financé par la DGA et le RS2E, ce travail consiste en l'élaboration de nouveaux électrolytes hybrides organique-inorganique solides ne contenant aucun solvant et possédant une haute stabilité thermique. L'intérêt d'un tel électrolyte réside en la suppression des risques d'incendie et de fuites (notamment lors d'une perforation de la batterie). Du reste, l'utilisation des électrolytes solides peut permettre d'être exempté des normes restrictives contraignantes appliquées aux batteries Li-ion, notamment en ce qui concerne leur transport. Après avoir pris connaissance des avancées rapportées dans la littérature ayant trait aux électrolytes tout-solide et quasi-solide, le choix des composants à utiliser dans le cadre de cette thèse s'est porté sur le greffage de liquides ioniques à la surface de nanoparticules d'oxydes métalliques. Ils combinent la conductivité prometteuse des liquides ioniques, leur stabilité thermique à haute température (300-400 °C) avec la résistance mécanique des nanoparticules inorganiques.

Deux objectifs ont été établis pour cette étude. Les recherches relevant de la compréhension des propriétés du transport ionique ont constitué la première partie des travaux. A partir de la relation établie entre la structure chimique des liquides ioniques et la nature du support avec la conductivité ionique, il a été possible de sélectionner un électrolyte hybride pour en réaliser son intégration en batterie tout-solide.

Pour étudier l'influence des structures sur la conductivité ionique au sein des matériaux, il a été nécessaire de synthétiser des liquides ioniques aux structures distinctes ainsi que des supports de natures différentes. Les liquides ioniques ont été synthétisés selon différents paramètres que sont : le volume des substituants de l'imidazolium, la longueur de chaîne qui sépare l'imidazolium du support et l'ajout de groupes fonctionnels au sein de ce bras espaceur. Par ailleurs, deux fonctions d'ancrages ont été étudiées : l'utilisation d'un groupe fonctionnel terminal de type triéthoxysilane, essentiellement employé dans la littérature pour le greffage de liquides ioniques sur des nanoparticules grâce à la chimie des organosilanes, ainsi qu'un groupement fonctionnel de type carboxyle. Ce dernier, peu rapporté dans la littérature pour la préparation d'électrolytes hybrides, a l'avantage de pouvoir accéder à une méthode d'ancrage simplifiée. En effet, la coordination est réalisée en une étape à température ambiante, dans des conditions atmosphériques et ne nécessite pas d'un milieu anhydre pour limiter la formation de multicouches. Pour finir, deux supports ont été choisis et synthétisés pour l'étude : les nanoparticules de silice, afin de réaliser le greffage covalent des liquides ioniques, ainsi que les

nanoparticules de dioxyde de zirconium. A la surface de ces dernières il est possible de réaliser à la fois des greffages covalents mais également des greffages par coordination. De plus, l'état de l'art a montré un intérêt particulier pour ces oxydes métalliques dans les applications électrochimiques. Trois différentes gammes en tailles de nanoparticules de silice ont été synthétisées à l'aide de la méthode Stöber et plusieurs tailles et morphologies ont été obtenues lors de la synthèse des nanoparticules de  $ZrO_2$ .

Par la suite, la spectroscopie d'impédance électrochimique a joué un rôle majeur dans les travaux en permettant d'accéder aux conductivités ioniques des matériaux. Appliquée aux nanoparticules de silice, l'étude a démontré l'implication des oxygènes (appartenant aux silanols libres de surface) dans la conductivité ionique. Cependant cette conductivité en absence de liquides ioniques greffés est, somme toute, relativement négligeable. Ainsi, elle ne devrait pas interférer avec l'étude de la compréhension des mécanismes lorsque des liquides ioniques sont greffés à la surface des nanoparticules de silice. Il a également été possible de stabiliser en température et d'augmenter la conductivité ionique en effectuant des modifications de leur surface grâce à une molécule capable d'interagir avec l'anion TFSI du sel de lithium. De la sorte, les ions lithium deviennent plus libres de circuler. En lien avec le rôle des oxygènes de surface, la taille des nanoparticules et leur surface spécifique est à prendre en compte lors du choix d'un support de greffage. Les nanoparticules de plus petites tailles et de surfaces spécifiques plus élevées ont permis d'augmenter la conductivité ionique malgré l'absence de liquide ionique, grâce à un nombre d'hydroxyles de surface accru. Ensuite, les différentes morphologies des nanoparticules de  $ZrO_2$  ont montré que la densité de greffage a un impact plus important sur la conductivité ionique que celui du taux de greffage des liquides ioniques. La distance entre les sites permettant le saut (*hopping*) des ions lithium semble atteindre un maximum à partir de laquelle le chemin de conduction n'est plus assuré. Après greffage de liquides ioniques, les nanoparticules commerciales (bien que possédant une surface BET faible) présentent des conductivités ioniques plus élevées que celles des nanoparticules ayant une morphologie non sphéroïdale, des aiguilles et une surface BET plus élevée. En résumé, la nature du support (silice ou dioxyde de zirconium) n'a pas d'impact sur la conductivité. De même, l'évaluation de l'ancrage par liaison covalente et de l'ancrage par coordination n'a pas montré d'impact sur la conductivité. Ces résultats montrent qu'il est possible de comparer les électrolytes hybrides entre eux en faisant varier les autres paramètres de la structure des molécules, en dépit du type de support ou du mode d'ancrage. En revanche, la forme du support et l'arrangement des liquides ioniques à sa surface ont un rôle dans la conductivité ionique de

l'électrolyte hybride.

Enfin, l'étude de l'influence de la structure chimique des liquides ioniques sur le transport des ions a mis en évidence plusieurs facteurs clefs à prendre en compte lors du développement d'un électrolyte hybride. Il s'agit de la longueur du bras espaceur, de la présence ou de l'absence de segments éthers au sein du bras, du nombre de motifs de répétition de ces segments ainsi que la densité électronique de l'imidazolium. Par ailleurs, d'autres outils d'analyses pourront être utilisés pour poursuivre cette étude. Notamment, la RMN de l'état solide permettrait d'étudier les changements dans l'environnement des atomes pour mettre en évidence le chemin de conduction des ions lithium (par exemple, leurs sites préférentiels). En parallèle, la simulation du mécanisme de transport des ions lithium à partir des résultats expérimentaux pourrait permettre de mieux comprendre de quelle manière les facteurs clefs sont impliqués dans les propriétés de conduction au sein des électrolytes hybrides solides.

A partir de ces résultats, un nouvel électrolyte est préparé en combinant les différents facteurs prometteurs. Le support  $ZrO_2$  commercial est sélectionné pour réaliser le greffage par coordination en une étape d'un liquide ionique possédant une fonction terminale carboxyle et une longueur de chaîne du bras espaceur de 10 carbones. Parmi les caractérisations de la structure et de la morphologie de l'électrolyte, la RMN en phase solide confirme l'immobilisation des groupements imidazolium en monocouche, l'absence de groupement acide carboxylique libre et la rigidité du système.

L'optimisation de la quantité de sel de lithium a permis d'obtenir un électrolyte hybride solide  $ZrO_2@[C4C10COOIm][TFSI]/26$  wt% LiTFSI ayant une conductivité ionique de 0,15 S/cm à 25 °C. Cependant, il est nécessaire de chauffer le matériau jusqu'à 80 °C pour mesurer des conductivités de  $\sim 10^{-4}$  S/cm. La comparaison de ce nouvel électrolyte avec un électrolyte similaire rapporté dans la littérature, obtenu par le greffage covalent du même liquide ionique en monocouche sur des nanoparticules de  $SiO_2$ , a montré une amélioration de la conductivité ionique de deux ordres de grandeur à basse température. En outre, la conductivité ionique de l'électrolyte  $ZrO_2@IL/LiTFSI$  a gagné en stabilité entre 25 °C et 80 °C, par rapport à l'électrolyte  $SiO_2@IL/LiTFSI$ .

La dernière partie de l'étude repose d'abord sur les analyses électrochimiques réalisées sur l'électrolyte sélectionné puis sur les tests d'intégration en demi-cellule. L'analyse de la stabilité chimique n'a pas révélé de dégradation en présence ou en absence de lithium métal, tandis que l'électrolyte n'est pas stable électrochimiquement en présence d'une électrode  $Li^0$ .

En effet, la résistance de l'électrolyte augmente d'un facteur 5 après les analyses par GCPL. Cependant, il a été possible d'améliorer la stabilité avec l'utilisation d'un alliage lithium-indium à la place du lithium métal. L'intégration de l'électrolyte a été testé dans trois dispositifs différents, possédant chacun leurs avantages et leurs inconvénients. Les principales contraintes à respecter se sont avérées être : le chauffage de l'électrolyte à 80 °C au minimum pour atteindre des conductivités exploitables ( $\sim 10^{-4}$  S/cm) ainsi qu'un très bon maintien de l'électrolyte de sorte à réduire les résistances aux interfaces électrodes/électrolyte. Les essais d'intégration ont montré le rôle crucial des interfaces dans la préparation d'un assemblage tout-solide.

Pour conclure, les efforts consacrés à la réalisation des demi-cellules n'ont pas permis, à ce jour, de réaliser leur cyclage. Malgré ces résultats, les tests ont volontairement été détaillés au sein de cette partie dans une logique de limitation de la consommation des ressources et de l'énergie déjà consacrées à ces essais : ils pourront servir de point de départ à de futures formulations, permettant ainsi de répondre à la nécessité urgente d'adopter une démarche de sobriété dans notre société. A l'issue de ces tests, un dispositif semble devoir être privilégié pour la suite de l'étude car il a été le seul à réduire suffisamment la résistivité du système pour pouvoir effectuer des analyses. Il s'agit d'une matrice pour les systèmes ASSBs, associée à un étai en acier permettant d'appliquer une pression sur l'échantillon à l'aide d'une clé dynamométrique. Les demi-cellules correspondant à ces analyses à 100 °C sont constituées de l'assemblage CE/SE/In-Li, dans lequel In-Li(1/0,5) contient 40 % de SE et où CE = SE/LFP/VGCF ou SE/NMC/VGCF (38/57/5). Les hypothèses qui suivent ont été émises pour explorer les pistes qui permettraient d'expliquer les résultats. Tout d'abord, la fenêtre de stabilité électrochimique étroite de l'électrolyte peut être responsable d'une réactivité à l'interface électrode/électrolyte, ceci pouvant entraîner l'apparition de résistances interfaciales élevées. D'autres facteurs peuvent être impliqués dans l'augmentation de cette résistance, tels que des contacts défectueux ou bien des micro-fractures au sein de l'assemblage. Ces hypothèses nécessitent d'être explorées et approfondies par des expériences supplémentaires.

Récemment, de nombreuses méthodes de protection du lithium métal ont été rapportées dans la littérature, permettant d'améliorer grandement la stabilité interfaciale. La protection de l'électrode lithium métal au sein de l'assemblage étudié peut être une piste à suivre pour réduire la résistance aux interfaces. Par ailleurs, l'ajout d'une couche fine d'un polymère flexible entre l'électrolyte et l'électrode est une perspective envisageable pour permettre d'améliorer la mouillabilité de l'électrode (réduire la résistance à l'interface) ainsi que de diminuer le risque d'une perte de contact électrode/électrolyte au cours du cyclage. Les différentes méthodes à

disposition ont été davantage détaillées dans la partie *perspectives et analyses complémentaires* du dernier chapitre.

Concernant l'électrolyte hybride développé, il a pour inconvénient d'utiliser des nanoparticules de  $ZrO_2$  dont la densité ( $\sim 5,68$ ) est plus élevée que celle de la silice ( $\sim 2,2$ ). Par conséquent, cela impactera à la baisse la densité d'énergie de l'accumulateur tout-solide final. L'oxyde d'aluminium ( $Al_2O_3$ ) possède quant à lui une densité intermédiaire ( $\sim 3,97$ ) et la littérature rapporte la possibilité d'effectuer des greffages par coordination à sa surface.<sup>258</sup> Des tests supplémentaires peuvent donc consister à développer un électrolyte hybride similaire en remplaçant les nanoparticules de  $ZrO_2$  par des nanoparticules d'alumine, de sorte à réduire la densité du matériau et ainsi diminuer l'épaisseur des pastilles d'électrolytes. Une autre alternative pourrait faire l'objet d'expériences additionnelles. En effet, la synthèse de nanoparticules cœur-coquille ( $SiO_2-ZrO_2$ ) permettrait à l'électrolyte de bénéficier à la fois de la densité faible de la silice ainsi que des propriétés de surface du  $ZrO_2$  pour la réalisation de greffages par coordination.

Enfin, pour compléter l'étude des conductivités ioniques mesurées sur les nanoparticules de silice ayant subi des modifications de surface, notre équipe travaille à améliorer la compréhension du mécanisme de conduction en surface des nanoparticules à l'aide de la simulation informatique du transport des ions lithium, alimentée par des résultats expérimentaux (collaboration des laboratoires LRCS et LG2A).



## **PARTIE EXPERIMENTALE**

---



## *Table des matières*

<b>I. Matériels et méthodes</b> .....	259
<b>I.1. Réactifs et produits chimiques</b> .....	259
<b>I.2. Chromatographie</b> .....	259
I.2.a. Chromatographie sur couche mince (CCM).....	259
I.2.b. Flash chromatographie sur colonne.....	260
<b>I.3. Caractérisation des composés</b> .....	260
I.3.a. Isotherme d'adsorption-désorption d'azote : surface BET.....	260
I.3.b. Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	260
I.3.c. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	260
I.3.d. Résonance magnétique nucléaire à l'état liquide.....	261
I.3.e. Résonance magnétique nucléaire à l'état solide .....	261
I.3.f. Microscopie électronique en transmission (MET) .....	261
<b>I.4. Caractérisation électrochimique</b> .....	262
I.4.a. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS).....	262
I.4.b. Assemblage d'une cellule destinées aux études électrochimiques .....	262
I.4.b.i Assemblage d'une demi-cellule en matrice de compression.....	263
I.4.b.ii Demi-cellule en matrice pour batteries tout-solide .....	264
<b>II. Synthèses et protocoles expérimentaux</b> .....	264
<b>II.1. Synthèse de liquides ioniques et caractérisation par RMN et HRMS</b> .....	264
II.1.a. Synthèse de liquides ioniques à fonction d'ancrage triéthoxysilane .....	265
II.1.a.i Synthèse des liquides ioniques [C4CnSiIm][TFSI] .....	265
II.1.a.ii Liquides ioniques organosilanes aux motifs polyéthylène glycol.....	266
II.1.b. Synthèse de liquides ioniques à fonction d'ancrage carboxyle .....	273

---

II.1.b.i	Synthèse des liquides ioniques [CnC10COOIm][TFSI] .....	273
II.1.b.ii	Synthèse des liquides ioniques [CnCmC2COOHIm][TFSI] .....	275
<b>II.2.</b>	<b>Synthèse des nanoparticules d'oxydes</b> .....	<b>277</b>
II.2.a.	Synthèse des nanoparticules de SiO <sub>2</sub> par le procédé Stöber .....	277
II.2.b.	Synthèse des nanoparticules de ZrO <sub>2</sub> .....	278
<b>II.3.</b>	<b>Modification de la surfaces des nanoparticules de silice</b> .....	<b>278</b>
<b>II.4.</b>	<b>Synthèse des matériaux hybrides</b> .....	<b>279</b>
II.4.a.	Greffage de liquides ioniques sur des nanoparticules de SiO <sub>2</sub> .....	279
II.4.b.	Greffage de liquides ioniques sur des nanoparticules de ZrO <sub>2</sub> .....	279
II.4.b.i	Greffage covalent des liquides ioniques sur ZrO <sub>2</sub> .....	279
II.4.b.ii	Greffage par coordination des liquides ioniques sur ZrO <sub>2</sub> .....	281

## I. Matériels et méthodes

### I.1. Réactifs et produits chimiques

Tous les produits chimiques et solvants utilisés sont de qualité *réactif* ou supérieur et ont été achetés chez Sigma-aldrich, Alpha Aesar, Acros Organics et Fisher Chemicals.

Tous les solvants (acétonitrile, acétone, éther diéthylique, dichlorométhane, acétate d'éthyle, chloroforme, etc.) ont été employés tels qu'ils ont été reçus sans aucune purification (Fisher Scientific et Acros Organics). L'eau Milli-Q a été utilisée pour les synthèses.

Les solvants employés pour les réactions anhydres ont été fraîchement distillés (Toluène, THF) et maintenus sous atmosphère inerte (argon) avant d'être immédiatement utilisés. Les autres solvants ont été directement achetés anhydres (pyridine, etc.)

Les nanoparticules d'oxyde de zirconium(IV) commerciales (taille : 15-25 nm ; surface BET = 28,44 m<sup>2</sup>/g) ont été fournies par Alpha Aesar.

### I.2. Chromatographie

#### I.2.a. Chromatographie sur couche mince (CCM)

Les chromatographies sur couche mince (CCM) ont été réalisées sur un gel de silice recouvert d'un indicateur fluorescent, supporté sur une plaque d'aluminium (Merck 60 F254). Des solutions binaires en différentes proportions de cyclohexane, dichlorométhane, méthanol ou d'acétate d'éthyle ont été utilisés comme éluant. La détection des tâches a été réalisée sous une lumière UV à 254 nm ainsi qu'en immergeant la plaque dans une solution aqueuse de molybdate d'ammonium et sulfate de cérium (révélateur de Hanessian), puis en la chauffant fortement. Des tâches de couleur bleu foncé révèlent la présence de multiples groupes fonctionnels. Il s'agit d'un révélateur universel et très sensible. La solution est préparée à partir d'eau distillée (188 mL), 5,3 g de molybdate d'ammonium (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O, de 2,1 g de (NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O et de 12 mL d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Le révélateur acide phosphomolybdique, moins sensible, a été également utilisé. La solution est préparée à partir de 10 g d'acide phosphomolibdique dissous dans 100 mL d'éthanol. Après avoir chauffé la plaque CCM, les composés sont généralement révélés par des tâches vert foncé.

### I.2.b. Flash chromatographie sur colonne

Les systèmes Teledyne Isco Combiflash companion/TS ou Grace Reveleris iES ont été utilisés pour purifier les composés (en mode automatique) à l'aide d'une colonne de gel de silice vendue pré-préparée. Des mélanges binaires  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  (de 100/100 à 50/50 v/v),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  (100/0 à 90/10 v/v) ont été utilisés comme éluant.

## I.3. Caractérisation des composés

### I.3.a. Isotherme d'adsorption-désorption d'azote : surface BET

Les mesures de surface et de taille des pores par physisorption ont été réalisées sur l'instrument Micromeritics ASAP 2020. La surface Brunauer–Emmett–Teller (BET) a été calculée à l'aide de la partie adsorption de l'isotherme entre  $0,03 < P/P_0 < 0,3$ , en utilisant la méthode multipoints. Pendant la phase de dégazage, l'échantillon est chauffé à 120 °C (5 °C/min) pendant 180 min puis il est plongé dans l'azote liquide pendant la phase d'analyse.

### I.3.b. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La stabilité thermique de l'électrolyte a été étudiée par des analyses thermogravimétriques (ATG) réalisées sous air ambiant sur un analyseur thermique Netzsch STA 449C Jupiter équipé d'une microbalance d'analyse différentielle couplée à un spectromètre de masse Netzsch QMS Aëolos 32. Les analyses en boîte à gants sous argon ont été réalisées sur le modèle Netzsch STA 449F3 Jupiter. Ces analyses ont également permis de mesurer la teneur en eau ainsi que le taux de greffage de liquides ioniques sur les nanoparticules. Une quantité de 20 à 60 mg d'échantillon est placée dans un creuset (Pt-Rh+ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), puis chauffée à partir de la température ambiante jusqu'à 800 °C (10 K/min).

### I.3.c. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les liquides ioniques ont été caractérisés par des spectres infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en utilisant la technique de réflectance totale atténuée (ATR) tandis que les matériaux hybrides ont été caractérisés en utilisant le mode de réflexion diffuse (DRIFT), à l'aide d'un spectromètre Nicolet iS10 FTIR de Thermo Scientific. Les spectres ont été acquis à température ambiante sur une plage de 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 8  $\text{cm}^{-1}$ .

### I.3.d. Résonance magnétique nucléaire à l'état liquide

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN)  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ont été respectivement enregistrés à 400 et 100 MHz avec un spectromètre Bruker DRX-400 équipé d'un aimant RMN 400 MHz et d'une sonde de 5 mm. Les déplacements chimiques sont mesurés en parties par million (ppm) et sont référencés par rapport au standard interne  $\text{Me}_4\text{Si}$  (TMS,  $\delta = 0$  ppm). Les constantes de couplage sont données en Hertz. Le solvant deutéré  $\text{CD}_3\text{OD}$  a été utilisé comme référence ( $^1\text{H}$  :  $\delta = 3,31$  quintuplé ;  $^{13}\text{C}$  :  $\delta = 49,0$  septuplé). Les composés ont été caractérisés à l'aide d'expériences 1D ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , DEPT 135, DEPT Q) et d'expériences 2D à corrélation scalaire homonucléaire (COSY :  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ ) ou à corrélation hétéronucléaire (HSQC :  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ). L'acquisition des données et le traitement des données ont été réalisés avec le logiciel TopSpin. La multiplicité maximale est indiquée en singulet (s), doublet (d), triplet (t), quatuor (q) et multiplet (m).

### I.3.e. Résonance magnétique nucléaire à l'état solide

Le spectre 2D  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY est obtenu grâce à un spectromètre Bruker 850 MHz dans une sonde à double résonance de 4 mm et avec une vitesse de rotation à l'angle magique  $n_R = 14286$  Hz.<sup>324</sup> Un délai ( $t = 10$  ms) est appliqué pour le transfert d'aimantation par diffusion de spin entre la première et la deuxième période d'évolution. D'autre part, le spectre 2D  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HETCOR avec transfert de magnétisation est obtenu après une polarisation croisée (CP) de 500 ms dans des conditions similaires, ainsi qu'un découplage SPINAL-64  $^1\text{H}$  lors de l'acquisition (à une intensité de champ radiofréquence de  $n_{1\text{H}} = 88$  kHz).<sup>325</sup> Tous les déplacements chimiques sont référencés avec TMS à 0 ppm.

### I.3.f. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) a été réalisée avec un microscope FEI Tecnai F20 S-Twin, équipé d'une microanalyse EDX et d'une caméra avec capteur CCD. Les grilles utilisées lors des observations en MET sont recouvertes d'une membrane de carbone poreux (grilles nommées « microgates carbon support film »), facilitant l'observation des objets. Les échantillons étudiés ont tous été préparés selon la méthode suivante : une infime quantité de poudre séchée est mise en suspension dans l'éthanol afin de pouvoir déposer une goutte de cette suspension sur la grille de carbone et ainsi observer des nanoparticules suffisamment dispersées après évaporation du solvant.

## I.4. Caractérisation électrochimique

### I.4.a. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été réalisées avec un analyseur de réponse en fréquence MTZ-35 (BioLogic) couplé à un système de température intermédiaire (ITS), contrôlant la température de l'échantillon par effet Peltier.

A l'intérieur d'une boîte à gants (argon), les électrolytes sous forme de poudre (~155 mg) sont pressés à froid en pastilles de 10 mm de diamètre au sein d'une matrice de compression (Specac). Une pression de 6 tonnes est appliquée à l'aide d'une presse hydraulique (Specac GS15011). Une épaisseur d'environ 0,60 mm est obtenue avec une compacité comprise entre 60 % et 70 %. Les pastilles sont ensuite prises en sandwich au milieu de deux feuilles de Papyex<sup>®</sup> (MERSEN, graphite souple, préalablement laminées et séchées sous vide à 150 °C).

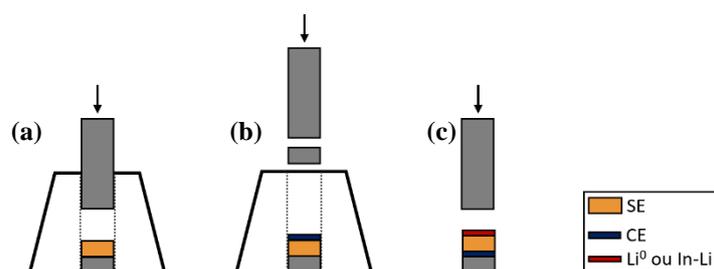
Toujours en boîte à gants, la pastille d'électrolyte est transférée dans une cellule hermétique asymétrique (*Controlled Environment Sample Holder*, CESH, BioLogic) pour être placée entre deux collecteurs de courant (plaqué or) du porte échantillon (modèle « through-plane »). La feuille de Papyex<sup>®</sup> permet d'améliorer les contacts électriques entre la surface rugueuse des pastilles et les collecteurs de courant. La combinaison de la feuille de Papyex<sup>®</sup> et des collecteurs de courant assure une électrode bloquante pour les ions.

La cellule CESH est ensuite placée dans l'ITS, et les spectres d'impédance AC sont enregistrés dans la gamme de fréquences 30 MHz à 0,1 Hz avec un signal d'excitation de 0,05 V d'amplitude. Les mesures sont réalisées entre 20 °C et 100 °C en chauffage et en refroidissement (1 °C/min), avec une stabilisation de la température durant 15 min avant chaque mesure d'impédance. La modélisation et la simulation des données EIS ont été effectuées à l'aide d'un modèle de circuit équivalent. Celui-ci est composé d'une résistance initiale  $R_0$  en série avec un  $R_1//CPE$  suivi d'un autre élément à phase constante ( $CPE_2$ ) en série.  $R_1$  correspondant à la résistance de l'électrolyte solide, en parallèle avec un élément à phase constante ( $CPE_1$ ) représentant la capacité non idéale.

### I.4.b. Assemblage d'une cellule destinée aux études électrochimiques

Les quantités d'électrolytes hybrides solides et d'électrodes composites sont ajoutées en suivant les compositions testées et présentées en [Chapitre 3–III.2.b.i.](#)

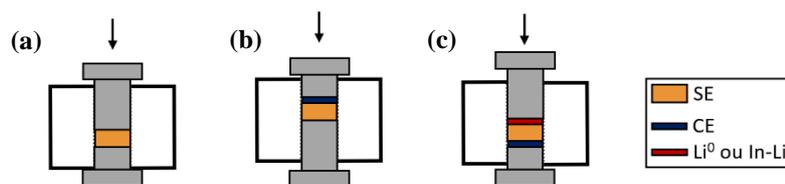
## I.4.b.i Assemblage d'une demi-cellule en matrice de compression



Mise en forme d'une demi-cellule pour les dispositifs CESH et swagelok en verre à partir d'un électrolyte solide (SE), d'une électrode composite (CE) et d'une feuille de lithium métal  $\text{Li}^0$  ou d'un alliage In-Li.

- (a)** : 95 ou 80 mg d'électrolyte solide (SE) sont déposés dans la matrice de presse au-dessus d'un cylindre en acier inoxydable poli (également appelé « tampon de compression »). Le piston est introduit dans le moule puis il est utilisé dans le but de répartir la poudre de façon homogène en le tournant sur lui-même. La tenue mécanique de l'électrolyte est obtenue avec une pression de 375 MPa pendant 2 minutes.
- (b)** : 20 ou 15 mg d'électrode composite (CE) sont introduits dans la matrice et le piston est ensuite utilisé pour aplanir la surface. La tenue mécanique de l'ensemble des couches est obtenue par une pression de 625 MPa pendant 5 min. Cette pression est atteinte en effectuant des paliers de 1 min tous les 125 MPa de sorte à relâcher les contraintes et permettre au matériau de se réorganiser. On constate en effet une pression instable qui diminue au cours du temps à chaque palier. De plus, une compacité dite « frappée » est réalisée en relâchant la pression de 62 MPa après chacun de ces paliers de 1 min. Cette méthode permet d'atteindre *in fine* une meilleure compacité au sein de l'assemblage.
- (c)** : Afin de préparer une demi-cellule, un feuillet (diamètre : 10 mm) formé d'une feuille de lithium et de cuivre laminées ensemble ( $\text{Cu-Li}^0$ ) est ajouté du côté de l'électrolyte solide. Le piston est utilisé pour appliquer une pression manuelle jusqu'à ce que l'assemblage forme un bloc unique.

## I.4.b.ii Demi-cellule en matrice pour batteries tout-solide



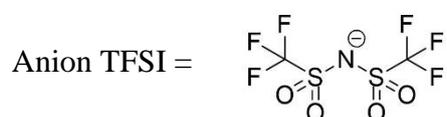
Mise en forme d'une demi-cellule pour le dispositif tout-solide à partir d'un électrolyte solide (SE), d'une électrode composite (CE) et d'une feuille de lithium métal  $\text{Li}^0$  ou d'un alliage In-Li.

- (a) : 95 mg d'électrolyte solide sont déposés dans la matrice, sur le plus court piston en acier inoxydable. Le second piston est introduit dans le moule afin de répartir la poudre de façon homogène en le tournant sur lui-même. La tenue mécanique de l'électrolyte est obtenue avec une pression de 375 MPa pendant 2 minutes.
- (b) : 15 ou 20 mg d'électrode composite sont ensuite introduits dans la matrice. Le plus long piston est alors utilisé pour aplanir la surface. La tenue mécanique de l'ensemble des couches est obtenue par une pression de 625 MPa pendant 5 min. Cette pression est atteinte en effectuant des paliers de 1 min tous les 125 MPa, selon la même méthode décrite précédemment pour les dispositifs CESH et swagelok.
- (c) : Pour préparer une demi-cellule, 57 mg d'un mélange In-Li (1:0,5)/SE sont déposés sur la couche d'électrolyte solide et une pression de 125 MPa permet le maintien de l'assemblage complet. Ce mélange est obtenu par broyage manuel après l'ajout de 40 % de SE à l'alliage In-Li.

## II. Synthèses et protocoles expérimentaux

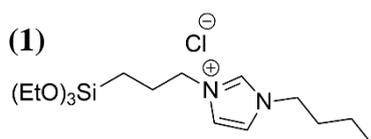
### II.1. Synthèse de liquides ioniques et caractérisation par RMN et HRMS

Avant-propos : L'anion bis(trifluorométhanesulfonyl)imide possède la formule développée représentée ci-dessous. L'anion est abrégé « TFSI<sup>-</sup> » au sein des formules de liquides ioniques.

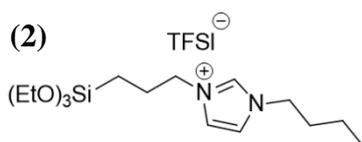


## II.1.a. Synthèse de liquides ioniques à fonction d'ancrage triéthoxysilane

## II.1.a.i Synthèse des liquides ioniques [C4CnSiIm][TFSI]

***1-Butyl-3-(3-triéthoxysilyl)propyl-imidazol-3-ium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide***  
**[C4C3SiIm][TFSI]**

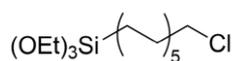
Le (3-chloropropyl)triéthoxysilane (5 g, 14,16 mmol) est ajouté au N-butylimidazole (1 eq) sous atmosphère inerte. La solution résultante est agitée à 120 °C pendant 36 h puis le produit brut est lavé plusieurs fois avec de l'éther diéthylique. Enfin, il est séché afin d'obtenir le composé (1) avec un rendement de 90 %.



Le composé (1) est dissous dans l'acétonitrile pour former une solution à laquelle est ajoutée 1,1 équivalent de LiTFSI. Après avoir agité la solution résultante à 50 °C pendant au moins 1 h, le solvant est éliminé sous vide. De l'eau et du dichlorométhane sont ensuite ajoutés afin d'extraire le produit. La phase organique est lavée 4 à 5 fois jusqu'à ce qu'il ne reste plus de chlorures (vérification avec l'ajout de AgNO<sub>3</sub>). Après séchage de la phase organique sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et filtration, le solvant est éliminé sous vide pour obtenir le composé (2) avec un rendement de 92 %.

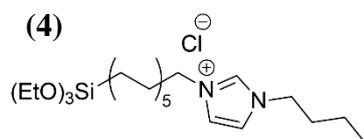
***1-Butyl-3-(11-triéthoxysilyl)undécyl-imidazol-3-ium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide***  
**[C4C11SiIm][TFSI]**

(3)

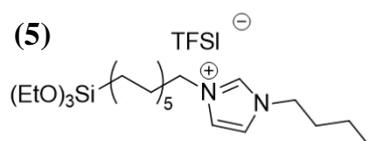


Le catalyseur de Wilkinson (20 mg, 0,0216 mmol) est dissous dans 25 mL de toluène anhydre. A cette solution est ajouté le 11-chloro-1-undécène (5 mL, 0,0264 mol) et le triéthoxysilane (1 eq), puis le tout est agité à 90 °C pendant 3 h. Après évaporation du solvant sous vide, le

produit brut est purifié par chromatographie sur colonne afin d'obtenir le composé (11-chloroundécyl)triéthoxysilane (**3**) avec un rendement de 74 %.



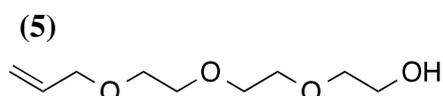
Le (11-chloroundécyl)triéthoxysilane (**3**) est ajouté au N-butylimidazole (1 eq) sous atmosphère inerte. La solution résultante est agitée à 120 °C pendant 36 h puis le produit brut est lavé plusieurs fois avec de l'éther diéthylique. Enfin, il est séché pour obtenir le composé (**4**) avec un rendement de 81 %.



Le composé (**4**) est dissous dans l'acétonitrile pour former une solution à laquelle est ajouté 1,1 équivalent de LiTFSI. Après avoir agité la solution résultante à 50 °C pendant au moins 1 h, le solvant est éliminé sous vide. De l'eau et du dichlorométhane sont ensuite ajoutés afin d'extraire le produit. La phase organique est lavée 4 à 5 fois jusqu'à ce qu'il ne reste plus de chlorures (vérification avec l'ajout de AgNO<sub>3</sub>). Après séchage de la phase organique sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et filtration, le solvant est éliminé sous vide pour obtenir le composé (**5**) avec un rendement de 95 %.

### II.1.a.ii Liquides ioniques organosilanes aux motifs polyéthylène glycol

#### Synthèse du liquide ionique [C4(PEG)<sub>3</sub>C3SiIm][TFSI]

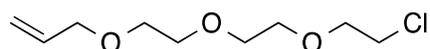


Une solution de triéthylène glycol (20 mL, 0,149 mol) et de tBuOK (8,22 g, 0,068 mol) sont mélangées dans du THF anhydre (100 mL). Le bromure d'allyle (6,9 mL, 0,081 mol) est ajouté après agitation à température ambiante pendant 30 minutes puis le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant une nuit. Après filtration et élimination du solvant sous vide, le mélange réactionnel brut est purifié par chromatographie sur colonne en utilisant du gel de silice ainsi qu'un mélange de DCM/MeOH (100/0 à 90/10 v/v) comme éluant. Le dérivé pur (**5**) est obtenu sous forme liquide (7,7 g, rendement 50 %).

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 25 °C, 400 MHz) :  $\delta_{\text{H}}$  5,94 (m, 1H, CH=), 5,30 (d, 1H,  $J = 17,3$  Hz, Ha CH<sub>2</sub>=), 5,18 (d, 1H,  $J = 10,4$  Hz, Hb CH<sub>2</sub>=), 4,04 (dd, 2H,  $J = 1,4$  Hz,  $J = 5,6$  Hz, CH<sub>2</sub>OH), 3,69-3,57 (m, 12H, 6 x OCH<sub>2</sub>) ; RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 25 °C, 100 MHz) :  $\delta_{\text{C}}$  134,6 (CH=), 115,8 (CH<sub>2</sub>=), 72,2, 71,7, 70,2, 70,1, 69,1 (6 x OCH<sub>2</sub>), 60,8 (CH<sub>2</sub>OH).

HRMS (ESI+) calculée pour C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup> 213,1103, mesurée 213,1109.

(6)

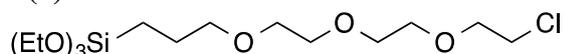


La pyridine (1,6 mL, 19,74 mmol) et le chlorure de thionyle (1,4 mL, 19,74 mmol) sont ajoutés goutte à goutte (sous atmosphère inerte) à une solution composée de 2,5 g (13,16 mmol) de dérivé (5) dans 25 mL de chloroforme. Le mélange est agité à reflux pendant 4 h puis la phase organique est lavée quatre fois avec de l'eau (4 x 100 mL). Après séchage de la phase organique sur MgSO<sub>4</sub>, filtration et élimination du solvant sous vide, le dérivé chlorure (6) est obtenu sous forme liquide. Il est utilisé dans l'étape suivante sans autre purification.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 25 °C, 400 MHz) :  $\delta_{\text{H}}$  5,94 (m, 1H, CH=), 5,30 (d, 1H,  $J = 17,2$  Hz, Ha CH<sub>2</sub>=), 5,18 (d, 1H,  $J = 10,2$  Hz, Hb CH<sub>2</sub>=), 4,04 (dd, 2H,  $J = 1,0$  Hz,  $J = 5,6$  Hz, CH<sub>2</sub>OH), 3,76 (dd, 2H,  $J = 4,8$  Hz,  $J = 6,0$  Hz, OCH<sub>2</sub>), 3,68-3,60 (m, 10H, 5 x OCH<sub>2</sub>) ; RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 25 °C, 100 MHz) :  $\delta_{\text{C}}$  134,7 (CH=), 115,8 (CH<sub>2</sub>=), 71,7, 71,1, 70,2, 70,1, 69,1 (5 x OCH<sub>2</sub>), 42,4 (CH<sub>2</sub>Cl).

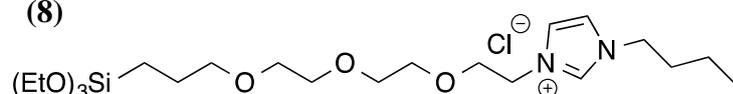
HRMS (ESI+) calculée pour C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>ClO<sub>3</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup> 231,0764, mesurée 231,0764

(7)



Une solution contenant 2,5 g (12 mmol) du dérivé chlorure (6) et 0,2 mL (0,54 mmol) de catalyseur de Karstedt dans du triéthoxysilane (22 mL, 120 mmol) est agitée sous argon à 80 °C pendant 20 h. Après élimination du solvant sous pression réduite, l'organosilane (7) brut, obtenu avec un rendement de 92 %, est utilisé dans l'étape suivante sans autre purification.

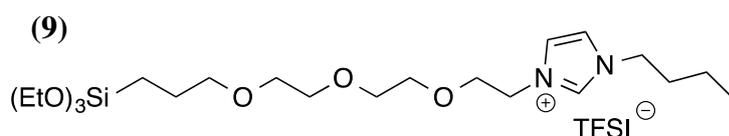
(8)



Le N-butylimidazole (1,9 mL, 14,45 mmol) et l'organosilane (7) brut sont placés dans un réacteur à micro-ondes (150 °C, 2000 W, récipient ouvert) et agités pendant 2 h. Après

élimination du solvant sous pression réduite, le mélange réactionnel brut est purifié par chromatographie sur colonne en utilisant du gel de silice ainsi qu'un mélange de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ , (100/0 à 50/50 v/v) comme éluant. Le composé pur (**8**) est obtenu sous forme liquide avec un rendement de 41%.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 25 °C, 400 MHz) :  $\delta_{\text{H}}$  9,08 (s, 1H, CH=), 7,72 (s, 1H, CH=), 7,69 (s, 1H, CH=), 4,44 (t, 2H,  $J = 4,7$  Hz,  $\text{NCH}_2$ ), 4,28 (t, 2H,  $J = 7,3$  Hz,  $\text{NCH}_2(\text{But})$ ), 3,88 (t, 2H,  $J = 4,8$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 3,84 (q, 6H,  $J = 7,0$  Hz, 3 x  $\text{OCH}_2(\text{OEt})$ ), 3,64 (m, 8H, 4 x  $\text{OCH}_2$ ), 3,47 (t, 2H,  $J = 6,7$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 1,91 (qt, 2H,  $J = 7,3$  Hz,  $\text{CH}_2(\text{But})$ ), 1,67 (qt, 2H,  $J = 6,9$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 1,40 (sx, 2H,  $J = 7,4$  Hz,  $\text{CH}_2(\text{But})$ ), 1,23 (t, 9H,  $J = 7,0$  Hz, 3 x  $\text{CH}_3(\text{OEt})$ ), 1,02 (t, 3H,  $J = 7,0$  Hz,  $\text{CH}_3(\text{But})$ ), 0,64 (t, 2H,  $J = 8,6$  Hz,  $\text{SiCH}_2$ ) ; RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 25 °C, 100 MHz) :  $\delta_{\text{C}}$  136,4 (CH=), 122,9 (CH=), 122,0 (CH=), 73,0, 70,0, 69,9, 69,7, 68,3 (6 x  $\text{OCH}_2$ ), 58,0 (3 x  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 49,5, 49,2 (2 x  $\text{NCH}_2$ ), 31,7 ( $\text{CH}_2(\text{But})$ ), 22,7 ( $\text{CH}_2(\text{Si})$ ), 19,1 ( $\text{CH}_2(\text{But})$ ), 17,3 (3 x  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 12,4 ( $\text{CH}_3(\text{But})$ ), 6,0 ( $\text{SiCH}_2$ ).

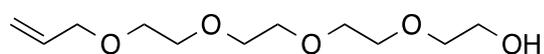


A un mélange composé de 500 mg (1,00 mmol) de dérivé de chlorure (**8**) dans 20 mL d'acétonitrile, est ajouté le LiTFSI (0,35 g, 1,21 mmol). Après 2 h 30 d'agitation à température ambiante, le solvant est éliminé sous pression réduite. Le mélange réactionnel est filtré après ajout de dichlorométhane. Le composé pur (**9**) (rendement 80 %) est obtenu sous forme liquide après élimination du solvant sous pression réduite.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 25 °C, 400 MHz) :  $\delta_{\text{H}}$  8,97 (s, 1H, CH=), 7,67 (s, 1H, CH=), 7,64 (s, 1H, CH=), 4,41 (t, 2H,  $J = 4,8$  Hz,  $\text{NCH}_2$ ), 4,25 (t, 2H,  $J = 7,3$  Hz,  $\text{NCH}_2(\text{But})$ ), 3,85 (m, 8H, 3 x  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_2$ ), 3,64 (m, 8H, 4 x  $\text{OCH}_2$ ), 3,47 (t, 2H,  $J = 6,8$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 1,90 (qt, 2H,  $J = 7,4$  Hz,  $\text{CH}_2(\text{But})$ ), 1,67 (qt, 2H,  $J = 7,0$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ ), 1,40 (sx, 2H,  $J = 7,4$  Hz,  $\text{CH}_2(\text{But})$ ), 1,23 (t, 9H,  $J = 7,0$  Hz, 3 x  $\text{CH}_3(\text{OEt})$ ), 1,01 (t, 3H,  $J = 7,4$  Hz,  $\text{CH}_3(\text{But})$ ), 0,64 (t, 2H,  $J = 8,8$  Hz,  $\text{SiCH}_2$ ) ; RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 25 °C, 100 MHz) :  $\delta_{\text{C}}$  136,3 (CH=), 122,9 (CH=), 121,9 (CH=), 124,6, 121,4, 118,2, 115,0 (q,  $J = 319$  Hz, 2 x  $\text{CF}_3$ ), 73,0, 70,0, 69,9, 69,6, 68,3 (6 x  $\text{OCH}_2$ ), 58,1 (3 x  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 49,4, 49,2 (2 x  $\text{NCH}_2$ ), 31,7 ( $\text{CH}_2(\text{But})$ ), 22,6 ( $\text{CH}_2(\text{Si})$ ), 19,0 ( $\text{CH}_2(\text{But})$ ), 17,3 (3 x  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 12,3 ( $\text{CH}_3(\text{But})$ ), 5,9 ( $\text{SiCH}_2$ ).

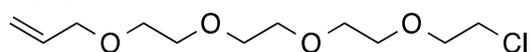
*Synthèse du liquide ionique [C4(PEG)<sub>4</sub>C3SiIm][TFSI]*

(10)



Une solution de tétraéthylène glycol (20 mL, 0,11 mol) et de tBuOK (6,72 g, 0,05 mol) sont mélangées dans du THF anhydre (100 mL). Le bromure d'allyle (5,18 mL, 0,06 mol) est ajouté après agitation à température ambiante pendant 30 minutes puis le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant une nuit. Après filtration et élimination du solvant sous vide, le mélange réactionnel brut est purifié par chromatographie sur colonne en utilisant du gel de silice ainsi qu'un mélange de DCM/MeOH (100/0 à 90/10 v/v) comme éluant. Le dérivé pur (10) est obtenu sous forme liquide (10,3 g, rendement 38%).

(11)

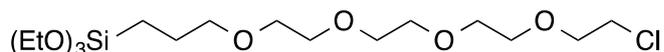


La pyridine (0,86 mL, 10,7 mmol) et le chlorure de thionyle (1,6 mL, 16,05 mmol) sont ajoutés goutte à goutte à une solution sous atmosphère inerte composée de 2,5 g (10,7 mmol) de dérivé (10) dans 25 mL de chloroforme. Le mélange est agité à reflux pendant 4 h puis la phase organique est lavée quatre fois avec de l'eau (4 x 100 mL). Après séchage de la phase organique sur MgSO<sub>4</sub>, filtration et élimination du solvant sous vide, le dérivé chlorure (11) est obtenu avec un rendement de 96 % sous forme liquide. Il est utilisé dans l'étape suivante sans autre purification.

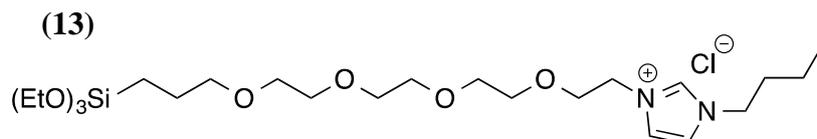
RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 400 MHz) : δ<sub>H</sub> 5,93 (m, 1H, CH=), 5,29 (dq, 1H, *J* = 1,65 Hz, *J* = 17,2 Hz, Ha CH<sub>2</sub>=), 5,19 (m, 1H, Hb CH<sub>2</sub>=), 4,05 (t, 1H, *J* = 1,40 Hz, Ha CH<sub>2</sub>CH=), 4,03 (t, 1H, *J* = 1,40 Hz, Hb CH<sub>2</sub>CH=), 3,78 (t, 2H, *J* = 6,08 Hz, CH<sub>2</sub>Cl), 3,76-3,60 (m, 14H, 7 x OCH<sub>2</sub>) ; RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 100 MHz) : δ<sub>C</sub> 134,7 (CH=), 117,1 (CH<sub>2</sub>=), 72,2, 71,3, 70,7, 70,6, 69,4 (8 x OCH<sub>2</sub>), 42,7 (CH<sub>2</sub>Cl).

HRMS (ESI+) calculée pour C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>ClO<sub>4</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup> 252,1026, mesurée 252,1023.

(12)

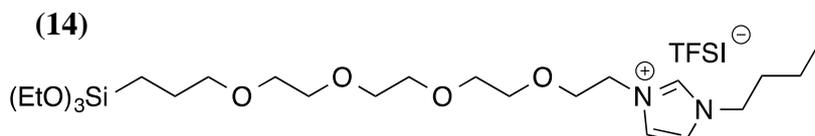


Une solution contenant 2,5 g (9,9 mmol) du dérivé chlorure (11) et 0,2 mL (0,44 mmol) de catalyseur de Karstedt dans du triéthoxysilane (18 mL, 99 mmol) est agitée sous argon à 80 °C pendant 20 h. Après élimination du solvant sous pression réduite, l'organosilane (12) brut est utilisé dans l'étape suivante sans autre purification.



Le N-butylimidazole (1,9 mL, 14,45 mmol) et l'organosilane (**12**) brut sont placés dans un réacteur à micro-ondes (150 °C, 2000 W, récipient ouvert) et agités pendant 2 h. Après élimination du solvant sous pression réduite, le mélange réactionnel brut est purifié par chromatographie sur colonne en utilisant du gel de silice ainsi qu'un mélange de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, (100/0 à 50/50 v/v) comme éluant. Un rendement de 16 % est obtenu en deux étapes, soit 0,87 g de composé pur (**13**) sous forme liquide.

RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>OD, 25 °C, 400 MHz) : δ<sub>H</sub> 8,93 (s, 1H, CH=), 7,59 (s, 1H, CH=), 7,57 (s, 1H, CH=), 4,30 (t, 2H, *J* = 4,7 Hz, NCH<sub>2</sub>), 4,15 (t, 2H, *J* = 7,3 Hz, NCH<sub>2</sub> (But)), 3,77-3,70 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>, 3 x OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3,56-3,47 (m, 12H, 6 x OCH<sub>2</sub>), 3,33 (t, 2H, *J* = 6,7 Hz, OCH<sub>2</sub>), 1,79 (qt, 2H, *J* = 7,3 Hz, CH<sub>2</sub> (But)), 1,53 (m, 2H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1,29 (sx, 2H, *J* = 7,3 Hz, CH<sub>2</sub> (But)), 1,11 (t, 9H, *J* = 7,0 Hz, 3 x OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0,90 (t, 3H, *J* = 7,3 Hz, CH<sub>3</sub> (But)), 0,52 (t, 2H, *J* = 8,4 Hz, SiCH<sub>2</sub>) ; RMN <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>OD, 25 °C, 100 MHz) : δ<sub>C</sub> 136,5 (CH=), 122,9 (CH=), 121,9 (CH=), 73,0, 70,2, 70,1, 70,0, 69,9, 69,8, 69,7, 68,3 (8 x OCH<sub>2</sub>), 58,0 (3 x OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 49,4, 49,2 (2 x NCH<sub>2</sub>), 31,7 (CH<sub>2</sub> (But)), 22,7 (CH<sub>2</sub> (Si)), 19,0 (CH<sub>2</sub> (But)), 17,3 (3 x OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 12,3 (CH<sub>3</sub> (But)), 6,0 (SiCH<sub>2</sub>).



A un mélange composé de 500 mg (0,99 mmol) de dérivé de chlorure (**13**) dans 20 mL d'acétonitrile est ajouté du LiTFSI (0,35 g, 1,21 mmol). Après 2 h 30 d'agitation à température ambiante, le solvant est éliminé sous pression réduite. Le mélange réactionnel est filtré après ajout de dichlorométhane. Le composé pur (**14**) (0,77 g, rendement 96 %) est obtenu sous forme liquide après élimination du solvant sous pression réduite.

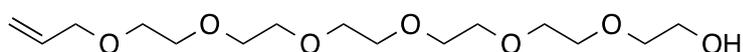
RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>OD, 25 °C, 400 MHz) : δ<sub>H</sub> 8,88 (s, 1H, CH=), 7,56 (s, 1H, CH=), 7,54 (s, 1H, CH=), 4,29 (t, 2H, *J* = 4,7 Hz, NCH<sub>2</sub>), 4,14 (t, 2H, *J* = 7,3 Hz, NCH<sub>2</sub> (But)), 3,77-3,70 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>, 3 x OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3,56-3,47 (m, 12H, 6 x OCH<sub>2</sub>), 3,33 (t, 2H, *J* = 6,7 Hz, OCH<sub>2</sub>), 1,79 (qt, 2H, *J* = 7,3 Hz, CH<sub>2</sub> (But)), 1,53 (m, 2H, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1,29 (sx, 2H, *J* = 7,3 Hz, CH<sub>2</sub> (But)), 1,11 (t, 9H, *J* = 7,0 Hz, 3 x OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0,90 (t, 3H, *J* = 7,3 Hz, CH<sub>3</sub> (But)), 0,52 (t, 2H, *J* = 8,4 Hz, SiCH<sub>2</sub>) ; RMN <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>OD, 25 °C, 100 MHz) : δ<sub>C</sub> 136,4 (CH=), 122,9 (CH=), 121,9 (CH=),

124,6, 121,4, 118,2, 115,0 (q,  $J = 319$  Hz, 2 x  $\text{CF}_3$ ), 73,0, 70,2, 70,1, 70,0, 69,9, 69,8, 69,7, 68,3 (8 x  $\text{OCH}_2$ ), 58,1 (3 x  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 49,4, 49,2 (2 x  $\text{NCH}_2$ ), 31,7 ( $\text{CH}_2$  (But)), 22,6 ( $\text{CH}_2$  (Si)), 19,0 ( $\text{CH}_2$  (But)), 17,2 (3 x  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 12,3 ( $\text{CH}_3$  (But)), 5,9 ( $\text{SiCH}_2$ ).

HRMS (ESI+) calculée pour  $\text{C}_{24}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{O}_7\text{Si}$   $[\text{M}]^+$  505,3309, mesurée 505,3322.

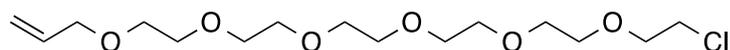
#### Synthèse du liquide ionique $[\text{C4}(\text{PEG})_6\text{C3SiIm}][\text{TFSI}]$

(15)



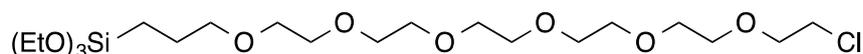
Une solution est préparée en mélangeant de l'hexaéthylèneglycol (10,8 g, 38,18 mmol) et du tBuOK (7,0 g, 49,64 mmol) dans du THF anhydre (50 mL). Le bromure d'allyle (2,0 mL, 34,36 mmol) est ajouté après agitation à température ambiante pendant 30 minutes puis le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant une nuit. Après filtration et élimination du solvant sous vide, le mélange réactionnel brut est purifié par chromatographie sur colonne en utilisant du gel de silice ainsi qu'un mélange de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  (100/0 à 90/10 v/v) comme éluant. Le dérivé pur (15) est obtenu sous forme liquide avec un rendement de 50 % (5,8 g).

(16)

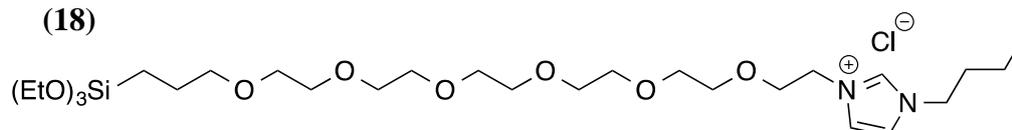


La pyridine (0,75 mL, 9,31 mmol) et le chlorure de thionyle (1,0 mL, 13,96 mmol) sont ajoutés goutte à goutte à une solution sous atmosphère inerte composée de 3,0 g (9,31 mmol) de dérivé (15) dans 25 mL de chloroforme. Le mélange est agité à reflux pendant 4 h puis la phase organique est lavée quatre fois avec de l'eau (4 x 100 mL). Après séchage de la phase organique sur  $\text{MgSO}_4$ , filtration et élimination du solvant sous vide, le dérivé chlorure (16) est obtenu avec un rendement de 96 % sous forme liquide. Il est utilisé dans l'étape suivante sans autre purification.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 25 °C, 400 MHz) :  $\delta_{\text{H}}$  5,93 (m, 1H,  $\text{CH}=\text{}$ ), 5,30 (d, 1H,  $J = 17,3$  Hz,  $\text{H}_a$   $\text{CH}_2=\text{}$ ), 5,18 (d, 1H,  $J = 10,4$  Hz,  $\text{H}_b$   $\text{CH}_2=\text{}$ ), 4,03 (dd, 2H,  $J = 1,5$  Hz,  $J = 5,6$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 3,76 (t, 2H,  $J = 4,7$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 3,69-3,60 (m, 22H, 11 x  $\text{CH}_2$ ) ; RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 25 °C, 100 MHz) :  $\delta_{\text{C}}$  134,7 ( $\text{CH}=\text{}$ ), 115,8 ( $\text{CH}_2=\text{}$ ), 71,6, 71,1, 70,3, 70,2, 70,1, 70,0, 69,2 (12 x  $\text{CH}_2$ ), 42,4 ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ).  
HRMS (ESI+) calculée pour  $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{ClO}_6\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  363,1550, mesurée 363,1540.

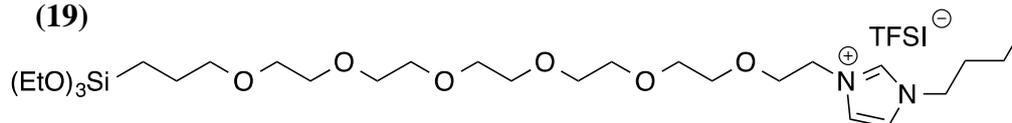
**(17)**

Une solution composée de 2,9 g (8,5 mmol) du dérivé chlorure **(16)** et 0,2 mL (0,44 mmol) de catalyseur de Karstedt dans du triéthoxysilane (15 mL, 85 mmol) est agitée sous argon à 80 °C pendant 20 h. Après élimination du solvant sous pression réduite, l'organosilane **(17)** brut est utilisé dans l'étape suivante sans autre purification.

**(18)**

Le N-butylimidazole (1,9 mL, 14,45 mmol) et l'organosilane **(17)** brut sont placés dans un réacteur à micro-ondes (150 °C, 2000 W, récipient ouvert) et sont agités pendant 2 h. Après élimination du solvant sous pression réduite, le mélange réactionnel brut est purifié par chromatographie sur colonne en utilisant du gel de silice ainsi qu'un mélange de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (100/0 à 50/50 v/v) comme éluant. Le composé pur **(18)** est obtenu sous forme liquide avec un rendement de 37 % (1,89 g) sur deux étapes.

RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>OD, 25 °C, 400 MHz) : δ<sub>H</sub> 9,06 (s, 1H, CH=), 7,71 (s, 1H, CH=), 7,69 (s, 1H, CH=), 4,43 (t, 2H, *J* = 4,8 Hz, NCH<sub>2</sub>), 4,27 (t, 2H, *J* = 7,3 Hz, NCH<sub>2</sub> (But)), 3,89-3,81 (m, 6H, 3 x OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3,68-3,58 (m, 22H, 11 x OCH<sub>2</sub>), 3,46 (t, 2H, *J* = 6,7 Hz, OCH<sub>2</sub>), 1,91 (qt, 2H, *J* = 7,2 Hz, CH<sub>2</sub> (But)), 1,66 (qt, 2H, *J* = 6,9 Hz, CH<sub>2</sub> (Si)), 1,40 (sx, 2H, *J* = 7,4 Hz, CH<sub>2</sub> (But)), 1,25 (t, 9H, *J* = 7,0 Hz, 3 x OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,02 (t, 3H, *J* = 7,3 Hz, CH<sub>3</sub> (But)), 0,65 (m, 2H, SiCH<sub>2</sub>) ;  
 RMN <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>OD, 25 °C, 100 MHz) : δ<sub>C</sub> 136,6 (CH=), 122,9 (CH=), 121,9 (CH=), 73,0, 70,2, 70,1, 70,0, 69,9, 69,8, 69,7, 68,3 (12 x OCH<sub>2</sub>), 58,0 (3 x OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 49,5, 49,2 (2 x NCH<sub>2</sub>), 31,7 (CH<sub>2</sub> (But)), 22,7 (CH<sub>2</sub> (Si)), 19,1 (CH<sub>2</sub> (But)), 17,3 (3 x OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 12,4 (CH<sub>3</sub> (But)), 6,0 (SiCH<sub>2</sub>).

**(19)**

A un mélange composé de 1,89 g (3,18 mmol) de dérivé de chlorure **(18)** dans 90 mL d'acétonitrile est ajouté le LiTFSI (0,35 g, 1,21 mmol). Après 2 h 30 d'agitation à température ambiante, le solvant est éliminé sous pression réduite. Le mélange réactionnel est filtré après

ajout de dichlorométhane. Le composé pur (**19**) (rendement 97 %) est obtenu sous forme liquide après élimination du solvant sous pression réduite.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 25 °C, 400 MHz) :  $\delta_{\text{H}}$  9,01 (s, 1H, CH=), 7,68 (s, 1H, CH=), 7,66 (s, 1H, CH=), 4,41 (t, 2H,  $J = 4,7$  Hz,  $\text{NCH}_2$ ), 4,26 (t, 2H,  $J = 7,3$  Hz,  $\text{NCH}_2$  (But)), 3,89-3,81 (m, 6H, 3 x  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 3,67-3,58 (m, 22H, 11 x  $\text{OCH}_2$ ), 3,33 (t, 2H,  $J = 6,7$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ), 1,90 (qt, 2H,  $J = 7,6$  Hz,  $\text{CH}_2$  (But)), 1,67 (qt, 2H,  $J = 6,7$  Hz,  $\text{CH}_2$  (Si)), 1,40 (sx, 2H,  $J = 7,6$  Hz,  $\text{CH}_2$  (But)), 1,23 (t, 9H,  $J = 7,0$  Hz, 3 x  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 1,01 (t, 3H,  $J = 7,6$  Hz,  $\text{CH}_3$  (But)), 0,65 (m, 2H,  $\text{SiCH}_2$ ) ;  
 $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 25 °C, 100 MHz) :  $\delta_{\text{C}}$  136,6 (CH=), 122,9 (CH=), 121,9 (CH=), 119,8 (q, 2C,  $J = 319$  Hz, 2 x  $\text{CF}_3$ ), 73,0, 70,2, 70,1, 70,0, 69,9, 69,8, 69,7, 68,3 (12 x  $\text{OCH}_2$ ), 58,0 (3 x  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 49,5, 49,2 (2 x  $\text{NCH}_2$ ), 31,7 ( $\text{CH}_2$  (But)), 22,7 ( $\text{CH}_2$  (Si)), 19,0 ( $\text{CH}_2$  (But)), 17,2 (3 x  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 12,4 ( $\text{CH}_3$  (But)), 5,9 ( $\text{SiCH}_2$ ).

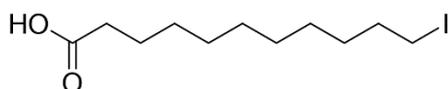
HRMS (ESI+) calculée pour  $\text{C}_{28}\text{H}_{57}\text{N}_2\text{O}_9\text{Si}$   $[\text{M}]^+$  593,3833, mesurée 593,3846.

## II.1.b. Synthèse de liquides ioniques à fonction d'ancrage carboxyle

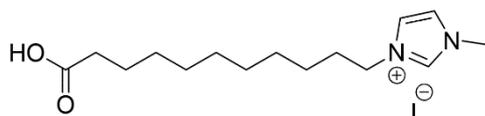
### II.1.b.i Synthèse des liquides ioniques $[\text{CnC10COOIm}][\text{TFSI}]$

#### Synthèse du 1-méthyl-3-(carboxyundécyl)imidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide : $[\text{C1C10COOHIm}][\text{TFSI}]$

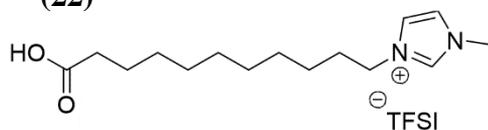
(20)



L'acide 11-bromoundécanoïque (12,5 g, 47,2 mmol) et l'iodure de sodium (16,98 g, 113,3 mmol) sont dissous dans 100 mL d'acétone. La solution est agitée à température ambiante pendant 3 h. Le mélange est ensuite versé dans l'eau (20 mL) puis extrait avec de l'acétate d'éthyle (4 x 25 mL). Les phases organiques combinées sont lavées avec une solution saturée de thiosulfate de sodium (20 mL), séchées sur sulfate de magnésium anhydre, filtrées, puis le solvant est évaporé sous pression réduite. Le composé (**20**) est obtenu sous la forme d'un solide avec un rendement de 87 %.<sup>348</sup>

**(21)**

7,00 g (22,43 mmol) d'acide 11-iodoundécanoïque<sup>348</sup> (**20**) et 1,79 mL (22,43 mmol) de 1-méthylimidazole sont chauffés à reflux dans de l'acétonitrile (50 mL) pendant 90 h. Après élimination du solvant sous vide, le mélange réactionnel brut est trituré dans l'acétate d'éthyle puis il est filtré pour obtenir le composé pur (**21**) sous la forme d'un composé solide légèrement jaunâtre (7,53 g, rendement 86 %).

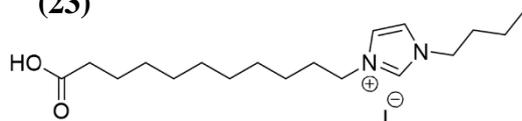
**(22)**

Du LiTFSI (2,89 g, 17,17 mmol) est ajouté à 4,00 g (10,15 mmol) de composé (**21**) dissous dans de l'eau osmosée (20 mL). Après agitation à 50 °C pendant 4 h, suivi d'un refroidissement à température ambiante, la phase organique est extraite à l'aide de dichlorométhane puis elle est lavée deux fois à l'eau. Après séchage de la phase organique sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, le composé pur (**22**) est obtenu sous la forme d'une huile jaune avec un rendement quantitatif (> 99 %).

---

*Synthèse du 1-butyl-3-(carboxyundécyl)imidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide :*

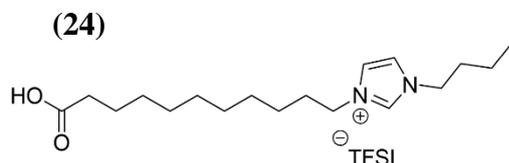
**[C4C10COOHIm][TFSI]**

**(23)**

7,00 g (22,43 mmol) d'acide 11-iodoundécanoïque<sup>348</sup> (**20**) et 2,94 mL (22,43 mmol) de N-butylimidazole sont chauffés à reflux dans l'acétonitrile (50 mL) pendant 90 h. Après élimination du solvant sous vide, le mélange réactionnel brut est trituré dans l'acétate d'éthyle puis il est filtré pour obtenir le composé pur (**23**) sous la forme d'un composé solide légèrement jaunâtre (8,33 g, rendement 85%).

RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>OD, 25 °C, 400 MHz) : δ<sub>H</sub> 9,13 (s, 1H, NCHN), 7,70 (s, 2H, 2 x CH=), 4,27 (m, 4H, 2 x NCH<sub>2</sub>), 2,29 (t, 2H, J = 7,36 Hz, CH<sub>2</sub>COOH), 1,92 (m, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>), 1,61 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1,37 (m, 14H, 7 x CH<sub>2</sub>), 1,01 (t, 3H, J = 7,36 Hz, CH<sub>3</sub>); RMN <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>OD, 25 °C, 100

MHz) :  $\delta_C$  176,2 (COOH), 135,7 (NCHN), 122,4 (2 x CH=), 49,5 (NCH<sub>2</sub>), 49,3 (NCH<sub>2</sub>), 33,5, 31,7, 29,7, 29,0, 28,9, 28,8, 28,7, 28,6, 25,8, 24,7 (10 x CH<sub>2</sub>), 19,1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 12,4 (CH<sub>3</sub>). Point de fusion = 54 °C.

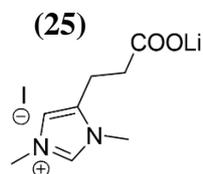


Du LiTFSI (2,89 g, 10,09 mmol) est ajouté à 4,00 g (9,17 mmol) de composé (23) dissous dans de l'eau osmosée (20 mL). Après agitation à 50 °C pendant 4 h, suivi d'un refroidissement à température ambiante, la phase organique est extraite à l'aide de dichlorométhane puis elle est lavée deux fois à l'eau. Après séchage de la phase organique sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, le composé pur (24) est obtenu sous la forme d'une huile jaune avec un rendement quantitatif (> 99 %). Les données analytiques sont en accord avec la littérature.<sup>349</sup>

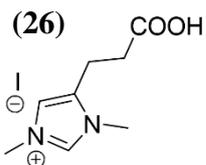
RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>OD, 25 °C, 400 MHz) :  $\delta_H$  8,97 (s, 1H, NCHN), 7,65 (s, 2H, 2 x CH=), 4,23 (m, 4H, 2 x NCH<sub>2</sub>), 2,29 (t, 2H, *J* = 7,37 Hz, CH<sub>2</sub>COOH), 1,90 (m, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>), 1,61 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1,38 (m, 14H, 7 x CH<sub>2</sub>), 1,00 (t, 3H, *J* = 7,37 Hz, CH<sub>3</sub>); RMN <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>OD, 25 °C, 100 MHz) :  $\delta_C$  176,3 (COOH), 135,6 (NCHN), 122,4 (2 x CH=), 119,8 (q, 2C, *J* = 318 Hz, 2 x CF<sub>3</sub>), 49,5 (NCH<sub>2</sub>), 49,2 (NCH<sub>2</sub>), 33,5, 31,7, 29,6, 29,0, 28,9, 28,8, 28,5, 25,8, 24,7 (10 x CH<sub>2</sub>), 19,0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 12,3 (CH<sub>3</sub>).

#### II.1.b.ii Synthèse des liquides ioniques [CnCmC2COOHIm][TFSI]

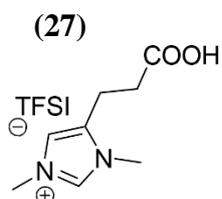
##### Synthèse du 1,3-diméthyl-5-(2-carboxyéthyl)-imidazol-3-ium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide : [C1C1C2COOHIm][TFSI]



Le composé 1,3-diméthyl-5-(3-méthoxy-3-oxopropyl)-imidazol-3-ium iodide (4 g, 12,9 mmol) est mélangé à 80 mL de méthanol auxquels est ajouté le LiOH (20 eq). La solution obtenue est mise sous agitation pendant 48 h. Le solvant est ensuite éliminé par évaporation sous pression réduite et le LiOH excédentaire est retiré du produit brut par lavage à l'eau et filtration. Le composé (25) est obtenu avec un rendement de 70 %.



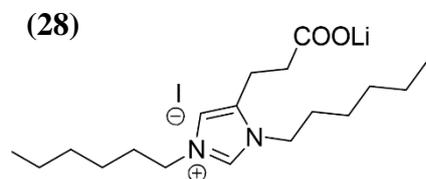
Le composé (25) est passé sur une résine échangeuse de cations (DOWEX 50WX8, maillage 50-100) jusqu'à l'échange total des ions lithium par les ions hydrogène. Le composé (26) est obtenu après lavage de la résine à l'eau puis au méthanol avec un rendement quantitatif (> 99%).



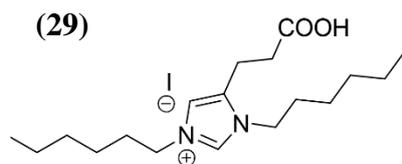
Le composé (26) est mélangé au LiTFSI (1,1 équivalent) dans 10 mL d'eau et laissé sous agitation pendant 1 h à température ambiante. Le composé désiré est obtenu après séparation à l'aide d'un mélange acétate d'éthyle (50 mL)/eau (30mL). La phase aqueuse est alors lavée trois fois à l'acétate d'éthyle (30 mL) puis les phases organiques regroupées sont séchées sur le Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> anhydre, avant d'être évaporées sous vide. Le composé (27) est obtenu avec rendement de 98 %.

---

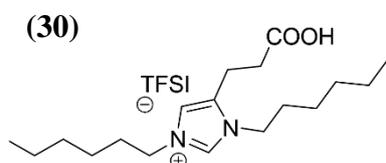
*Synthèse du 1,3-dihexyl-5-(2-carboxyéthyl)-imidazol-3-ium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide:*  
**[C6C6C2COOHIm][TFSI]**



Le composé 1,3-dihexyl-5-(3-méthoxy-3-oxopropyl)-imidazol-3-ium iodide (4 g, 8,89 mmol) est mélangé à 80 mL de méthanol auxquels est ajouté le LiOH (20 eq). La solution obtenue est mise sous agitation pendant 48 h. Le solvant est ensuite éliminé par évaporation sous pression réduite et le LiOH excédentaire est retiré du produit brut par lavage à l'eau et filtration. Le composé (28) est obtenu avec un rendement de 76 %.



Le composé (28) est passé sur une résine échangeuse de cations (DOWEX 50WX8, maillage 50-100) jusqu'à l'échange total des ions lithium par les ions hydrogène. Le composé (29) est obtenu après lavage de la résine à l'eau puis au méthanol avec un rendement quantitatif (> 99 %).



Le composé (29) est mélangé au LiTFSI (1,1 équivalent) dans 10 mL d'eau, puis la solution est laissée sous agitation pendant 1 h à température ambiante. Le composé désiré est obtenu après séparation à l'aide d'un mélange acétate d'éthyle (50 mL)/eau (30 mL). La phase aqueuse est alors lavée trois fois à l'acétate d'éthyle (30 mL) puis les phases organiques regroupées sont séchées par le Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> anhydre, avant d'être évaporées sous vide. Le composé (30) est obtenu avec rendement de 97 %.

## II.2. Synthèse des nanoparticules d'oxydes

### II.2.a. Synthèse des nanoparticules de SiO<sub>2</sub> par le procédé Stöber

Une solution d'éthanol absolu (500 mL) est mélangée à une solution d'ammoniaque (30 wt%, 38 mL, 0,29 mol) puis est agitée pendant 1 h à 35 °C, 70 °C ou 80 °C.<sup>248</sup> Une solution de TEOS (15 mL, 67,25 mmol) est ensuite ajoutée goutte à goutte et les premiers objets nanométriques sont observés après quelques minutes, formant ainsi une suspension colloïdale translucide. La solution est agitée pendant 12 h pour hydrolyser complètement les silanes. Les nanoparticules de silice sont récupérées par centrifugation (8000 tr/min) et lavées plusieurs fois avec de l'éthanol absolu et de l'eau distillée. Les nanoparticules inorganiques sont calcinées à 500 °C pendant 6 h (vitesse de chauffage 5 °C/min) afin d'éliminer les solvants résiduels et les espèces organiques à la surface de la silice. Après avoir été refroidies à température ambiante, les nanoparticules de silice sont hydratées dans une solution concentrée de HCl (37 %) à 100 °C

pendant 12 h. La silice est ensuite lavée avec de l'eau par centrifugation jusqu'à pH 6-7 et finalement séchée sous vide à 100 °C avant utilisation.

### II.2.b. Synthèse des nanoparticules de ZrO<sub>2</sub>

Une quantité de chlorure de zirconyle octahydraté (ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O) fourni par Sigma-Aldrich, est introduite dans un autoclave (bombe scellée) de sorte à préparer une solution à 0,05 M, 0,1 M, 0,2 M de ZrOCl<sub>2</sub>, respectivement 0,0075 mol, 0,015 mol et 0,030 mol. L'eau distillée (150 mL) est ensuite ajoutée dans l'enceinte puis cette dernière est fermée précautionneusement avant d'être introduite dans un four à 95 °C.

### II.3. Modification de la surfaces des nanoparticules de silice

**Recouvrement de la surface des nanoparticules par HMDS** — Les nanoparticules de silice synthétisées (1 g), de diamètre 40-45nm et de surface BET 64 m<sup>2</sup>/g, sont séchées à 100 °C sous vide pendant une nuit et mises en suspension dans 20 mL de toluène sec. Un excès de HMDS anhydre (1 mL) est ajouté à la suspension avant d'être agitée pendant une nuit à température ambiante et dans des conditions inertes.<sup>303</sup> Le mélange obtenu est lavé cinq fois par centrifugation avec du toluène et la poudre résultante est séchée sous vide à 120 °C pendant une nuit.

**Lithiation à la surface de SiO<sub>2</sub>** — Compte tenu de la surface spécifique de SiO<sub>2</sub> (64 m<sup>2</sup>/g) et considérant un maximum de deux OH par nm<sup>2</sup> à la surface des nanoparticules, un excès de LiOH est ajouté à 1 g de SiO<sub>2</sub> en suspension dans l'eau. Le mélange obtenu est agité à température ambiante pendant une nuit, puis lavé cinq fois par centrifugation avec de l'eau. Les nanoparticules sont finalement récupérées après évaporation du solvant et séchées sous vide pendant une nuit à 100 °C.

**Calcination et ré-hydroxylation des NPs** — Les nanoparticules de SiO<sub>2</sub> sont calcinées à 500 °C pendant 6 h (vitesse de chauffage : 5 °C/min). Enfin, l'hydroxylation des nanoparticules consiste à mettre SiO<sub>2</sub> en suspension dans une solution concentrée de HCl (37 %) à 100 °C pendant 12 h. La silice est ensuite lavée à l'eau par centrifugation jusqu'à pH 6 - 7 et finalement séchée sous vide à 100 °C avant utilisation.

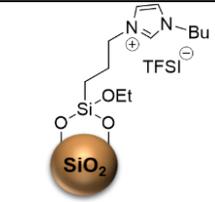
## II.4. Synthèse des matériaux hybrides

### II.4.a. Greffage de liquides ioniques sur des nanoparticules de SiO<sub>2</sub>

#### *Procédure générale de synthèse des matériaux SiO<sub>2</sub>@[C4CnSiIm][TFSI]*

Les matériaux SiO<sub>2</sub>@[C4C3SiIm][TFSI] et SiO<sub>2</sub>@[C4C11SiIm][TFSI], représentés dans le tableau ci-après, sont préparés selon le procédure suivante :

Le liquide ionique précurseur [C4C3SiIm][TFSI] (0,70 mmol) ou [C4C11SiIm][TFSI] (0,20 mmol ou 0,70 mmol) est ajouté à une suspension de 1 g de nanoparticules d'oxyde de zirconium(IV) et 0,38 mmol de triéthylamine dans 60 mL de toluène sec. La solution est agitée à 90 °C pendant 72 h sous argon. Les nanoparticules de SiO<sub>2</sub> modifiées sont extraites par centrifugation (20 min à 8000 rpm, 10 °C) avec du toluène (3 x 35 mL), puis lavées par centrifugation (10 min à 10000 rpm, 25 °C) avec de l'éthanol (3 x 35 mL).

Matériau hybride synthétisé	Liquide ionique précurseur	Abréviation
 SiO <sub>2</sub> @[C4C3SiIm][TFSI]	1-Butyl-3-(3-triéthoxysilyl)propyl-imidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide	[C4C3SiIm][TFSI]
 SiO <sub>2</sub> @[C4C11SiIm][TFSI]	1-Butyl-3-(11-triéthoxysilyl)undécyl-imidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide	[C4C11SiIm][TFSI]

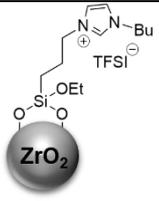
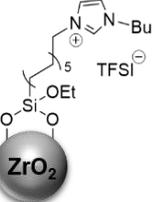
### II.4.b. Greffage de liquides ioniques sur des nanoparticules de ZrO<sub>2</sub>

#### *II.4.b.i Greffage covalent des liquides ioniques sur ZrO<sub>2</sub>*

#### *Procédure générale de synthèse des matériaux ZrO<sub>2</sub>@[C4CnSiIm][TFSI]*

Les matériaux ZrO<sub>2</sub>@[C4C3SiIm][TFSI] et ZrO<sub>2</sub>@[C4C11SiIm][TFSI] sont préparés selon le procédure suivante :

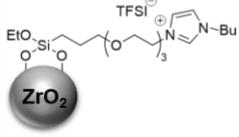
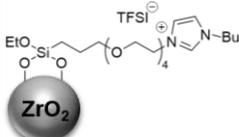
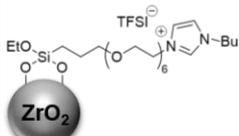
Le liquide ionique [C4C3SiIm][TFSI] (0,10 mmol, 0,40 mmol ou 0,70 mmol) ou [C4C11SiIm][TFSI] (0,10 mmol ou 0,20 mmol) est ajouté à une suspension de 1 g de nanoparticules de ZrO<sub>2</sub> et 0,38 mmol de triéthylamine dans 60 mL de toluène sec. La solution est agitée à 90 °C pendant 72 h sous argon. Les nanoparticules de ZrO<sub>2</sub> modifiées sont extraites par centrifugation (20 min à 8000 rpm, 10 °C) avec du toluène (3 x 35 mL), puis lavées par centrifugation (10 min à 10000 rpm, 25 °C) avec de l'éthanol (3 x 35 mL).

Matériau hybride synthétisé	Liquide ionique précurseur	Abréviation
 <b>ZrO<sub>2</sub>@[C4C3SiIm][TFSI]</b>	1-Butyl-3-(3-triéthoxysilyl)propyl-imidazolium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide	[C4C3SiIm][TFSI]
 <b>ZrO<sub>2</sub>@[C4C11SiIm][TFSI]</b>	1-Butyl-3-(11-triéthoxysilyl)undécyl-imidazolium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide	[C4C11SiIm][TFSI]

***Procédure générale de synthèse des matériaux ZrO<sub>2</sub>@[C4(PEG)<sub>n</sub>SiIm][TFSI]***

Les matériaux ZrO<sub>2</sub>@[C4(PEG)<sub>3</sub>SiIm][TFSI], ZrO<sub>2</sub>@[C4(PEG)<sub>4</sub>SiIm][TFSI] et [C4(PEG)<sub>6</sub>SiIm][TFSI] sont préparés à partir des liquides ioniques détaillés dans le tableau ci-après et selon le procédure suivante :

Le liquide ionique précurseur [C4(PEG)<sub>3</sub>SiIm][TFSI], [C4(PEG)<sub>4</sub>SiIm][TFSI] ou [C4(PEG)<sub>6</sub>SiIm][TFSI] (0,20 mmol) est ajouté à une suspension de 1 g de nanoparticules d'oxyde de zirconium(IV) et 0,38 mmol de triéthylamine dans 60 mL de toluène sec. La solution est agitée à 90 °C pendant 72 h sous argon. Les nanoparticules de ZrO<sub>2</sub> modifiées sont extraites par centrifugation (20 min à 8000 rpm et 10°C) avec du toluène (3 x 35 mL), puis lavées par centrifugation (10 min à 10000 rpm, 25 °C) avec de l'éthanol (3 x 35 mL).

Matériau hybride synthétisé	Liquide ionique précurseur	Abréviation
 <b>ZrO<sub>2</sub>@[C4(PEG)<sub>3</sub>SiIm][TFSI]</b>	1-butyl-3-(4,4-diéthoxy-3,8,11,14-tétraoxa-4-silahexadécane-16-yl)-imidazol-3-ium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide	[C4(PEG) <sub>3</sub> SiIm][TFSI]
 <b>ZrO<sub>2</sub>@[C4(PEG)<sub>4</sub>SiIm][TFSI]</b>	1-butyl-3-(4,4-diéthoxy-3,8,11,14,17-pentaoxa-4-silanonadécane-19-yl)-imidazol-3-ium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide	[C4(PEG) <sub>4</sub> SiIm][TFSI]
 <b>ZrO<sub>2</sub>@[C4(PEG)<sub>6</sub>SiIm][TFSI]</b>	1-butyl-3-(4,4-diéthoxy-3,8,11,14,17,20,23-heptaoxa-4-silahexadécane-16-yl)-imidazol-3-ium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide	[C4(PEG) <sub>6</sub> SiIm][TFSI]

#### II.4.b.ii Greffage par coordination des liquides ioniques sur ZrO<sub>2</sub>

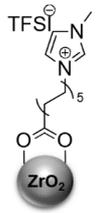
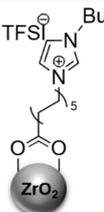
##### *Greffage de l'acide formique à la surface des nanoparticules de ZrO<sub>2</sub> commerciales*

Une quantité de 200 mg de nanoparticules de ZrO<sub>2</sub> est mise en suspension dans 8 mL d'acétone. 50 µL d'acide formique sont ajoutés à la dispersion de nanoparticules. Le mélange obtenu est agité vigoureusement pendant une nuit, puis lavé 3 fois à l'acétone par centrifugation (20 min à 10000 tr/min, température ambiante). Les nanoparticules modifiées sont récupérées après évaporation du solvant et séchage sous vide à 110 °C pendant une nuit.

##### *Procédure générale de synthèse des matériaux ZrO<sub>2</sub>@[C<sub>n</sub>C10COOIm][TFSI]*

Les matériaux ZrO<sub>2</sub>@[C1C10COOIm][TFSI] et ZrO<sub>2</sub>@[C4C10COOIm][TFSI] sont préparés à partir des liquides ioniques détaillés dans le tableau ci-après et selon le procédure suivante :

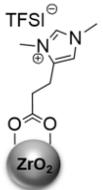
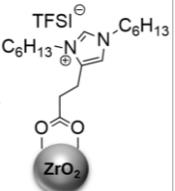
Le liquide ionique précurseur [C1C10COOHIm][TFSI] ou [C4C10COOHIm][TFSI] (1,0 mmol) est dissous dans 60 mL d'acétone. Les nanoparticules de ZrO<sub>2</sub> (1 g) sont ajoutées à la solution et la suspension est agitée pendant 72 h. Le matériau est récupéré par centrifugation (20 min à 10000 tr/min, température ambiante), lavé trois fois à l'acétone et deux fois à l'éthanol pour être finalement séché sous vide pendant une nuit à 110 °C.

Matériau hybride synthétisé	Liquide ionique précurseur	Abréviation
 <b>ZrO<sub>2</sub>@[C1C10COOIm][TFSI]</b>	1-méthyl-3-(11-carboxyundécyl)-imidazol-3-ium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide	[C1C10COOIm][TFSI]
 <b>ZrO<sub>2</sub>@[C4C10COOIm][TFSI]</b>	1-butyl-3-(11-carboxyundécyl)-imidazol-3-ium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide	[C4C10COOIm][TFSI]

**Procédure générale de synthèse des matériaux ZrO<sub>2</sub>@[C<sub>n</sub>C<sub>m</sub>C<sub>2</sub>COOIm][TFSI]**

Les matériaux ZrO<sub>2</sub>@[C1C1C2COOIm][TFSI] et ZrO<sub>2</sub>@[C6C6C2COOIm][TFSI] sont préparés à partir des liquides ioniques détaillés dans le tableau ci-après et selon le procédure suivante :

Le liquide ionique [C1C1C2COOIm][TFSI] ou [C6C6C2COOIm][TFSI] (1,0 mmol) est dissous dans 60 mL d'acétone. Les nanoparticules de ZrO<sub>2</sub> (1 g) sont ajoutées à la solution, puis la suspension est agitée pendant 72 h. Le matériau est récupéré par centrifugation (20 min à 10000 tr/min, température ambiante), lavé trois fois à l'acétone et deux fois à l'éthanol pour être finalement séché sous vide pendant une nuit à 110 °C

Matériau hybride synthétisé	Liquide ionique précurseur	Abréviation
 <b>ZrO<sub>2</sub>@[C1C1C2COOIm][TFSI]</b>	1,3-diméthyl-5-(2-carboxyéthyl)-imidazol-3-ium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide	[C1C1C2COOIm][TFSI]
 <b>ZrO<sub>2</sub>@[C6C6C2COOIm][TFSI]</b>	1,3-dihexyl-5-(2-carboxyéthyl)-imidazol-3-ium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide	[C6C6C2COOIm][TFSI]



**Résumé :** Les liquides ioniques (LIs) possèdent des propriétés uniques prometteuses pour l'amélioration de la sécurité des batteries du fait de leur grande stabilité thermique et de leur volatilité négligeable. Par ailleurs, ils sont dotés d'une conductivité ionique élevée ( $10^{-3}$  S/cm à  $10^{-2}$  S/cm à température ambiante) et d'une large fenêtre de stabilité électrochimique (jusqu'à 6 V dans le cas des sels de pipéridinium et de pyrrolidinium). Cependant, la dissolution d'un sel  $[Li^+][X^-]$  dans un liquide ionique  $[A^+][X^-]$  conduit à un électrolyte liquide ionique ayant une viscosité accrue, une conductivité plus faible et, par conséquent, entrave son utilisation en tant qu'électrolyte.

Ce manuscrit présente le développement de matériaux hybrides organique-inorganique à partir de liquides ioniques immobilisés sur des nanoparticules d'oxydes métalliques. L'électrolyte solide (sans solvant) obtenu permet de réduire le risque de fuite et d'incendie. Par ailleurs, les conductivités atteintes sont comparables à celles des systèmes polymères rapportés dans la littérature. Nous avons concentré nos recherches autour d'un panel de liquides ioniques dérivés de sels d'imidazolium et de leur greffage sur des nanoparticules de silice et d'oxyde de zirconium(IV). Nous rapportons ici un nouvel électrolyte préparé en deux étapes à partir de la coordination d'un sel d'imidazolium fonctionnalisé par un acide carboxylique. Après optimisation de la teneur en sel de lithium, une conductivité ionique stable entre 80 °C et 25 °C est obtenue (respectivement de  $0,6 \times 10^{-4}$  S/cm à  $0,15 \times 10^{-4}$  S/cm). D'autre part, l'impact de la structure chimique des liquides ioniques sur les propriétés de transport ionique est abordé. Entre autres, l'influence de la longueur des chaînes carbonées, de la fonction d'ancrage, de la nature et de la structure du support a été étudiée. La compréhension de ce transport a mobilisé l'analyse des électrolytes par spectroscopie d'impédance électrochimique et par RMN à l'état solide. Enfin, des tests d'intégration en demi-cellules concluent ce manuscrit.

**Mots-clés :** Matériau hybride ; liquide ionique ; électrolyte solide ; nanoparticule d'oxyde.

**Abstract:** Ionic liquids (ILs) have attractive unique properties for safer batteries, including important thermal stability and negligible volatility. In addition, they have a high ionic conductivity ( $10^{-3}$  S/cm to  $10^{-2}$  S/cm at room temperature) and a wide electrochemical stability window (up to 6 V in the case of piperidinium and pyrrolidinium salts). However, the dissolution of a  $[Li^+][X^-]$  salt in the ionic liquid  $[A^+][X^-]$  leads to an ionic liquid electrolyte (ILE) with increased viscosity, lower conductivity, and as a result, hinders use as an electrolyte.

This manuscript describes the development of hybrid organic-inorganic materials based on ionic liquids immobilized on the surface of metal oxide nanoparticles. A solid electrolyte thus obtained (solvent-free) reduces the risk of batteries ignition as well as electrolyte leakage. In addition, the reached conductivities are comparable to those of the polymer systems reported in the literature. We focused our research on a panel of ionic liquids derived from imidazolium salts and their grafting on silica and zirconium(IV) oxide nanoparticles. We report herein a new electrolyte prepared from the coordination of carboxylic acid functionalized imidazolium salt. After optimization of the lithium salt content, a stable ionic conductivity is obtained between 80 °C and 25 °C (respectively from  $0,6 \times 10^{-4}$  S/cm to  $0,15 \times 10^{-4}$  S/cm). Furthermore, the impact of the chemical structure of the ionic liquid on the lithium ions transport is discussed. Among others, the influence of the carbon chains length, the anchoring function, the nature, and the structure of the support was studied. This research has involved electrolytes analysis by electrochemical impedance spectroscopy and solid-state NMR. Finally, integration tests in half-cell models conclude this manuscript.

**Keywords:** Hybrid material; ionic liquid; solid electrolyte; oxide nanoparticle.